

Luminescentni efekti materijala i primena

Milanka Pećanac¹, Bećko Kasalica², Aleksander Kovačević³, Zoran Nedić⁴, Miodrag Malović⁵,
Predrag Drobnjak⁶

Apstrakt—Luminescentne pojave se neizbežno javljaju u mnogim oblastima, od svakodnevnog života do sofisticiranih aplikacija u nauci i tehnici. Odavno su predmet izučavanja po kome se modeluju teorije i realizuju praktični sistemi.

Kako je izučavanje materijala vezano kako za sve veći broj novih materijala, tako i za veliki broj materijala sa dugom istorijom, a sa druge strane postoji više uzročnika pojave luminescencije, ova oblast je multidisciplinarna tj. stalno prisutna u kombinaciji sa mnogim naučnim disciplinama.

U ovom radu su razmatrani novi materijali razvijeni na različite načine. Neki od njih su sintetizovani od češće prisutnih hemijskih jedinjenja, a neki su vezani za retke zemlje u obliku malih primesa, čime su prema današnjem trendu vezani za lasere - kvantne generatore, kao i različite tipove senzora, detektora i slično. Promena koncentracije za koje su aktivni materijali kod kvantnih generatora vezani, direktno su donele poboljšanje koeficijenta korisnog dejstva izlaganjem aktivnih materijala snopovima elektromagnetnog zračenja, kao i izlaganjem nuklearnim zračenjima.

Razmatrani su eksperimentalni rezultati luminescentne pojave na izabranim uzorcima, na aparaturama - sistemima gde je temperatura bila parametar, a laserski izvor je bio u okviru upotrebljenih spektrofotometarskih sistema. Sa koherentnom pobudom, mereni su luminescentni spektri. Iz dobijenih spektara određena su karakteristična vremena vezana za oblike dobijenih spektara u vremenskom domenu.

Ključne reči—luminescentne pojave, novi materijali, retke zemlje, promene koncentracije, pojačanje efekata.

I. UVOD

Neće se ulaziti u daleku istoriju luminescentnih pojava, ali nije mali broj nauka u kojima je luminescencija odigrala veliku ulogu. Iako na mnogo mesta postoje definicije luminescentnih pojava na materijalima pri raznim ekscitacijama, ipak postoji više termina i podela luminescentnih pojava prema raznim parametrima i kvantitativnim pokazateljima njenog opisa, prema oblasti primene ili vremenima karakterističnim za izazivanje emisije fotona pri raznim ekscitacijama.

Prilikom kategorizacije luminescentnih osobina materijala, oslonili smo se na razne podele vezane za materijale, kako *stare oprobane* tako i nove materijale. Praćenjem odziva materijala na razne tipove ekscitacije fluorescencije od posebnog interesa je poređenje i analiziranje raznih vrsta luminescencije u odnosu na materijale. Kroz istorijski osvrt teorijskog i eksperimentalnog razvoja uz praćenje aplikativnosti svakog pojedinog otkrivenog procesa uz razvoj novih oblasti, važan momenat bi bio u periodu nastanka kvantne elektronike.

U ovom radu ćemo se potsetiti na jednu od definicija luminescencije. Luminescencija se definiše kao proces, gde je vreme između apsorpcije i emisije zračenja veće od trajanja perioda proizvedenog zračenja.[1] Podsećamo da se prema vremenu provedenom u pobuđenom stanju razlikuju fluorescencija i fosforescencija. Fluorescencija se vezuje za trajanje procesa za vreme dok je uzorak izložen nekom elektromagnetnom zračenju, dok fosforescencija traje i po prekidu *pobude*. Ovde bi mogla da se povede diskusija u odnosu na druge pobude luminescencije ili za modifikacije naziva i prema drugim procesima.

Teorijski se može procenjivati koncentracija aktivnih primesa koje učestvuju u luminescenciji uz sagledavanje distribucija naseljenosti u materijalima jednostavnom primenom distribucija naseljenosti u materijalu koja je tipa, ..., i uključivanjem pravila baziranih na verovatnoćama dozvoljenih i nedozvoljenih prelaza s obzirom na Paulijev princip kojim se definišu. Dozvoljeni prelazi su vezani za terminologiju prelaz singlet - singlet, sa velikom verovatnoćom za njihovo dešavanje. Pobuđena stanja su u ovim opcijama vezana za materijale koji imaju kratka vremena života, reda ns.

Materijali od potencijalnog interesa za luminescentne pojave su veoma različiti, neki od njih su interesantni u cilju istraživanja različitih efekata i karakteristika primenljivih u raznim oblastima i naučnim disciplinama. U ovom radu, korišćeni su materijali dopirani retkim zemljama u formi metalnih pločica, soli ili bronzi. Ispitivani su luminescentni efekti sa definisanim pobudama.

Složene veze među osobinama materijala u raznim fazama (agregatnim stanjima) postaju još složenije, ako se radi o jednjenicima sa više elemenata. Dopirani materijali sa malo procenata retkih zemalja predstavljaju već odavno široko polje istraživanja, gde je i dobijanje koherentnih zračenja, odavno dobilo presudnu ulogu, pored istorijskih proučavanja luminescencije raznih tipova. Bez obzira na nalaženje razlika u terminologiji danas su razvijene mnoge grane u vezi sa koherentnim zračenjima, a i nuklearnim. Posebno je interesantno proučavati luminescenciju bioloških materijala. Od interesa bi sigurno bilo da se na istom materijalu, po mogućnosti ispitaju i korektno metrološki dobiju osobine sa strane luminescencije izazvanih raznim mehanizmima ekscitacije. To bi doprinelo dobijanju kompletnih odziva materijala u kvantitativnom obliku. Interesanto je polje istraživanja vezano i za razne procese podvrgavanja materijala raznim upadnim zračenjima koja podrazumevaju i promene temperature, pritiska okoline, ali i čisto mehaničkih naprezanja, ozračavanja raznim snopovima

Milanka Pećanac, Deseta gimnazija "Mihajlo Pupin", Antifašističke borbe 1a, 11070 Beograd, Srbija; Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu, Studentski trg 12, 11001 Beograd, Srbija (e-mail: milankaknez@gmail.com)

Bećko Kasalica, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu, Studentski trg 12, 11001 Beograd, Srbija (e-mail: kasalica@ff.bg.ac.rs)

Aleksander Kovačević, Institut za fiziku Univerziteta u Beogradu, Pregrevica 118, 11080 Beograd, Srbija (e-mail: aleksander.kovacevic@ipb.ac.rs)

Zoran Nedić, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, Studentski trg 12, 11001 Beograd, Srbija, (e-mail: zoran.ffh@yandex.com)

Miodrag Malović, Tehnološko metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Karnegijeva 4, 11120 Beograd, Srbija (e-mail: ofiss@malovic.in.rs)

Predrag Drobnjak, Akademija tehničkih strukovnih studija Beograd, Katarine Ambrozić 3, 11000 Beograd, Srbija, (e-mail: pdrobnjak@atssb.edu.rs)

iz mikrotalasnog područja, drugim koherentnim izvorima, akustičkim poljima. Izaazvani luminescentni spkteri i korektna obrada rezultata bi bili realni pokazatelji ponašanja materijala u vezi sa promenama tretiranja uzoraka i njihovom prethodnom modifikacijom.

Poređenje spektara dobijenih od tretiranih i netretiranih uzoraka bi bio materijal za interpretaciju daljeg trenda na intenziviranju ili gušenju luminescentnih osobina uzoraka.

U ovom radu su vršene analize na uzorcima, koji su pripremani u laboratorijskim uslovima sa raznim tehnologijama, gde su izazivana nova hemijska jedinjenja ili se samo radilo o tankim premazima pločica lakih metala sa primesama retkih zemalja.

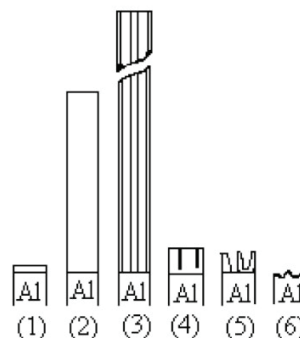
Za neke od merenja je izabrana oblast koja traži zavisnost luminescentnih osobina od temperature na kojoj se nalazi uzorak. Vršena su merenja luminescentnih svojstava sintetizovanih materijala, odmah po završetku tehnološkog procesa (tretiranja materijala i raznim parametrima ambijenta sa raznim uzročnicima luminescencije), pa su ponovo proverena luminescentna svojstva, odnosno, vršeno je ispitivanje luminescentnih svojstava prekursora i dobijenih bronzi, na temperaturama pre i posle faznih prelaza.

II. MATERIJALI

Upotrebljeni materijali u ovom radu pripadaju različitim grupacijama, kako prema hemijskom sastavu, tako i prema obliku i načinu dobijanja. Za prvu grupu odabrani su laki metali dopirani retkim zemljama, za drugu kompresovani prah sa primesom mangana i za treću, fosfat – volframove bronzne dopirane jonima Li, Mg, Eu.

Laki metali dopirani europijumom - Eksperimenti su rađeni na pločicama Al dopiranim sa 10% Eu koje su anodirane kiselinama: fosfornom, sumpornom, hromnom, oksalnom i bornom. Anodizacija[2] je vršena na uzorcima koji su prvo odgrevani 5 časova na temperaturama od 150 °C, 250 °C, 350 °C i 450 °C, a onda sporo hlađeni. Za anodizaciju su pripremani na tri načina: 1) elektropolirani u HClO_4 / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ rastvoru u zapreminskom odnosu 1:4, propuštanjem konstantne jednosmerne struje gustine 100 mA / cm^2 . Nakon toga su prani u etil alkoholu i sušeni toplim vazduhom. Zaostali oksidni sloj je skidan u smeši od 20 g / l hromne kiseline i 35 ml / l koncentrovane fosforne kiseline na 80 °C za vreme od jednog minuta. 2) hemijski čišćeni potapanjem u smešu od 20 g / l hromne kiseline i 35 ml / l koncentrovane fosforne kiseline na 80 °C za vreme od pet minuta, a zatim prani u destilovanoj vodi i sušeni strujom toplog vazduha, 3) odmašćeni acetonom u ultrazvučnoj kadi. Da bi se tačno definisala površina uzorka koja se anodizira i da bi se izbegao efekat puzanja elektrolita u toku anodizacije, na gornji deo uzorka, izuzev mesta električnog kontakta, nanošena je granična maska od laka za nokte.

Generalna klasifikacija anodnih oksidnih slojeva na Al formiranih anodizacijom u galvanostatskom režimu obuhvata 6 karakterističnih vrsta oksidnih slojeva, slika 1 [3,4].



Slika 1. Struktura oksidnih slojeva formiranih u raznim elektrolitima [3,4].

(1) Površina Al prekrivena formiranim oksidnim slojem koji formiraju izolatorske anodne oksidne slojeve jonskim prevođenjem pod uticajem jakog električnog polja. Zbog visokog afiniteta Al prema kiseoniku, Al površine su uvek pokrivene prirodnim visokootpornim oksidnim slojem debljine 2 - 5 nm.

(2) Barijerni oksidni slojevi u elektrolitima koji ne rastvaraju novostvoreni oksidni sloj, debljine 700 – 1000 nm. Elektroliti za njihovo stvaranje su: vodeni rastvori borne kiseline, amonijum borata, amonijum tartarata (pH 5 – 7) i neki organski elektroliti (citrična, malična i glikolna kiselina).

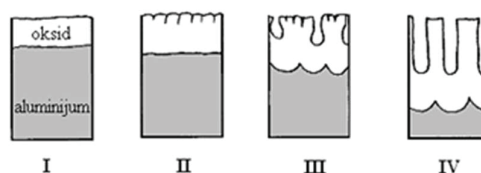
(3) Dupleks (porozni) oksidni slojevi nastali u elektrolitima koji slabo rastvaraju novostvoreni oksidni sloj su mnogo veće debljine od grupe 2. Karakterišu ih dva sloja: unutrašnji tanak, kompaktni sloj sloja 2 i spoljašnjeg, debljeg i poroznog, čija debljina ne zavisi od napona anodizacije nego od gustine struje anodizacije, vremena anodizacije, temperature i koncentracije elektrolita u odnosu na prvi. Tipični elektroliti su vodeni rastvori sumporne, fosforne, hromne i oksalne kiseline.

(4) Oksidni slojevi koji nastaju u jakim elektrolitima kao što su koncentrovana sumporna, fosforna i perhlorna kiselina i neki alkalni elektroliti. Koriste za dobijanje glatkih visoko – reflektujućih površina.

(5) Oksidni slojevi nastali u nekim mono – karbonskim kiselinama (mravlja, sirćetna), i u nekim elektrolitima sa dodatkom hlorida.

(6) Koroziono ponašanje aluminijuma u jakim alkalnim rastvorima i halidima i karakteriše se malim početnim naponom koji se dalje značajno ne menja.

Na slici 2. [1] su prikazane faze rasta poroznih oksidnih slojeva na aluminijumu



Slika 2. Faze rasta poroznih oksidnih slojeva na Al

Galvanoluminescencija (GL) ili elektroluminescencija

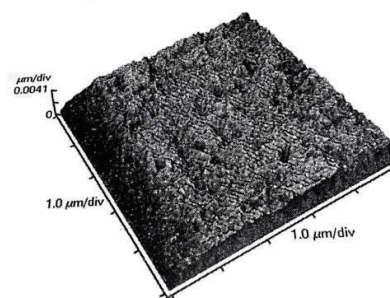
[2,3], 1883. G. I Sluganova su dosta proučavanenom sa raznih strana, te se u ovom radu nećemo baviti detaljnom analizom ovih pojava.

Drugu grupu materijala prikazanih u ovom radu činili su komprimovani prahovi, dobijeni u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku Instituta na nuklearne nauke "Vinča" gde su izvršena merenja na dva jedinjenja, Li_2SnO_3 0,5% Mn i $\text{LiLaP}_3\text{O}_{12}$ 0,5% Mn. Eksperimentalni rezultati prikazani u ovom radu, odnose se na prvo jedinjenje. Materijali ovog tipa daju odličan odziv i veoma su pogodni za ispitivanja na velikom opsegu, ali naročito na niskim temperaturama, od 10 do 300K. Zbog veoma izražene zavisnosti luminescentnih efekata od temperature, mogu se smatrati osnovnim materijalima u ispitivanju i primeni termoluminescentnih efekata, te ih je lako primeniti u svim situacijama gde merenje temperature nije moguće primenom klasičnih metoda.

Treća, možda najinteresantnija grupa materijala su fosfat volframove bronz dopirane jonima Li, Mg, Eu. - Heteropoli kiseline pripadaju familiji polioksometalata sa ugrađenim heteropoli anjonima, tipa metal-kiseonik, koji predstavljaju osnovnu strukturnu jedinicu Keggin-ovog anjona.[5] Oktaedri su međusobno povezani preko atoma kiseonika i formiraju veoma stabilan i kompaktan skelet heteropolianjona. Katjoni mogu biti: vodonik, alkalni metali i drugi metalni joni. Više od dvadeset tipova struktura, uključuje četiri do četrdeset atoma metala i od jednog do devet heteroatoma pa su poznati molibdenovi, volframovi, vanadijumovi i niobijumovi heteropolianjoni Heteropoli kiseline i soli heteropoli kiselina se mogu koristiti i kao polazni materijali za dobijanje volframovih bronz. Heteropoli kiseline su poznate više od sto godina i kao novi materijali, superjonski provodnici, interesantni su radi njihove praktične primene kao čvrstih elektrolita u gorivnim ćelijama, senzorima i displejima. One imaju važnu ulogu u industriji boja, komercijalnih katalizatora za mnoge reakcije, koriste se za dobijanje antikoroziivnog pigmenta, zatim kao fotooksidacioni agensi u procesu razvijanja fotografija. Od posebnog značaja je primena u biologiji, farmaciji i medicini (antikoagulantna sredstva, antireumatici, antineoplastici, antivirusi, a postoje i pokušaji da se iskoriste u lečenju HIV infekcija). Utvrđeno je da su ove kiseline potentni inhibitori ćelijske, bakterijske i virusne DNK i RNK polimeraze. Volframove bronz imaju specifičnu strukturu koja nastaje rušenjem Keggin-ovog anjona na temperaturi od 602 °C. Ta struktura je slojevita i sastoji se od međusobno povezanih PO_4 tetraedara i WO_6 oktaedara. U takvoj strukturi formiraju se pentagonalni i heksagonalni otvori (šupljine, kanali) koji omogućavaju lakši transport alkalnih i zemno alkalnih metala, kojima su procesom jonske izmene u potpunosti ili delimično zamenjeni H^+ joni u WPA. Pored jonske provodljivosti koja je karakteristična za ove materijale, oni pokazuju i elektronsku provodljivost zbog velike elektronske gustine uslovljene prisustvom kiseonika i elektronske konfiguracije volframa, koji ima veliku statističku težinu slobodnih d-elektrona.

Volframove bronz obuhvataju veoma veliku grupu stehiometrijskih i nestehiometrijskih jedinjenja sa empirijskom formulom MxWO_3 (M je obično jedan od elemenata alkalnih metala, zemnoalkalnih metala, amonijum jon, metalni joni retkih zemalja gde x ima vrednost između 1

i 0). Prvu volframovu bronzu sintetisao je Wöhler 1823. godine [6], zbog relativno velike stabilnosti katjona volframa. Bronz karakteriše metalni sjaj, boja (od zlatno-žute do crveno-crne), dobra električna provodljivost, ili su poluprovodnici zavisno od M i vrednosti za x. Volframove bronz najčešće imaju kubnu strukturu, ali ako su promenjene x vrednosti može doći do faznih transformacija bronz, pa su tako nađene i tetragonalna i heksagonalna struktura. U slučaju fosfat volframovih bronz je moguće dobiti strukture čiji dizajn na nivou čestice i subčestice pokazuje dobru saglasnost, između teorijskih proračunatih i dobijenih eksperimentalnih vrednosti. Slaganje eksperimentalnih i teorijskih podataka je u granicama greške od 6,7 do 19 %. Asemblirani filmovi pokazuju morfologiju površine koja odgovara u celosti morfologiji čestica iz koje se filmovi sastoje. Veoma su niske hrapavosti, reda veličine ispod 80 nm. U procesu sinteze/nanošenja tankih filmova na površinu substrata (kvarcna pločica) samoasembliranjem monokliničkih fosforvolframovih bronz, dobijeni su filmovi dobro definisane morfologije, koju čine čestice praha sa njihovim subelementima/subčesticama, koje se raspoređuju na veoma homogen način duž cele površine substrata, slika 3.[5]

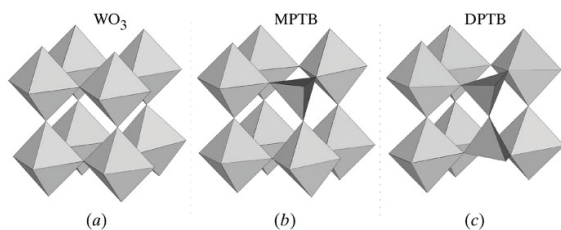


Slika 3. AFM mikrofotografija tankog filma fosforvolframove bronz na površini substrata

Merenje hrapavosti dobijenih filmova pokazuje da njihova hrapavost osciluje u uskom intervalu od nekoliko nm do najviše 80 nm, zavisno od mesta na kome se meri i od zakrivljenosti površine na tom mestu. Pri tome zakrivljenost površine prati morfologiju samih samoasembliranih čestica. Srednja vrednost je ispod 10 nm.

Volframove bronz pokazuju makroskopske kvantne osobine, na primer, elektronsku nestabilnost koja je odgovorna za pokretanje spinske gustine talasa (SGT) i gustine naelektrisanja talasa (GNT) [7 - 12].

Raspoloživi (dostupni) modeli za mehanizme nastanka GNT su neadekvatni, te su sprovedena sistematska istraživanja GNT u jedinjenjima koja pokazuju niske dimenzionalne elektrofizičke osobine, ali imaju različite sastave i strukture. Među široko korišćenim modelom objekata nalaze se fosfor volframove bronz koje sadrže perovskitni tip slojeva, građeni od ReO_3 tipa, slojevi WO_6 oktaedara odvojeni su slojevima koji se sastoje od monofosfatnih grupa ili difosfatnih jedinica (slika 4).[5]



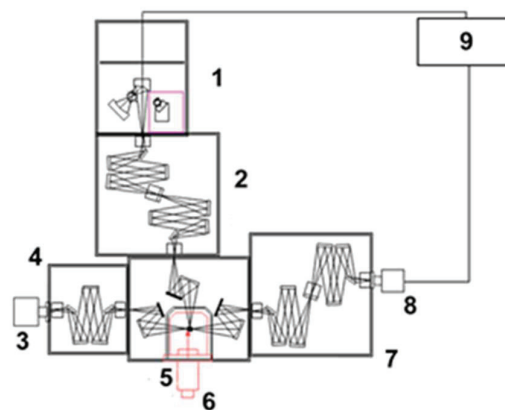
Slika 4. Zamena WO_6 oktaedra u strukturi ReO_3 tipa: a) klasičan perovskitni tip; b) jedan WO_6 oktaedar zamenjen je sa PO_4 tetraedrom i dobijaju se MPTB; c) dva susedna WO_6 oktaedra zamenjena su sa P_2O_7 difosfatnom grupom i dobijaju se DPTB.

Manje varijacije termodinamičkih parametara (temperature, pritiska, hemijskog potencijala, itd.) mogu izazvati značajne promene kod fizičkih osobina ovih jedinjenja. Zbog ove termodinamičke osetljivosti ovi neorganski materijali mogu poslužiti kao model objekata za ispitivanje različitih nestabilnosti.

Dobijanje složenih metalnih oksida sa karakterističnim električnim, optičkim i superprovodnim osobinama polazi od molekulskih prekursora koje je potrebno transformisati u krajnje proizvode. Trenutno razvijene tehnike dobijanja polaze iz rastvora, ali su samo aerosolni procesi uspeali da sjedine precipitaciju, termolizu i sinterovanje u jedan kontinualni proces. Došlo je do pojave velikog broja pojmova koji su imali za cilj da razdvoje aerosolne procese bilo po mehanizmu nastajanja aerosola ili po vrsti prekursorske termolitičke reakcije (razlaganje isparavanjem, sprej piroliza, termoliza aerosol, reakciono raspršivanje, ultrazvučna sprej piroliza). Pojam ultrazvučna sprej piroliza se koristi za opisivanje ovih procesa. Dobijanje složenih metalnih oksida sa karakterističnim električnim, optičkim i superprovodnim osobinama polazi od molekulskih prekursora koje je potrebno transformisati u krajnje proizvode. Od svih, do sada razvijenih tehnika, samo su aerosolni procesi uspeali da sjedine precipitaciju, termolizu i sinterovanje u jedan kontinualni proces. Tokom ultrazvučne sprej pirolize rastvor se raspršuje u sitne kapi, koje se potom uvode u reakcionu zonu i koje tada predstavljaju veliki broj mikro reaktora. U okviru svake kapi dolazi do isparavanja i precipitacije rastvorene supstance unutar kapi, sušenje, razgradnja precipitacione čestice na visokim temperaturama, formiranje mikroporozne čestice definisanog faznog sastava i na kraju, sinterovanje mikroporozne čestice u gustu česticu. Ultrazvučna sprej piroliza omogućava kompletno održanje stehiometrije na nivou kapi, pa je zbog toga izuzetno pogodna za sintezu mešovitih metalnih oksida.

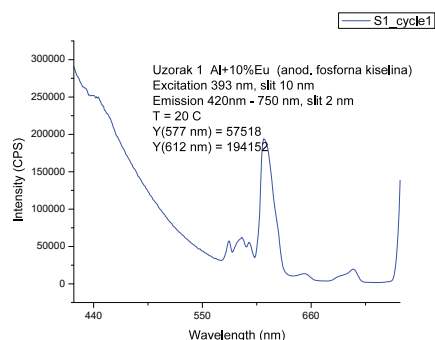
III. EKSPERIMENT

Prva grupa materijala - Merenja na ovim uzorcima su vršena u Laboratoriji za Metrologiju Fizičkog fakulteta u Beogradu. Priprema uzoraka takođe je bila rezultat rada u ovoj laboratoriji. Osnovnu aparaturu činio je spektrofotometar, Slika3, čiji glavni deo aparature je standardna volframska lampa Wi 17/G.



Slika 5. Šema spektrofotometra: 1 – Xe impulsna ili kontinualna lampa ili laser, 2 – ekscitacioni monohromator, 3 – detektor, 4 - emisioni monohromator, 5 – ćelija sa uzorkom, 6 – emisioni monohromator, 7 – detektor, 8 – računar sa softverom za obradu podataka. [13]

Dobijeni spektri predstavljaju zavisnost intenziteta populacije ekscitovanih fotona od talasne dužine na različitim temperaturama. Iz odnosa dva karakteristična maksimuma moguće je izračunati vreme života. Karakterističan spektar uzorka na temperaturi 20 °C, slika 4.

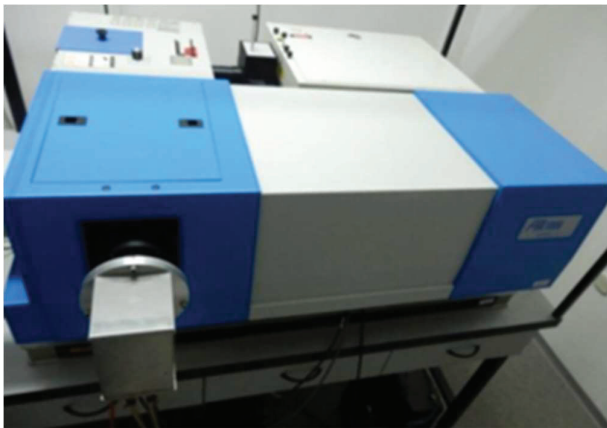


Slika 6. Spektar uzorka Al 10%Eu na 20 °C

Korišćeni su Al uzorci dimenzija 25 mm x 10 mm x 0.12 mm sa zaobljenim ivicama čime su uklonjene mehaničke deformacije koje bi mogle biti uzrok neželjene luminescencije – efekat šiljka (deformacije mogu biti uzrok jakog električnog polja (Stojadinović –teza).

Druga grupa materijala - Prikazani su rezultati za **Li2SnO30,5%Mn**. Uzorci su bili izloženi koherentnoj svetlosti ekscitacione talasne dužine 532 nm, slit 200 μm, 1800 zarez. Kao izvor pobudne svetlosti korišćen je OPO laser (Optički parametarski oscilator) koji se sastoji od optičkog rezonatora i nelinearnog kristala. Postoje kontinualni i impulsni OPO laseri, s tim što je impulsna verzija lakša za izgradnju jer su za nelinearne efekte potrebne veće gustine energije pumpe. Za merenje vremena života pobuđenih stanja na temperaturama od 10 do 300 K korišćen je spektrofotometarski sistem Horiba Jobin-Yvon Model FHR-1000 sa iCCD detektorom (slika 7.)[14] Sistem sadrži i termo-električno hlađeni fotomultiplikator (hlađenje sa Peltije-ovim elementom).

Monohromator je jednostruki sa fokalnim rastojanjem od jednog metra, takođe sadrži dve difrakcione rešetke od 300 i od 1800 zarez po milimetru, koje se mogu birati zavisno od rezolucije koju želimo postići. Veća spektralna rezolucija postiže se korišćenjem difrakcione rešetke od 1800 zarez, ali je signal nekoliko puta slabiji.



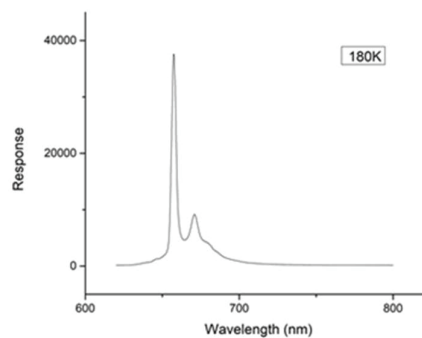
Slika 7. Spektrofluorimetar Horiba Jobin-Yvon Model FHR-1000

U delu za postavljanje uzorka postavljen je Kriostat Advance Research Systems sa zatvorenim sistemom napunjenim helijumom i omogućava postizanje minimalne temperature od 9 K (slika 8)[14]

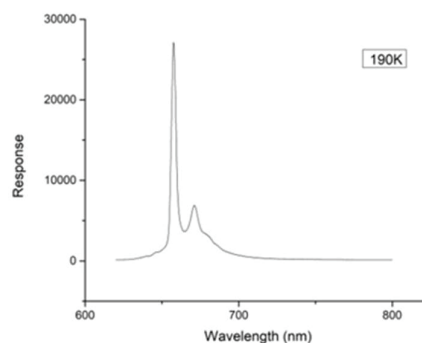


Slika 8. Krio Advance Research Systems

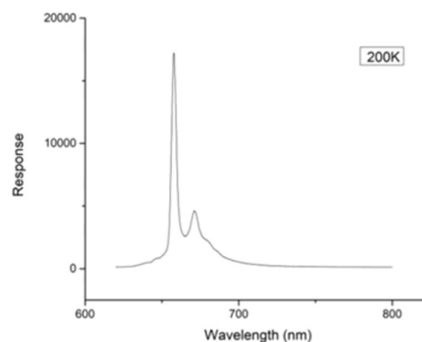
Dobijene zavisnosti prikazane su na slikama 9 , 10, 11 i 12.



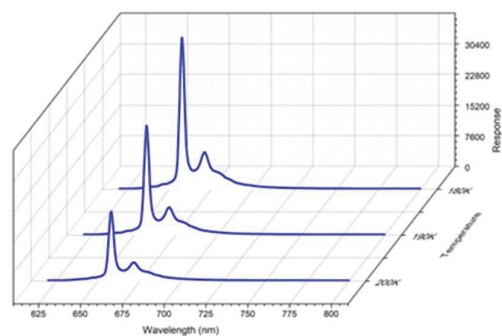
Slika 9. Zavisnost intenziteta populacije ekscitovanih fotona od talasne dužine na 180 K



Slika 10. Zavisnost intenziteta populacije ekscitovanih fotona od talasne dužine na 190 K



Slika 11. Zavisnost intenziteta populacije ekscitovanih fotona od talasne dužine na 200 K

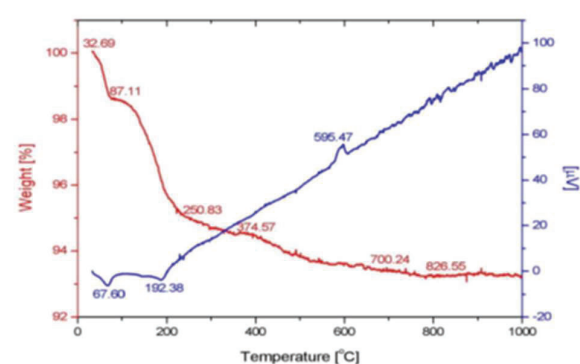


Slika 12. Zavisnost intenziteta populacije ekscitovanih fotona od talasne dužine na temperaturama 180, 190 i 200K

Treća grupa materijala - Eksperimentalni rezultati su korišćeni za karakterizaciju litijumove fosforvolframove bronzje koja je dobijena iz soli $\text{Li}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Li}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ u SiO_2 supstratu, kao prekursorima za dobijanje bronzje u procesu kalcinacije i ultrazvučne sprej pirolize (USP).

Termijska analiza uzorka $\text{Li}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ rađena je sa ciljem dobijanja podataka o termalnoj stabilnosti ove soli, a egzotermni pik na datoj temperaturi označava strukturni fazni prelaz ove soli u fosfat volframovu bronzju dopiranu sa litijumom, to jest Li-PWB. DTA i TGA krive za $\text{Li}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ so od sobne temperature do $1000\text{ }^\circ\text{C}$ prikazane su na slici 13.

Dva endotermna fazna prelaza, na $67,6$ i $192,4\text{ }^\circ\text{C}$, odgovaraju procesu dehidratacije fizički vezane vode i kristalne vode, pri čemu se gubi tri odnosno osam molekula vode. To znači da ova so kristališe sa osam molekula kristalne vode. Ovaj proces je više ili manje kontinualan, pa se proces dehidratacije završava na oko $300\text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 13. DTA i TGA krive za $\text{Li}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ –

IV. DISKUSIJA

Iz dobijenih spektara dobijana su karakteristična vremena vezana za oblike dobijenih spektara u vremenskom prostoru.

Pored toga, ovaj rad predstavlja i novi prilog rasvetljavanju problema vezanih za strukturu, identifikaciju provodnih vrsta i ispitivanje faznih transformacija WPA do formiranja bronzje različitim metodama, i dizajniranja dobijenih čestica.

Ovde su prikupljeni i sistematizovani teorijski i eksperimentalni podaci o sintezi, strukturi, osobinama i primeni fosforvolframovih bronzje. Posebno se obratila pažnja na odnos između strukturnih karakteristika i elektrofizičkih osobina ovih jedinjenja. Razmatrane su i mogućnosti praktične primene fosfor volframovih bronzje.

V. ZAKLJUČAK

Čini se da ipak ne postoje sveobuhvatne analize gde je jedan materijal podvrgavan raznim vrstama pobude, što pogotovo važi za novorazvijane materijale. Zato bi tom tipu istraživanja trebalo posvetiti posebnu pažnju.

Od posebnog interesa bi svakako bilo ispitivanje na istom materijalu, po mogućnosti da se ispituje i korektno metrološki

dobiju osobine sa strane luminescencije izazvanih raznim mehanizmima ekscitacije. To bi doprinelo dobijanju kompletnih odziva materijala u kvantitativnom obliku.

Dalji tok istraživanja ići će u smeru ispitivanja luminescentnih svojstava prekursora i bronzje na temperaturama pre i posle faznog prelaza. Luminescentni procesi već sada nalaze široku primenu u merenjima temperature, kako na mernim instrumentima dostupnim mestima, tako i na formacijama nepristupačnim za klasične metode merenja. Pored etaloniranja metrološkom kategorizacijom obojenih organskih rastvora, sve veća primena luminescentnih efekata ogleda se u identifikaciji materijala od interesa za kulturnu baštinu [15] i dejstva nuklearnih zračenja termoluminescentnih karakteristika.

LITERATURA

- [1] M. Dramicanin, Luminescence Thermometry, Woodhead Publishing, Elsevier, 2018.
- [2] S. Stojadinović, Galvanoluminescencija poroznih oksidnih slojeva dobijenih anodizacijom aluminijuma u neorganskim elektrolitima, Doktorska teza, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd 2004.
- [3] S. Tajima, Electrochimica Acta 22 995 (1977).
- [4] J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding, Chemical Review 69 (1969) 365.
- [5] Z. Nedić, Dobijanje i karakterizacija fosforvolframovih bronzje dopiranih jonima litijuma, magnezijuma i europijuma, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu Fakultet za fizičku hemiju, Beograd 2016.
- [6] J. Bailar, H. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, Comprehensive inorganic chemistry, Vol. 3, (1975) Pergamon Press, Oxford-New York-Toronto, 739-769.
- [7] M. Greenblatt, Int. J. Mod. Phys., 7 (1993) 4045.
- [8] C. Schlenker, Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides (Dordrecht: Kluwer Academic, 1989).
- [9] G. Gruner (Ed.), Density Waves in Solids, Frontiers of Physics Series (Reading, MA: Addison Wesley, 1994).
- [10] E. Canadell, M-H. Whangbo, Phys. Rev., 43 (1991) 1894.
- [11] E. Canadell, M-H. Whangbo, Chem. Rev., 91 (1991) 965.
- [12] P. Roussel, D. Groult, C. Hess, Ph. Labbe, C. Schlenker, J. Phys.: Condens. Mater., 9 (1997) 7081.
- [13] M. Pećanac, B. Kasalica, Some Modern Aspects of the Use of Luminescent Effects, Program and Book of Abstracts LXVI ETRAN Conference and IX International Conference IeETAN, Novi Pazar, Serbia, 6 – 9, June, 2022.
- [14] M. G. Nikolić, Temperaturna zavisnost luminescencije neorganskih fosfora na bazi retkih zemalja, Doktorska disertacija, Fizički fakultet, Beograd, 2013.
- [15] M. Pavlović, Z. Veinović, M. Davidović, M. Srećković, S. Jevtić, Primena luminescentnih procesa u identifikaciji materijala od interesa za kulturnu baštinu i dejstva nuklearnih zračenja termoluminescentnih karakteristika, Zbornik izabranih radova prvog nacionalnog naučnog stručnog skupa Multidisciplinarni pristup kulturnoj baštini, savremenim materijalima i tehnologijama, Beograd, 3. Juni 2017, Beograd, Zbornik ISBN 978-86-6179-055-3, juni 3, 2017.

ABSTRACT

Luminescent phenomena inevitably occur in many areas, from everyday life to sophisticated applications in science and technics. They have long been the subject of study, based on which theories are modeled and practical systems are implemented.

Since the study of materials is related to both an increasing number of new materials and a large number of materials with a long history, and on the other hand there are several causes of the appearance of luminescence, this field is multidisciplinary, i.e. constantly present in combination with many scientific disciplines.

In this work, new materials developed in different ways were considered. Some of them are synthesized from more commonly present chemical compounds, and some are connected to rare earths in the form of small impurities, which according to today's trend are

related to lasers - quantum generators, as well as different types of sensors, detectors etc. The change in concentration, to which active materials in quantum generators are connected, directly improved the coefficient of useful effect by exposing active materials to beams of electromagnetic radiation, as well as by exposing them to nuclear radiation.

The experimental results of the luminescent phenomenon on the selected samples, on the apparatus - systems where the temperature was a parameter, and the laser source was within the spectrofluorometric systems used, were considered. With coherent excitation, luminescence spectra were measured. From the obtained spectra, the characteristic times related to the shapes of the obtained spectra in the time domain were determined.

Keywords—luminescent phenomena, new materials, rare earths, concentration changes, enhancement of effects.

Luminescent effects of materials and applications

Milanka Pećanac, Bećko Kasalica, Aleksander
Kovačević, Zoran Nedić, Miodrag Malović, Predrag
Drobnjak