

**UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET**

Katarina R. Marinković

**STRUKTURNE, MORFOLOŠKE I
FUNKCIONALNE KARAKTERISTIKE
NANOSTRUKTURNIH OKSIDA RETKIH
ZEMALJA DOBIJENIH AEROSOL SINTEZOM**

-magistarska teza-

Beograd, 2009

Komisija za ocenu i odbranu magistarske teze:

1. Dr Radoslav Aleksić, redovni profesor, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu
2. Dr Olivera Milošević, naučni savetnik, Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti, Beograd
3. Dr Željko Grbavčić, redovni profesor, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____, Beograd

Istraživanja u okviru ove magistarske teze realizovana su u okviru Projekta 142010 Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije pod nazivom „Sinteza, karakterizacija i aktivnost organskih i koordinacionih jedinjenja i njihova primena u (bio) nanotehnologiji“ i predstavljaju nastavak istraživanja koja se realizuju u Institutu tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti u domenu sinteze funkcionalnih nano materijala reakcijama u aerosolu. Deo istraživanja je obuhvaćen akcijom COST 539, u okviru koje je realizovan i STSM (Short Term Scientific Mission No.02469) na Univerzitetu Karlo III u Madridu.

Magistarska teza je rađena pod rukovodstvom dr Olivera Milošević, naučnog savetnika Instituta tehničkih nauka SANU, kojoj dugujem najiskreniju zahvalnost za svu podršku i pomoć u mom naučnom usavršavanju.

Veliku zahvalnost dugujem dr Radoslavu Aleksiću, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta, koji je prihvatio da bude mentor ove teze, kao i dr Željku Grbavčiću, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta, na korisnim savetima i podršci.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Lidiji Mančić, naučnom saradniku Instituta tehničkih nauka SANU, na velikoj pomoći tokom rada na ovoj tezi, a posebno na njenom doprinosu pri karakterizaciji prahova i strukturnom utičnjavanju.

Katedri za nauku o materijalima i hemijsko inženjerstvo Univerziteta Karlo III u Madridu dugujem posebnu zahvalnost: prof. Jose Manuel Torralbi, koji mi je omogućio da boravim na njihovoj katedri i steknem dragoceno iskustvo i osnovno znanje vezano za XRD i SEM analizu i prof. Mariji Eugeniji Rabanal, na njenoj podršci i srdačnosti tokom mog boravka u Španiji. Specijalno se zahvaljujem dr Luz Stella Gomez na velikom doprinosu vezanom za analizu TEM i HRTEM rezultata, na saradnji i konstruktivnim diskusijama koje su pomogle u realizaciji ove magistarske teze.

Htela bih da izrazim i najiskreniju zahvalnost prof. Miroslavu Dramićaninu, naučnom savetniku Instituta „Vinča“, koji je omogućio da se u okviru Laboratorije za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“ urade funkcionalna ispitivanja sintetisanih materijala, kao i za svu nesebičnu pomoć i diskusijama koje su mi pomogle u tumačenju luminescentnih svojstava materijala. Takođe, želela bih da izrazim zahvalnost mr Željki Antić, istraživaču saradniku i dr Radenki Krsmanović, naučnom saradniku Instituta „Vinča“, na pomoći i na svim veoma konstruktivnim diskusijama vezanim za fotoluminescentna ispitivanja.

Zahvaljujem se i Centru za elektronsku mikroskopiju „Luis Bru“ Univerziteta Complutense, Madrid, Španija, na saradnji pri TEM i HRTEM merenjima, prof. dr Branki Jordović i saradnicima sa Tehničkog fakulteta u Čačku na ispitivanjima vezanim za stereološku analizu, kao i dipl. ing. Đuri Čokeši iz Laboratorije za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje, Institut „Vinča“ za pomoć pri fizičko-hemijskoj karakterizaciji prekursorskih rastvora.

Na kraju, želela bih da se zahvalim mojim roditeljima, Panajotisu i njegovoj porodici, koji su bili moja najveća podrška i inspiracija.

Izvod

Strukturne, morfološke i funkcionalne karakteristike nanostrukturnih oksida retkih zemalja dobijenih aerosol sintezom

Dobijanje ultrafinskih, sferičnih, fosforescentnih čestica sa homogenom raspodelom komponenata i faza je od posebnog značaja za materijale sa primenom u savremenim optoelektronskim uređajima. Reakcija u disperznom sistemu (aerosolu) pripada kategoriji nanotehnologija i predstavlja metodu koja omogućava dobijanje finih, jedno- ili višekomponentnih nanostrukturnih materijala kontrolisanog sastava i morfologije, kao i unapređenih svojstava, obzirom da se sinteza izvodi na velikoj reakcionoj površini i pri kratkim vremenima zadržavanja.

U okviru ovog rada, nanostrukturne, sferične, polikristalne čestice prahova sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$ i $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$, su sintetizovane termičkim razlaganjem aerosola pri temperaturama od 900-1200°C. Aerosol je dobijen ultrazvučnom atomizacijom nitratskih rastvora odgovarajućih prekursora korišćenjem generatora aerosola rezonantne frekvence 1.3MHz. Ispitan je uticaj dopiranosti Eu^{3+} jona (5 i 10 at%), kao i uticaj promene udela gadolinijuma u strukturi mešanog oksida ($x=0.25, 0.50, 0.75$) i uspostavljene su korelacije parametara sinteze sa strukturnim, morfološkim i funkcionalnim svojstvima prahova.

Morfološke i hemijske karakteristike prahova su ispitane pomoću skening i transmisiona elektronske mikroskopije u kombinaciji sa energetsom disperzionom analizom X-zraka (SEM/EDS, TEM/EDS), na osnovu koje je pokazano da su dobijeni prahovi sferične morfologije, glatkih površina, neaglomerisani i sa uskom raspodelom veličine čestica, kao i da poseduju visoku hemijsku čistoću i kompozicionu homogenost. Stereološka analiza SEM mikrografija sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$ je pokazala da čestice poseduju visok stepen sferičnosti (faktor oblika $f_L=0.95$) i da približno 80% čestica ima raspodelu veličine u oblasti od 300-800nm, dok je srednja veličina čestica oko 600nm. Fazna analiza prahova je urađena difrakcijom X-zraka (XRD), transmisionom elektronskom mikroskopijom u kombinaciji sa elektronskom difrakcijom na odabranoj površini (TEM/SAED) i visokorezolucionom elektronskom mikroskopijom uz analizu pomoću Furijerove transformacije (HRTEM/FFT). Fazni razvoj i strukturna promena je dodatno praćena strukturnim utičnjavanjem Ritveldovom metodom u programu Topas Academic i uočena je unutrašnja, nanostrukturna priroda prahova sa veličinom kristalita od 20nm, što je i potvrđeno HRTEM i SAED analizom. Pokazano je da svi sintetisani prahovi poseduju bcc *Ia-3* kubnu strukturu, osim mešanog oksida sa najvećim sadržajem gadolinijuma (75%), sastava $(Y_{0.25}Gd_{0.75})_2O_3:Eu^{3+}$, gde je primećeno i prisustvo sekundarne, fcc *Fm-3m* kubne faze. Termičkim tretmanom (1000-1200°C/12h) su zadržane morfološke karakteristike prahova, povećana je kristaliničnost ispitivanih sistema i postignuta fazna homogenost prahova, što se ogleda u prisustvu kubne *Ia-3* faze kod svih ispitivanih sistema. Transmisiona elektronska mikroskopija je dodatno pokazala unutrašnju strukturu čestica, odnosno da su dobijene čestice pune morfologije i da predstavljaju agregate primarnih entiteta (nano čestica) čije su dimenzije reda veličine 20nm, kao i da veličine primarnih čestica odgovaraju dobijenim vrednostima veličine kristalita koja raste sa porastom temperature termičkog tretmana (od 40nm/1000°C do 130nm/1200°C).

Funkcionalna karakterizacija ispitivanih sistema je izvršena fotoluminescentnim ispitivanjima. Određeni su emisioni spektri, koji su pokazali tipične $^5D_0 \rightarrow ^7F_i$ ($i=1, 2, 3, 4$) prelaze Eu^{3+} jona sa dominantnim emisionim pikom na 611nm, koji odgovara jasnoj crvenoj emisiji. Određivanjem vremena života emisije 5D_0 i 5D_1 nivoa europijumovog jona je pokazano da sintetisani prahovi poseduju poboljšana svojstva u odnosu na prahove u

konsolidovanoj formi, da za slučaj dopiranosti od 10 at% Eu^{3+} dolazi do koncentracionog gašenja emisije, kao i da je efekat krosrelaksacije izraženiji kod sintetisanih prahova u odnosu na termički tretirane, te da je termičkim tretmanom postignuta homogenija distribucija jona dopanta u rešetki domaćina.

Abstract

Structural, Morphological and Functional Properties of Nanostructured Rare Earth Oxides Obtained Through Aerosol Synthesis

The synthesis of ultrafine, spherical particles with uniformly distributed components and phases is of special importance when materials for modern optoelectronic application are considered. Synthesis through dispersion phase (aerosol) represents a feasible method for obtaining fine, nanostructured materials with controlled composition of either single or complex powders with improved properties provided by high surface reaction and short residence time.

In this study, nanophased, spherical, polycrystalline $Y_2O_3:Eu^{3+}$ and $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor particles having improved luminescence properties are synthesized from aerosol of the corresponding nitrates solution ultrasonically generated with frequency 1.3 MHz and thermally decomposed at 900-1200°C. The influence of different Eu^{3+} doping concentration (5 and 10at%) is investigated as well as the influence of gadolinium content in the structure of the mixed oxide ($x=0.25, 0.50, 0.75$). For the applied synthesis parameters structural, morphological and functional properties of the investigated systems are correlated.

Morphological and chemical properties are investigated by means of scanning and transmission electron microscopy in combination with quantitative EDS analysis (SEM/EDS, TEM/EDS) and it is shown that the obtained powders are non-agglomerated with smooth surface and spherical morphology and that they possess high material purity and compositional homogeneity. Stereological analysis of SEM micrographs for $Y_2O_3:Eu^{3+}$ system additionally revealed that the particles are highly spherical (form factor $f_L=0.95$) and that approximately 80% of particles have size distribution in the range of 300-800nm, while the main particle size is around 600nm. Powder phase analysis is done by means of X-ray powder diffraction (XRPD), transmission electron microscopy in combination with selected area electron diffraction (TEM/SAED) and high resolution TEM combined with fast Fourier transforms (HRTEM/FFT). The phase development and structural changes are additionally followed through Rietveld structural refinement in Topas Academic software. This analysis showed nanocrystal inner structure (crystallite size 20 nm) of particles, which is also confirmed by HRTEM and SAED analysis. It is shown that all as-prepared samples have bcc *Ia-3* cubic phase, apart from the mixed oxide with the highest gadolinium content (75%; composition $(Y_{0.25}Gd_{0.75})_2O_3:Eu^{3+}$). In this sample the existence of a secondary, fcc *Fm-3m* cubic phase is determined. Through the additional thermal treatment (1000-1200°C) the morphological features of powders is maintained and a higher crystallinity of the investigated samples is achieved, as well as powder phase homogeneity by the presence of *Ia-3* cubic phase in all the samples. Transmission electron microscopy gave an insight of inner particle morphology, namely, particles possess field morphology and they are consisted out of primary nanoparticle aggregates with dimensions around 20nm. The size of primary nanoparticles corresponds to calculated crystallite size which increases with the increase of thermal treatment temperature (from 40nm/1000°C up to 130nm/1200°C).

Functional properties of the investigated systems are analyzed by means of photoluminescent analysis. Emission spectra showed a typical $Eu^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_i$ ($i=1, 2, 3, 4$) transitions with the dominant red emission peak at 611nm. Life time measurement of europium ion 5D_0 and 5D_1 levels showed that the obtained powders have improved

characteristic in comparison to bulk material, that concentration quenching occurs in the case of 10 at% europium doping and that the crossrelaxation effect is dominant for as-prepared samples in comparison to thermally treated ones. This implied that thermal treatment led to a more homogeneous distribution of doping ion within the host lattice.

Sadržaj

Sadržaj:

1. Uvod.....	3
2. Teorijski deo.....	7
2.1 Nanostrukturni materijali.....	9
2.2 Sinteza nanostrukturnih materijala.....	11
2.3 Metode u areosolu.....	13
2.3.1 Konverzija <i>gas</i> → <i>čestica</i>	14
2.3.2 Konverzija <i>tečnost</i> → <i>čestica</i>	14
2.4 Metoda sprej pirolize.....	15
2.4.1 Priprema i karakterizacija prekursorskih rastvora.....	17
2.4.2 Atomizacija.....	18
2.4.2.1. Veličina kapi.....	20
2.4.2.2 Koalescencija kapi.....	22
2.4.3 Razlaganje (dekompozicija) aerosola.....	23
2.4.4 Sakupljanje praha, termički tretman, karakterizacija.....	25
2.5 Karakteristike prahova dobijenih sprej pirolizom.....	26
2.5.1. Struktura čestica.....	26
2.5.2. Veličina čestica.....	27
2.5.3. Morfologija čestica.....	27
2.6 Modelovanje.....	29
2.7 Luminescentni materijali.....	30
2.7.1. Fosforescencija.....	31
2.7.2. Primena i sinteza fosforescentnih materijala.....	32
2.8 Oksidi retkih zemalja.....	33
2.8.1. Struktura.....	33
2.8.2. $Y_2O_3:Eu^{3+}$	36
2.8.3. $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$	37
Literatura.....	38
3. Eksperimentalni deo.....	45
3.1 Sinteza prahova.....	47
3.1.1. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ sistem.....	47
3.1.2. $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ sistem.....	47
3.2 Karakterizacija.....	51
3.2.1. Karakterizacija prekursorskih rastvora.....	51
3.2.2 Proračun veličine kapi i pojave koalescencije kapi.....	51
3.2.3. Karakterizacija sintetisanih prahova.....	52
3.2.3.1 Određivanje faznog sastava.....	52
3.2.3.2 Određivanje morfolofije i hemijskog sastava.....	53
3.2.3.2.1 Skening elektronska mikroskopija.....	53
3.2.3.2.2 Transmisiona elektronska mikroskopija.....	53
3.2.3.3 Stereološka analiza.....	54
3.2.4 Funkcionalne karakteristike.....	55
3.2.4.1 Fotoluminescenta ispitivanja.....	55
3.2.4.2 Određivanje vremena života.....	55
Literatura.....	56

4. Rezultati.....	57
4.1 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ sistem.....	59
4.1.1 Rendgeno-strukturna analiza sistema	59
4.1.2 Skening elektronska mikroskopija	61
4.1.3 Stereološka analiza	63
4.1.4 Transmisiona elektronska mikroskopija	66
4.1.5 Visokorezoluciona transmisiona mikroskopija	68
4.1.6 Fotoluminescencija.....	70
4.1.6.1 Eksitacioni spektar.....	70
4.1.6.2 Emisioni spektri.....	70
4.1.7 Vreme života.....	73
4.1.7.1 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	73
4.1.7.2 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	75
4.2 $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ sistem.....	76
4.2.1 Rendgeno-strukturna analiza sistema	76
4.2.2 Transmisiona elektronska mikroskopija.....	80
4.2.3 Fotoluminescencija.....	83
4.2.3.1 Eksitacioni spektar.....	83
4.2.3.2 Emisioni spektri.....	83
4.2.4 Vreme života	85
4.2.4.1 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	85
4.2.4.2 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	86
Literatura	87
5. Diskusija.....	89
5.1 Morfologija sintetisanih prahova.....	91
5.2 Uticaj režima termičkog tretmana na karakteristike dobijenih prahova.....	97
5.3 Uticaj udela gadolinijuma u strukturi $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	100
5.4 Uticaj koncentracije dopanata na karakteristike prahova.....	102
Literatura	103
6. Zaključak.....	105
Prilog I <i>Grafički prikazi strukturnog utičnjavanja Ritveldovom metodom pomoću softverskog paketa Topas Academic</i>	111
Prilog II <i>Histogrami raspodele parametara stereološke analize</i>	119
<i>Biografija i bibliografija kandidata</i>	129

1. Uvod

Razvoj savremenih uređaja iz oblasti optoelektronike u mnogome zavisi od poboljšanih karakteristika luminescentnih materijala koji se koriste za njihovu izradu. Poznato je da nanostrukturni materijali, u odnosu na mikrostrukturne materijale, poseduju poboljšana optička, magnetna i električna svojstva.

Tokom poslednje decenije, velika pažnja je posvećena proučavanju morfoloških karakteristika nanostrukturnih prahova i njihovog uticaja na finalna funkcionalna svojstva materijala. Stoga je i proučavanje mogućih metoda sinteze, koje bi obezbedile potrebne i neophodne karakteristike prahova, usmeren na razvoj jednostavnih i ekonomičnih postupaka koji se mogu lako komercijalizovati.

Oksidi retkih zemalja, kao što su Y_2O_3 i $(Y,Gd)_2O_3$ predstavljaju neorganske kristalne strukture, koje su zahvaljujući svojim strukturnim karakteristikama (kristalna rešetka, jonski prečnik), pogodne za inkorporiranje jonima retkih zemalja ($Eu^{2+,3+}$, Ce^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} ili Nd^{3+}) ili jonima prelaznih metala (npr. Cr^{3+} , Mn^{2+}). Inkorporirani joni u rešetki osnovnog materijala imaju funkciju luminescentnih centara. Ovakve strukture predstavljaju luminescentne materijale sposobne da nakon ekscitacije spoljašnjim izvorom energije, koji može biti snop elektrona ili fotona, emituju određenu količinu zračenja u vidljivoj i/ili ultraljubičastoj oblasti, što je posledica interakcije atomskih stanja vezanih za luminescentni centar, sa jedne strane, odnosno, kristalnu rešetku osnovnog materijala domaćina, sa druge strane. Zavisno od luminescentnog centra kojim se aktiviraju, ovi materijali imaju emisiju u različitim oblastima vidljivog dela spektra. Dopirani europijumom emituju crvenu svetlost i kao takvi se primenjuju u osvetljenju (fluorescentne lampe), televizijskim katodnim cevima itd. U poslednjih par godina njihova primena je naročito aktuelna za izradu savremenih displej uređaja (za emitovanje slike), kao što su ravni ekrani, plazma i elektroluminescentni ekrani. Posebno interesantnu grupu predstavlja mešani oksid itrijum-gadolijuma, $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$, koji se, osim kao crveni fosforescentni materijal, koristi i kao scintilator u kompjuterskoj tomografiji (CT), koja ima značajnu ulogu u modernoj medicinskoj dijagnostici.

Primena ovih materijala u savremenim uređajima uslovljava posedovanje tačno određenih funkcionalnih karakteristika sintetizovanih prahova, kao što su sjajnost koju emituju, rezolucija, raspodela spektralne energije i vreme života. Ova svojstva su posledica određenih strukturnih i morfoloških karakteristika prahova, kao što su uniformna raspodela luminescentnog centra u rešetki domaćina, visoka kristaliničnost faza, uska raspodela veličine čestica, mala srednja veličina čestica i velika specifična površina, sferična morfologija i odsustvo aglomerata. Imajući sve ovo u vidu, razvoj savremenih luminescentnih materijala je u velikoj meri uslovljen razvojem pogodnih i pouzdanih metoda njihove sinteze.

Luminescentni materijali se konvencionalno dobijaju reakcijom u čvrstoj fazi tokom koje je teško izvršiti kontrolu morfologije i održati uniformni sastav čestica, te su prahovi dobijeni ovom metodom nepravilnog oblika, neuniformni i sa veličinama čestica i do desetak mikrona. Sa druge strane, hemijske metode sinteze iz rastvora (sol-gel, precipitacija, sagorevanje iz rastvora, hidrotermalna sinteza itd.) obezbeđuju mešanje prekursora na molekulskom nivou, čime se ostvaruje velika čistoća i homogenost dobijenog praha. Iako ovi procesi omogućuju direktno dobijanje nanostrukturnih materijala i poseduju niz prednosti u odnosu na reakciju u čvrstoj fazi, činjenica da su ovo šaržni procesi i da je kod njih otežana kontrola nad morfologijom čestica je dovela do razvitka kontinualnih metoda sinteze u disperznom sistemu.

U ovom radu za sintezu nanostrukturnih prahova $Y_2O_3:Eu^{3+}$ i $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ korišćena je metoda reakcije u aerosolu (sprej piroliza) i ona predstavlja kontinualnu metodu sinteze, koja istovremeno poseduje i sve pomenute prednosti hemijskih metoda

sinteze (molekularno mešanje, velika čistoća i relativno uska raspodela veličina čestica). Činjenica da se u osnovi ove metode termičko razlaganje aerosola prekursorskih rastvora dešava u disperznom sistemu, aerosolu, na nivou kapi veličine nekoliko mikrometara, osigurava formiranje čestica sa velikom reakcionom površinom i sferičnom morfologijom. Istovremeno, velike brzine zagrevanja i hlađenja (kratko vreme zadržavanja) imaju za rezultat sprečavanje kompozicione segregacije, što je veoma bitno kada su u pitanju mešani oksidi, kao i mogućnost formiranja metastabilnih struktura. Još neke od prednosti ovog procesa jesu jednostavnost, mogućnost sinteze višekomponentnih sistema kao i upotreba različitih, komercijalno dostupnih, prekursora. U slučajevima niske kristaliničnosti, dobijene prahove je moguće dodatno termički tretirati radi postizanja potrebnog faznog sastava, a uz zadržavanje ostvarenih morfoloških karakteristika, što predstavlja preduslov za poboljšanje funkcionalnih svojstava luminescentnih materijala.

Imajući sve napred navedeno u vidu, ovaj magistarski rad je koncipiran sa sledećim ciljevima:

- Sinteza nanostrukturnih prahova sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$ i $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ koji poseduju dobra luminescentna svojstva metodom aerosol sinteze (sprej pirolize) polazeći od prekursorskih rastvora na bazi odgovarajućih kristalohidrata metalnih nitrata
- Analiza uticaja udela gadolinijuma u strukturi mesanog oksida $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ pri tačno definisanim stehiometrijama ($x=0.25, 0.50, 0.75$)
- Analiza uticaja atomske dopiranosti strukture europijumom (5 i 10 at%).
- Određivanje fizičko-hemijskih karakteristika prekursorskih rastvora (pH, gustina, površinski napon, viskozitet)
- Određivanje veličine i raspodele veličine disperzne faze (kapi/čestice), kao i određivanje vremensko-temperaturnog režima sinteze (brzina i način proticanja kapi/čestice, pojava koalescencije, vreme zadržavanja)
- Hemijska, strukturna i morfološka karakterizacija prahova primenom savremenih metoda analize, kao što su, difrakcija X-zraka, skenirajuća elektronska mikroskopija u kombinaciji sa energetsom disperzionom analizom X-zraka, analitička transmisiona elektronska mikroskopija u kombinaciji sa elektronskom difrakcijom na odabranoj površini i visokorezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija uz analizu dobijenih mikrografija Furijerovom transformacijom
- Ispitivanje funkcionalnih karakteristika dobijenih prahova određivanjem foto-luminescentnih karakteristika (eksitacioni i emisioni spektri), kao i određivanjem vremena života emisije 5D_0 i 5D_1 nivoa europijumovog jona.
- Utvrđivanje međusobne zavisnosti morfoloških, strukturnih i funkcionalnih (luminescentnih) karakteristika prahova i parametara sinteze

Ova magistrska teza predstavlja nastavak istraživanja koja se realizuju u Institutu tehničkih nauka SANU u domenu sinteze funkcionalnih nano materijala reakcijama u aerosolu kroz projekat Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije (Projekat br. 142010). Deo istraživanja je obuhvaćen akcijom COST 539, u okviru koje je realizovan i STSM (Short Term Scientific Mission No.02469) na Univerzitetu Karlo III u Madridu. Postavka i izvodjenje procesa sinteze ispitivanih sistema urađena je u Institutu tehničkih nauka SANU, dok je karakterizacija dobijenih prahova urađena u saradnji sa: Univerzitetom Karlo III - Madrid, Španija (XRD, SEM), Centrom za elektronsku mikroskopiju „Luis Bru“ Univerziteta Complutense - Madrid, Španija (TEM, HRTEM, SAED); Institutom „Vinča“ - (Laboratorija za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje - karakterizacija prekursorskih rastvora; Laboratorija za radijacionu hemiju i

fiziku „Gama“ – ispitivanje fotoluminescentnih karakteristika prahova) i Tehničkim fakultetom u Čačku (stereološka analiza).

Imajući u vidu da metoda aerosol sinteze pripada grupi nanotehnologija, istraživanja u okviru ove teze sa jedne strane imaju za cilj dalje usavršavanje i unapređenje metode sa stanovišta dobijanja struktura kontrolisanog sastava, oblika i veličine na nanometarskoj skali. Sa druge strane, sinteza $Y_2O_3:Eu^{3+}$ i $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ poboljšanih strukturnih, morfoloških i funkcionalnih karakteristika predstavlja značajan doprinos u istraživanjima savremenih fosforescentnih materijala sa ciljem njihove primene u modernim optoelektronskim uređajima.

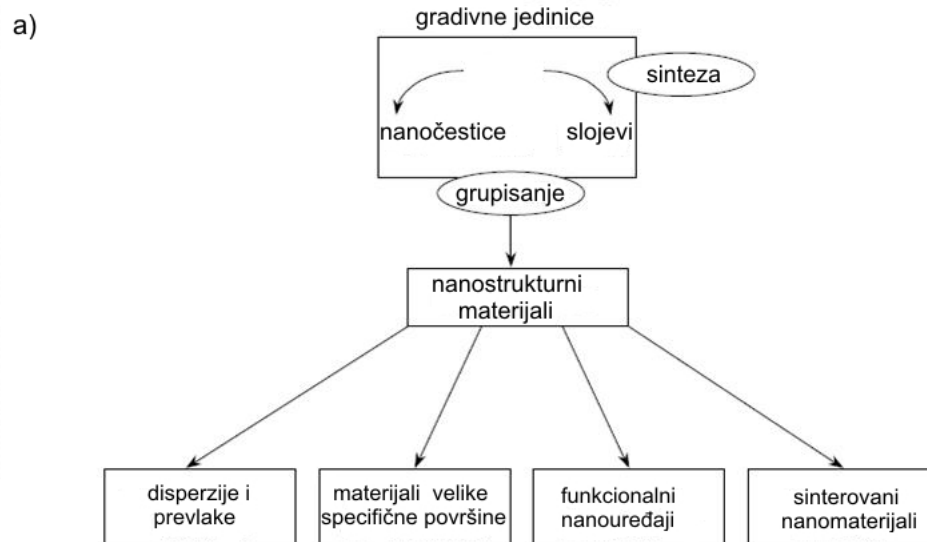
2. Teorijski deo

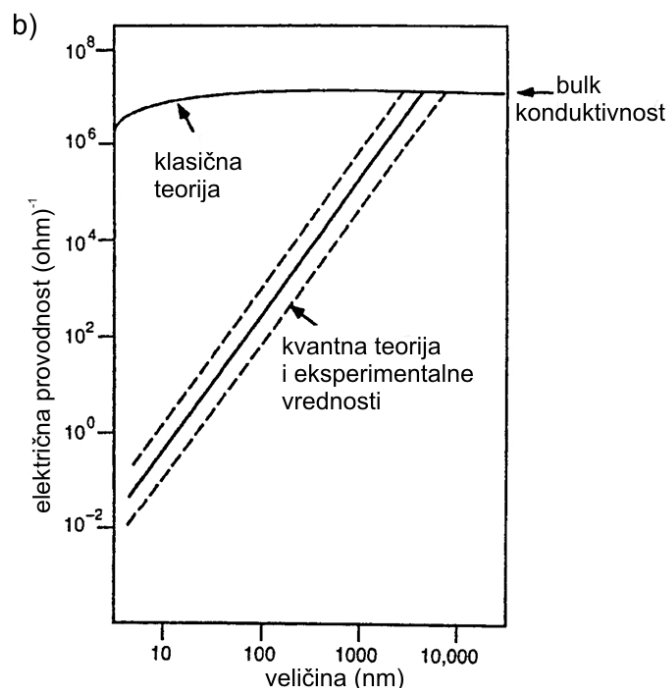
2.1 Nanostrukturni materijali

Nanostrukturni materijali su materijali izgrađeni od strukturnih komponenti nanometarskih dimenzija. U ovu grupu materijala se mogu svrstati makroskopski objekti, tanki filmovi, kao i prahovi koji su sačinjeni od nanometarskih čestica, nanometarskih kristalita, nanometarskih pora ili bilo koje druge faze čija prostorna distribucija podrazumeva nanometarsku dimenziju.

Naučno istraživački interes i potencijal, a u nekim slučajevima i ostvarena tehnologija ili komercijalna vrednost nanostrukturnih materijala leži u jedinstvenim karakteristikama ovih materijala, koje su posledica njihove nanometarske strukture, tj. velikog udela granice zrna (međupovršine) i velike specifične površine. Nanostrukturni materijali imaju veliki potencijal za primenu u elektronici, hemijskoj i mašinskoj industriji, kao i u tehnologijama unutar njih, uključujući različite disperzije i prevlake, strukturne materijale, materijale u konsolidovanom obliku i posebno, funkcionalne materijale kao što su superprovodnici, katalizatori, senzori, magnetni materijali, luminescentni materijali itd (slika. 2.1a)[1].

Jedinstvene karakteristike ovih materijala zavise od prirode samog materijala, veličine primarnih čestica, veličine kristalita, kao i od uslova okoline kao što su temperatura i pritisak. Poznato je da ispod veličine od 1-50nm (zavisno od specifičnog materijala) materijal ispoljava molekulske karakteristike [2].



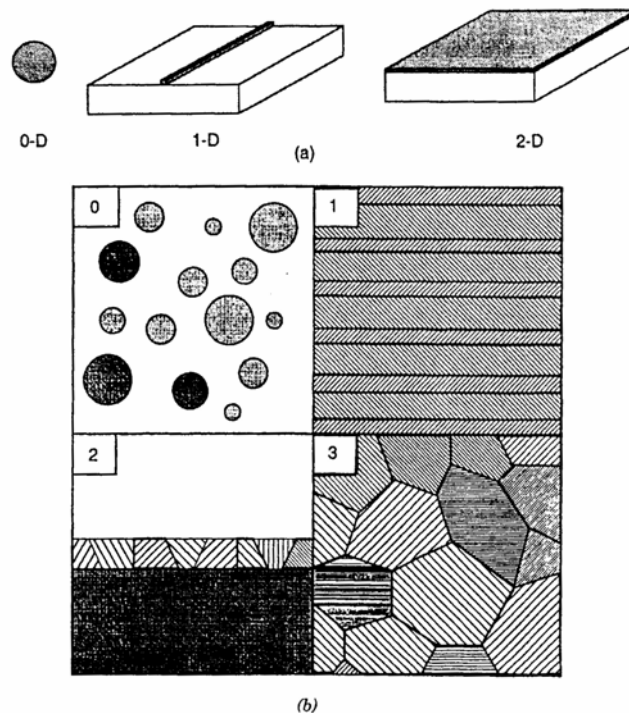


Slika 2.1 a) Organizacioni prikaz nanostrukture prema R.W. Siegelu [1], odnosno, b) dimenziono zavisne karakteristike materijala na primeru električne provodnosti nanostrukturnog indijuma na 4.2 K [2]

Radi predstavljanja dimenziono zavisnih karakteristika materijala kao primer se mogu dati električne karakteristike zavisno od veličine čestica indijuma (slika 2.1b). Vidi se da ovaj materijal ima drugačije karakteristike u odnosu na materijal u konsolidovanom¹ stanju za slučaj veličine čestice ispod 1000nm. Na slici 2.1b je takođe prikazana električna provodnost, čije se vrednosti mogu predvideti klasičnim i kvantnim proračunom. Pokazano je da je kvantni prikaz više u skladu sa eksperimentalnim rezultatima u odnosu na rezultate dobijene primenom klasične teorije. Iz ovog razloga se za materijale, čije su karakteristike dimenziono zavisne (naročito električne i optičke), smatra da su kvantno ograničeni.

Nanostrukturni materijali poseduju različite strukturne karakteristike, od izolovanih čestica preko trodimenzionalnih materijala sačinjenih od povezanih nanometarskih čestica, pa do tankih filmova, žica, cevi itd. Postoje različiti pristupi klasifikaciji i opisu strukturnih karakteristika ovih materijala. Jedan od načina jeste karakterizacija dimenzije materijala ili broj prostornih orijentacija unutar kojih je materijal prostorno ograničen. Dimenzije kvantno ograničenih materijala mogu da budu nula (0D), jedan (1D) ili dva (2D) (slika 2.2). 0D kvantno ograničeni materijal je materijal koji ima prostorno zavisne karakteristike u sva tri pravca. Primer ovakvog materijala bi bila sferična čestica prečnika 5nm. 1D kvantno ograničeni materijali su materijali kod kojih su prostorno zavisne karakteristike izražene u dve dimenzije, tj. takvi materijali nisu prostorno ograničeni u jednoj dimenziji. Predstavnik 1D materijala bi bila kvantna žica koja poseduje prostorno zavisne karakteristike u dve dimenzije. Na kraju, 2D kvantno ograničeni materijali su materijali kod kojih su prostorno zavisne karakteristike izražene u jednoj dimenziji i primer ovakve strukture materijala su tanki filmovi. U okviru ovakve podele sekundarne sferične čestice sačinjene od primarnih čestica (ili pora) nanometarskih veličina spadaju u trodimenzionalne (3D) materijale.

¹ materijal u konsolidovanom stanju – eng. bulk

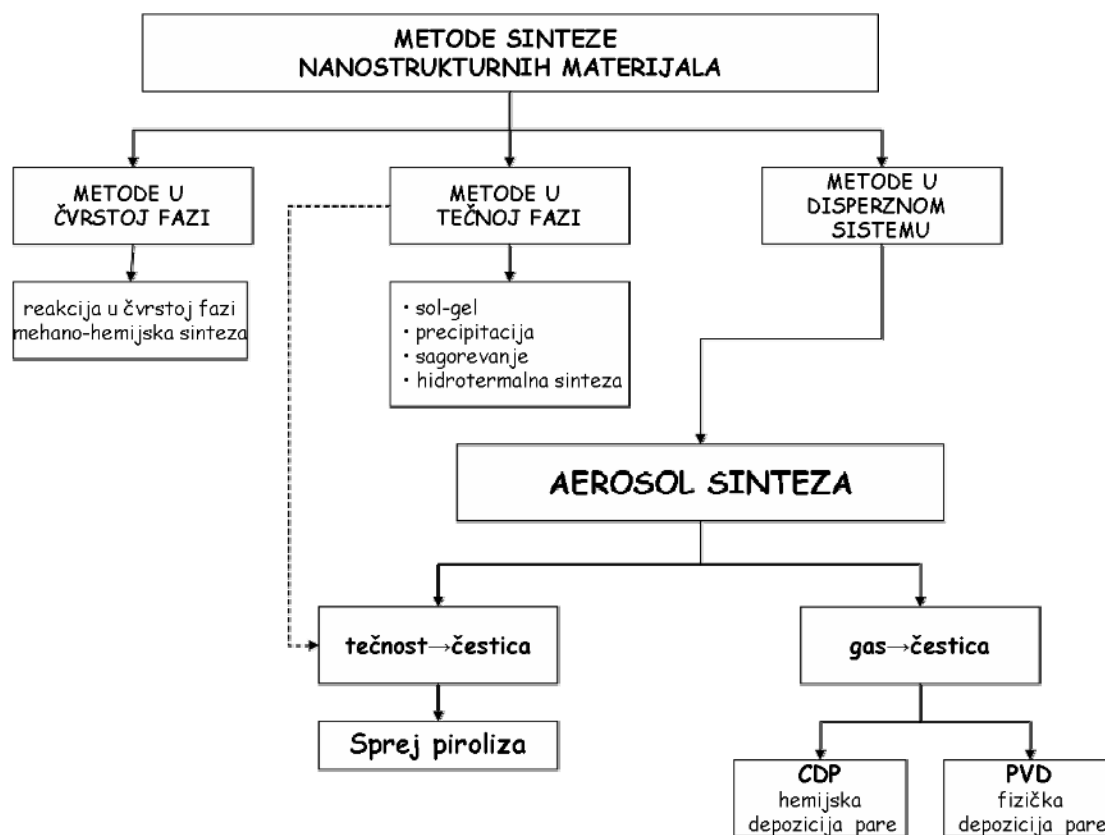


Slika 2.2 Shematski prikaz kvantno ograničenih struktura [2]

2.2 Sinteza nanostrukturnih materijala

Ultrafine čestice tj. nanočestice reda veličine od nekoliko nm do 100nm, kao i *fine* čestice reda veličine od 100 nm do 1000 nm su od velikog naučnog interesa s obzirom na to da su njihova hemijska i fizička svojstva jedinstvena i znatno različita od svojstava koje poseduju materijali mikronskih dimenzija. Posmatrano sa aspekta konsolidacije prahova i posebno homogenosti konsolidovanih nanostrukturnih materijala, neaglomerisane, sferične čestice sa uskom raspodelom veličine (monodisperzne) predstavljaju poželjne morfološke karakteristike prahova u procesu presovanja i sinterovanja. Stoga je i razvijen veliki broj različitih tehnika za dobijanje ultrafinih i finih čestica koje poseduju zahtevane morfološke karakteristike. Jedan od osnovnih načina sistematizacije ovih metoda polazi od činjenice da li se nanostrukturni materijali dobijaju usitnjavanjem krupnih zrna osnovnog materijala upotrebom tzv. „top-down“ pristupa, ili se pak nanostrukture formiraju u procesu nukleacije, rasta i agregacije atoma ili primarnih čestica u okviru tzv. „bottom-up“ pristupa.

S druge strane, metode sinteze nanostrukturnih materijala se mogu posmatrati sa aspekta da li se one dešavaju u čvrstoj, tečnoj ili gasovitaj fazi (slika 2.3). Ovakvom podelom su obuhvaćene kako konvencionalne metode sinteze, koje se baziraju na klasičnim reakcijama u čvrstoj fazi, tako i savremene metode sinteze reakcijama u tečnoj fazi i disperznom sistemu, a koje su predmet tekućih naučno-istraživačkih ispitivanja.



Slika 2.3 Shematski prikaz sistematizacije različitih metoda dobijanja nanostrukturnih prahova

Konvencionalan način dobijanja nanostrukturnih prahova, i posebno funkcionalnih materijala, jeste reakcija u čvrstoj fazi [3,4]. Ova metoda podrazumeva dovodenje čvrstih prekursorskih komponenti (oksida ili soli metala) u blizak međusobni kontakt, njihovo mešanje, mlevenje i naknadni termički tretman pri visokim temperaturama radi intenziviranja difuzije atoma ili jona prilikom hemijske reakcije. Difuzija atoma zavisi od temperature reakcije i kontakne površine na granici zrna, dok su prisustvo nečistoća i defekata na granici značajani faktori koji utiču na proces difuzije. Procesi mlevenja i mešanja se često ponavljaju u okviru termičkog tretmana i ključni su sa aspekta mešanja materijala na nanometarskom nivou i u obezbeđivanju aktivne kontaktne površine. Za slučaj sistema koji nemaju mogućnost kontrole rasta veličine zrna (inhibitori rasta, nemešljivi kompoziti) pri povišenim temperaturama dolazi do formiranja materijala sa velikom veličinom zrna. Nedostatak ove u odnosu na druge metode jeste u tome što sama reakcija zahteva dugačko vreme zagrevanja, visoke temperature i to što se uvek izvodi u kombinaciji sa naknadnim mlevenjem kako bi se razbile sinterovane čestice, što vodi ka mogućem zaprljanju sistema koje negativno utiču na funkcionalne karakteristike materijala [5]. Takođe, ova metoda vodi ka nepoželjnim pojavama kao što su: hemijska nehomogenost, aglomerisanost prahova i ka formiranju čestica velikih dimezija, koje primera radi pri sintezi $Y_2O_3:Eu^{3+}$ mogu da budu reda veličine od 2-7 μm [3].

U odnosu na reakciju u čvrstoj fazi, metode sinteze u tečnoj ili gasnoj fazi imaju značajnu prednost s obzirom na to da je proces difuzije brži za nekoliko redova veličine u odnosu na čvrstu fazu. Ovim se obezbeđuje sinteza nanostrukturnih materijala pri nižim temperaturama sinteze u odnosu na temperature koje se koriste prilikom reakcije u čvrstoj fazi.

Neke od metoda sinteze u tečnoj fazi su:

- 1) **precipitacija/koprecipitacija** – pri sintezi keramičkih materijala podrazumeva formiranje nerastvornih hidroksida iz kojih se naknadnim termičkim tretmanom usled dehidratacije/razlaganja formiraju željeni oksidi. Prahovi dobijeni ovom metodom su sačinjeni od nanometarskih čestica nepravilnih oblika uz čestu pojavu aglomerata [6,7]
- 2) **sol-gel** – reakcijom hidrolize prekursorski rastvor se prevodi u koloidni rastvor tj. sol iz kojeg se zatim formira gel. Ovako dobijeni gelovi se naknadno suše i žare. Temperaturni tretman je neophodan kako bi se dobili jednofazni prahovi željenog sastava i kristaliničnosti. Međutim, proces žarenja često dovodi i do aglomeracije i ukрупnjavanja nano čestica. Dodatno, kontrola stehiometrije u višekomponentnim sistemima je otežana i često vodi ka formiranju višefaznih prahova [8,9]
- 3) **hidrotermalna sinteza (solvotermalna sinteza)**, kod koje se rastvaranje prekursora i precipitacija jedinjenja željenog sastava odvija u zatvorenom sistemu (reaktoru) u kojem pritisak, temperatura, pH vrednost i izbor reagensa definiše morfologiju i veličinu precipitiranih čestica (nanožice, tube, folije, sfere, kocke...) [10-12]
- 4) **sagorevanje iz rastvora**² - za ovaj proces je karakteristično da se izabrani prekursori mešaju u tačno određenom odnosu sa gorivom koje u daljem procesu sagorevanja oslobađa dovoljnu količinu energije za formiranje željenog jedinjenja. Ovom metodom se mogu dobiti veće količine nanostrukturnih prahova nepravilnih morfoloških karakteristika. S obzirom na visoku reaktivnost čestica tokom sinteze velika je verovatnoća pojave intermedijarnih jedinjenja [13-16]

Prednost ovih metoda u odnosu na reakcije u čvrstoj fazi svakako jeste to što one obezbeđuju mešanje početnih komponenti na molekulskom nivou, kao i to da omogućuju direktno dobijanje nanostrukturnih materijala. S druge strane, činjenica da su to sve šaržni procesi, kao i da je kod njih otežana kontrola nad morfologijom čestica je dovela do razvitka kontinualnih metoda sinteze u disperznom sistemu. Ove metode se mogu posmatrati i kao metode u gasnoj fazi s obzirom na to da se konverzija formiranog aerosola i formiranje diskretnih čestica prahova odigrava u gasnoj fazi [17]. Ovako posmatrano, metode u aerosolu imaju značajnu prednost nad ostalim metodama s obzirom na to da su u pitanju kontinualni procesi kod kojih je moguće uspostaviti kontrolu nad sferičnom morfologijom prahova.

2.3 Metode u aerosolu

Razvijanje procesa pomoću kojih bi se obezbedilo dobijanje materijala visoke čistoće i zahtevane kristaliničnosti, koje uz to imaju i definisanu veličinu, morfologiju i sastav čestica, je od velikog značaja za sintezu savremenih materijala. Kako bi takav proces bio i industrijski primenljiv, on mora da bude ekonomičan i da obezbedi kontinualnu proizvodnju i visoke prinose.

Metoda sinteze koja ispunjava ove uslove jeste sinteza u aerosolu. Aerosol se definiše kao suspenzija čvrstih ili tečnih čestica dispergovanih u gasnoj fazi. Pojam „aerosol“ se koristi u različitim disciplinama kao što su atmosferska proučavanja (geofizika, ekologija) kao i u procesima dobijanja materijala.

² Combustion synthesis

Postoje najmanje dva načina dobijanja ultrafinih i finih čestica aerosol sintezom. Prvi podrazumeva konverziju *gas*→*čestica* dok drugi podrazumeva konverziju *tečnost*→*čestica*.

2.3.1 Konverzija *gas*→*čestica*

Prilikom konverzije *gas*→*čestica*, čestice se dobijaju hlađenjem presićene pare i mogu se podeliti na procese *fizičke depozicije pare* tj. PVD³ procese i na procese *hemijske depozicije pare* tj. CVD⁴ [17]. Kod PVD procesa, para se dobija isparavanjem čvrste ili tečne supstance. U fazi hlađenja dolazi do nukleacije i kondenzacije presićene pare i do formiranja čestica. Kod CVD procesa, para dobijena isparavanjem prekursorskog rastvora se termički razlaže i pri tom reaguje sa parama nekog drugog prekursora ili reaguje sa okolnim gasom. Čestice se formiraju naknadnim procesima nukleacije, kondenzacije i koagulacije.

Osnovne prednosti metoda koje se zasnivaju na konverziji *gas*→*čestica* jesu te što se dobijaju čestice srednje veličine od nekoliko nanometara do jednog mikrona, to što poseduju usku raspodelu veličine čestica i što su čestice visokog stepena čistoće. Međutim, kao velika mana ovih procesa se smatra pojava čvrstih aglomerata u gasnoj fazi jer ona vodi ka poteškoćama prilikom naknadnog dobijanja visoko kvalitetnog materijala u njegovoj konsolidovanoj formi. Takođe je teško sintetizovati višekomponentne sisteme kao što su fosforescentni materijali ili superprovodnici. Razlog je to što kod višekomponentnih sistema dolazi do izražaja razlika u brzini hemijske reakcije, vrednosti napona pare, kao i u brzini rasta i nukleacije pri konverziji *gas*→*čestica*. Sve ove razlike vode ka formiranju čestica neuniformnog sastava. Kako bi se omogućila sinteza metodama koje se zasnivaju na konverziji *gas*→*čestica* u praksi je korišćen veliki broj različitih reaktora kao što su plameni reaktori, peći, plazma i laser[18].

Pored gore navedenih, postoje i aerosol procesi koji se zasnivaju na konverziji *čvrsto*→*čestica* premda oni spadaju u fizičke procese. Naime, aerosol procesi se mogu dodatno međusobno podeliti na osnovu toga da li predstavljaju hemijske ili fizičke procese. Hemijski procesi se zasnivaju na hemijskoj reakciji između prekursora i u njih spadaju: a) metoda sprej pirolize gde u dispergovanoj fazi - kapi dolazi do hemijske reakcije i b) gas-čvrsto procesi, konkretnije već opisani CVD procesi. S druge strane, fizički procesi se zasnivaju na mehanizmima sušenja ili hlađenja-očvršćavanja, pri čemu je sastav krajnjeg proizvoda uglavnom isti kao i početni sastav reaktanata. U ovu grupu aerosol metoda se svrstavaju sušenje raspršenih čestica⁵, sublimaciono sušenje⁶, vakuumska atomizacija rastopa metala, itd. [19].

2.3.2 Konverzija *tečnost*→*čestica*

Metoda koja se zasniva na konverziji *tečnost*→*čestica* je tzv. sprej piroliza i ona predstavlja reprezentativni aerosol proces. Ovaj metod se može posmatrati i kao metoda u tečnoj fazi s obzirom na to da se kod njega kreće od pravog rastvora ili sola, kao i da se proces konverzije odigrava na nivou jedne kapi. Ovom metodom se lako dobijaju višekomponentni sistemi i može se upotrebiti za sintezu različitih vrsta funkcionalnih materijala. Obzirom na niz prednosti u odnosu na konverziju *gas*→*čestica*, ovaj metod

³ PVD-Physical Vapor Deposition

⁴ CVD-Chemical Vapor Deposition

⁵ Spray drying- sušenje aerosola propuštanjem kroz struju vrelog gasa

⁶ Freeze drying (lyophilization, cryodesiccation)- proces dehidratacije i sušenja vakuum sublimacijom

predstavlja jednostavan i ekonomičan proces koji zaslužuje posebnu pažnju u istraživanjima.

Homogenost i fazni sastav unutar svake čestice su osigurani činjenicom da se konverzija *tečnost*→*čestica* odigrava na nivou kapi. Na taj način se nivo mešanja komponenata, kao i stehiometrijski odnos iz rastvora zadržava i u čvrstom stanju, što je posebno važno kod sinteze višekomponentnih sistema. Posmatrano iz ovog ugla, svaka kap unutar sistema se može posmatrati kao svojevrsan mikroreaktor. Velika brzina zagrevanja eliminiše razlike u rastvorljivosti prekursorskih komponenata, čime se izbegava fazna segregacija kod višekomponentnih sistema. Takođe, velika brzina hlađenja omogućava sintezu aktivnih prahova sa velikom koncentracijom defekata i aktivnom površinom.

Sprej piroliza ima niz prednosti u odnosu na aerosol metode koje podrazumevaju konverziju *gas*→*čestica*. Posmatrano sa aspekta sinteze višekomponentnih sistema, kod metoda koje se zasnivaju na konverziji *gas*→*čestica* je prilično teško uspostaviti kontrolu nad procesom nukleacije pri upotrebi više različitih reaktanata u gasnoj fazi. Nasuprot tome, sprej piroliza dozvoljava formiranje čestica istog hemijskog sastava, jer svaka kap dobijena atomizacijom prekursorskog rastvora sadrži tačno određenu, stehiometrijsku, količinu prekursora. Ova činjenica, sa druge strane, omogućava upotrebu lako dostupnih i ekonomičnih prekursora, kao što su metalni nitrati, hloridi, fluoridi, acetati, itd. Takođe, nije neuobičajeno da se koriste polimerni i koloidni prekursori kako bi se uspostavila bolja kontrola nad morfologijom i sastavom praha kroz iniciranje zapreminske precipitacije prekursora unutar kapi. Jedna od prednosti ove metode jeste i to što se lako i relativno jednostavno može izvršiti njen scale-up i na taj način koristiti u industrijskoj proizvodnji keramičkih, oksidnih materijala [18]. Ovo je i realizovano u okviru firme Superior Miscropowders (Cobot Korporacija, 2003; Mexico, USA), koju su 1997. godine osnovali istaknuti stručnjaci u oblasti aerosola, dr Toivo Kodas i dr Mark Hampden Smith. Naime, u okviru ove firme se vrši proizvodnja različitih funkcionalnih materijala za primenu u elektronici, gorivim ćelijama i displej uređajima upotrebom procesa koji se zasnivaju na aerosol sintezi.

2.4 Metoda sprej pirolize

Metoda sprej pirolize predstavlja metodu sinteze nanofaznih materijala u dispeznom sistemu-aerosolu i pripada grupi nanotehnologija. Ona podrazumeva formiranje prekursorskog rastvora na bazi metalnih soli polaznih komponenti i/ili metal-organskih jedinjenja i njegovo propuštanje kroz generator aerosola kako bi se formirale kapi suspendovane u gasu. Dobijeni aerosol se zatim strujom nosećeg gasa uvodi u reaktor, gde pod dejstvom odgovarajućeg izvora energije dolazi do razlaganja (dekompozicije) aerosola, odnosno hemijske reakcije i formiranja finih prahova. Kod ove metode čestica nastaje iz kapi aerosola, čime je obezbeđena njena sferična morfologija, dok je njena veličina diktirana veličinom kapi.

Neki od različitih naziva za sprej pirolizu koji su do sada korišćeni su i aerosol dekompozicija⁷, dekompozicija isparavanjem rastvora tj. EDS⁸, sprej kalcinacija⁹, tečna aerosol dekompozicija¹⁰, itd [19]. Međutim, radi jednostavnosti, pojam sprej piroliza se koristi za sve procese koji se zasnivaju na atomizaciji prekursorskog rastvora i njegove termolize (toplotne dekompozicije) u cilju dobijanja krajnjeg proizvoda. Još jedan od razloga zašto je ova metoda od naučnog značaja je taj što je jedna od retkih aerosol metoda

⁷ Aerosol decomposition

⁸ EDS- Evaporative Decomposition of Solution

⁹ Spray calcination

¹⁰ Liquid Aerosol Decomposition

koja može da se koristi za sintezu hemijski homogenih kompleksnih metalnih oksida, neoksida, metala, metal-organskih jedinjenja itd.[2,18,19].

Kao što je već napomenuto, ovo je kontinualna metoda koja otvara mogućnost sinteze prahova željenih karakteristika i sa velikim prinosima. Čestice dobijene ovom metodom su sferične, homogene, neaglomerisane i sa relativno uskom raspodelom veličine čestica [20]. U osnovi ove metode postoje dva koncepta formiranja čestica: *jedna kap-jedna čestica*, koji predstavlja konvencionalni pristup metode sprej pirolize (SDSP¹¹ koncept) i polazi od pretpostavke da svaka čestica nastaje od pojedinačne kapi. U ovom slučaju karakteristike formiranog praha zavise od koncentracije prekursorskog rastvora i veličine kapi aerosola. Drugi, nekonvencionalni pristup formiranja čestica jeste *jedna kap-više čestica* (SDMP¹² koncept) i o njemu će biti više reči u poglavlju vezanom za veličinu čestica dobijenih metodom sprej pirolize. Stoga, polazeći od SDSP koncepta i obzirom na funkcionalnu zavisnost koja postoji između koncentracije rastvora i veličine kapi [19], dobijanje nano prahova klasičnom metodom sprej pirolize zahteva korišćenje prekursorskih rastvora niskih koncentracija, što sa druge strane ima uticaj na niži prinos tokom procesuiranja i uslovljava neophodnu optimizaciju i proučavanje ovog procesa u pravcu njegovog scale-up-a.

Do sada je ovom metodom sintetizovan veliki broj različitih materijala uključujući jednokomponentne metalne okside (Al_2O_3 , BaO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , NiO , SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , In_2O_3 , ZnO ...), višekomponentne metalne oksidne sisteme (NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , CeFeO , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LaAlO_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, BiFeO , BaTiO_3 ...), superprovodnike ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Bi-Sr-Ca-Cu-O , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$), neoksidne materijale (Si_3N_4 , BN , CaLa_2S_4 , ZnS , CdS), metale i metalne legure (Ni , Ag , Ag-Pd , Ag-Pd-Au) [2,21-25].

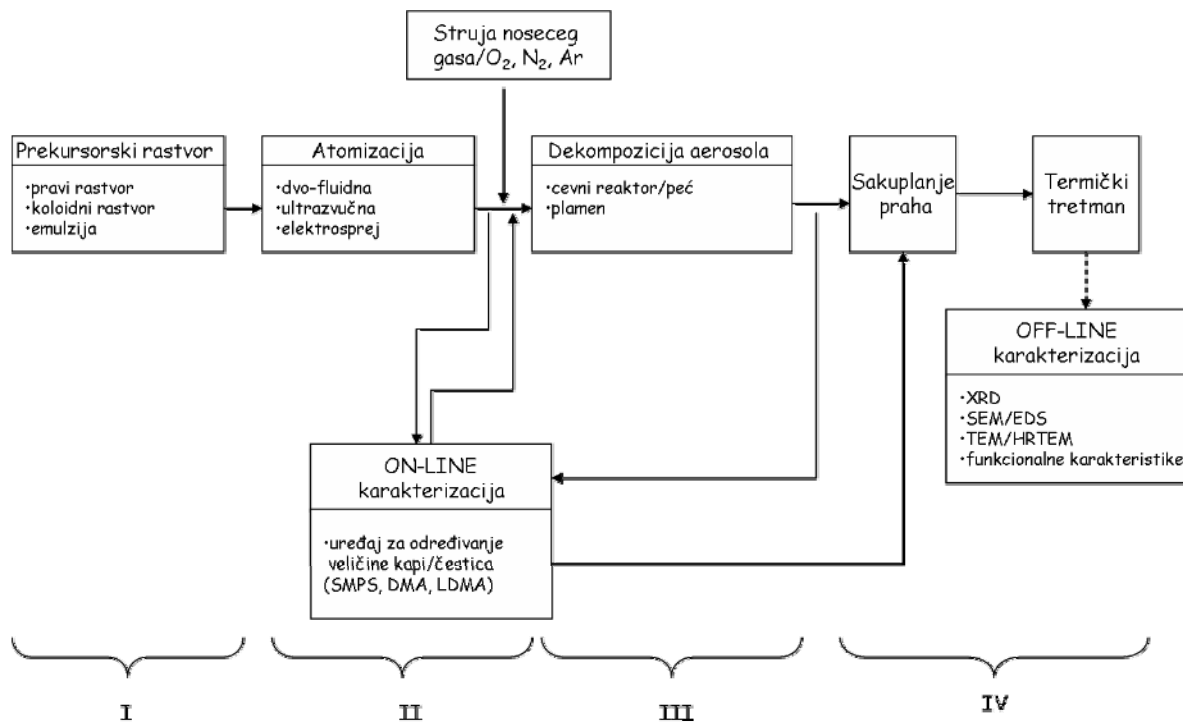
Osnovne faze prilikom sinteze materijala metodom sprej pirolize

Osnovni koncept sinteze metodom sprej pirolize je dat na slici 2.4. U okviru ovog procesa se izdvajaju četiri osnovne faze prilikom sinteze materijala i one su:

- I Priprema i karakterizacija prekursorskih rastvora
- II Atomizacija rastvora
- III Termička dekompozicija aerosola
- IV Sakupljanje praha (taložna komora, elektrostatički precipitator); Termički tretman dobijenih prahova ; karakterizacija

¹¹ Single Droplet-Single Particle

¹² Single Droplet-Multi Particle



Slika 2.4 Shematski prikaz aerosol procesa sinteze za slučaj konverzije tečnost-čestica [26]

2.4.1 Priprema i karakterizacija prekursorskih rastvora

Prekursorski rastvor se dobija rastvaranjem odgovarajućih soli metala ili metal-organskih jedinjenja u pogodnom rastvaraču. Na krajnji sastav čestice se utiče koncentracijom i izborom prekursorskih komponenti rastvorenih u tačno određenom stehiometrijskom odnosu u rastvaraču. Kao prekursori, najčešće se koriste ekonomični materijali kao što su nitrati, hloridi i acetati. Prilikom izbora prekursora mora se voditi računa o rastvorljivosti komponenti i termičkom razlaganju, kao i mogućoj pojavi fazne segregacije do koje dolazi kada se različite komponente talože u različitim vremenima. Kao rastvarači najčešće se koriste voda ili alkohol.

Izbor reaktanata za metodu sprej pirolize može da zavisi od više različitih faktora. Ekonomski faktori mogu da utiču na izbor prekursora. Kontrola nad morfologijom čestice može da uslovi upotrebu veoma rastvorljivih prekursora, polimera i koloidnih rastvora. Neki od bitnih uslova koje prekursori treba da ispune su: dobra rastvorljivost, visok stepen čistoće, niska temperatura dekompozicije, stabilnost na sobnoj temperaturi, dobra reaktivnost sa ostalim prekursorskim komponentama i nizak stepen toksičnosti. Tokom procesa treba izbeći reakciju u gasnoj fazi i zbog toga prekursori koji sadrže metale treba da budu teško isparljivi.

Određivanje fizičko hemijskih karakteristika prekursorskih rastvora omogućuje upotrebu postojećih korelacionih jednačina za predviđanje veličine kapi aerosola kao i krajnjih veličina čestice. Stoga je neophodno odrediti parametre kao što su pH, gustina, površinski napon, viskozitet i koncentracija rastvora. Poznavanje parametara kao što su rastvorljivost i termičke karakteristike prekursora su neophodni radi pravilnog izbora procesnih parametara tokom samog procesa sprej pirolize. Poznavanjem ovih parametara i određivanjem protoka struje nosećeg gasa može se odrediti optimalan vremensko-temperaturni režim sinteze (brzina i priroda toka aerosola, vreme zadržavanja, temperaturni profil, temperatura razlaganja).

Takođe, promenom početne koncentracije prekursorog rastvora može se kontrolisati veličina čestica uz uslov da je veličina kapi konstantna. Ukupna koncentracija prekursorog rastvora može da varira od 0.01 do nekoliko mol/dm³ čime se utiče na promenu veličine čestice. Prekursori koji se koriste su uglavnom p.a kvaliteta.

2.4.2 Atomizacija

Srednja veličina i raspodela veličine čestica praha dobijenog aerosol sintezom, pored početne koncentracije prekursorog rastvora, zavisi i od veličine kapi koja se dobija atomizacijom rastvora. Značaj izbora tipa atomizacije se može najbolje sagledati ako se sprej piroliza posmatra sa SDSF aspekta po kome od jedne kapi nastaje jedna čestica krajnjeg proizvoda. Iz ovog je očigledno da je optimalna atomizacija ona koja može da obezbedi formiranje monodisperznog aerosola sa submikronskim veličinama kapi.

Svi tipovi atomizacije koji su danas dostupni, osim elektrospreja, uslovljavaju dobijanje polidisperznih aerosola sačinjenih od submikronskih i mikronskih čestica. Dva najčešća tipa atomizacije koji se koriste kod aerosol metoda za dobijanje nanostrukturnih prahova jesu dvo-fluidna i ultrazvučna atomizacija kojima se obezbeđuje formiranje mikronskih kapi. Noviji metod jeste atomizacija pod dejstvom električnog polja.

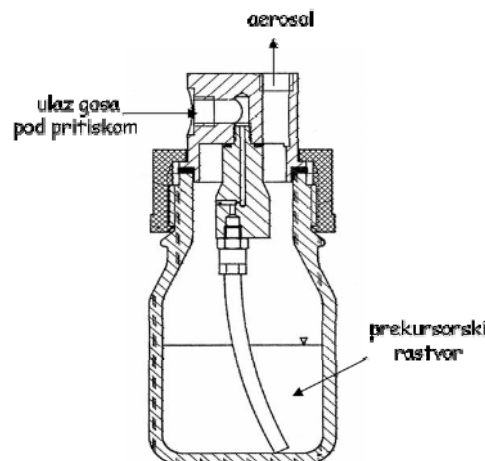
Pod pojmom atomizacija se podrazumeva dobijanje diskretnih kapi polaznog rastvora i njihovo dispergovanje u gasnoj fazi. Morfologija čestica je takođe uslovljena koncentracijom i brzinom kapi formiranih pomoću atomizera. Ako posmatramo atomizer zavisno od vrste energije koja se koristi za atomizaciju najjednostavniji je onaj tip onaj koji koristi energiju same tečnosti za generisanje kapi kroz konverziju pritiska fluida u kinetičku energiju. Verzije ovih atomizera obuhvataju mlazne, rotacione i mlazno-rotacione atomizere. U savremenoj primeni, zahteve u procesu sinteze nanostrukturnih materijala ispunjavaju sledeće metode atomizacije:

- pneumatska (dvo-fluidna) atomizacija

Najčešće korišćen model konstrukcije dvo-fluidnog atomizera koji se koristi u laboratorijskim uslovima je tzv. „collision“ model koji omogućava dobijanje kapi reda veličine 1µm. Atomizacija se ostvaruje usisavanjem tečne faze u struju gasa velike brzine. Kapi koje se formiraju se navode ka površini, gde tok gasa pravi oštar zaokret, prilikom čega velike kapi udaraju o površinu, dok manje kapi odnosi struja gasa. Ovim modelom se obezbeđuje uža raspodela veličine kapi. Tipičan primer ovog atomizera je dat na slici 2.5. Postoji nekoliko dizajna firmi BGI i TSI koji su dostupni na tržištu i koji obezbeđuju rad sa koncentracijama kapi od 10⁶ do 10⁷/cm³ i veličinama kapi od oko 1µm [27].

Međutim, jedan od glavnih izazova u proizvodnji atomizera jeste dobijanje velikih koncentracija kapi malih dimenzija. Većina atomizera, koja se koriste u industrijskim uslovima, proizvode kapi čiji su prečnici veći od 10 µm, a koncentracija kapi je manja od 10⁷/cm³. Stoga je korišćenje dodatnih filtera u cilju kontrolisanog generisanja aerosola dovelo do razvoja posebnog konstrukcijskog rešenja atomizera poznatog pod nazivom FEAG¹³ [28]. Kod ovog modela aerosol formiran dvofluidnim atomizerom se dovodi do površine filtera od stakla, koji ima pore tačno definisanih dimenzija. Prolazak i dalje kontrolisano širenje aerosola se obezbeđuje strujom nosećeg gasa, ali i dodatnim sniženjem pritiska u sistemu. Na ovaj način bitno se utiče na koncentraciju aerosola, koja ne sme da dostigne kritičnu vrednost za pojavu koalescencije od približno 10⁸ kapi/cm³[2,19].

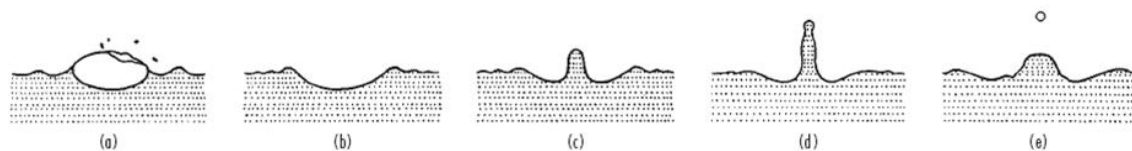
¹³ FEAG – Filter Expansion Aerosol Generator



Slika 2.5- Izgled konstrukcije dvofluidnog atomizera

- ultrazvučna atomizacija

Ovaj tip atomizera se danas najčešće koristi u laboratorijskim istraživanjima pri sintezi nanostrukturnih čestica metodom sprej pirolize. Za atomizaciju se koriste ultrazvučni pretvarači (piezoelektrični diskovi) koji vibriraju pri frekvenci od 50kHz do 10 MHz [2,29,30]. Do formiranja kapi dolazi širenjem vibracija normalnih na površinu tečnosti. Kada amplituda vibracija dostigne kritičnu vrednost dolazi do formiranja stojećih talasa koji padaju, dok se sitne kapi tečnosti izbacuju sa vrha talasa, koji se degenerišu normalno u odnosu na površinu nad kojom se vrši atomizacija (slika 2.6). Kontrola veličine kapi se postiže izborom odgovarajuće frekvence oscilacije piezoelektričnih diskova, dok je raspodela veličine generisanih kapi karakteristika samog uređaja.

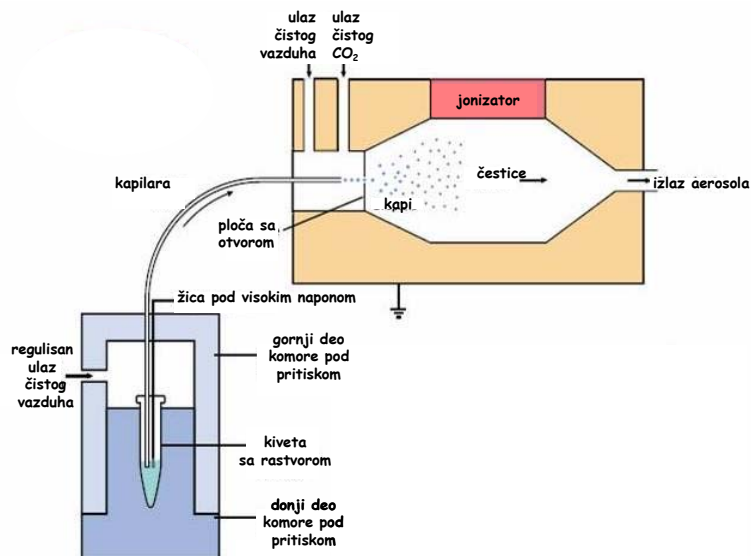


Slika 2.6 Prikaz procesa odvajanja kapi sa površine tečnosti kada se tečnost postavi na ravnu, vibrirajuću površinu [31]

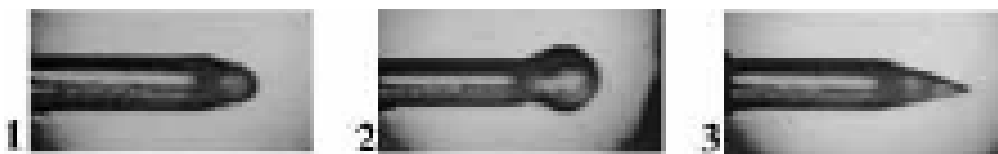
- atomizacija pod dejstvom električnog polja

Atomizacija pod dejstvom električnog polja (tzv. elektrosprej atomizacija) omogućuje dobijanje monodisperznog aerosola sačinjenog od finih kapi, koji ima za rezultat sintezu ultra-finih monodisperznih prahova (nanometarske čestice). Za razliku od njega, prethodno pomenute metode atomizacije vode ka sintezi polidisperznih submikronskih i nano čestica (fini prahovi).

Elektrosprej je model atomizera koji može da obezbedi formiranje stabilnog, monodisperznog aerosola, čije su kapi reda veličine od 3 nm do nekoliko stotina nm. Formiranje kapi ovako malih dimenzija je ostvarivo zahvaljujući provodnosti prekursora i konstrukciji uređaja (slika 2.7). Prekursorni rastvor se uvodi u kapilaru iz koje se pod dejstvom dodatog električnog polja formira najpre konus, a zatim i kap. Stabilan režim rada se postiže formiranjem tzv. Tajlorove kupe (slika 2.8), sa koje se generisane naelektrisane kapi odnose strujom vazduha i CO₂ do jonizatora, gde se vrši njihova neutralizacija. Ovom metodom atomizacije je moguće dobiti monodisperzni aerosol koji u daljem procesu sprej pirolize obezbeđuje sintezu čestica uniformne veličine [32,33].



Slika 2.7 Shematski prikaz elektrospreja/metode za dobijanje monodisperznog aerosola [34]



Slika 2.8 Vrh kapilare unutar elektrospreja tokom rada atomizera: (1) ne postoji tok rastvora, (2) nestabilan, (3) stabilan rad elektrospreja (formirana Tajlorova kupa) [34]

2.4.2.1 Veličina kapi

Različiti tipovi atomizacije se razlikuju u veličini kapi, raspodeli veličine kapi, brojnoj gustini formiranih kapi i njihovoj izlaznoj brzini. Brzina kapi na izlazu iz atomizera je značajan faktor koji utiče na brzinu zagrevanja i vreme zadržavanja kapi tokom sprej pirolize.

Osim tipa atomizacije, na veličinu kapi (pa samim tim i krajnje čestice) utiču i fizičko hemijske karakteristike prekursorskog rastvora, kao što su gustina, viskozitet i površinski napon. U literaturi se mogu naći korelacione jednačine koje daju zavisnost veličine kapi od karakteristika prekursorskog rastvora zavisno od tipa atomizacije.

Veličina kapi aerosola za slučaj dvo-fluidnog atomizera definisana je sledećom empirijskom relacijom Nukiyama i Tanasawa-e [35]:

$$D_0 = \frac{585}{V} \left(\frac{\gamma}{\rho} \right)^{0.5} + 597 \left(\frac{\mu}{(\gamma\rho)^{0.5}} \right)^{0.45} \left(\frac{1000F_L}{F_G} \right)^{1.5} \quad (2.1)$$

gde je:

- D_0 - prečnik kapi [μm]
 V - relativna brzina nosećeg gasa prema tečnosti na izlazu iz mlaznice [ms^{-1}]
 γ - površinski napon rastvora [10^{-3}Nm^{-1}]
 ρ - gustina rastvora [gcm^{-3}]
 μ - viskozitet tečnosti [Pas]
 F_G - protok tečnosti [$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$]
 F_L - protok gasa [$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$]

Za ultrazvučni tip atomizacije, Lang [36] je predložio sledeću zavisnost:

$$D_0 = 0.34 \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f} \right)^{1/3} \quad (2.2)$$

gde je:

- D_0 - prečnik kapi [μm]
 γ - površinski napon rastvora [dyncm^{-1}]
 ρ - gustina rastvora [gcm^{-3}]
 f - frekvenca ultrazvuka [10^3s^{-1}]

Polazeći od pretpostavke da od jedne kapi nastaje jedna čestica, Liu i Sakurai [37] su razvili izraz po kome je veličina čestice na izlazu iz reakcione zone u direktnoj funkciji sa veličinom kapi koja napušta atomizer:

$$D_p = D_0 \left(\frac{c^* M_p}{\rho_p M_s} \right)^{1/3} \quad (2.3)$$

pri čemu je:

- D_p - prečnik čestice [μm]
 c^* - koncentracija rastvora [gcm^{-3}]
 M_s - molekulska masa rastvorene supstance [gmol^{-1}]
 M_p - molekulska masa praha [gmol^{-1}]
 ρ_p - gustina oksida [gcm^{-3}]

Jednačina 2.3 se može koristiti za izračunavanje i predviđanje veličine čestice praha nezavisno od tipa atomizacija (dvo-fluidna/ultrazvučna). Takođe, ova jednačina se može koristiti i pri proračunu veličine kapi za slučaj kada se za atomizaciju koristi elektrosprej. Ukoliko se u eksperimentalnoj postavci koriste *in-situ* uređaji za određivanje veličine čestice (npr. SMPS¹⁴) moguće je odrediti veličinu kapi korišćenjem jednačine (2.3) [32].

¹⁴ SMPS – Scanning Mobility Particle Sizer

2.4.2.2 Koalescencija kapi

Tokom transporta aerosola od atomizera dalje kroz reaktor, kapi aerosola dolaze u međusobni kontakt pod dejstvom Braunovog kretanja. Usled ovakvih interakcija može da dođe do slepljivanja tj. koalescencije kapi što utiče na povećanje srednje veličine kapi, a što dovodi do širenja raspodele veličine kapi. Proces koalescencije je moguć dokle god postoji kap, odnosno od faze njenog nastajanja pa do njene potpune konverzije u česticu. Dinamika procesa koalescencije je opisana od strane S.K.Friedlandera [38] kao smanjenje broja kapi u jedinici zapremine sa vremenom, a opisuje se jednačinom:

$$\frac{N_t}{N_0} = \frac{1}{1 + \frac{t}{\tau_c}} \quad (2.4)$$

gde je:

- N_0 - početni broj kapi
- N_t - broj kapi u vremenu t
- τ_c - karakteristična konstanta koalescencije kapi koja se određuje kao:

$$\tau_c = \frac{2}{\beta N_0} \quad (2.5)$$

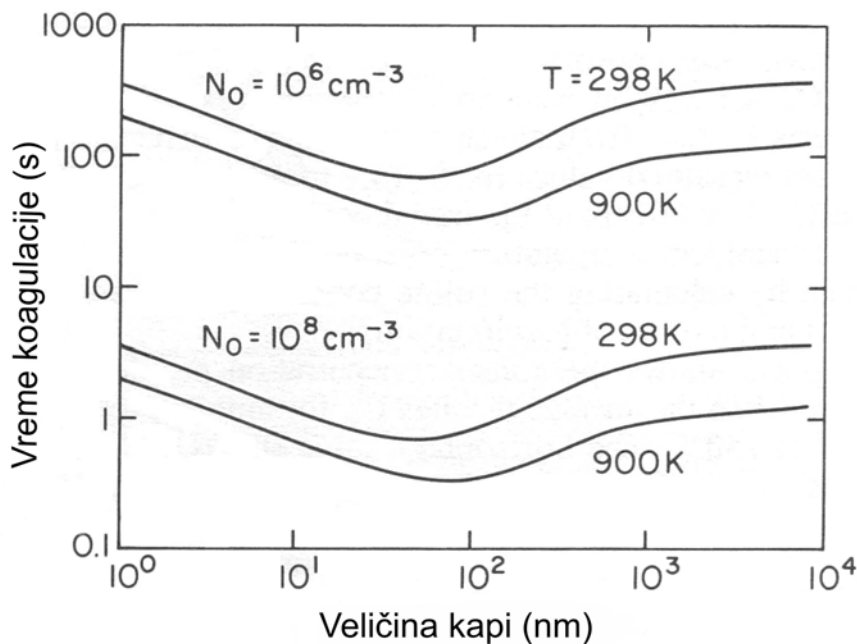
gde je:

β - konstanta brzine koalescencije

Jednačina (2.4) time omogućava izračunavanje brojne gustine kapi i na taj način predviđanje pojave koalescencije pri određenim gustinama aerosola.

Na slici 2.9 je prikazana zavisnost vremena koalescencije kapi od veličine kapi. Vreme potrebno za koalescenciju je relativno nezavisno od temperature i zavisi od brojne gustine kapi koja napušta atomizer. Sa povećanjem brojne gustine kapi i vremena, raste procenat koalescencije. Na bazi proračuna korišćenjem jednačine (2.4), pokazano je da je, pri gustini kapi manjoj od 10^8 kapi/cm³, zanemarljivi procenat kapi koje su podlegle koalescenciji [19]. Ovo je naročito važno kod sinteze ultrafinih čestica, gde je potrebno izbeći pojavu koalescencije.

Koalescencija se može javiti i u slučaju topljenja već oformljenih čvrstih čestica u procesu sprej pirolize, te je jedan od faktora koji moraju biti kontrolisani pri sintezi finih čestica.



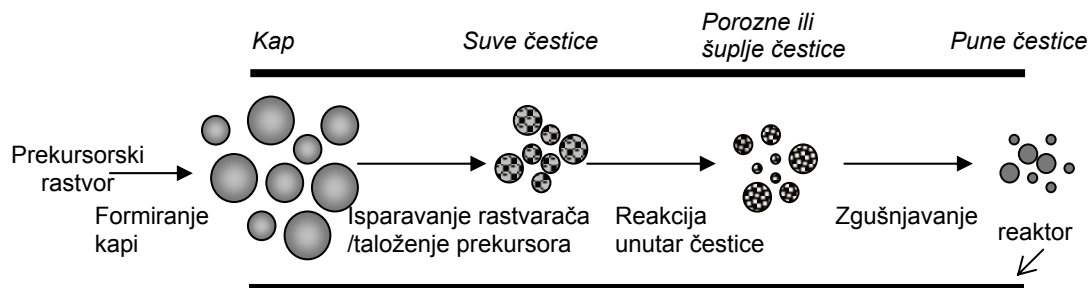
Slika 2.9 Zavisnost vremena koagulacije¹⁵ od početne brojne gustine kapi i veličine kapi [19]

2.4.3. Razlaganje (dekompozicija) aerosola

Kada se aerosol strujom nosećeg gasa dovede u zonu dekompozicije (reakcionu zonu) dolazi do transformacije kapi u česticu praha zahtevanog faznog sastava i morfologije. Za oksidacione procese, kao struja nosećeg gas se najčešće upotrebljava vazduh, dok potreba za redukcionom ili inertnom atmosferom u procesu sinteze podrazumeva korišćenje gasova N_2 , H_2 i Ar. Protok gasa se podešava da bude reda veličine nekoliko dm^3/min , što uslovljava velike brzine procesa i vreme zadržavanja kapi/čestice od nekoliko sekundi pri atmosferskom pritisku.

Sam proces konverzije *kap*→*čestica* (slika 2.10), koji se dešava unutar zone dekompozicije aerosola je diktiran fundamentalnim procesima difuzionog prenosa mase i konvektivno-konduktivnog prenosa toplote. Unutar kapi dolazi do sukcesivnih procesa isparavanja rastvarača, taloženja rastvorene supstance unutar kapi (koja se pritom transformiše u česticu), sušenja čestice, hemijske reakcije, termolize istaloženih čestica u cilju formiranja mikro/nano-poroznih čestica i sinterovanja unutar čestice, pri čemu dolazi do formiranja punih čestica.

¹⁵ Koagulacija- proces prilikom kojeg dolazi do kolizije između dve ili više kapi i njihove naknadne koalescencije i formiranja kapi većih dimenzija



Slika 2.10 Osnovni procesi prilikom konverzije *kap*→*čestica* tokom procesa sprej pirolize

Reakciona zona je, gledano sa inženjerske strane, zona koja pruža najveće mogućnosti u smislu optimizacije procesa sprej pirolize i pronalaženja najadekvatnijeg načina prenosa toplotne energije, koja inicira procese dekompozicije i hemijske reakcije. Moguća klasifikacija procesa na osnovu načina dekompozicije aerosola pri atmosferskom pritisku [39] je:

1) **Klasična metoda sprej pirolize CSP¹⁶** - bazira se na upotrebi protočnog cevnog reaktora sa toplim zidom. Smeštanjem cevnog reaktora u električni izvor toplotne energije, kao što su cevne peći sa jednom ili više toplotnih zona i podešavanjem temperaturnog režima, dolazi do konduktivnog prenosa toplote na zid cevnog reaktora, zatim do konvektivnog prenosa toplote na kap, što uslovljava isparavanje rastvarača, precipitaciju prekursora i dovodi do hemijske reakcije, a što za krajnji rezultat daje čvrstu česticu.

2) **Sinteza u plamenu FSP¹⁷** - je metoda kojom je moguće ostvariti veći temperaturni gradijent i smanjiti vreme zadržavanja kapi/čestice u reakcionoj zoni [40-43]. U ovom slučaju se aerosol mlaznicom raspršuje direktno u plamen, gde se toplota sagorevanja plamena prenosi na kap. Primera radi, adijabatska temperatura koja se dostiže u plamenu prilikom sinteze $Y_2O_3:Eu^{3+}$ može da pri odgovarajućem odnosu CH_4/O_2 dostigne i do 3350°C [42].

3) **Sinteza samosagorevanjem rastvora¹⁸** - predstavlja modifikaciju metode sprej pirolize. Osnovna ideja je modifikovanje hemije prekursorskog rastvora dodavanjem komponenata koje se razlažu egzotermno, obezbeđujući na taj način određenu količinu toplote za razlaganje prekursora. U ovom slučaju, dodatni efekat na temperaturu kapi, pored toplote koja se prenosi sa zida cevi, ima i entalpija sagorevanja gorivne komponente unutar nje. Kao primer goriva može se uzeti urea, glicin itd. koji, pored toga što oslobađa toplotu, dodatno utiče i na morfologiju kroz proces kontrolisane hidrolize u kapi menjajući pH rastvora. To može da ima za rezultat zapreminsku precipitaciju na nivou kapi, što dalje vodi ka formiranju punih čestica [44,20]

4) **Samo-održivi plameni reaktori¹⁹** – baziraju se na metodi sagorevanja emulzije ECM²⁰ koja se formira dodavanjem gorivne komponente u prekursorski rastvor. U ovako formiranoj vodeno-uljanoj emulziji, sagorevanje uljane faze oslobađa toplotu neophodnu za konverziju prekursora. Prilikom sinteze prahova metalnih oksida usled sagorevanja uljane faze, prisutne u kapi, dolazi do veoma brze oksidacije metalnih jona prisutnih u emulziji (vreme reakcije manje od 1s). Ova metoda je prvi put korišćena za sintezu Al_2O_3 , ZrO_2 , $(Zr,Ce)O_2$ i $BaTiO_3$ nanostrukturnih prahova u Toyota Central R&D laboratorijama [45].

¹⁶ CSP-Classical Spray Pyrolysis

¹⁷ FSP- Flame Spray Pyrolysis

¹⁸ Spray Combustion Synthesis

¹⁹ Self Sustaining Flame Reactors

²⁰ ECM-Emulsion Combustion Method

Izborom različitih načina dekompozicije aerosola moguće je kontrolisati vreme zadržavanja u reakcionoj zoni, kao i brzinu zagrevanja, odnosno, hlađenja kapi/čestice. Za slučaj primene CSP, koja je korišćena u ovom radu, na ove parametre se može dodatno uticati i izborom dimenzija cevnog reaktora i uvođenjem više grejnih zona sa različitim temperaturama.

2.4.4. Sakupljanje praha, termički tretman, karakterizacija

U poslednjoj fazi sinteze sakupljanje praha ima značajnu ulogu sa aspekta reakcionog prinosa gde je glavni cilj smanjiti gubitke usled iznošenja sintetisanog praha iz sistema. Postoje različite konstrukcije taložnika, ispiralica i filtera koje je moguće postaviti na izlazu iz sistema. Među njima treba izdvojiti elektrostatički taložnik, kao verovatno najoptimalniji metod sakupljanja finih čestica sa stanovišta ostvarivanja najmanjih gubitaka, očuvanja faznog sastava i čistoće prahova.

S obzirom na to da se prilikom sprej pirolize ostvaruju velike brzine zagrevanja i hlađenja (50-300 °C/s) i da je vreme zadržavanja kapi/čestice kratko (<30s), naknadni termički tretman sintetisanih prahova je često neophodan u cilju kontrole faznog sastava. Termičkim tretmanom se obezbeđuje bolja kristaliničnost dobijenih prahova, što sa druge strane utiče na poboljšanje funkcionalnih karakteristika prahova. Izborom optimalnog termičkog tretmana u ovoj fazi procesa moguće je dodatno pospešiti određena svojstva sintetisanih čestica.

Klasične metode karakterizacije prahova podrazumevaju tzv. off-line karakterizaciju, koja uglavnom podrazumeva ispitivanje strukturnih karakteristika metodom difrakcije X-zraka (XRD), zatim ispitivanje morfološko-strukturnih karakteristika pomoću skenirajuće i transmisionne elektronske mikroskopije (SEM, TEM), kao i ispitivanje funkcionalnih karakteristika. Ispitivanje veličine i raspodele veličine sintetisanih čestica je takođe od značaja i može biti direktno, primenom analizatora čestica (LPS²¹) ili posredno, upotrebom softvera za obradu mikrografija (SEM i TEM).

Kod savremenih procesnih linija za dobijanje nanostrukturnih prahova metodom sprej pirolize, merenje veličine čestice i raspodele veličine se može izvršiti u realnom vremenu tj. on-line povezivanjem uređaja kao što su SMPS²², DMA²³, LDMA²⁴ na ulazu ili izlazu iz cevnog reaktora [32,46,47] (Sl.2.4). Postavljanjem ovih uređaja u sklop procesne linije tokom sinteze moguće je vršiti *in-situ* karakterizaciju polaznog aerosola, odnosno, rezultirajućih čestica praha (veličina, raspodela veličine i koncentracija čestica). Ovi uređaji su u mogućnosti da sa velikom brzinom i pouzdanošću u realnom vremenu odrede veličinu i raspodelu čestica, čiji je opseg veličine od svega par nanometara do 1000nm. Metode su bazirane na merenju mobilnosti naelektrisanih čestica u električnom polju. Korišćenjem različitih slitova selektivno se propuštaju čestice sa jednakom električnom pokretljivošću čime se postiže merenje njihove koncentracije po veličini.

²¹ LPS – Laser Particle Sizer

²² SMPS- Scanning Mobility Particle Sizer

²³ DMA- Differential Mobility Analyzer

²⁴ LDMA- Long Differential Mobility Analyzer

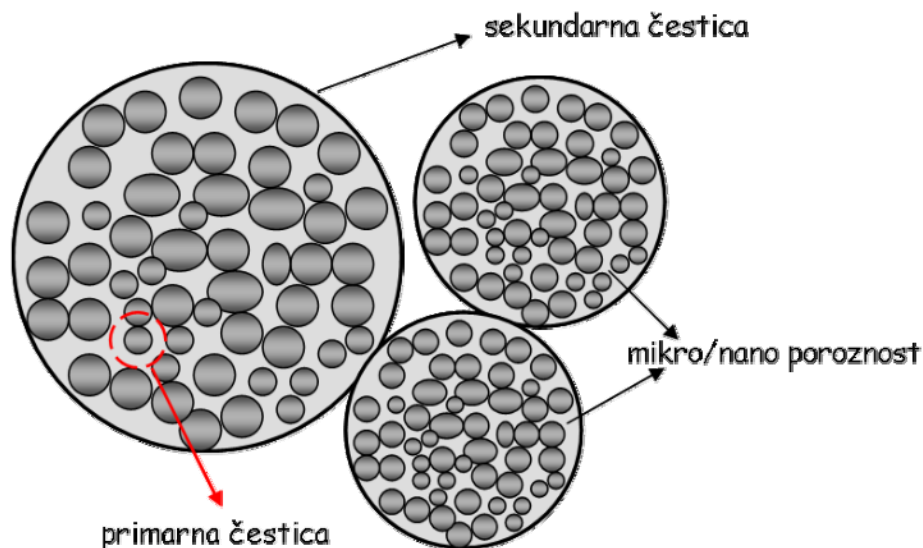
2.5 Karakteristike prahova dobijenih sprej pirolizom

2.5.1 Struktura čestica

Prahovi dobijeni sprej pirolizom su sačinjeni od slabih aglomerata mikro/nano poroznih sferičnih čestica. Substruktura sferičnih čestica je takva da su one sačinjene od primarnih entiteta, koji su u formi jakih agregata međusobno vezanih u trodimenzionalne „mreže“. Stoga se sferične čestice nazivaju sekundarnim česticama dok su primarne čestice entiteti od kojih su one sačinjene (slika 2.11).

Primarne čestice nastaju u procesu nukleacije, rasta, kolizije i koalescencije tokom procesa precipitacije/dekompozicije na nivou kapi. One se međusobno kombinuju i drže formirajući sferične aglomerate, odnosno sekundarne čestice. Veličina primarnih čestica zavisi od primenjenog temperaturno-vremenskog režima i karakteristika samog materijala. Pri visokim temperaturama, intenzivnija je difuzija u čvrtoj fazi, pa usled koalescencije i sinterovanja dolazi do rasta primarnih čestica u čvrste aglomerate sa malom specifičnom površinom. Na nižim temperaturama, koalescencija i sinterovanje čestica je sporije u poređenju sa kolizijom, tako da one formiraju aglomerate sa velikom specifičnom površinom [48].

U literaturi je moguće naći i termin veličina zrna (*grain size*) koji se odnosi na veličinu primarne čestice. Veličina zrna je takođe sinonim za veličinu kristalita. Kristalit predstavlja veličinu unutar koje materijal postoji kao monokristal. Nasuprot tome, veličina čestice se odnosi na veličinu izolovane, odnosno sekundarne čestice. Čestica može da bude monokristal i u tom slučaju veličina zrna se podudara sa veličinom čestice. Ukoliko se čestica sastoji od više manjih kristalita, onda je veličina zrna manja od veličine čestica i ona je polikristalna.



Slika 2.11 Struktura čestica dobijenih metodom sprej pirolize

2.5.2 Veličina čestica

Kao što je već napomenuto i ranije u tekstu, na veličinu čestice je moguće uticati eksperimentalnim uslovima tokom procesa sprej pirolize, kao i modifikacijom same metode. U ovom smislu, postoje dva koncepta za dobijanje čestica, kao i za uspostavljenje kontrole nad njihovom veličinom i to su:

- 1) Koncept *jedna kap* → *jedna čestica* (SDSP koncept), pri čemu je veličina čestica sintetisanih prahova uslovljena tipom atomizacije, odnosno raspodelom veličine kapi sa jedne strane, kao i koncentracijom prekursorskog rastvora sa druge strane. Naime, upotreba dvo-fluidnog ili ultrazvučnog atomizera uslovljava formiranje polidisperznih prahova mikronskih i submikronskih veličina, dok je upotrebom elektrospreja moguće dobiti monodisperzne prahove nanodimenzionalnih čestica. Takođe, obzirom na relaciju (2.3), koja daje funkcionalnu zavisnost veličine čestice i koncentracije rastvora, uz konstantne ostale parametre, samo smanjenjem koncentracije prekursorskog rastvora se može uticati na smanjenje veličine čestice.
- 2) Koncept *jedna kap* → *više čestica* (SDMP koncept) se bazira na modifikaciji prekursorskog rastvora, što može voditi ka direktnom dobijanju nanometarskih čestica. U okviru toga, moguće su sledeće opcije:
 - a. *Sinteza samosagorevanjem rastvora* – dodavanjem goriva kao što su alkoholi, urea ili saharoza u prekursorski rastvor i njegovom naknadnom dekompozicijom u visoko-temperaturnim reaktorima ili reakcijom sagorevanja dolazi do naglog razvijanja velike količine toplote i gasova što dovodi do razdvajanja sekundarnih, mikronskih čestica na manje nanometarske čestice [20]
 - b. *Aerosol dekompozicija potpomognuta solima* (SASP²⁵) osnovni kocept ove metode jeste uvođenje soli kao komponente koja može da se distribuira na površini nanokristalita (primarnih čestica) i na taj način spreči formiranje čvrstih aglomerata. Samim procesom se dobijaju sferične sekundarne čestice, dok se njihovim naknadnim ispiranjem vrši izdvajanje primarnih čestica. [49-51]

2.5.3. Morfologija čestica

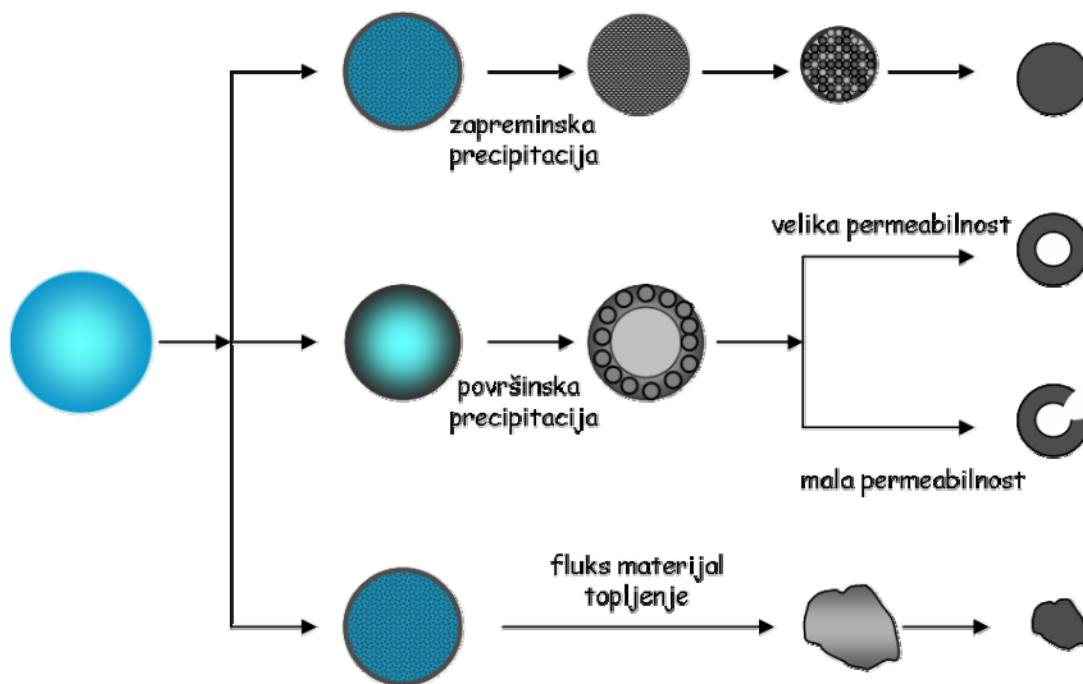
Morfologija čestica je veoma bitna jer ima veliki uticaj na funkcionalne karakteristike materijala, kao i na njihovu tehnološku primenu. Kod optičkih materijala veličina čestice utiče na visoku rezoluciju i na efikasnost, dok su male čestice neophodne jer utiču na starenje tako što formiraju gusto pakovan fosforescentni sloj [52]. Takođe je pokazano da je intenzitet emisije fosforescentnih čestica sferične morfologije veći nego kod čestica nepravilnih oblika (pločaste čestice, štapičaste čestice, čestice neravnih površina) [53]. Uzrok smanjenja intenziteta emisije kod nepravilnih oblika je veće prisustvo defekata zaslužnih za neradijativne procese u odnosu na manje prisustvo defekata na površini sferičnih i glatkih čestica. Još jedan od mogućih razloga većeg intenziteta emisije sferičnih fosforescentnih čestica je manje rasipanje emitovane svetlosti i veća gustina pakovanja kod sferičnih čestica u odnosu na čestice nepravilnih oblika [54].

Proučavanjem morfologije čestica dobijenih sprej pirolizom je pokazano da se pored sferičnih i punih čestica ponekad formiraju šuplje čestice kao i čestice nepravilnih

²⁵ SASP- Salt Assisted Spray Pyrolysis

oblika, što je nepoželjno sa aspekta njihove primene. Na morfologiju čestica tokom procesa sinteze utiču sledeći parametri: karakteristike prekursora (rastvorljivost), protok struje nosećeg gasa tj. vreme zadržavanja unutar rektora (brzina isparavanja rastvarača) i temperatura procesa. Na slici 2.12 je dat shematski prikaz nastanka čestica različitih morfologija tokom procesa sprej pirolize [19].

Pune, sferične čestice se dobijaju kad su procesni parametri podešeni tako da dolazi do zapreminske precipitacije unutar kapi. Za slučaj sprej pirolize pojam „pune“ čestice odnosi se na nanoporozne čestice. U slučaju da dođe do površinske precipitacije prekursora, dolazi do formiranja kore unutar koje je zarobljen rastvarač. Zavisno od permeabilnosti formirane kore može da dođe do daljnjeg isparavanja rastvarača i formiranja čestica šuplje morfologije ili da se u suprotnom, kasnije, tokom reakcije formiraju gasoviti produkti, koji unutar čestice dovode do pucanja i fragmentacije. U cilju sprečavanja nastanka šupljih čestica neki autori su u samom procesu sinteze dodavali fluks materijale, što je u nekim slučajevima, usled topljenja fluksa, vodilo ka gubitku sferičnosti sintetisanih čestica [55,56]. Do nepravilnih oblika čestica dolazi i ukoliko je temperatura tokom procesa sinteze iznad tačke topljenja materijala.



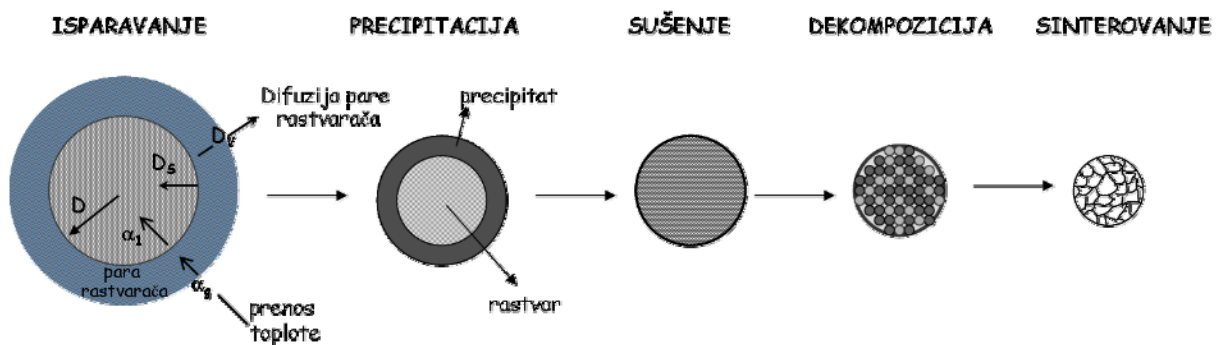
Slika 2.12 Formiranje različitih morfologija čestice tokom procesa sprej pirolize [19]

2.6 Modelovanje

Kao što je već napomenuto, tokom procesa sprej pirolize veoma je bitna mogućnost kontrole morfologije čestice. Jedan od trenutno glavnih nedostataka ove metode je nedovoljno poznavanje celog procesa i činjenica da je u laboratorijskim uslovima, kao i u pokušajima scale-up-a, dolazilo do pojave šupljih i fragmentiranih čestica. Pokazano je da su ovakve morfologije nepoželjne za funkcionalne karakteristike materijala [57]. Na osnovu ovoga, može se uvideti da je od velikog značaja usmeriti istraživanja metode sprej pirolize ka njegovom modelovanju.

Kompleksnost procesa se može sagledati posmatranjem procesa koji se dešavaju na nivou jedne kapi (slika 2.13) i koji su [19]:

- 1) **isparavanje** – tokom prve faze sprej pirolize dolazi do simultanog dešavanja sledećih fizičkih procesa: isparavanje rastvarača sa površine kapi, difuzija pare rastvarača sa površine kapi u okolnu struju gasa, smanjenje kapi, formiranje temperaturnog gradijenta u kapi i difuzija rastvorene supstance ka centru kapi
- 2) **precipitacija** – ukoliko postoji koncentracioni gradijent prekursora unutar kapi dolazi do površinske precipitacije, dok u slučaju homogene raspodele koncentracije u zapremini kapi dolazi do zapreminske precipitacije
- 3) **sušenje** – podrazumeva difuziju zaostale tečne faze kroz sloj istaloženog prekursora
- 4) **dekompozicija** prekursorske soli – nastupa kada je tečna faza rastvarača uklonjena. Ona dovodi do promene hemijskog sastava čestice i njenih fizičkih karakteristika. Podrazumeva termičku disocijaciju soli na dva ili više jedinjenja od kojih je jedno jedinjenje u čvrstoj fazi dok su ostala jedinjenja zapravo gasoviti produkti reakcije
- 5) **sinterovanje** – dolazi do smanjenje poroznosti unutar čestice usled pojave sinterovanja na nivou primarnih čestica.



Slika 2.13 Proces na nivou kapi/čestice tokom procesa sprej pirolize

Glavni problem koji se javlja prilikom pokušaja modelovanja jeste kompleksnost samog procesa, koji, iako se dešava na nivou kapi, se ne može posmatrati izolovano, već se mora uzeti u obzir činjenica da se svi procesi dešavaju u aerosolu tj. da postoji interakcija kapi, odnosno, međusobni uticaj kapi/čestica. Sve ovo prilično komplikuje matematički proračun samog modelovanja. Takođe, jedna od bitnih stavki koja usporava razvitak modela vezanih za sprej pirolizu jeste nedostatak fizičko-hemijskih podataka za prekursorske rastvore koji se upotrebljavaju.

Pregledom literature se može ustanoviti da je proces isparavanja izolovane kapi najviše istražen [58,59,60]. Predloženi modeli su semiempirijski i baziraju se na korišćenju pažljivo definisanih bezdimenzionih konstanti [61]. Na osnovu ovih modela se može zaključiti da su za proces isparavanja ključni sledeći parametri:

- odnos karakterističnog vremena isparavanja vodene pare u vazduh
- difuzija rastvorene supstance unutar kapi
- prenos toplote unutar kapi
- ukupno vreme isparavanja

Mali broj autora je usled kompleksnosti proučavao fazu sušenja. Osim grupe Jayanthi, Zhang i Messing [61] jedino su još Nešić i Vodnik (1991) [62] uspeli da eksperimentalnim i numeričkim putem dobiju međusobno usaglašene rezultate. Takođe, u grupi O.Milošević je kasnije, za sistem ZnO izračunata debljina kore, i izvršeno je poređenje veličina čestica dobijenih primenom modela koji su predložili Nešić i Vodnik sa eksperimentalno dobijenim rezultatim uz zadovoljavajuću saglasnost [63].

Poslednjih godina dve grupe autora su se istakle u modelovanju procesa formiranja nanočestica metodom sprej pirolize i to su Eslamian, Ahmed i Asgriz (2006) [64] i grupa Reuge i Caussat (2007) [65], koja je naknado, u saradnji sa grupom Dexpert-Ghys i Verelst 2008 objavila rad vezan za modelovanje i optimizaciju faze isparavanja pri scale-up sintezi $Y_2O_3:Eu^{3+}$ [66], kao i jednodimenzionalni model nastajanja čestica šupljih morfologija [67].

2.7 Luminescentni materijali

Luminescencija je pojam koji podrazumeva emisiju svetlosti od strane materijala. Apsorpcijom određene količine energije dolazi do pobuđivanja materijala i naknadne emisije, koja je posledica relaksacije sistema. Zavisno od načina pobuđivanja, luminescencija se može podeliti na:

- **fotoluminescenciju (PL)**, koja nastaje nakon apsorpcije elektromagnetnog zračenja. Deo energije apsorbovanog zračenja se neradijativnim prelazima pretvara u neki drugi vid energije (najčešće u toplotnu energiju), dok se preostali deo emituje u vidu fotona vidljive svetlosti. Zavisno od vrednosti srednjeg vremena života pobuđenih stanja, fotoluminescencija se deli na fluorescenciju i fosforescenciju [68]. Pod pojmom **fluorescencija** se podrazumeva emisija svetlosti materijala tokom perioda kada je ona izložena eksitacionom zračenju, dok **fosforescencija** podrazumeva pojavu emisije svetlosti i nakon prestanka procesa eksitacije. Period emisije fotona kod fosforescencije je reda veličine od 10^{-4} do 10^4 s, dok se ova vrednost kod fluorescencije kreće od 10^{-10} do 10^{-6} s. Fotoluminescencija se javlja kod mnogih minerala i većine organskih jedinjenja.
- **elektroluminescenciju**, koja se javlja usled izlaganja materijala jakom električnom polju. Karakteristična je za gasove kod kojih se proces prenosa energije vrši prilikom sudara elektrona/jona i elementarnih čestica gasa (primer "neonske" lampe), ali i za poluprovodne materijale (primer svetleća dioda – LED) kod kojih se energija prenosi rekombinacijom elektrona i šupljina.
- **radioluminescenciju**, koja nastaje kao posledica dejstva jonizujućeg zračenja (α -, β -, γ -zraci, X-zraci, kratkotalasno UV zračenje).
- **katodoluminescenciju**, koja nastaje kao posledica interakcije snopa elektrona velike brzine sa tankim slojem fluorescentne supstance kojom su sa unutrašnje strane presvučeni ekrani katodnih cevi (osciloskopa, televizora, monitora...).

- **hemiluminescenciju**, koja nastaje direktnim pretvaranjem hemijske energije u svetlosnu. Pojava hemiluminescencije u živim organizmima se naziva **bioluminescencija** (svici, meduze, neke gljive...).

Iz napred navedenog se vidi da luminescentni materijali obuhvataju kako neorganske tako i organske materijale. Kada se govori o neorganskim materijalima u strukturu luminescentnih materijala ulaze jedinjenja kao što su: sulfati, oksidi, borati, aluminati, silikati, jedinjenja germanijuma i galijuma, arsena, vanadijuma, molibdena i volframa [69]. Ovo su tzv. „host“ materijali, odnosno materijali domaćini u čiju se kristalnu rešetku ugrađuju dopanti odnosno, „nečistoće“ koje predstavljaju luminescentne centre. Sam proces luminescencije je posledica interakcije atomskih stanja vezanih za luminescentni centar, sa jedne strane, i rešetku materijala domaćina, sa druge strane [70]. Luminescentni centri mogu da budu joni retkih zemalja (Eu^{2+} , Eu^{3+} , Ce^{3+} , Tm^{3+} , Tb^{3+}) ili joni prelaznih metala (Cr^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{2+}). Klasifikacija luminescentnih materijala se može izvršiti i na osnovu toga da li oni sadrže ili ne sadrže jone retkih zemalja (RE^{26}). U tom slučaju su moguće sledeće grupe luminescentnih materijala: a) materijal domaćin ne sadrži RE ali je aktivirani sa RE; b) materijal domaćin sadrži RE i aktiviran je sa RE; c) materijal domaćin ne sadrži RE i nije aktiviran sa RE.

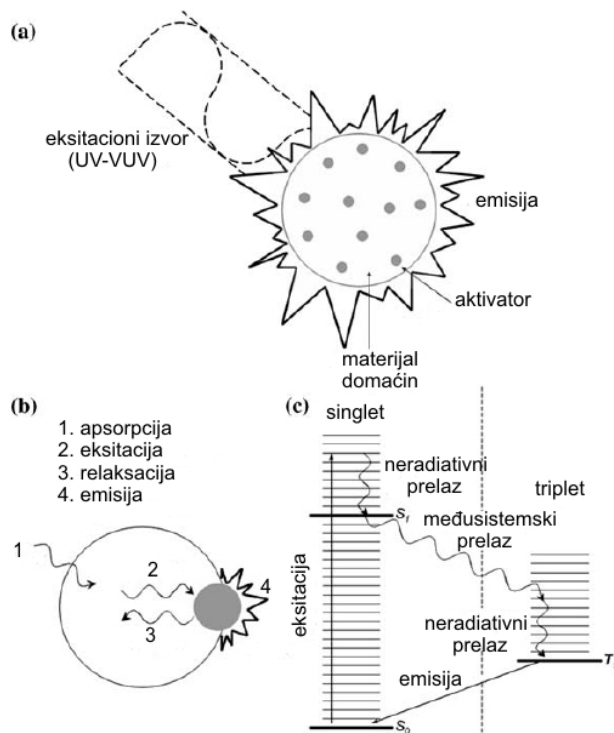
Osnovne zadatke koje materijal domaćin mora da ispuni su: da je energija potrebna za prevođenje elektrona iz valentne u provodnu zonu veća od energije fotona koji se generiše od strane luminescentnog centra, da poseduje dobre provodne karakteristike i da je njegov dielektrični potencijal reda većeg od 1MeVcm^{-1} . Ovo je od značaja jer se time sprečava apsorpcija vidljive svetlosti i smanjuje intenzitet luminescencije usled rasejanja elektrona [71].

Od organskih materijala, koji danas nalaze svoju primenu u optoelektronici, značajno je pomenuti organo-metalne kompleksirajuće agense, kao i konjugovane dendrimere za koje se vezuju određene funkcionalne grupe.

2.7.1 Fosforescencija

Kada se fosforescentna čestica izloži dejstvu eksitacionog izvora, kao što je ultraljubičasta (UV) ili vakuum-UV (VUV) svetlost, ona prolazi kroz proces apsorpcije, relaksacije i emisije. Svetlost se apsorbuje od strane materijala domaćina i apsorbovana energija se prenosi sa materijala domaćina na aktivator (luminescentni centar). Aktivator na kraju emituje vidljivu svetlost putem mehanizma prenosa energije. Shematski prikaz mehanizma prenosa energije je dat na slici 2.14 [72]. Singletno tj. osnovno energetsko stanje aktivatora (S_0) se ekscituje do singletnog ekscitovanog stanja (veće od S_1) usled apsorpcije energije od strane materijala domaćina. Nakon apsorpcije, početna ekscitovana stanja započinju prelaz na druge nivoe bez emitovanja na taj način što predaju energiju okolini. Veoma važan korak u fosforescenciji jeste intersistemski prelaz tj. prelaz sa singletnog stanja (S_1) na tripletno stanje (veće od T_1) izazvano spin-orbitnim kuplovanjem. Kad se nađe u tripletnom stanju, onda u okviru njega započinju prelazi na niže tripletne vibracione nivoe. Aktivator na najnižem energetskom nivou je zarobljen usled toga što najniže, tripletno stanje (T_1), poseduje manju količinu energije nego odgovarajuće singletno stanje (S_1), tako da se tripletno stanje (T_1) ponaša kao rezervoar postepenog zračenja usled toga što je vraćanje u osnovno energetsko stanje (S_0) spin zabranjeno.

²⁶ RE-Rare Earth



Slika 2.14 - shematski prikaz procesa emitovanja svetlosti sa fosforescentne čestice a) eksitacioni izvor (UV ili VUV) b) apsorpcija svetlosti od strane materijala domaćina; prenos energije na aktivator; emitovanje svetlosti određene talasne dužine c) mehanizam prenosa energije za slučaj fosforescencije [72]

2.7.2. Primena i sinteza fosforescentnih materijala

Fosforescentni materijali imaju primenu u elektroluminescentnim lampama, televizijskim katodnim cevima (CRT²⁷). U poslednjih par godina ovi materijali imaju veoma značajnu ulogu u savremenim displej uređajima, kao što su ravni ekrani (FPD²⁸), plazma ekrani (PD), ekrani sa tečnim kristalima (LCD²⁹), elektroluminescentni ekrani sa tankim filmom (TFEL³⁰), ekrani sa emisijom polja (FED³¹) itd.

Ovi materijali se uglavnom dobijaju konvencionalnim putem, tj. reakcijom u čvrstoj fazi. Radi dobijanja čiste faze višekomponentnih sistema neophodno je da se reakcija u čvrstoj fazi izvodi na visokim temperaturama i pri dugačkim vremenima zagrevanja. Posledica toga je česta pojava aglomerisanih čestica nepravilnog oblika, koja uslovljava naknadne procese mlevenja, što utiče na formiranje defekata na površini čestica i uvođenje nečistoća. Sve to ima za posledicu smanjenje efikasnosti i sjajnosti fosforescentnih čestica. Veličina zrna ovako dobijenih fosforescentnih prahova je reda veličine od 5-20 μm , dok je kontrola nad morfologijom veoma otežana.

Metode sinteze u tečnoj fazi (precipitacija, sol-gel, hidrotermalna sinteza) su pogodnije za sintezu fosforescentnih materijala u poređenju sa reakcijom u čvrstoj fazi. Homogena distribucija aktivatora u strukturi materijala domaćina se može lako postići, obzirom na to da u rastvoru dolazi da mešanja prekursora na molekulskom nivou.

²⁷ CRT- Cathode Ray Tube

²⁸ FPD – Flat Panel Display

²⁹ LCD – Liquid Crystal Display

³⁰ TFEL- Thin Film Electroluminescence

³¹ FED – Field Emission Display

Specifična površina prahova sintetisanih metodama u tečnoj fazi je velika, što omogućava da se njihova sinteza vrši na nižim temperaturama. Primenom ovih metoda se značajno smanjuje mogućnost kontaminacije prahova, što je veoma bitno kod fosforescentnih materijala čije su karakteristike veoma osetljive na prisustvo nečistoća. Glavni nedostatak ovih metoda jeste neophodnost naknadnog termičkog tretmana radi postizanja potrebne kristaliničnosti prahova, česta potreba za naknadnom fazom mlevenja radi smanjenja veličine čestica, kao i nemogućnost kontrole nad morfologijom čestica.

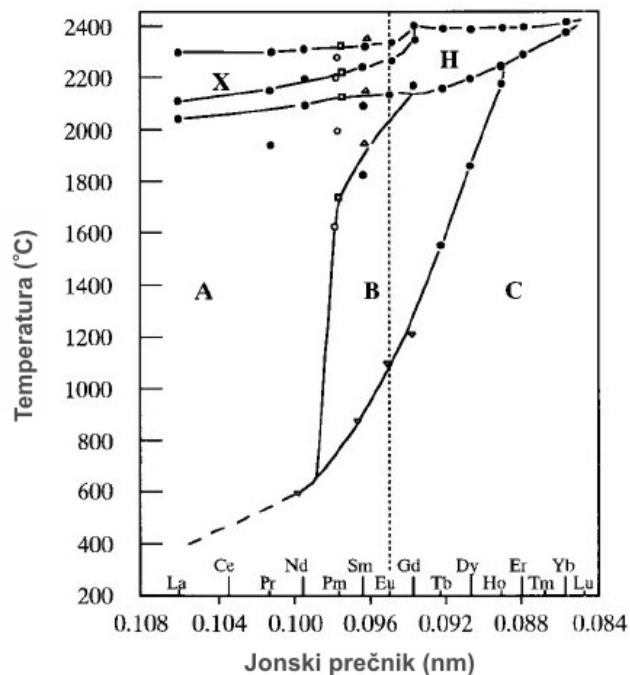
U poslednje vreme velika pažnja je posvećena dobijanju fosforescentnih čestica metodom sprej pirolize u cilju dobijanja finih čestica sferične morfologije. Time je olakšana primena ovih čestica u plazma displej panelima (PDP) i fluorescentnim lampama. Ovakve karakteristike čestica mogu da uslove realizaciju filmova sa velikom gustinom pakovanja i visokom uniformnošću za finalne displej uređaje i dodatno mogu pomoći postizanje visokih intenziteta fotoluminescencije krajnjih proizvoda.

Ukoliko su koncentracije materijala domaćina i aktivatora fiksirane, onda fizičke karakteristike luminescentnog materijala (spoljašnja površina, kristaliničnost, fazna čistoća i distribucija aktivatora unutar materijala domaćina) igraju presudnu ulogu u formiranju luminescentnih karakteristika. Ovakve karakteristike materijala su uslovljene parametrima sinteze (sprej pirolize) kao što su: temperatura, koncentracija prekursora, protok gasa tj. vreme zadržavanja i naknadni termički tretman. Pri tome, najznačajniji uticaj na intenzitet luminescence fosforescentnog materijala ima sam način pripreme, kao i naknadno žarenje, s obzirom na to da ova dva parametra direktno utiču na formiranje kristalne strukture, kristaliničnost, zatim na spoljašnju površinu i na distribuciju aktivatora unutar materijala domaćina. Kao rezultat, čestice dobijene sprej pirolizom su sferične, što uslovljava porast gustine pakovanja i površinsku uniformnost, neophodne pri proizvodnji displeja sa tankim panelima. Iskorišćenjem strukturnih i morfoloških prednosti, koje obezbeđuje sprej piroliza, se utiče i na povećanje funkcionalnih karakteristika dobijenih čestica, kao što je intenzitet fotoluminescence.

2.8 Oksidi retkih zemalja

2.8.1 Struktura

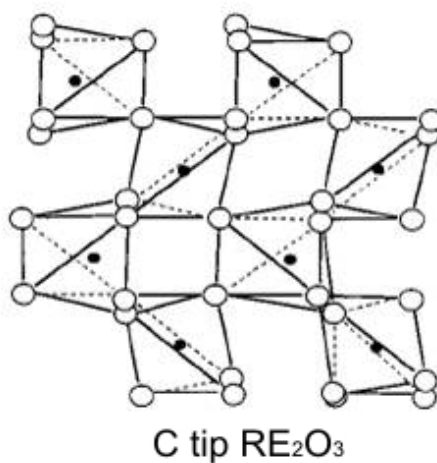
Svi elementi retkih zemalja formiraju seskvioksidge opšte formule RE_2O_3 . Ovi oksidi su po svojoj prirodi polimorfni i uočeno je postojanje pet različitih kristalnih struktura (Sl.2.15). Karakteriše ih dobra termička stabilnost i na temperaturama do približno $2000^\circ C$ se mogu javiti u tri različita tipa kristalne strukture, zavisno od prečnika odgovarajućeg jona retkih zemalja (lantanoida), a to su: A-heksagonalna (uglavnom prostorne grupe $P3m1$), B-monoklinična (uglavnom prostorne grupe $C2/m$) i C-kubna (u većini slučajeva prostorne grupe $Ia-3$) [73,74]. Na slici 2.15 su prikazane temperaturne oblasti u kojima je stabilno svih pet polimorfa [75]. Gustina ovih faza raste monotono sa prelazom $C \rightarrow B \rightarrow A$.



Slika 2.15- Polimorfni prelazi seskvioksida lantanoida [75]

Kubni bcc Y_2O_3 je stabilan na sobnoj temperaturi i prelazi u heksagonalni A tip prostorne grupe $P6_3/mmc$ pri temperaturi od oko $2300^\circ C$ [76]. Monoklinična faza B tipa se formira reakcijom u čvrstoj fazi pri visokim pritiscima (20-25 GPa) i temperaturi od $1700^\circ C$ [77].

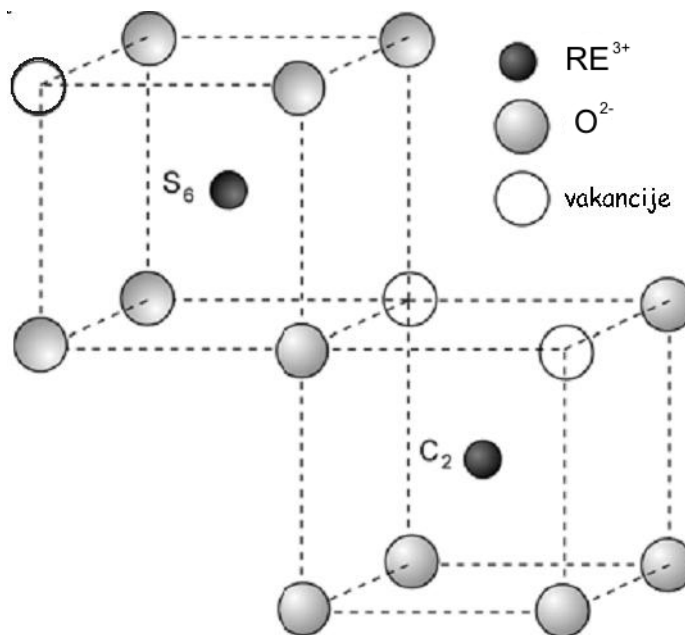
Kubna kristalna struktura RE_2O_3 (slika 2.16), koja je od najvećeg interesa, s obzirom da uslovljava najbolje funkcionalne, tj. optičke karakteristike se može opisati na primeru itrijum oksida i važi za sve seskvioksidge retkih zemalja sa kristalnom strukturom C tipa.



Slika 2.16 Kubna kristalna struktura C tipa oksida retkih zemalja [75]

Struktura Y_2O_3

Y_2O_3 poseduje kubnu strukturu prostorne grupe $Ia-3$ (No.206). Jedinčna ćelija poseduje dva neekvivalentna katjonska položaja, Y1 na položaju 8a i Y2 na položaju 24d, kao i jedan tip anjonskog položaja O na 48e položaju. Kubna ćelija se sastoji od ukupno 80 atoma. Ova struktura je slična strukturi fluorita i nazvana je po mineralu biksbitu sastava $(Fe,Mn)_2O_3$. Najbolje se može sagledati prikazom od 64 nepotpuno uređenih minikocki od koji 32 imaju atome Y atome u svom centru. Atomi O su smešteni na 6 od 8 uglova svake minikocke tako da je približna oktaedarska koordinacija katjona očuvana. Nedostajući O su smešteni ili na površinskoj dijagonali (75%) ili na zapreminskoj dijagonali (25%) minikocke. Kod minikocke koja poseduje Y1 u svom centru, tri kiseonika su na stranici minikocke, dok su preostali na suprotnoj stranici. U ovom slučaju postoji šest jednakih Y1-O veza dužine 2.261 Å. Nasuprot tome, kod minikocke, koja u svom centru poseduju Y2, četiri kiseonika su smeštena na jednoj stranici, dok su preostala dva na suprotnoj stranici i u ovom slučaju postoje tri različita para Y2-O veza sledećih dužina: 2.249, 2.278 i 2.336 Å. Svaki O atom je povezan sa jednim Y1 i tri Y2 atoma i pri tome formira narušenu strukturu tetraedra. Najkraća O-O rastojanja su 2.865 i 2.927 Å [78].



Slika 2.17 Shematski prikaz koordinacije RE^{3+} jona na položajima C_2 i S_6 kod kubnog Y_2O_3 [79]

Drugim rečima, Y_2O_3 u svojoj kubnoj strukturi poseduje dva različita Y^{3+} kristalografska položaja. 75% ovih položaja su necentrosimetrični i poseduju C_2 simetriju [80,81], dok su preostalih 25% centrosimetrični tj. poseduju S_6 simetriju (slika 2.17). Jedinčna ćelija poseduje tri položaja sa tačkastom grupom simetrije C_2 i jedan položaj sa tačkastom grupom simetrije C_{3i} (S_6). Itrijumovi joni na ovim položajima se mogu supstituisati trivalentnim jonima lantanoida. Pošto S_6 položaj poseduje centar inverzne simetrije, prelazi tipa elektron-dipol nisu dozvoljeni. Međutim, pretpostavka da elektron-dipol prelazi sa S_6 položaja nisu dozvoljeni je samo delimično tačna s obzirom na činjenicu

da termičke fluktuacije unutar rešetke Y_2O_3 mogu da dovedu do lokalnog gubitka savršene simetrije koju poseduje S_6 položaj, te se prelazi tipa elektron-dipol mogu javiti kao posledica slabog kuplovanja vibracionih i električnih kretanja unutar samog molekula³² [79,82].

2.8.2 $Y_2O_3:Eu^{3+}$

Itrijum oksid dopiran europijumom predstavlja jedan od najznačajnijih luminescentnih materijala, koji se primenjuje u displej uređajima za emisiju svetlosti crvene boje. Ako se posmatra veliki broj publikacija koje su izdate na ovu temu, može se zaključiti da kristaliničnost i morfologija čestica ima veoma značajnu ulogu u povećanju intenziteta fotoluminescencije (PL). Sa gledišta kristaliničnosti i aktivacije dopanta poželjan visok stepen kristaliničnosti se može postići ili povećanjem reakcione temperature i vremena zadržavanja unutar reaktora ili naknadnim termičkim tretmanom. Što se tiče morfologije, pokazano je da pune i sferične čestice ispoljavaju veći intenzitet fotoluminescence u odnosu na šuplje, porozne i čestice nepravilnog oblika.

Kristalizacija fosforescentnih čestica je uglavnom dirigovana reakcionom temperaturom i vremenom tokom kojeg dolazi do formiranja čestice u samom procesu sinteze, kao i tokom naknadnog termičkog tretmana. Park et al. [83] je pokazao da kristalizacija čestica $Y_2O_3:Eu^{3+}$ započinje na temperaturama iznad $600^\circ C$, kao i da se veća kristaliničnost dostiže u slučaju podizanja reakcione temperature i do $1200^\circ C$, što povratno utiče na značajno povećane intenziteta PL. Sa druge strane, ako se sinteza prahova vrši na nižim temperaturama, naknadni termički tretman na $1200^\circ C$ dovodi do blagog porasta PL intenziteta. Ovo ukazuje na mogućnost da se optimizacijom samog procesa sinteze dodatni termički tretman učini nepotrebnim. Međutim, u pojedinačnim slučajevima podizanje temperature u samom procesu sinteze može da dovede do stvaranja značajnog temperaturnog gradijenta u samoj čestici u momentu kada ona napušta grejnu zonu, što za posledicu ima stvaranje površinskog sloja u kojem je koncentracija defekata veća, čime se smanjuje PL intenzitet finalnog materijala. U ovim slučajevima je uvođenje dodatnog termičkog tretmana opravdano, jer ima za rezultat intenziviranje željenih funkcionalnih karakteristika sintetisanih materijala [72,84].

Kod aerosol reakcije u plamenu (FSP), temperatura plamena je uglavnom viša od $2000^\circ C$ i stoga je, za razliku od CSP, moguće formiranje gušćih čestica usled topljenja materijala. Nedostatak metode jeste da ona dovodi do formiranja monoklinične faze koja je nepoželjna s obzirom na činjenicu da se intenzitet PL smanjuje, kao i da dolazi do pomeranja emisionog pika [85]. Stoga je i u ovim slučajevima neophodan naknadni termički tretman prahova kako bi se monoklinična faza prevela u kubnu [86]. Sa druge strane, pokazano je da se uspostavljanjem kontrole nad parametarima procesa FSP, kao što su vreme zadržavanja i visina plamena može vršiti kontrola nad formiranjem kubne, odnosno monoklinične faze Y_2O_3 [40]. Na kraju treba istaći da ovaj metod ima niz prednosti u smislu velikih reakcionih prinosa, što je značajan faktor za eventualnu komercijalizaciju procesa, premda pojava čvrsto aglomerisanih prahova predstavlja glavni problem koji i dalje nije prevaziđen.

S obzirom na to da se prilikom sinteze $Y_2O_3:Eu^{3+}$ metodom sprej pirolize često dobijaju sferične čestice, ali šuplje morfologije, korišćene su metode uvođenja tzv. „koloidnog semena“ kao centra heterogene nukleacije [87,88] ili metode dodavanja fluks materijala u kombinaciji sa organskim aditivima [55,56,87]. Dodatak koloidnog rastvora tj. itrijum hidroksi-karbonatnog sola prekursorskom rastvoru je imalo za rezultat

³² vibronic coupling

nastajanje punih čestica [88]. Međutim, mana ovakvih procesa jeste u tome što bi pri eventualnoj komercijalizaciji, oni uslovlili dodatnu fazu formiranja koloidnog rastvora, što doprinosi većoj kompleksnosti procesa. Sa druge strane, dodavanje fluks aditiva, koji poseduju relativno nisku temperaturu topljenja u odnosu na Y_2O_3 , doprinosi povećanju kristaliničnosti i smanjenju površinskih defekata, ali je morfologija čestica često promenjena usled topljenja fluksa [55,56]. Stoga je metodu upotrebe „koloidnog semena“ najbolje koristiti u kombinaciji sa dodavanjem fluks materijala kako bi se izbeglo formiranje nepravilnih oblika čestica uz zadržavanje svih ostalih navedenih prednosti oba postupka [87].

Jedan od načina kontrole nad morfologijom tj. ostvarivanja zapreminske precipitacije u česticama je i korišćenje polimernih prekursorsora (etilen glikola-EG i/ili polietilen glikolaPEG u kombinaciji sa limunskom kiselinom) [56,89-91]. U ovom slučaju tokom procesa pirolize unutar kapi najpre dolazi do reakcije esterifikacije između glikola i kiseline i formiranja polimernih lanaca, što potpomaže zapreminsko taloženje i formiranje punih čestica, koje zadržavaju ovakva svojstva i nakon termičkog tretmana. Morfologija čestica u ovom slučaju zavisi i od molekulske mase PEG-a, pa su gušće čestice dobijene upotrebom PEG-a većih molekulskih masa [89]. Takođe, neophodno je pronaći optimalni odnos glikol/kiselina kako bi se dobile čestice željene morfologije sa visokim intenzitetom PL. I u ovom slučaju moguće je kombinovati korišćenje polimernih prekursora sa metodom uvođenja fluksa [91]. Pokazano je da je $Y_2O_3:Eu^{3+}$ prah sintetisan na ovakav način imao poboljšane karakteristike vezane za sjajnost emisije, poboljšanu kristaliničnost [89], kao i promenu veličine čestice od mikro ka nanometarskoj skali usled topljenja fluks materijala u naknadnom termičkom tretmanu čestica. Međutim, dobijene nanometričke čestice su bile u vidu čvrstih aglomerata, što je zahtevalo naknadno mehaničko mlevenje.

Iz navedenog se vidi da sinteza $Y_2O_3:Eu^{3+}$ metodom sprej pirolize i dalje predstavlja izazov u naučno istraživačkim ispitivanjima i da je potrebno uspostaviti procesne parametre sinteze koji bi u potpunosti ispunili potrebne strukturne i morfološke karakteristike ovih prahova. Uspostavljanje ovih parametara i paralelno određivanje optimalnih koncentracija dopiranoosti Eu^{3+} jonima doprinosi istraživanjima u pravcu poboljšanih funkcionalnih karakteristika, što je ujedno i jedan od zadataka ove teze.

2.8.3 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$

$(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ je predstavnik keramičkih scintilatora koji su posebno razvijeni za primenu u medicinskim i industrijskim detektorima X-zraka u kompjuterskoj tomografiji (CT). Takođe, pri eksitaciji UV zracima ili elektronskim snopom, ovi materijali emituju crvenu svetlost, pa se mogu koristiti u displej uređajima i lampama kao crveni fosforescentni materijali. Činjenica da prilikom vakuum UV eksitacije imaju veću sjajnost emisije u odnosu na čiste okside $Y_2O_3:Eu^{3+}$ i $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ je doprinela njihovom intenzivnijem izučavanju kao potencijalno novih (naprednih) fosforescentnih materijala koji bi mogli da ispune visoke zahteve savremene dispelj industrije koja je u razvoju.

Ukoliko se $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ koristi u scintilatorskim materijalima, udeo Gd u strukturi $Y_2O_3:Eu^{3+}$ se drži ispod vrednosti od 50 molskih procenata, jer veći udeli mogu da dovedu do pojave neželjene monoklinične faze s obzirom na činjenicu da monoklinična faza prilikom sinterovanja dovodi do pojave neprozirne scintilatorske keramike. Takođe, na poboljšanje svojstava $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ scintilatorske keramike se utiče ko-dopiranjem sa Pr_2O_3 radi smanjenja tzv. naknadne emisije³³ prouzrokovane X-zracima [92,93].

³³ afterglow

Poslednjih par godina veća pažnja je posvećena razvijanju $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ sistema kao crvenog fosforescentnog materijala poboljšanih karakteristika za primenu u displej industriji. Cilj istraživanja je usmeren ka određivanju optimalnih Y/Gd onosa u strukturi mešanog oksida, kao i pronalaženju adekvatne metode sinteze, koja bi dovela do neophodnih strukturnih, morfoloških i funkcionalnih karakteristika $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ prahova. Za istraživanja koja se zasnivaju na metodi sprej pirolize glavni izazov jeste dobijanje punih morfologija sferičnih čestica i radovi su uglavnom bazirani kao i kod Y_2O_3 , na primeni metode „koloidnog semena“, upotrebi fluks materijala i uvođenju polimernih prekursora [94-97].

LITERATURA

1. Nanostructure Science and Technology: World Technology Evaluation Center (WTEC) Panel Report on R&D Status and Trends in Nano-particles, Nanostructured Materials and Nanodevices, ed. R.W.Siegel, E.Hu and M.C.Roco, Kluwer, Dordrecht, 1999
2. T.T.Kodas, M.J.Hampden-Smith, *Aerosol Processing of Materials*, Wiley-VCH, 1999
3. M.V.Nazarov, J.H.Kang, D.Y.Jeon, E.J.Popovici, L.Muresan, B.S.Tsukerblat, Lattice parameter and luminescence properties of europium activated yttrium oxide, *Solid State Communications*, 133 (2005) 183-186
4. S.H.Shin, J.H.Kang, D.Y.Jeon, S.H.Choi, S.H.Lee, Y.C.You, D.S.Zang, Cathodoluminescence change of $Y_2O_3:Eu$ phosphors by incorporation of Zn ions, *Solid State Communications*, 135 (2005) 30-33
5. K.M.Kinsman, J.McKittrick, E.Sluzky, K.Hesse, Phase Development and Luminescence in Chromium-Doped Yttrium Aluminum Garnet (YAG:Cr) Phosphors, *Journal of the American Ceramic Society*, 77 (1994) 2866-2871
6. M.Abdullah, C.Panatarani, T.Kim, K.Okuyama, Nanostructured $ZnO/Y_2O_3:Eu$ for use as fillers in luminescent polymer electrolyte composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 377 (2004) 298-305
7. C.Wu, W.Qin, G.Qin, D.Zhao, J.Zhang, S.Huang, S.Lu, H.Liu, H.Lin, Photoluminescence from surfactant-assembled $Y_2O_3:Eu$ nanotubes, *Applied Physics Letters*, 82 (2003) 520-522
8. J.Zhang, Z.Tang, Z.Zhang, W.Fu, J.Wang, Y.Lin, Synthesis of nanometer $Y_2O_3:Eu$ phosphor and its luminescence property, *Materials Science and Engineering A*, 334 (2002) 246-249
9. Z.Yongqing, Y.Zihua, D.Shiwen, Q.Mande, Z.Jian, Synthesis and characterization of $Y_2O_3:Eu$ nanopowder via EDTA complexing sol-gel process, *Material Letters*, 57 (2003) 2901-2906
10. X.Wu, Y.Tao, F.Gao, L.Dong, Z.Hu, Preparation and photoluminescence of yttrium hydroxide and yttrium oxide doped with europium nanowires, *Journal of Crystal Growth*, 277 (2005) 643-649
11. J.Wan, Z.Wang, X.Chen, L.Mu, Y.Qian, Shape-tailored photoluminescent intensity of red phosphor $Y_2O_3:Eu^{3+}$, *Journal of Crystal Growth*, 284 (2005) 538-543
12. M.R.Davolos, S.Feliciano, A.M.Pires, R.F.C.Marques, M.Jafelicci, Solvothermal method to obtain europium-doped yttrium oxide, *Journal of Solid State Chemistry*, 171 (2003) 268-272
13. Ž.Andrić, M.D.Dramićanin, M.Mitrić, V.Jokanović, A.Bessiere, B.Viana, Polymer complex solution synthesis of $(Y_xGd_{1-x})_2O_3:Eu^{3+}$ Nanopowders, *Optical Materials*, 30 (2008) 1023-1027

14. W.W. Zhang, W.P.Zhang, P.B.Xie, M.Yin, H.T.Chen, L.Jing, Y.S. Zhang, L.R. Lou, S.D.Xia, Optical properties of nanocrystalline $Y_2O_3:Eu$ depending on its odd structure, *Journal of Colloid and Interface Science*, 262 (2003) 588–593
15. Z.Qi, C.Shi, W.Zhang, W. Zhang, T.Hu, Local structure and luminescence of nanocrystalline $Y_2O_3:Eu$, *Applied Physics Letters*, 81 (2002) 2857-2859
16. W.W.Zhang, M.Xu, W.P.Zhang, M.Yin, Z.M.Qi, S.D.Xia, C.Garapon, Site-selective spectra and time-resolved spectra of nanocrystalline $Y_2O_3:Eu$, *Chemical Physics Letters*, 376 (2003) 318-323
17. K.Okuyama, I.W.Lenggoro, Preparation of nanoparticles via spray route, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 537-547
18. A.Gurav, T.Kodas, T.Pluyim, Y.Xiong, Aerosol processing of materials, *Aerosol Science and Technology*, 19 (1993) 411-452
19. G.L.Messing, S.C.Zhang, G.V.Jayanthi, Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, *Journal of the American Ceramic Society*, 76 (1993) 2707-2726
20. A.Purwanto, W.N.Wang, T.Ogi, I.W.Lenggoro, E.Tanabe, K.Okuyama, High luminance YAG:Ce nanoparticles fabricated from urea added aqueous precursor by flame process, *Journal of Alloys and Compounds*, 463 (2008) 350-357
21. O.Milošević, D.Uskoković, Synthesis of $BaTiO_3$ and ZnO varistor precursor powders by reaction spray pyrolysis, *Materials Science and Engineering A*, 168 (1993) 249-252
22. S.Stopic, I.Ilić, D.Uskoković, Structural and morphological transformations during NiO and Ni particles generation from chloride precursor by ultrasonic spray pyrolysis, *Materials Letters*, 24 (1995) 369-376
23. B.A.Marinković, P.M.Jardin, F.Rizzo, L.Mančić, O.Milošević, Characterization and phase transitions of $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ -Ag composite powder obtained by spray pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics*, 94 (2 005) 233-240
24. Dj.Janackovic, V.Jokanovic, Lj.Kostic-Gvozdenovic, D.P.Uskokovic, Formation mechanism, morphology and synthesis of α - Al_2O_3 , mullite and cordierite particles obtained by the ultrasonic spray pyrolysis, *Materials Science Forum*, 214 (2006) 215-222
25. L.Mancic, K.Marinkovic, B.Marinkovic, M.Dramicanin, O.Milosevic, YAG:Ce³⁺ nanostructured particles obtained via spray pyrolysis of polymeric precursor solution, *Journal of the European Ceramic Society* – poslato
26. Ignatious Wuled Lenggoro, Preparation of fine Metal Sulfide Particles by Spray Pyrolysis, Highashi-Hiroshima, February 23, 1998 Doktorska teza
27. http://www.tsi.com/uploadedFiles/Product_Information/Literature/Manuals/1930070C-3079.pdf
28. Y.C.Kang, S.B.Park, A high-volume spray aerosol generator producing small droplets for low pressure applications, *Journal of Aerosol Science*, 26 (1995) 1131-1138
29. R.Rajan, A.B.Pandit, Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomisation, *Ultrasonics*, 39 (2001) 235-255
30. B. Avvaru, M.Patil, P.Gogate, A.B.Pandit, Ultrasonic atomization: Effect of liquid properties, *Ultrasonics*, 44 (2006) 146-158
31. R.H Perry, D.W. Green, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 5th edition, McGraw-Hill 1973
32. I.W.Lenggoro, K.Okuyama, J.Fernandez de la Mora, N.Tohge, Preparation of ZnS Nanoparticles by Electrospray Pyrolysis, *Journal of Aerosol Science*, 31 (2000) 121-136

33. D.R.Chen, D.H.Pui, Experimental Investigation of Scaling Laws for Electro spraying: Dielectric Constant Effect, *Aerosol Science and Technology*, 27 (1997) 367-380
34. http://www.tsi.com/uploadedFiles/Product_Information/Literature/Manuals/1933793e-3480.pdf
35. S.Nukiyama, Y.Tanasawa, An experiment on the atomization of liquid, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers*, 5 (1993)136-143
36. R.J.Lang, Ultrasonic atomization of liquid, *Journal of Acoustical Chemistry*, 43 (1962) 6-8
37. T.Q.Liu, O.Sakurai, N.Mizutani, M.Kato, Preparation of spherical fine ZnO particles by the spray pyrolysis method using ultrasonic atomization techniques, *Journal of Materials Science*, 21 (1986) 3698-3702
38. S.K.Friedlander, Smoke, dust and haze: fundamental of aerosol behavior, Wiley, New York, 1977
39. L.Maddler, Liquid-fed aerosol Reactors for One-step Synthesis of Nano-structured Particles, *KONA*, 22 (2004) 107-120
40. A.Camenzind, R.Strobel, S.E.Pratsinis, Cubic or monoclinic $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanoparticles by one step flame spray pyrolysis, *Chemical Physics Letters*, 415 (2005) 193–197
41. A.Camenzind, R.Strobel, F.Krumeich, S.E.Pratsinis, Luminescence and crystallinity of flame-made $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanoparticles, *Advanced Powder Technology*, 18 (2007) 5-22
42. B.Guo, A.Harvey, S.H.Risbu, I.M.Kennedy, The formation of cubic and monoclinic Y_2O_3 nanoparticles in a gas-phase flame process, *Philosophical Magazine Letters*, 86 (2006) 457-467
43. A. Purwanto, W.N. Wang, I.W. Lenggoro and K. Okuyama, Formation and Luminescence Enhancement of Agglomerate-Free YAG:Ce³⁺ Submicrometer Particles by Flame-Assisted Spray Pyrolysis, *Journal of Electrochemical Society*, 154 (2007) J91-J96
44. L.Mančić, O.Milošević, B.Marinković, M.F.deSilvaLopes, F.Rizzo, The influence of urea on the formation process of BiPbSrCaCuO superconducting ceramics synthesized by spray pyrolysis method, *Materials Science and Engineering B*, 76 (2000) 127–132
45. K.Takatori, T.Tani, N.Watanabe, N.Kamiya, Preparation and characterization of nano-structured ceramic powders synthesized by emulsion combustion method, *Journal of Nanoparticle Research*, 1 (1999) 197-204
46. I.W.Lenggoro, B.Xia, K.Okuyama, J.F. de la Mora, Sizing of Colloidal Nanoparticles by Electro spray and Differential Mobility Analyzer Methods, *Langmuir*, 2002, 18, 4584-459
47. D.K.Song, H.M.Lee, H.Chang, S.S.Kim, M.Shimada, K.Okuyama, Performance evaluation of long differential mobility analyzer (LDMA) in measurements of nanoparticles, *Journal of Aerosol Science*, 37 (2006) 598-615
48. S.K.Friedlander, Synthesis of Nanoparticles and Their Agglomerates: Aerosol Reactors, *WTEC*, January 1998
49. Y.Itoh, I.W.Lenggoro, S.E.Pratsinis, K.Okuyama, Agglomerate-free $BaTiO_3$ particles by salt-assisted spray pyrolysis, *Journal of Materials Research* 17 (2002) 3222-3229
50. B.Xia, I.W.Lenggoro, K.Okuyama, Nanoparticle Separation in Salted Droplet Microreactors, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 2623-2627

51. B. Xia, I.W.Lenggoro, K.Okuyama, Novel Route to Nanoparticle Synthesis by Salt-Assisted Aerosol Decomposition, *Advanced Materials*, 13 (2001) 1579-1582
52. C.H.Lee, K.Y.Jung, J.G.Choi, Y.C.Kang, Nano-sized $Y_2O_3:Eu$ phosphor particles prepared by spray pyrolysis, *Materials Science and Engineering B*, 116 (2005) 59-63
53. L.S.Wang, Y.H.Zhou, Z.W.Quan, J.Lin, Formation mechanisms and morphology dependent luminescence properties of $Y_2O_3:Eu$ phosphors prepared by spray pyrolysis process, *Materials Letters*, 59 (2005) 1130-1133
54. Y.C.Kang, I.W.Lenggoro, S.B.Park, K.Okuyama, Photoluminescence characteristics of YAG:Tb phosphor particles with spherical morphology and non-aggregation, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60 (1999) 1855-1858
55. Y.C.Kang, H.S.Roh, D.J.Seo, S.B.Park, The effect of metal carbonate fluxes on the crystallinity, morphology, and photoluminescence characteristics of $Y_2O_3:Eu$ phosphor in spray pyrolysis, *Journal of Materials Science Letters*, 19 (2000) 1225-1227
56. Y.C.Kang, H.S.Roh, S.B.Park, H.D.Park, Use of LiCl flux in the preparation of $Y_2O_3:Eu$ phosphor particles by spray pyrolysis, *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002) 1661-1665
57. H.S.Roh, Y.C.Kang, H.D.Park, S.B.Park, $Y_2O_3:Eu$ phosphor particles prepared by spray pyrolysis from a solution containing citric acid and polyethylene glycol, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 76 (2003) 241-245
58. S.W.Lyons, J.Ortega, L.M.Wang, T.T.Kodas, Multicomponent ceramic powder generation by spray pyrolysis, *Materials Research Society Symposia Proceedings*, 271 (1992) 907-917
59. Y.Xiong, T.T.Kodas, Droplet evaporation and solute precipitation during spray pyrolysis, *Journal of Aerosol Science*, 24 (1993) 893-908.
60. Y.Sano, R.B.Keey, The drying of a spherical particle containing colloidal material into a hollow sphere, *Chemical Engineering Science*, 37 (1982) 881-889
61. G.V.Jayanthi, S.C.Zhang, G.L.Messing, Modeling of solid particle formation during solution aerosol termolysis, *Aerosol Science and Technology*, 19 (1993) 478-490
62. S.Nesic, J.Vodnik, Kinetics of droplet evaporation, *Chemical Engineering Science*, 46 (1991) 527-537
63. O.Milošević, V. Gagić, J.Vodnik, A.Mitrović, Lj. Karanović, B.Stojanović, Lj.Živković, Synthesis and deposition of ZnO based particles by aerosol spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 296 (1997) 44-48
64. M.Eslamian, M.Ahmed, N.Ashgriz, Modeling of nanoparticle formation during spray pyrolysis, *Nanotechnology*, 17 (2006) 1674-1685
65. N.Reuge, B.Caussat, A dimensionless study of the evaporation and drying stages in spray pyrolysis, *Computers and Chemical Engineering*, 31 (2007) 1088-1099
66. N.Reuge, J.Dexpert-Ghys, M.Verelst, B.Caussat, $Y_2O_3:Eu$ micronic particles synthesised by spray pyrolysis: Global modelling and optimisation of the evaporation stage, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 4 (2008) 731-743
67. N.Reuge, B.Caussat, N Joffin, J.Dexpert-ghys,M.Vereist, H.Dexpert, Modeling of spray pyrolysis - Why are the synthesized Y_2O_3 microparticles hollow? , *AIChE Journal*, 54 (2008) 394-405
68. W.M.Yen, S.Shionoya, H.Yamamoto, Phosphore handbook, 2nd Edition, CRC Press, 2006

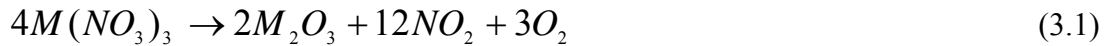
69. Ulmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Luminescent Materials, Karl Franz, Wiley InterScience, 7th Edition 2009
70. G.Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer Verlag, Berlin (1994)
71. P.D. Rack, P.H. Holloway, The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays, *Materials Science and Engineering*, R21 (1998) 171-219
72. S.Jung, Y.C.Kang, J.H.Kim, Generation of phosphor particles for photoluminescence applications by spray pyrolysis, *Journal of Materials Science*, 42 (2007) 9783–9794
73. N.Imanaka, T.Masui, H.Masaki, Direct Decomposition of Nitric Oxide over C-Type Cubic $(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ba}_y)_2\text{O}_{3-y}$, *Solid Solutions Advance Materls*, 19 (2007) 3660-3663
74. N.Dilawar, S.Mehrotra, D.Varandani, B.V.Kumaraswamy, S.K.Haldar, A.K. Bandyopadhyay, A Raman spectroscopic study of C-type rare earth sesquioxides, *Materials Characterization*, 59 (2008) 462-467
75. Gi.Adachi, N.Imanaka, The Binary Rare Earth Oxides, *Chemical Reviews*, 98 (1998) 1479-1514
76. D.Djurovic, M.Zinkevich, F.Aldinger, Thermodynamic modeling of the yttrium–oxygen system, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 31 (2007) 560–566
77. T.Atou, K.Kusaba, K.Fukuoka, M.Kikuchi, Y.Syono, Shock-induced phase transition of $M_2\text{O}_3$ ($M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{and In}$)-type compounds, *Journal of Solid State Chemistry* 89 (1990) 378-384
78. Y.N.Xu, Z.Q.Gu, W.Y.Ching, Electronic, Structural, and Optical Properties of Crystalline Yttria, *Physical Review B*, 56 (1997) 14993-15000
79. E. Antic-Fidancev, J.Hölsä, M. Lastusaari, Crystal field energy levels of Eu^{3+} and Yb^{3+} in the C_2 and S_6 sites of the cubic C-type R_2O_3 , *Journal of Physics Condensed Matter*, 15 (2003) 863-876
80. J.Silver, M. I. Martinez-Rubio, T.G.Ireland, G.R.Fern, R.Withnall, Yttrium Oxide Upconverting Phosphors. Upconversion Luminescent Emission from Europium-Doped Yttrium Oxide under 632.8 nm Light Excitation, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105, 9107-9112
81. Lj.Karanović, D.Poleti, Rendgenska strukturna analiza, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd 2003
82. M. Klintonberg, S.Edvardsson, J.O.Thomas, Energy level and oscillator strength calculations for $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$: A molecular dynamics based study, *Journal of Alloys and Compounds*, 275-277(1998) 174-176
83. S.B.Park, Y.C.Kang, I.W.Lenggoro, K.Okuyama, Preparation of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor without post-treatment by gas phase reaction, *Journal of Aerosol Science*, 29 (1998) S909-S910
84. N.Joffi, J.Dexpert-Ghys, M.Verelst, G.Baret, A. Garcia, The influence of microstructure on luminescent properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ prepared by spray pyrolysis, *Journal of Luminescence*, 113 (2005) 249–257
85. Sano, Y., Keey, R. B. (1982). The drying of a spherical particle containing colloidal material into a hollow sphere, *Chemical Engineering Science*, 37(6), 881–889
86. Y.C.Kang, D.J.Seo, S.B.Park, H.D.Park, Morphological and Optical Characteristics of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Phosphor Particles Prepared by Flame Spray Pyrolysis, *Japanese Journal of Applied Physics*, 40 (2001) 4083-4086

87. Y.C.Kang, H.S.Roh, S.B.Park, High luminescence $Y_2O_3:Eu$ phosphor particles prepared by modified spray pyrolysis, *Journal of Materials Science Letters*, 2002, 21, 1027-1029
88. Y.C.Kang, H.S.Roh, S.B.Park, Preparation of $Y_2O_3:Eu$ Phosphor Particles of Filled Morphology at High Precursor Concentrations by Spray Pyrolysis, *Advanced Materials*, 12 (2000) 451-453
89. K.Y.Jung, C.H.Lee, Y.C.Kang, Effect of surface area and crystallite size on luminescent intensity of $Y_2O_3:Eu$ phosphor prepared by spray pyrolysis, *Materials Letters*, 59 (2005) 2451 – 2456
90. H.S.Roh, Y.C.Kang, H.D.Park, S.B.Park, $Y_2O_3:Eu$ phosphor particles prepared by spray pyrolysis from a solution containing citric acid and polyethylene glycol, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 76 (2003) 241-245
91. L.S.Wang, Y.H.Zhou, Z.W.Quan, J.Lin, Formation mechanisms and morphology dependent luminescence properties of $Y_2O_3:Eu$ phosphors prepared by spray pyrolysis process, *Materials Letters*, 59 (2005) 1130– 1133
92. S.J.Duclos, C.D.Greskovich, R.J.Lyons, J.S.Vartuli, D.M.Hoffman, R.J.Riednerand, M.J.Lynch, Development of the HiLight™ scintillator for computed tomography medical imaging, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, *Detectors and Associated Equipment*, 505 (2003) 68-71
93. Y.K.Kim, H.K.Kim, G.Cho, D.K.Kim, Effect of yttria substitution on the light output of $(Gd,Y)_2O_3:Eu$ ceramic scintillator, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 225 (2004) 392-396
94. H.S.Roh, Y.C.Kang, S.B.Park, Morphology and Luminescence of $(GdY)_2O_3:Eu$ Particles Prepared by Colloidal Seed-Assisted Spray Pyrolysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 228 (2000)195–199
95. Y.C.Kang, H.S.Roh, S.B.Park, Sodium Carbonate Flux Effects on the Luminescence Characteristics of Phosphor Particles Prepared by Spray Pyrolysis, *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (2001) 447-449
96. D.J.Seo, Y.C.Kang, S.B.Park, The synthesis of $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu$ phosphor particles by flame spray pyrolysis with LiCl flux, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 77 (2003) 659–663
97. E.J.Kim, Y.C.Kang, H.D.Park, S.K.Ryu, UV and VUV characteristics of $(YGd)_2O_3:Eu$ phosphor particles prepared by spray pyrolysis from polymeric precursor, *Materials Research Bulletin*, 38 (2003) 515-521

3. Eksperimentalni deo

3.1 Sinteza prahova

Sinteza nanostrukturnih prahova oksida retkih zemalja: $Y_2O_3:Eu^{3+}$ i $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ rađena je u aerosolu metodom sprej pirolize. U osnovi metode je dobijanje aerosola polaznih rastvora na bazi nitratnih metalnih soli kao i kontrola njihovog termičkog razlaganja u visokotemperaturnom protočnom cevnom reaktoru unutar kojeg dolazi do reakcija oksidacije koja vodi ka formiranju M_2O_3 oksida iz $M(NO_3)_3$ ($M=Y$ ili Gd) i koja se može uopšteno prikazati sledećom hemijskom jednačinom [1]:



Formiranje nanostrukturnih sekundarnih sferičnih čestica je direktno uslovljeno činjenicom da se sinteza prahova, upotrebom metode sprej pirolize, dešava u disperznom sistemu i da se na nivou kapi veličine nekoliko mikrometara dešavaju sukcesivni procesi isparavanja, sušenja, precipitacije i razlaganja.

U okviru ovog rada atomizacija prekursorskih rastvora je vršena korišćenjem ultrazvučnog atomizera radne frekvence 1.3 MHz (RBI, Francuska) sa tri piezopretvarača. Nakon uspostavljanja stacionarnih uslova u peći dobijeni aerosol je uveden strujom nosećeg gasa (vazduha), u protočni kvarcni cevni reaktor unutrašnjeg prečnika 31mm i dužine 1.9 m. U procesu sinteze je korišćena peć sa tri temperaturne zone (T_{max} 1300°C, Elektron). Ukupna dužina peći je iznosila 1.5m dok je dužina pojedinačnih temperaturnih zona iznosila 0.5m. Shemetski prikaz eksperimentalne postavke je dat na slici 3.1.

3.1.1 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ sistem

Sinteza prahova sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$ je izvedena korišćenjem 0.1M prekursorskih rastvora dobijenih mešanjem odgovarajućih stehiometrijskih količina kristalohidrata itrijum nitrata ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) i europijum nitrata ($Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) u destilovanoj vodi (4D), pri čemu je količina dodatog europijum nitrata odgovarala dopiranosti od 5 i 10 at%. Upotrebljeni reagensi su p.a. kvaliteta, firme Aldrich. Tokom sinteze korišćeni su sledeći parametri:

- protok vazduha: 1 l/min
- temperaturni profil: 200 °C (I zona)-700 °C (II zona)-900°C (III zona)
- naknadni termički tretman: 1000, 1100 i 1200°C / 12h; temperaturni profil peći je podešen tako da režim zagrevanja bude 1°C/min; uzorci su nakon žarenja ostavljeni da se postepeno ohlade zajedno sa peći (4°C/min).

3.1.2 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ sistem

Sinteza prahova sistema $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$, za vrednosti od $x=0.25$, 0.50 i 0.75, je izvedena iz 0.1M prekursorskih rastvora dobijenih mešanjem odgovarajućih stehiometrijskih količina kristalohidrata itrijum nitrata ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) i gadolinijum nitrata ($Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) u destilovanoj vodi (4D), pri čemu je količina dodatog europijum nitrata ($Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) odgovarala dopiranosti od 5 at%. Upotrebljeni reagensi su p.a. kvaliteta, firme Aldrich. Uticaj koncentracije dopanta na PL karakteristike finalnih prahova je ispitan samo za slučaj sistema sa udelom gadolinijuma od 0.50, pa je kod ovog sistema urađena sinteza prahova sa 5 i sa 10 at% europijuma. Tokom sinteze korišćeni su sledeći parametri:

- protok vazduha: 1 l/min
- temperaturni profil: 200 °C (I zona)-700 °C (II zona)-900°C (III zona)
- naknadni termički tretman: 1100°C/12h; temperaturni profil peći je podešen tako da režim zagrevanja bude 12°C/min; uzorci su nakon žarenja ostavljeni da se postepeno ohlade zajedno sa peći

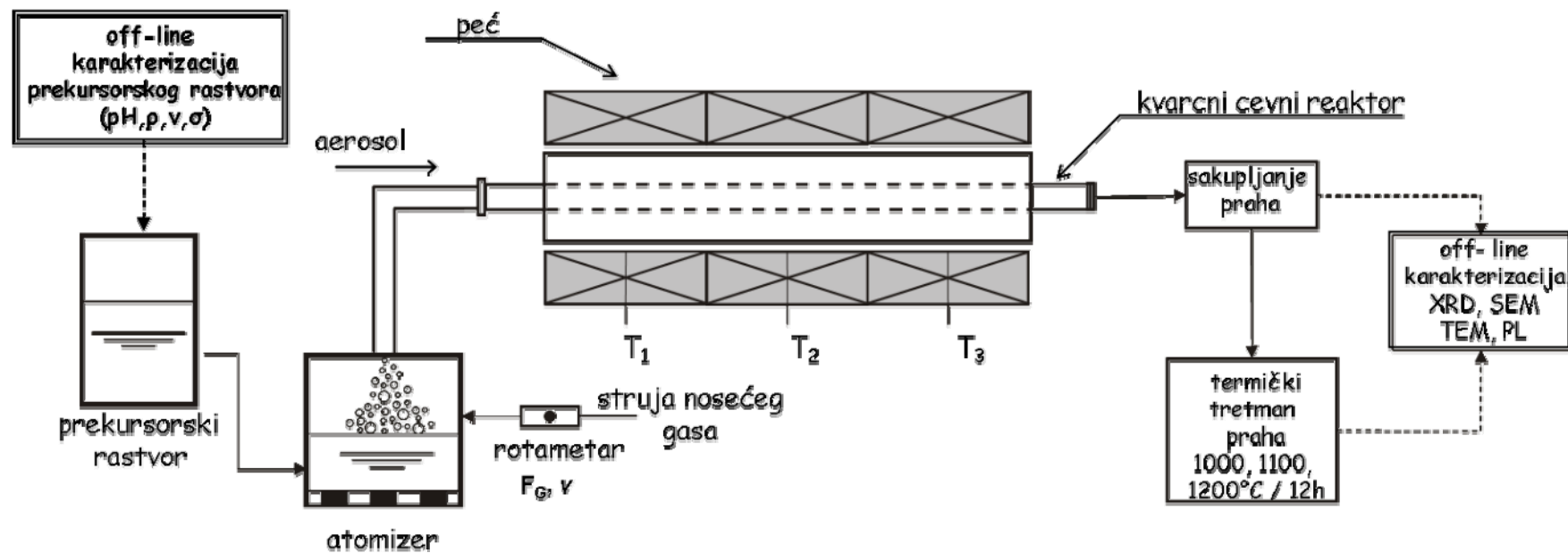
Izabran režim sinteze i termičkog tretmana je uspostavljen na osnovu termičkih karakteristika razlaganja prekurorskih soli. $M(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Y}, \text{Gd}$) se kompletno razlažu na odgovarajuće okside M_2O_3 pri temperaturama ispod 500°C kroz formiranje različitih kristalnih intermedijarnih jedinjenja. Na temperaturama blizu 200°C dolazi do formiranja $M(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nakon čega pri temperaturama od oko 300°C sledi potpun gubitak kristalne vode i formiranje $M(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$. Pri 350°C dolazi do formiranja MONO_3 i na kraju, pri temperaturama bliskim 500°C se formiraju oksidi [2,3]. Rad u okviru ove teze predstavlja nastavak proučavanja oksida retkih zemalja dopiranih Eu^{3+} jonom i nadovezuje se na već proučen sistem $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ i njegove termičke karakteristike te se primenjen temperaturni profil (200 °C (I zona), 700 °C (II zona), 900°C (III zona)) zasniva na ranijim istraživanjima u okviru kojih je pokazano da postepen porast temperature razlaganja obezbeđuje dovoljno vreme potrebno za isparavanje rastvarača i precipitaciju soli što povoljno utiče na morfologiju čestica [4,5].

Pri navedenim uslovima protoka gasa i za izabranu dimenziju cevnog reaktora, ukupno vreme zadržavanja kapi/čestice unutar cevnog reaktora je iznosilo 68s, dok je vreme zadržavanja unutar jedne temperaturne zone iznosilo 22.6s. Pod uspostavljenim uslovima protoka struje nosećeg gasa dolazilo je do taloženja jedne frakcije sintetisanog praha na izlazu iz treće zone, kao i do iznošenja finijih čestica sintetisanog praha iz sistema, te je na samom izlazu iz kvarcne cevi postavljena ispiralica sa destilovanom vodom u kojoj je sakupljen sintetisani prah. Za daljnu analizu dobijenih prahova korišćene su frakcije iz kvarcne cevi, dok je samo za slučaj mešanog oksida sastava $(\text{Y}_{0.25}\text{Gd}_{0.75})_2\text{O}_3:\text{Eu}$ korišćena frakcija iz ispiralice, kako bi se utvrdilo da li voda u ispiralici ima efekat na fazni sastav finalnog praha.

Pregled uspostavljenih parametara sinteze, kao i oznaka korišćenih za različite sisteme, koji su predmet istraživanja ovog rada, su dati u tabeli 3.1. Obeležavanje uzoraka je izvršeno na sledeći način :

- za sistem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ opšta oznaka uzorka je $y_{\text{x}}\text{-T}$, gde je: y_{x} oznaka sistema $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, vrednost x se odnosi na dopiranost Eu^{3+} jona (at%); T se odnosi na temperaturu na kojoj je vršen naknadni termički tretman (°C), dok se oznaka ap^1 odnosi na sintetisane uzorke bez naknadnog termičkog tretmana
- za sistem $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ opšta oznaka uzorka je $y_{\text{x}}\text{gd}_y\text{-T}$, gde je: $y\text{gd}$ oznaka sistema $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, vrednost x se odnosi na udeo itrijuma u strukturi mešanog oksida; vrednost y se odnosi na dopiranost Eu^{3+} jona (at%); T se odnosi na temperaturu na kojoj je vršen naknadni termički tretman (°C), dok se oznaka ap odnosi na sintetisane uzorke bez naknadnog termičkog tretmana

¹ ap-as prepared



Slika 3.1 Shematski prikaz eksperimentalne postavke sinteze prahova $Y_2O_3:Eu^{3+}$ i $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ metodom sprej pirolize

Tabela 3.1 Pregled uspostavljenih parametara sinteze i oznaka koje su korišćene za različite sisteme

sistem	dopiranost Eu ³⁺ , at%	oznaka	protok vazduha, l/min	temperatura, °C			vreme zadržavanja, s		temperatura termičkog tretmana °C (t=12h)
				Zona I	Zona II	Zona III	ukupno	grejna zona	
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (Y _{0.95} Eu _{0.05}) ₂ O ₃	5	ye5 ap	1	200	700	900	68	22.6	/
		ye5 1000	1	200	700	900	68	22.6	1000
		ye5 1100	1	200	700	900	68	22.6	1100
		ye5 1200	1	200	700	900	68	22.6	1200
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (Y _{0.90} Eu _{0.10}) ₂ O ₃	10	ye10 ap	1	200	700	900	68	22.6	/
		ye10 1000	1	200	700	900	68	22.6	1000
		ye10 1100	1	200	700	900	68	22.6	1100
		ye10 1200	1	200	700	900	68	22.6	1200
(Y _{0.75} Gd _{0.25}) ₂ O ₃ :Eu ³⁺	5	y75gd5 ap	1	200	700	900	68	22.6	/
		y75gd5 1100	1	200	700	900	68	22.6	1100
(Y _{0.50} Gd _{0.50}) ₂ O ₃ :Eu ³⁺	5	y50gd5 ap	1	200	700	900	68	22.6	/
		y50gd5 1100	1	200	700	900	68	22.6	1100
(Y _{0.50} Gd _{0.50}) ₂ O ₃ :Eu ³⁺	10	y50gd10 ap	1	200	700	900	68	22.6	/
		y50gd10 1100	1	200	700	900	68	22.6	1100
(Y _{0.25} Gd _{0.75}) ₂ O ₃ :Eu ³⁺	5	y25gd5 ap	1	200	700	900	68	22.6	/
		y25gd5 1100	1	200	700	900	68	22.6	1100

3.2 Karakterizacija

3.2.1 Karakterizacija prekursorskih rastvora

U cilju određivanja bitnih procesnih parametara kao što su veličina kapi, veličina čestice i procene mogućnosti pojave koalescencije kapi izvršena je fizičko-hemijska karakterizacija prekursorskih rastvora. Izvršena su meranja sledećih parametara:

- pH - Orion research pH/milivoltmetar 611
- gustina ρ (g/cm³) - AP-PAAR density meter DMA 55
- površinski napon γ (mN/m) - Digital tensiometer K10T Kruss
- viskozitet μ (mPas) MLW Viscosimeter B3

Rezultati dobijeni karakterizacijom rastvora prekursorskih soli su predstavljani u tabeli 3.2. S obzirom na veoma nisku koncentraciju soli u prekursorском rastvoru, kao i na malu međusobnu razliku između sistema (Y_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃ i (Y_{0.90}Eu_{0.10})₂O₃, za karakterizaciju njihovih prekursorskih rastvora je korišćen nitratni rastvor napravljen za sistem (Y_{0.90}Eu_{0.10})₂O₃, dok je za slučaj mešanih oksida korišćen prekursorски rastvor napravljen za sistem (Y_{0.50}Gd_{0.50})₂O₃:Eu³⁺ sa 5 at% europijuma.

Tabela 3.2 Fizičko-hemijske karakteristike prekursorskih rastvora sistema Y₂O₃:Eu³⁺ i (Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺, kao i izračunate vrednosti veličine kapi D₀ i veličine čestice D_p

Prekursorски rastvor	M, mol/dm ³	pH	ρ , g/cm ³	γ , mN/m	μ , mPas	D ₀ , μ m	D _p , nm
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	0.1	4.77	1.02217	65.8	1.058	3.35	555
(Y,Gd) ₂ O ₃ :Eu ³⁺	0.1	4.4	1.02561	68.2	1.0549	3.39	567

3.2.2 Proračun veličine kapi i pojave koalescencije kapi

Na bazi podataka fizičko-hemijskih karakteristika prekursorskih rastvora iz tabele 3.2 i radne frekvence korišćenog ultrazvučnog atomizera (1.3MHz) izračunata je veličina kapi D₀ primenom jednačine (2.2) dok je na osnovu dobijene vrednosti prečnika kapi i primenom jednačine (2.3) izračunata vrednost veličine čestica D_p. Dobijene vrednosti su prikazane u tabeli 3.2.

Mogućnost pojave koalescencije kapi pri uspostavljenim procesnim uslovima je analizirana primenom jednačine (2.4). Brojnu gustinu kapi N₀, koja predstavlja broj kapi u jediničnoj zapremini određuje protok tečne faze tj. protok aerosola F_L, protok nosećeg gasa F_G i veličina kapi D₀. Za zapreminu kapi V_D izračunat je broj generisanih kapi u vremenu od 1min, n₀, prema jednačini:

$$n_0 = \frac{F_L}{V_D} \quad (3.2)$$

Brojna gustina kapi je dobijena na osnovu brzine kapi i zapremine u kojoj se nalazi n₀ kapi. Vrednosti ovih parametara za sisteme Y₂O₃:Eu³⁺ i (Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺, su date u tabeli 3.3. Kao što je očekivano, vrednosti u tabeli ne ukazuju na postojanje značajne razlike između ova dva sistema, što je posledica približno istih fizičko-hemijskih karakteristika prekursorskih rastvora korišćenih za sintezu prahova. Sračunata brojna gustina kapi od 2.69·10⁶ kapi/cm³ za sistem čistog Y₂O₃:Eu³⁺, odnosno 2.60·10⁶ kapi/cm³ za sistem mešanog (Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺ oksida je manja od kritične vrednosti od 10⁸ kapi/cm³ pri kojoj dolazi do pojave koalescencije [6]. Stoga se može zaključiti da

za uspostavljene eksperimentalne uslove ne dolazi do koalescencije kapi ni kod jednog od ispitivanih sistema.

Tabela 3.3 Brojna gustina kapi N_0 za uspostavljene uslove sinteze prahova sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$ i $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$

Sistem	protok aerosola	protok gasne faze	prečnik kapi	zapremina kapi	brojna gustina kapi
	$F_L, m^3/min$	$F_G, m^3/min$	$D_0, \mu m$	V_D, m^3	$N_0, kapi/cm^3$
$Y_2O_3:Eu^{3+}$	$0.53 \cdot 10^{-7}$	$1.002 \cdot 10^{-3}$	3.35	$1.97 \cdot 10^{-17}$	$2.69 \cdot 10^6$
$(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$	$0.53 \cdot 10^{-7}$	$1.002 \cdot 10^{-3}$	3.39	$2.04 \cdot 10^{-17}$	$2.60 \cdot 10^6$

3.2.3. Karakterizacija sintetisanih prahova

3.2.3.1 Određivanje faznog sastava (XRPD)

Određivanje faznog sastava sintetisanih i termički tretiranih prahova izvršeno je metodom difrakcije praha X-zracima, odnosno XRPD² metodom i na osnovu dobijenih podataka je urađeno strukturno utajnjavanje Ritveldovom metodom u cilju dobijanja mikrostrukturnih parametara (veličina kristalita, mikronaprezanje i dimenzija jedinične ćelije) [7].

Ispitivanje uzoraka rendgenskom difrakcijom vršeno je na Philips X'Pert MPD difraktometru. Korišćeno je $CuK\alpha$ zračenje talasne dužine $\lambda\alpha=1.54056\text{Å}$. Rendgenska difrakcija je urađena u opsegu uglova od 10 do 100 stepeni (2θ), pri koraku od 0.02° i vremenu zadržavanja od 15s po koraku. Merenja su vršena pri radnom naponu cevi od 40 kV i jačini struje od 40 mA.

Strukturno utajnjavanje dobijenih difraktograma je urađeno na osnovu Ritveldove metode korišćenjem Topas Academic softvera [8]. Određeni su mikrostrukturni parametri prahova tj. parametri kristalne rešetke, veličina kristalita (definisana kao domen koherentnog rasejanja) i mikronaprezanje. Za dobijanje vrednosti mikronaprezanja računat je doprinos *Lorencijana* na širenje strukturnog udela pika, dok je za dobijanje veličine kristalita korišćen doprinos *Gausijana* (G) i *Lorencijana* (L). Ove vrednosti se dobijaju na osnovu određivanja širine na poluvisini pika $FWHM^3$.

Za izračunavanje mikronaprezanja određuje se parametar STRAIN kojem za slučaj konvolucije pika Lorencijanom odgovara sledeća zavisnost:

$$FWHM(2\theta) = \text{Strain } L \tan(\theta) \quad (3.3)$$

Za određivanje veličine kristalita CS, za slučaj konvolucije pika *Gausijanom* ili *Lorencijanom*, odgovaraju sledeće zavisnosti:

$$FWHM(2\theta) = (180/\pi) \lambda / (\cos(\theta) CS G) \quad (3.4)$$

$$FWHM(2\theta) = (180/\pi) \lambda / (\cos(\theta) CS L) \quad (3.5)$$

² XRPD - X-ray Powder Diffraction

³ FWHM - Full Width at Half Maximum

Ukoliko se za određivanje veličine kristalita CS uzima u obzir doprinos i *Lorencijana* i *Gausijana*, za njihovo određivanje je potrebno uključiti i *Voigt* funkciju za modelovanje širenja pikova [9] u skladu sa sledećim relacijama:

$$LVol-IB = k / Voigt Integral Breadth GL (1/CS G, 1/CS L) \quad (3.6)$$

$$LVol-FWHM = k / Voigt FWHM(1/CS G, 1/CS L) \quad (3.7)$$

Za ispitivanje XRPD analizom, uzorci su pripremljeni dispergovanjem veoma malih količina praha u acetonu. Tako dobijene suspenzije su nanošene na nosač uzorka od amorfno silicijuma, odnosno, stakla (za slučaj sistema $(Y_{0.50}Gd_{0.50})_2O_3:Eu^{3+}$ sa 5 i 10 at% Eu^{3+}).

3.2.3.2 Određivanje morfologije i hemijskog sastava prahova

3.2.3.2.1 Skening elektronska mikroskopija (SEM, EDAX)

Morfologija i semikvantitativna analiza hemijskog sastava sintetizovanih prahova sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$ su ispitivani pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije u kombinaciji sa energetsom disperzionom analizom X-zracima (SEM/EDAX).

Analize su izvođene na uređaju Philips SEM XL30 pri radnom naponu od 15 do 20 kV i rezoluciji od 35Å, koji se nalazi u sprezi sa detektorom X-zračenja EDAX (Analizator EDAX Dx4).

Uzorci su pripremljeni dispergovanjem veoma malih količina praha u acetonu i nanošenjem dobijene suspenzije na nosač uzorka. Uzorci su zatim naparavani tankim slojem Au metodom katodnog raspršivanja (spaterovanja) pomoću uređaja Polaron SC 7610.

3.2.3.2.2 Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM, HRTEM, EDS)

Substruktura dobijenih čestica je analizirana pomoću transmisione elektronske mikroskopije, dok je visokorezolucionom transmisionom elektronskom mikroskopijom (HRTEM⁴) izvršena potvrda faznog sastava i preciznije definisanje prisutnih kristalnih struktura. Na mikrografijama dobijenim primenom HRTEM analize urađena je i Furijerova transformacija FFT⁵ radi potvrde kristalne strukture čestica. Elektronska difrakcija na odabranoj površini, SAED⁶, je takođe korišćena za detaljnu analizu strukture i sastava čestica. Za sisteme mešanih oksida, TEM analiza je rađena u kombinaciji sa energetsom disperzionom analizom, EDS, radi dobijanja semikvantitativnih podataka sastava sintetisanih prahova. Korišćeni su sledeći uređaji:

JEOL-JEM 4000EX – za sistem $Y_2O_3:Eu^{3+}$. Ispitivanja su vršena pri radnom naponu od 400kV i rezolucijom od 1.8 Å (point-to-point). Na ovom uređaju su urađena i HRTEM ispitivanja koja su obrađena pomoću softverskog paketa Digital Micrograph koji pruža dodatno izvođenje Furijerovih transformacija (FFT) na dobijenim mikrografijama.

JEOL-JEM 2000EX – za sistem $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$. Ispitivanja su vršena pri radnom naponu od 200kV i rezolucijom od 3.1 Å (point-to-point) u kombinaciji sa energetsom disperzionom analizom X-zracima EDS (Link Detector). EDS analiza je

⁴ HRTEM- High Resolution Transmission Electrosen Microscopy

⁵ FFT - Fast Furier Transform

⁶ SAED - Selected Area Electron Diffractin

vršena upotrebom snopa širine između 0.57 i 0.97 nm na površini odabrane čestice. Za ovaj sistem je rađena i elektronska difrakcija na odabranoj površini, SAED, radi potvrde kristalne strukture, kao i indentifikacije prisutnih faza.

Uzorci za ispitivanje TEM analizom su pripremljeni ultrazvučnim dispergovanjem malih količina praha u acetonu i nanošenjem dobijene suspenzije na bakarnu mrežicu obloženu ugljenikom.

3.2.3.3 Stereološka analiza

Stereološka analiza je izvršena na osnovu mikrofotografija dobijenih skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Određena je distribucija veličine čestica, kao i ostalih parametara koji određuju veličinu i oblik čestice. Korišćena je metoda poluautomatskog analizatora slike pomoću Semi-automatic Image Analyzer Leica Q500 MC sa Qwin softverom. Sa SEM fotografija sintetisanog i termički tretiranog sistema itrijum oksida su analizirane čestice (200-300 čestica po fotografiji) i određivani su sledeći parametri:

A_A poprečni presek - površina ekvatorijalnog preseka

L_P perimetar - obim čestice

D_{max} maksimalni dijametar - kod nepravilnih oblika čestica, definiše se kao najveći prečnik, najveća dimenzija ili najduža osa čestice

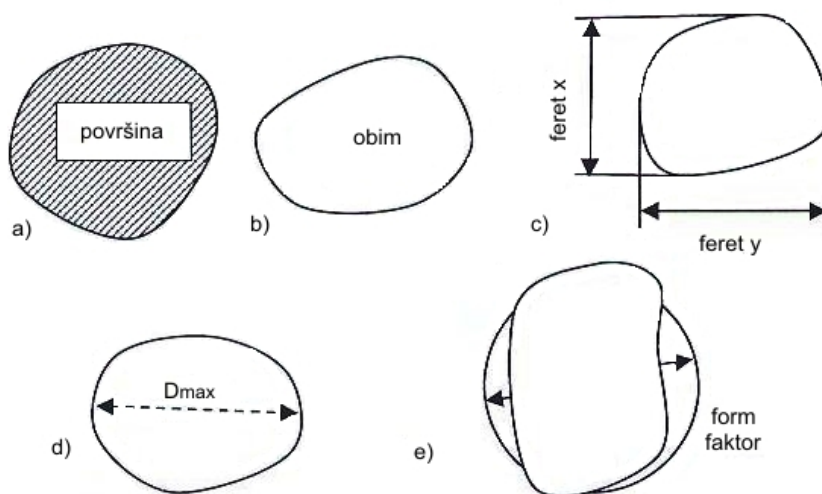
Feret X - projekcija prečnika čestice na x osu i određuje maksimalnu spoljnu dimenziju čestice u smeru x ose

Feret Y - projekcija prečnika čestice na y osu i određuje maksimalnu spoljnu dimenziju čestice u smeru y ose

f_L faktor oblika - definiše pravilnost oblika čestice. Za krug ima vrednost 1, dok nepravilni oblici, kao i oblik elipse imaju vrednost ovog parametra manju od 1.

Izračunava se korišćenjem formule $\frac{4\pi A}{O^2}$, gde su A - površina čestice i O - obim

Za sve izmerene parametre određena je minimalna, maksimalna i srednja vrednost, dok je grafički prikaz pojedinih stereoloških parametara dat na slici 3.2.



Slika 3.2 Grafički prikaz pojedinih stereoloških parametara: a) površina ekvatorijalnog preseka, b) obim, c) feret X i feret Y, d) maksimalni dijametar čestice, e) faktor oblika

3.2.4 Funkcionalne karakteristike

3.2.4.1. Fotoluminescenta ispitivanja

Optičke karakteristike dobijenih prahova su ispitane na sobnoj temperaturi pomoću spektrofluorimetra Fluorolog-3 Model FL3-221(HORIBA JOBIN-Yvon). Eksitacija fosforescentnih čestica je vršena u ultraljubičastoj oblasti UV pomoću ksenonske lampe (450W) pri eksitacionoj talasnoj dužini od 393nm i dobijeni su emisijski spektri u oblasti od 500 do 725nm. Fotoluminescentni eksitacioni spektri ispitani su u oblasti od 310 do 560nm pri talasnoj dužini emisije od 611nm.

Krive opadanja intenziteta emisije sa vremenom su dobijene pomoću TCSPC⁷ merenja upotrebom pulsne ksenonske lampe (150W) i TBX detektora. Merenja su izvršena za slučaj relaksacije Eu³⁺ jona sa ⁵D₀ na ⁷F₂ i za prelaz sa ⁵D₁ na ⁷F₂ nivo.

3.2.4.2 Određivanje vremena života

Radi ispitivanja vremena života, dobijene su krive opadanja intenziteta luminescencije sa vremenom. Za slučaj relaksacije sa ⁵D₀ na ⁷F₂ nivo, dobijene krive su imale oblik eksponencionalne funkcije prvog reda po kojoj je intenzitet opadanja luminescencije sa vremenom dat sledećom zavisnošću:

$$I(t) = I(o)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.8)$$

gde je:

- I(t)- intenzitet u vremenu t
- I(o)- intenzitet u vremenu t=0
- τ- vreme života

Logaritmovanjem dobijenih intenziteta I(t) i prevođenjem u grafički prikaz lnI(t)-t, dobija se linearna zavisnost na osnovu koje se određivanjem nagiba dobijaju vrednosti za vreme života. Linearno fitovanje je rađeno u programu Origin Pro 7.5 [10] dok je kao kriterijum utičnjavanja uzet opseg vremena u okviru kojeg dolazi do opadanja intenziteta emisije za tri reda veličine.

Obzirom na kompleksan put deeksitacije sa ⁵D₁ na ⁷F₂ nivo, koji se ne može opisati eksponencionalnom funkcijom prvog reda, vreme života je u ovom slučaju računato kao prosečno vreme života, τ_{avr}, na osnovu sledeće zavisnosti:

$$\tau_{avr} = \frac{\int tI(t)dt}{\int I(t)dt} \quad (3.9)$$

⁷ TCSPC – Time Correlated Single Photon Counting

LITERATURA:

1. D.Dosev, B.Guo, I.M.Kennedy, Photoluminescence of $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ as an indication of crystal structure and particle size in nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis, *Journal of Aerosol Science*, 37 (2006) 402-412
2. H.C.Yang, Y.H.Lee, J.G.Kim, J.H.Yoo, J.H.Kim, Behavior of Radioactive Metal Surrogates Under Various Waste Combustion, *Journal of Korea Nuclear Society*, 34 (2002) 80-89
3. L.Yongiu, L.Xiaoyun, W.Yizheng, L.Junming, S.Weili, Preparation and Characterization of Porous Yttrium Oxide Powders with High Specific Surface Area, *Journal of Rare Earths*, 24 (2006) 34-38
4. O.Milosevic, L.Mancic, B.Jordovic, R.Maric, S.Ohara, T.Fukui, Processing of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor particles through aerosol route, *Journal of Materials Processing Technology*, 143-144 (2003) 501-505
5. O.Milosevic, R.Maric, S.Ohara, T.Fukui, Aerosol Synthesis of Phosphor Particles Based on Eu activated Gadolinium Matrices, *Ceramic Transactions*, 121 (2001) 101-106
6. G.L.Messing, SC.Zhang, G.V.Jayanthi, Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, *Journal of the American Ceramic Society*, 76 (1993) 2707-2726
7. R.W.Cheary, A.A.Coelho, J.P.Cline, Fundamental parameters line profile fitting in laboratory diffractometers, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 109 (2004) 1-25
8. A.A. Coelho, Topas-Academic, 2004
9. Technical Reference Topas-Academic software
10. OriginPro 7.5

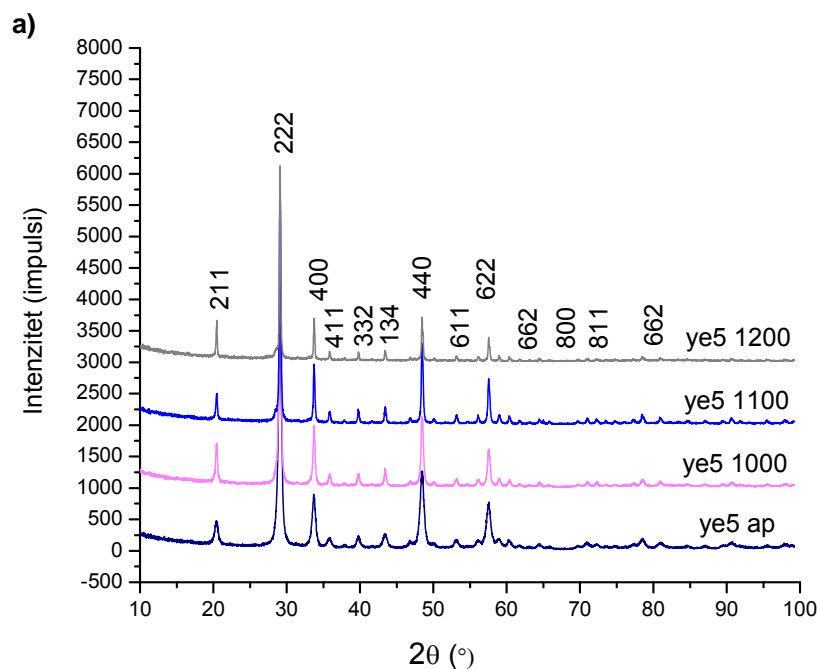
4. Rezultati

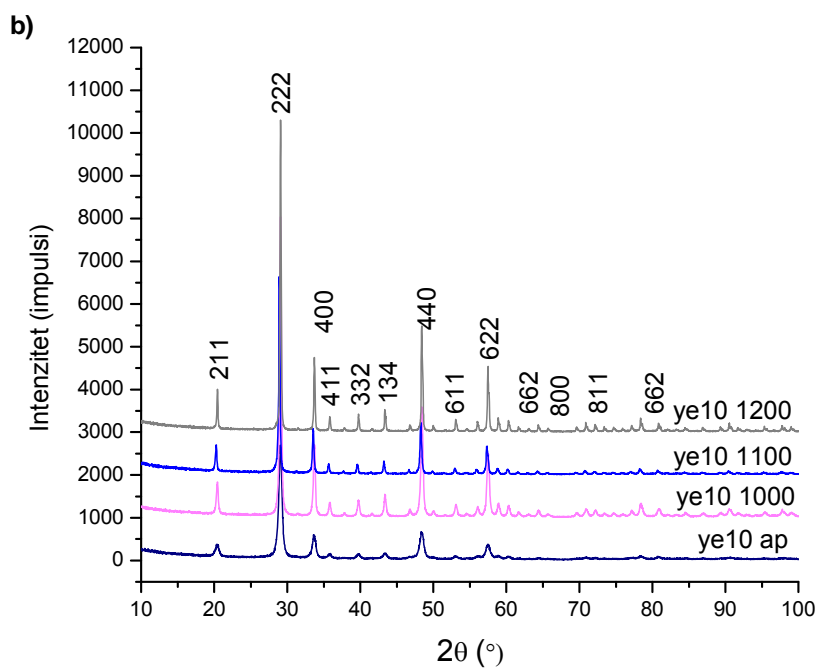
4.1 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ sistem

4.1.1 Rendgeno-strukturna analiza sistema

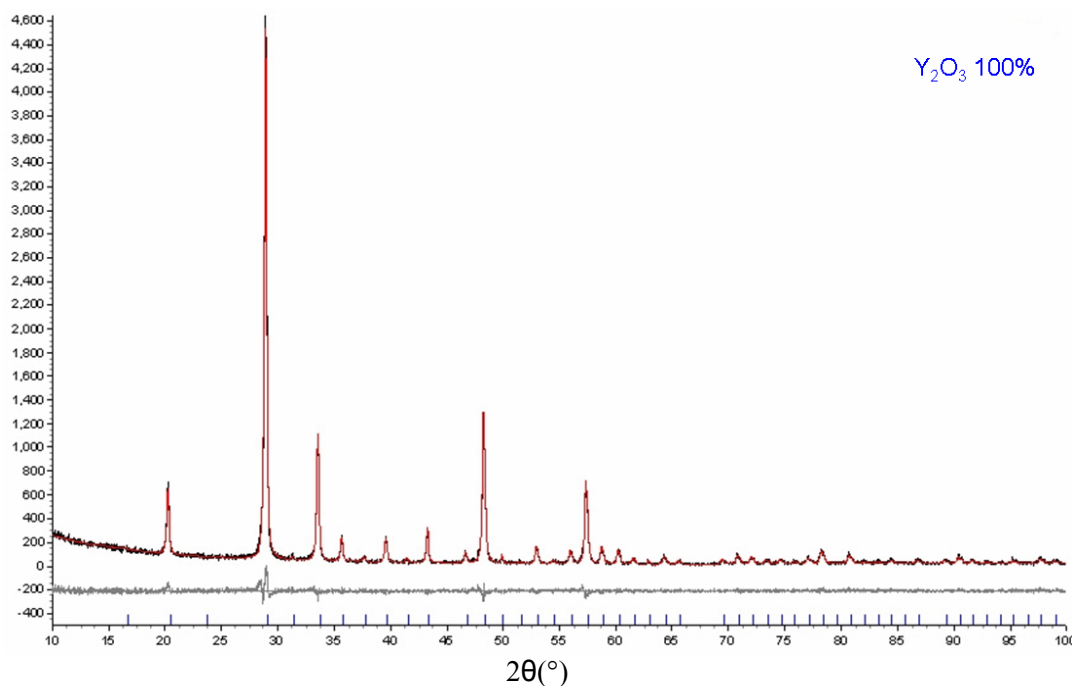
Uporedni prikaz rendgenskih difraktograma sintetisanih prahova, kao i termički tretiranih prahova sastava $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ i $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ dat je na slici 4.1. Sintetisani prahovi poseduju kubnu kristalnu strukturu, koja odgovara $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ (JCPDS 25-1011, prostorna grupa $Ia-3$, $a=10.604 \text{ \AA}$) [1]. Prahovi zadržavaju istu, kubnu kristalnu strukturu i nakon termičkog tretmana na 1000, 1100 i 1200°C u trajanju od 12h. Refleksije koje odgovaraju termički tretiranim uzorcima su uže i imaju veći intenzitet u odnosu na refleksije sintetisanih prahova, što je u skladu sa povećanjem kristaliničnosti sistema, koja raste zajedno sa porastom temperature termičkog tretmana od 1000 do 1200°C.

Na osnovu podataka dobijenih rendgenskom analizom prahova urađeno je utajnjavanje Ritveldovom metodom u programu Topas Academic. Grafički prikaz utajnjavanja je dat na slici 4.2 na primeru $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ termički tretiranog na 1100°C-12h, dok su grafički prikazi za ostale sisteme dati u Prilogu I. Mikrostrukturni parametri i parametri kristalne rešetke dobijeni strukturnim utajnjavanjem su dati u okviru tabele 4.1. Veličina kristalita sintetisanih prahova je oko 20nm. Sa porastom temperature termičkog tretmana raste i energija koja se predaje sistemu, što utiče na poboljšanu nukleaciju i ispoljava se rastom veličine kristalita, a što je i evidentirano u tabeli 4.1. Parametari kristalne rešetke sintetisanih i termički tretiranih prahova imaju konstantnu vrednost koja je nešto viša u odnosu na parametar kristalne rešetke čistog itrijum oksida Y_2O_3 (JCPDS 41-1105, prostorna grupa $Ia-3$, $a=10.60 \text{ \AA}$). Porast je očekivan usled inkorporacije jona Eu^{3+} na mesto Y^{3+} unutar kristalne rešetke imajući u vidu razliku u jonskom prečniku europijuma i itrijuma (0.90 \AA za Y^{3+} i 0.947 \AA za Eu^{3+}) [2].





Slika 4.1 Uporedni prikaz rendgenskih difraktograma za sisteme: a) $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ i b) $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$



Slika 4.2 Utačnjavanje strukture Ritveldovom metodom u programu Topas Academic na primeru uzorka $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ termički tretiranog na $1100^\circ C/12h$

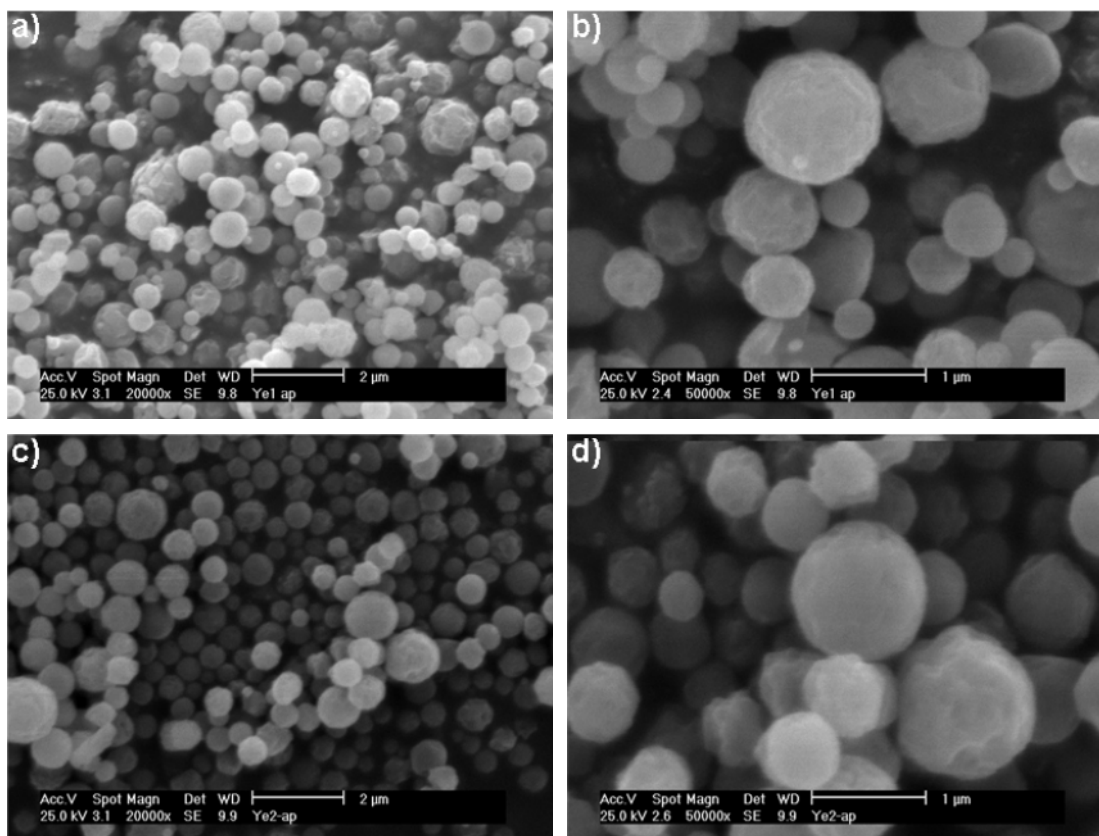
Tabela 4.1 Rezultati strukturnog utačnjavanja programom Topas Academic za sisteme $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ i $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$

uzorak	gof	r_{brag}	$a, \text{Å}$	CS, nm	$MS, \%$
ye5-ap	1.08	1.209	10.620 ± 0.0005	19.14 ± 0.31	0.432 ± 0.018
ye5-1000	1.187	3.368	10.616 ± 0.0004	40.55 ± 1.31	0.189 ± 0.015
ye5-1100	1.18	2.346	10.616 ± 0.0003	60.06 ± 2.64	0.0607 ± 0.011
ye5-1200	1.134	4.024	10.616 ± 0.0005	129.53 ± 15.18	0.0963 ± 0.014
ye10-ap	1.09	2.629	10.632 ± 0.0009	20.11 ± 0.48	0.529 ± 0.029
ye10-1000	1.089	1.095	10.628 ± 0.0002	40.94 ± 0.65	0.197 ± 0.0074
ye10-1100	1.165	2.844	10.623 ± 0.0003	66.99 ± 2.93	0.0794 ± 0.011
ye10-1200	1.146	1.352	10.628 ± 0.0001	132.89 ± 4.51	0.0402 ± 0.0048

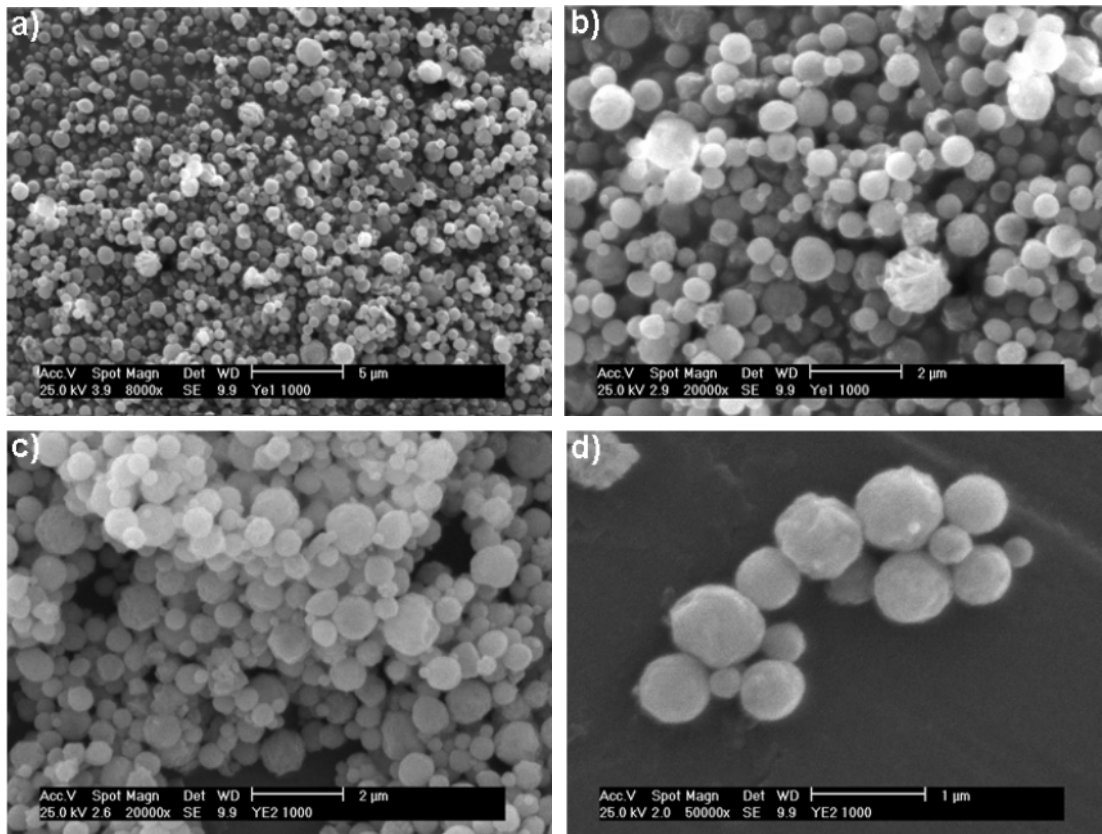
CS -veličina kristalita; MS - mikronaprezanje

4.1.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

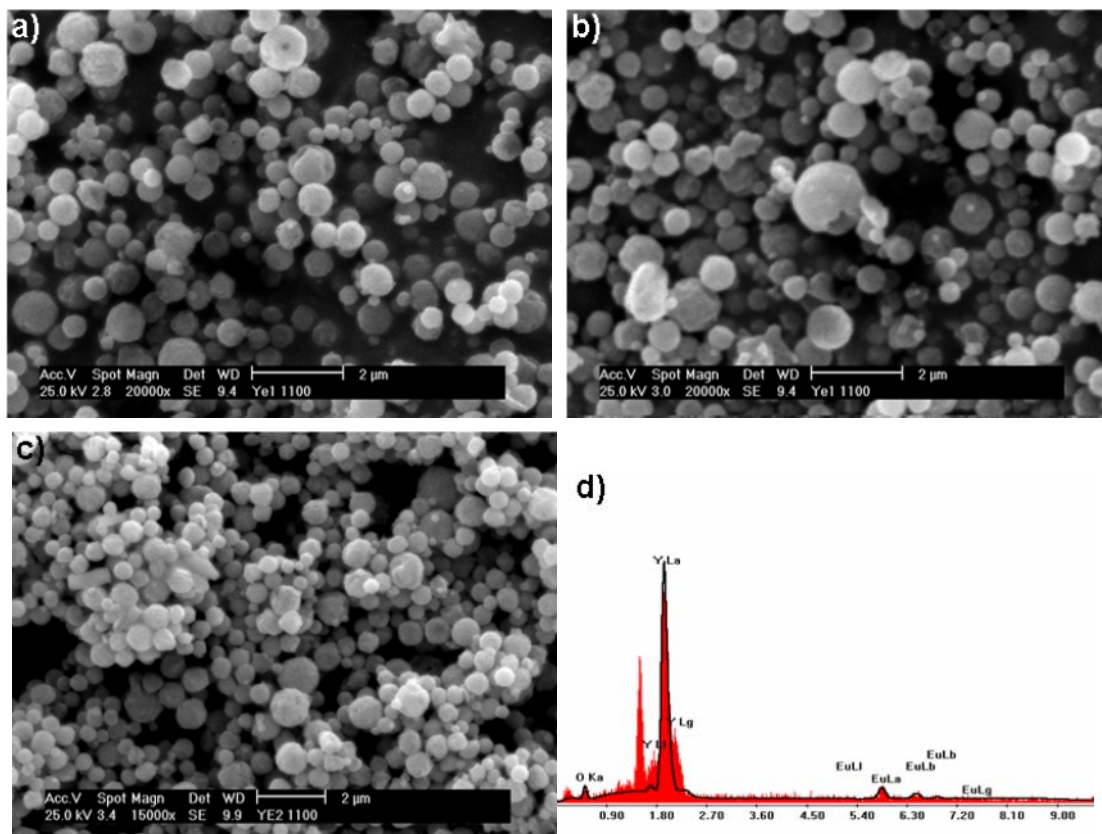
Mikrografije dobijene skenirajućom elektronskom mikroskopijom sintetisanih prahova $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ i $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ su prikazane na slici 4.3. Sa ovih mikrografija se može uočiti da su dobijene čestice sferične, neaglomerisane i uglavnom glatkih površina, premda se mogu uočiti i čestice sa većom hrapavošću. Osim pravilnih, sferičnih čestica u prahovima dobijenim metodom sprej pirolize na 900°C može se uočiti i mestimična pojava nepravilnih, pločastih oblika (slika 4.3 a,c) organizovanih u sferične grupacije. Mogući razlozi nastanka ovakvih formi su diskutovani u okviru sledećeg poglavlja.



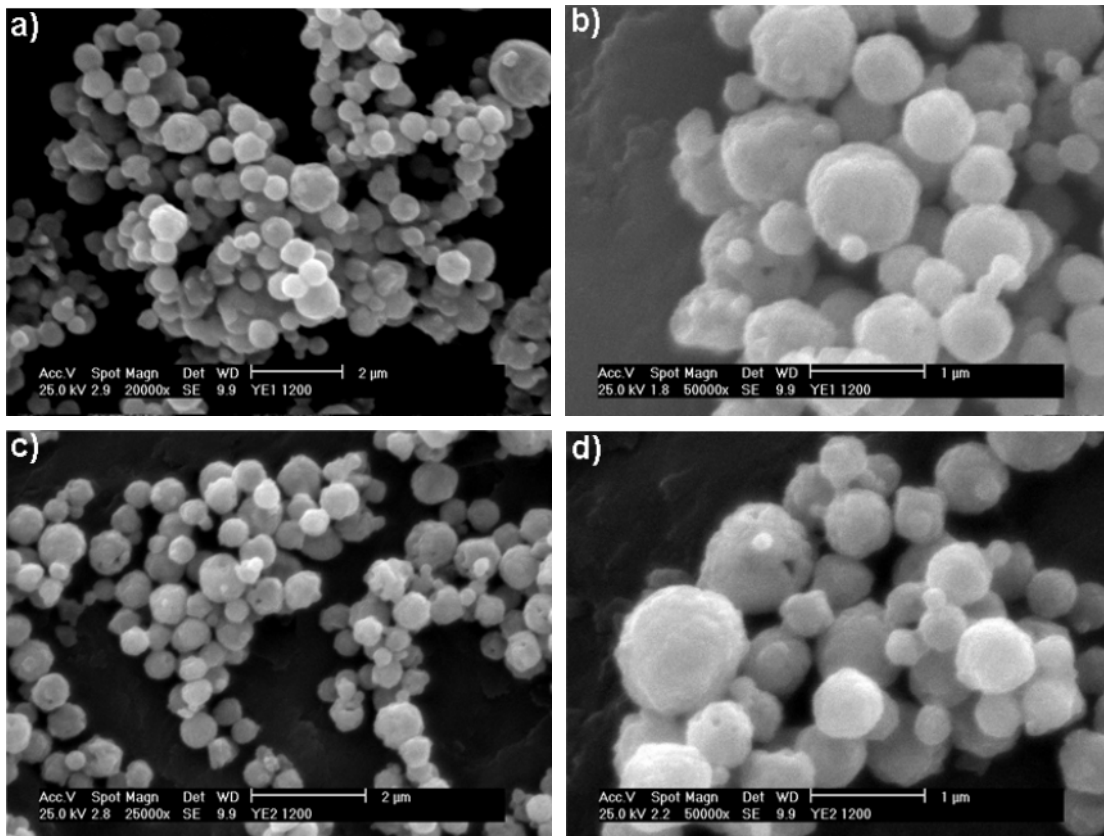
Slika 4.3 SEM mikrografije prahova sintetisanih metodom sprej pirolize na 900°C za sisteme: a,b) $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ i c,d) $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$



Slika 4.4 SEM mikrografije prahova termički tretiranih na 1000°C /12h, a,b) $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ i c,d) $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$



Slika 4.5 SEM mikrografije prahova termički tretiranih na 1100°C/12h: a,b) $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ i c) $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$; d) EDS analiza uzorka



Slika 4.6 SEM mikrografije prahova termički tretiranih na 1200°C /12h: a,b) $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ i c,d) $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$

Na slikama 4.4, 4.5 i 4.6 je prikazan izgled termički tretiranih prahova sistema $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ i $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ na 1000, 1100 i 1200°C u trajanju od 12h. Na osnovu ovih mikrografija se može zaključiti da čestice i tokom termičkog tretmana zadržavaju sferičnu morfologiju. Povećanje hrapavosti čestica, koje se uočava sa porastom temperature, objašnjava se porastom kristaliničnosti sistema, što je u skladu sa rezultatima dobijenim XRD analizom. Kvalitativnom, energetsom disperzionom analizom x-zracima (SEM/EDAX) je potvrđeno prisustvo Y, O i Eu unutar $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$ sistema, dok je analiza $Y_{1.8}Eu_{0.2}O_3$ prikazana na slici 4.5d ukazala na prisustvo manjih količina Si pored prisustva Y, O i Eu. Prisustvo Si se tretira kao zaprljanje nastalo u postupku sakupljanja praha i takođe je identifikovano prilikom utučnjavanja XRD difraktograma za slučaj $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ na 1100 i 1200°C.

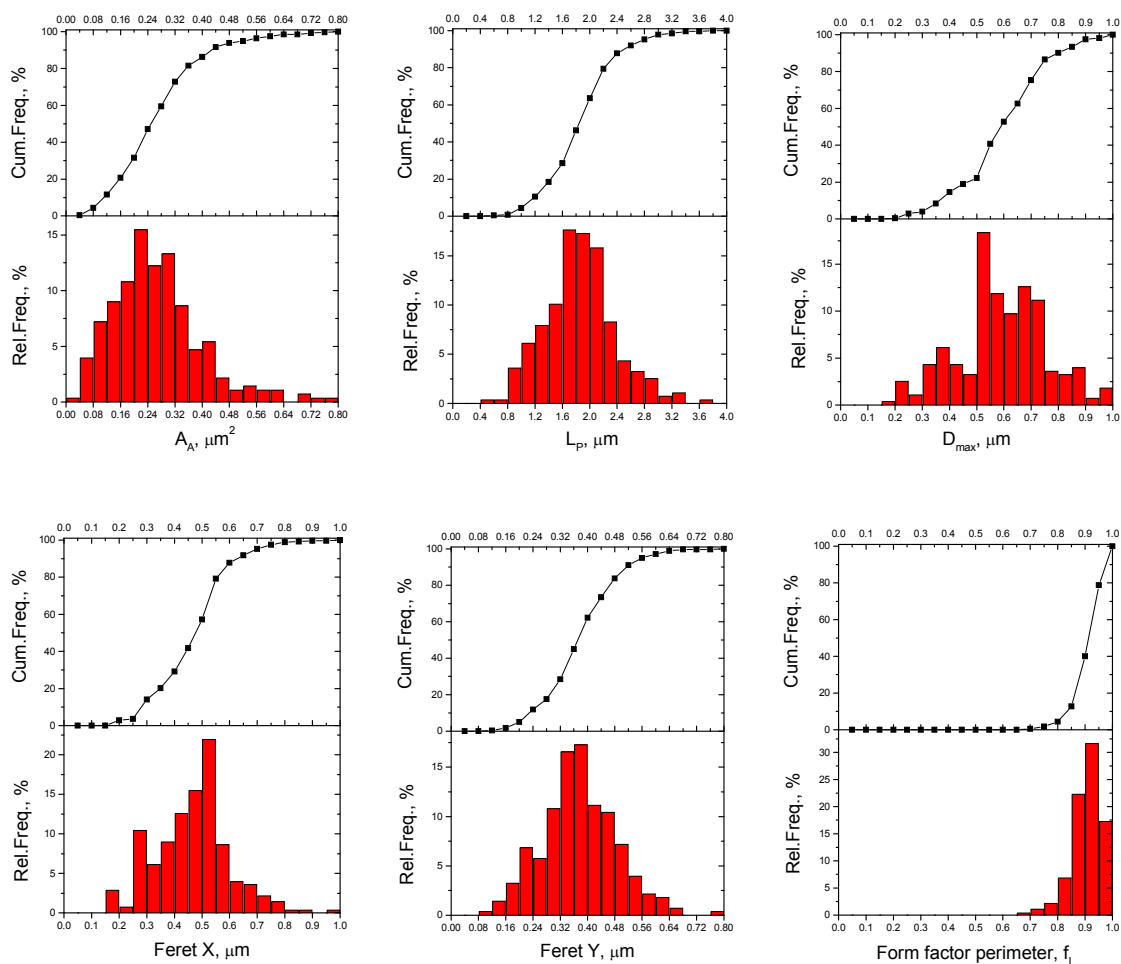
4.1.3 Stereološka analiza

Rezultati stereološke analize sintetisanih i termički tretiranih prahova su prikazani grafički na primeru praha $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ sintetisanog na 900°C (slika 4.7), dok su rezultati svih sistema dati tabelarno (tabela 4.2). Ostali grafički prikazi su dati u Prilogu II.

Statistička analiza, izvedena na osnovu parametra D_{max} , (tabela 4.3) ukazuje da je najveći udeo čestica čija je veličina u opsegu od 300nm do 800nm. Iz tabele je uočljivo da je kod svih sistema preko 90% čestica veličine ispod 800nm, kao i da je veoma mali udeo čestica čija je veličina iznad 800 nm (kreće se od 2.93% pa do 9.17% zavisno od uzorka). Faktor oblika, f_L , koji se za slučaj sintetisanih i termički tretiranih prahova na 1000 i 1100°C kreće od 0.93 do 0.95, ukazuje da su čestice skoro savršeno sferične. Niža vrednost

faktora oblika od 0.83 je dobijena za slučaj prahova termički tretiranih na 1200°C, što se objašnjava početkom sinterovanja čestica pri ovim temperaturama.

Na osnovu ove analize se može zaključiti da je srednja vrednost veličine čestica kod svih prahova između 500 i 600nm, što je u skladu sa izračunatim vrednostima veličine čestica, odnosno, kapi (jednačine 2.2 i 2.3).



Slika 4.7 Histogrami raspodele parametara stereološke analize (A_A , L_p , D_{max} , Feret X, Feret Y i f_L) sistema $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ sintetisanog na 900°C

Tabela 4.2 Statističke vrednosti parametara stereološke analize (A_A , L_p , D_{max} , Feret X, Feret Y i f_L) sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$

	$A_A, \mu m^2$	$L_p, \mu m$	$D_{max}, \mu m$	Feret X, μm	Feret Y, μm	f_L	$A_A, \mu m^2$	$L_p, \mu m$	$D_{max}, \mu m$	Feret X, μm	Feret Y, μm	f_L
	ye5 ap						ye5 1000					
MIN	0.03	0.59	0.18	0.16	0.08	0.65	0.06	0.8	0.18	0.17	0.08	0.63
MAX	1.12	4.05	1.19	0.96	0.8	1	1.66	5.04	1.4	1.17	0.88	1
MEAN	0.27	1.86	0.59	0.46	0.37	0.93	0.27	1.85	0.6	0.5	0.32	0.94
SD	0.14	0.52	0.17	0.13	0.11	0.09	0.19	0.61	0.2	0.17	0.13	0.08
	ye5 1100						ye5 1200					
MIN	0.05	0.73	0.24	0.21	0.12	0.71	0.02	0.54	0.12	0.1	0.06	0.73
MAX	1.42	4.52	1.55	1.17	1	1	1.12	4.28	1.18	0.78	0.88	1
MEAN	0.25	1.77	0.58	0.47	0.35	0.95	0.2	1.62	0.49	0.35	0.34	0.83
SD	0.18	0.58	0.18	0.14	0.12	0.09	0.16	0.65	0.18	0.12	0.13	0.05
	ye10 ap						ye10 1000					
MIN	0.06	0.85	0.27	0.21	0.17	0.77	0.02	0.58	0.14	0.1	0.1	0.7
MAX	2.19	5.78	1.68	1.34	1	1.16	0.89	3.78	1.11	0.78	0.78	1
MEAN	0.33	2.03	0.63	0.47	0.42	0.93	0.22	1.7	0.52	0.39	0.35	0.87
SD	0.23	0.65	0.19	0.15	0.14	0.07	0.17	0.66	0.19	0.14	0.13	0.05
	ye10 1100						ye10 1200					
MIN	0.02	0.55	0.14	0.13	0.07	0.74	0.02	0.52	0.12	0.08	0.06	0.78
MAX	1	3.74	1.21	0.96	0.81	1	0.71	3.18	1.16	0.88	0.77	1
MEAN	0.21	1.62	0.51	0.38	0.33	0.95	0.19	1.55	0.5	0.38	0.33	0.95
SD	0.15	0.56	0.17	0.13	0.12	0.07	0.12	0.5	0.17	0.13	0.12	0.06

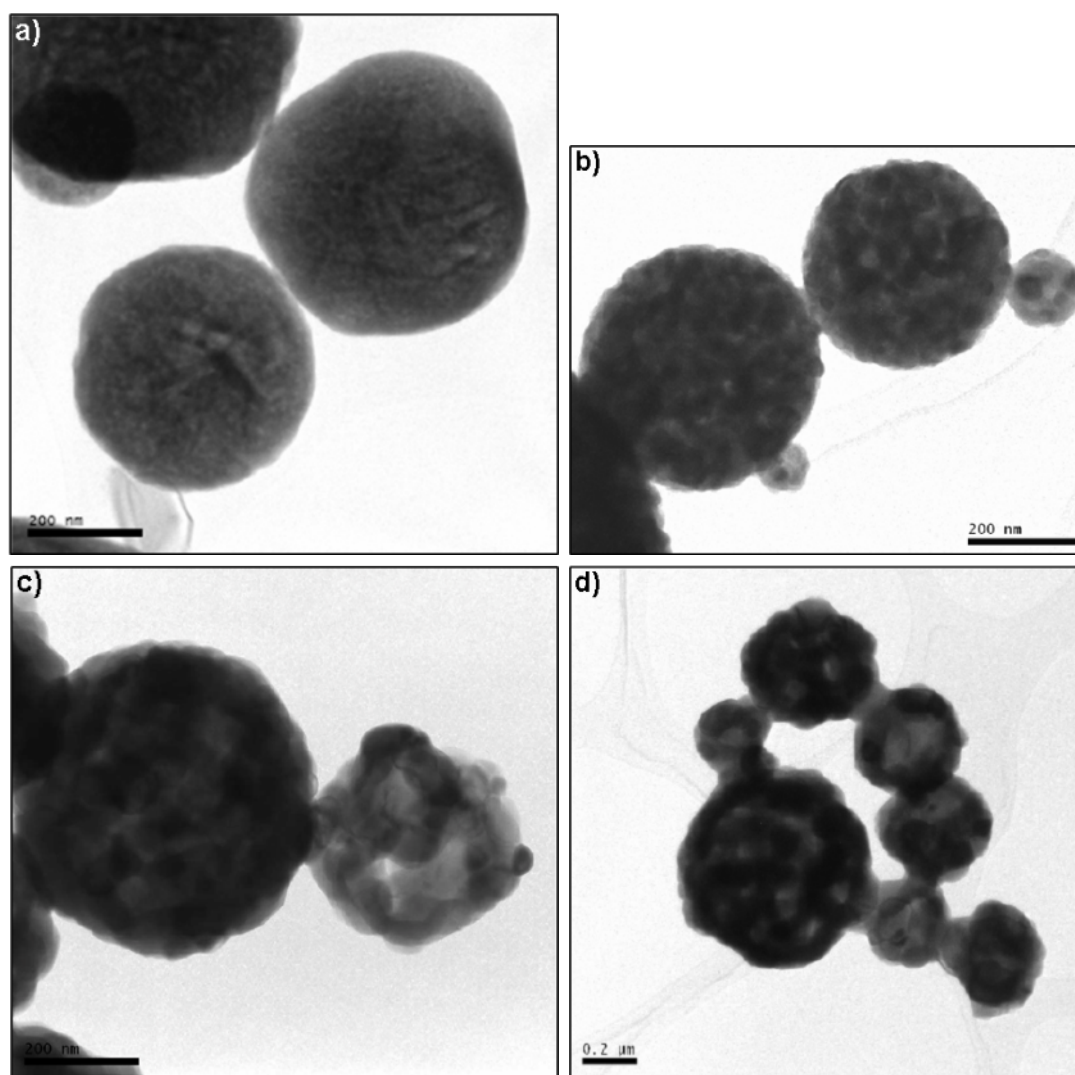
Tabela 4.3 Statistička analiza veličine čestica izvedena na osnovu parametra D_{max}

uzorak	Kumulativna raspodela, %			
	<300 nm	<800 nm	300-800nm	>800 nm
ye5 ap	8.36	93.45	85.09	6.55
ye5 1000	14.7	90.83	76.66	9.17
ye5 1100	4.35	96.44	92.09	7.91
ye5 1200	22.35	96.47	74.12	3.53
ye10 ap	3.16	92.76	89.6	7.24
ye10 1000	19.82	96.39	76.57	3.63
ye10 1100	12.5	96.73	84.23	3.27
ye10 1200	16.58	97.07	80.49	2.93

4.1.4 Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Rezultati transmisione elektronske mikroskopije niske rezolucije sintetisanih i termički tretiranih uzoraka sistema $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ prikazani su na slici 4.8. Čestice ne poseduju šuplju morfologiju, premda se koncentracioni gradijent ka površini čestice može uočiti na osnovu veće gustine primarnih čestica, što je naročito izraženo kod prahova termički tretiranih na 1100 i 1200°C (slike 4.7c i 4.7d). Povećanje kristaliničnosti praha sa povećanjem temperature je evidentno, kao i to da su sferične čestice, tzv. sekundarne čestice, sačinjene od primarnih entiteta. Pri temperaturi od 1200°C jasno se uočavaju početne faze sinterovanja (slika 4.8d), gde čestice nisu više neaglomerisane, već međusobno spojene takozvanim “vratovima”.

Analizom čestica prikazanih na slici 4.8b uočavaju se sekundarne čestice veličine od 137 do 415 nm. Merenjem veličine jasno izdiferenciranih primarnih čestica dobija se njihova srednja vrednost koja iznosi 41.2 nm. Poređenjem ove vrednosti sa veličinom kristalita, dobijenom utačnjavanjem Ritveldovim metodom (tabela 4.1, $CS=40.55$ nm) evidentno je dobro slaganje, što ukazuje na činjenicu da primarna čestica po svojoj strukturi odgovara kristalitu. Ovakvo poređenje je urađeno i za ostale temperature, a dobijeni rezultati su prikazani u okviru tabele 4.4.

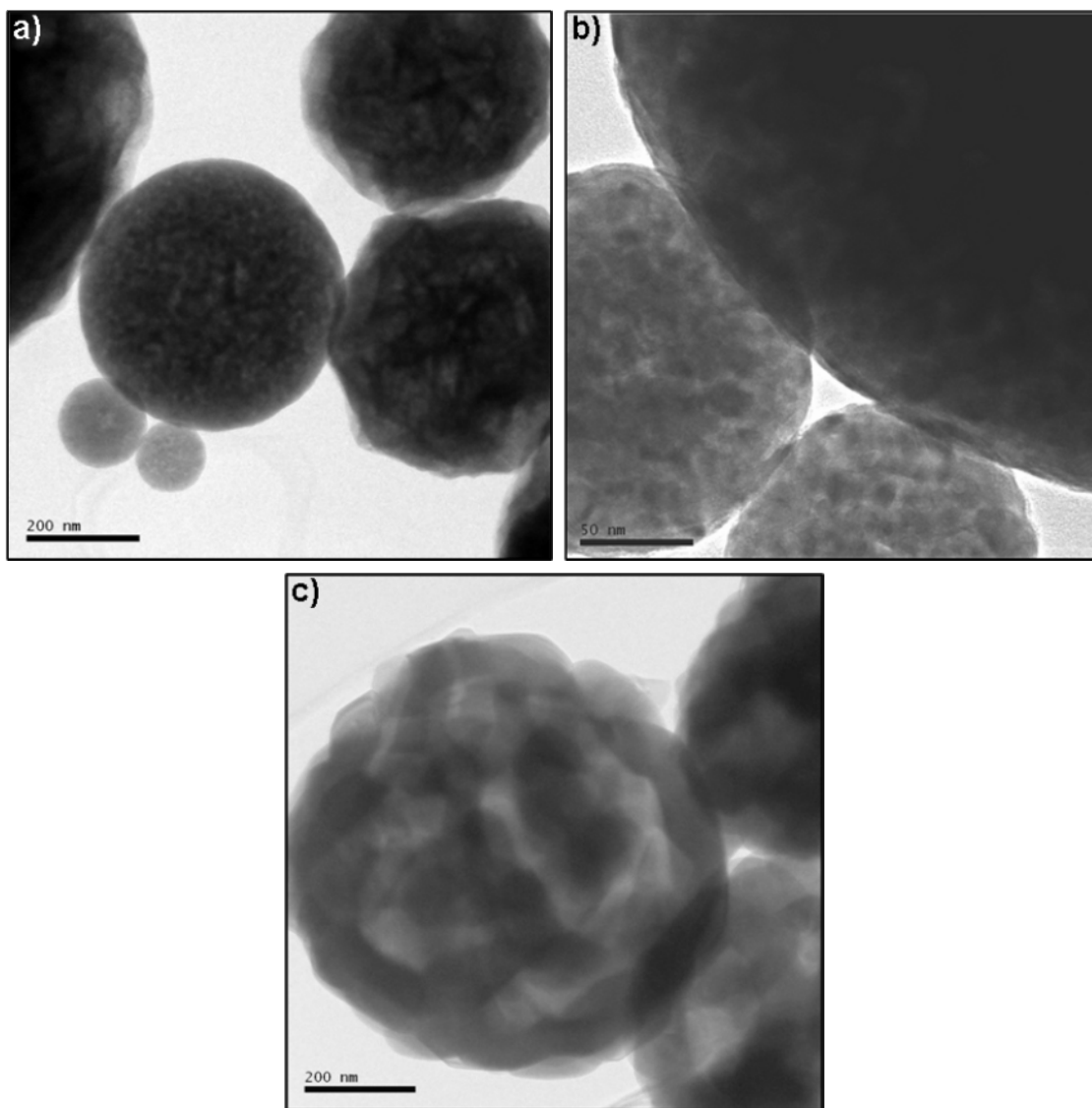


Slika 4.8 TEM mikrografije sistema $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ a) dobijenog metodom sprej pirolize na 900°C i termički tretiranog na b)1000°C, c) 1100°C i d) 1200°C

Na osnovu ovih poređenja može se zaključiti da se uskladenost ovih veličina zadržava i kod uzorka na 1100°C. Analiza dobijenih rezultata ukazuje da kod uzorka termički tretiranog na 1200°C dolazi do agregacije primarnih čestica, obzirom na razlike koje postoje između veličine kristalita dobijenih XRD metodom i veličine primarnih čestica dobijenih na osnovu TEM metode (slika 4.8 d).

Tabela 4.4 Poređenje vrednosti veličine primarnih čestica sistema $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ na osnovu TEM analize i veličine kristalita na osnovu XRD analize

uzorak	slika	sekundarne čestice, nm	srednja veličina primarnih čestice, nm	veličina kristalita, nm
ye5 1000	4.8b	415, 380,137	41.2	40.55
ye5 1100	4.8c	528, 398	66.6	60.06
ye5 1200	4.8d	728-273	123.2	93.14

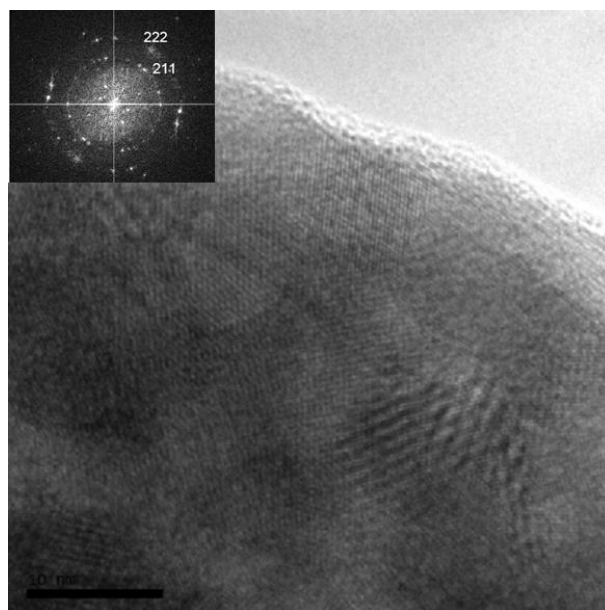


Slika 4.9 TEM mikrografije uzorka sistema $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ a,b) dobijenog metodom sprej pirolize na 900°C i c) termički tretiranog na 1200°C

Slike 4.9(a,b) prikazuju nisko rezolucione TEM mikrografije dobijenih prahova na 900°C za sistem $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$. Sa slike se jasno vidi da su sferične sekundarne čestice reda veličine od 130nm do 500nm sačinjene od primarnih nano-čestica čiji je red veličine oko 20-25nm. Na slici 4.9c je prikazana nisko-rezoluciona TEM mikrografija uzoraka sistema $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ termički tretiranog na 1200°C/12h, gde se može uočiti rast primarnih čestica u odnosu na prahove dobijene na 900°C. Ovo ukazuje na termički izazvanu agregaciju primarnih čestica odnosno, na pojavu interčestičnog sinterovanja. Na slici 4.9c se takođe može uočiti i pojava hrapavosti koja se pripisuje kristalizaciji prouzrokovanoj termičkim tretmanom.

4.1.5 Visokorezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija

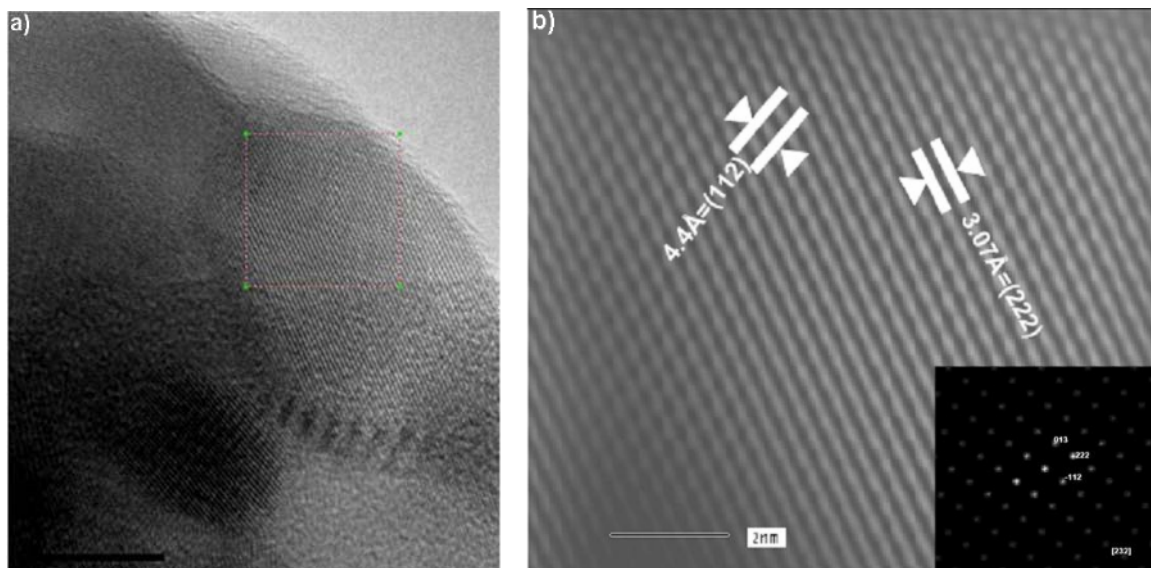
Analiza visokorezolucionom transmisivnom elektronskom mikroskopijom (HRTEM) je pokazala da su primarni entiteti unutar čestice visoko kristalinični, čak i kod sintetisanog uzorka na 900°C (slika 4.10). Na slici se može uočiti postojanje periodičnih uređenih struktura, dok su Furijerovom transformacijom (FFT) indeksiranom na osnovu $Ia-3$ kubne simetrije, potvrđeni rezultati dobijeni XRD analizom, odnosno, polikristalni karakter uzorka i postojanje kubne strukture. Na ovom uzorku se takođe uočava prisustvo Moireovih linija¹, koje ukazuju da struktura sintetizovanih uzoraka nije potpuno uređena i da sadrži veliku koncentraciju defekata. Primarne čestice nisu jasno izdiferencirane, a granice zrna su nejasne.



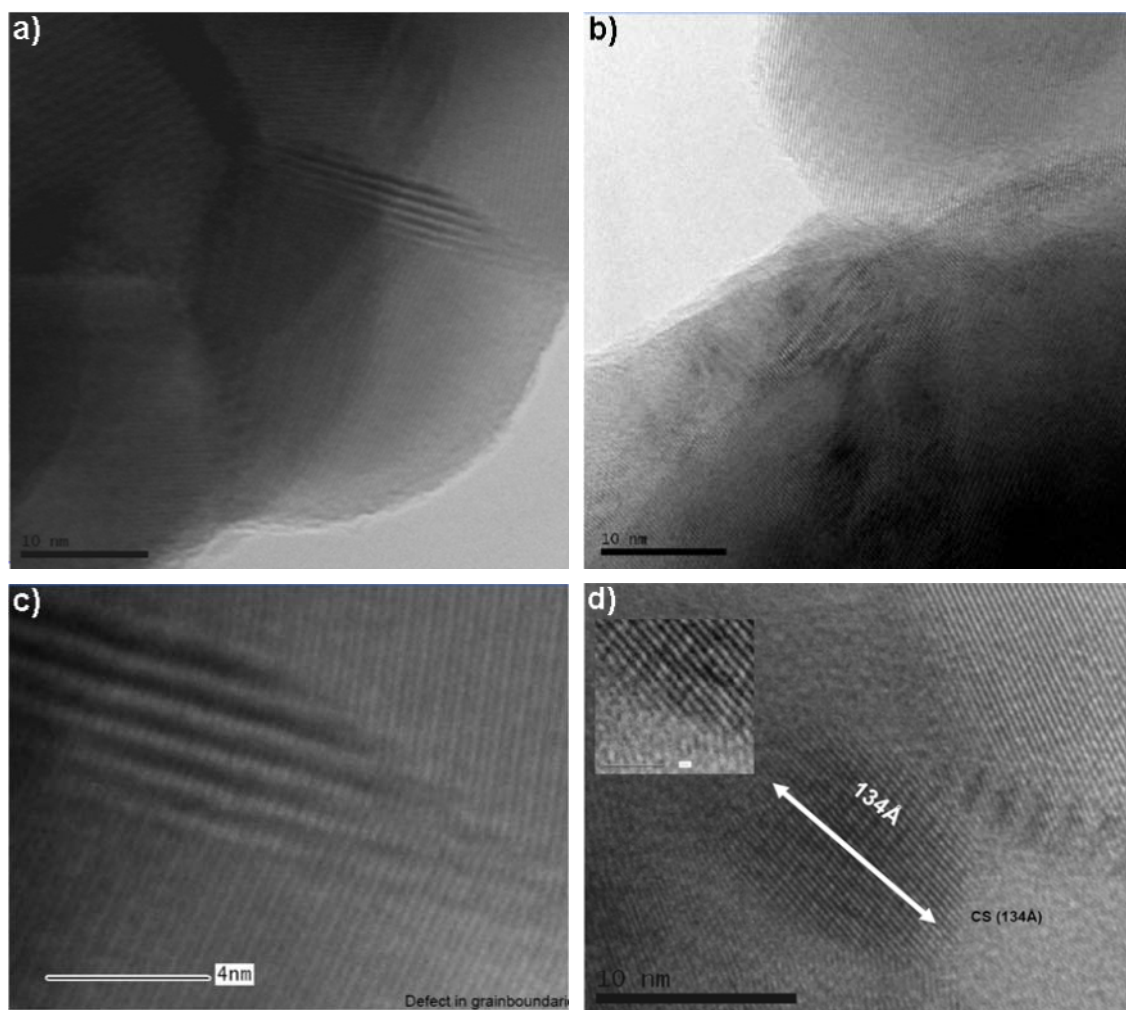
Slika 4.10 Visokorezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija (HRTEM) uzorka $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ sintetisanog na 900°C zajedno sa FFT indeksiranom na osnovu $Ia-3$ simetrije

Na slici 4.11a je prikazan HRTEM uzorka $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ termički tretiranog na 1000°C 12 h, gde je očigledna veća kristaliničnost sistema u odnosu na prethodni uzorak sa jasno uočljivim domenima uređene kristalne strukture. Slika 4.11b prikazuje HRTEM Furijer filtrisan prikaz obeleženog isečka sa slike 3.11a, na kojem su indeksirane (112) i (222) ravni, kao i Furijerovu transformaciju, FFT, indeksiranu $Ia-3$ simetrijom.

¹ Moire frame (fringe)



Slika 4.11 a) HRTEM uzorka $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ termički tretiranog na 1000°C 12 h b) Furijer filtrisan HRTEM isečka obeleženog na slici 4.10a i odgovarajuća FFT sa slike



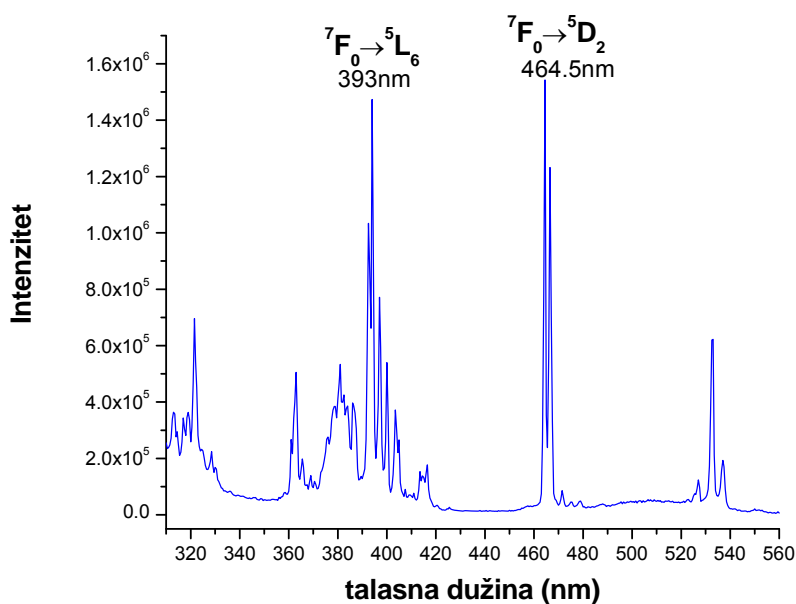
Slika 4.12 HRTEM mikrografije uzorka $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ termički tretiranog na 1100°C 12 h: a,b) granica zrna, c) defekti na granici zrna d) jasno uočljiv kristalit veličine 13.4nm

Na primeru HRTEM mikrografija uzorka $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ termički tretiranog na $1100^\circ C$, datih na slici 4.12, prikazane su tipične strukturne karakteristike nanostrukturnih materijala dobijenih metodom sprej pirolize, dakle, polikristalni karakter uzorka i struktura opterećena defektima neposredno po sintezi (ap uzorci), koja se sa povećanjem temperature termičkog tretmana postepeno sređuje. U okviru kristalne strukture materijala termički tretiranog na $1100^\circ C$ se jasno izdvaja kristalit dužine 13.4nm (slika 4.12d), dok je na mikrografijama 4.12a i 4.12b jasno uočljiva granica zrna. Pri dodatnom uvećenju mikrografije 4.12a se mogu razlučiti defekti prisutni na granici zrna (slika 4.12d).

4.1.6 Fotoluminescencija

4.1.6.1 Eksitacioni spektar

Na slici 4.13 je prikazan tipičan PL eksitacioni spektar sistema Y_2O_3 sa 5 i 10at% europijuma u oblasti 310-560nm, dobijen za emisionu talasnu dužinu od 611nm. Dva najintenzivnija pika odgovaraju talasnoj dužini 393 nm, koji je pripisan eksitaciji sa osnovnog 7F_0 nivoa na 5L_6 nivo, odnosno talasnoj dužini od 464.5nm i prelazu $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$. [3].

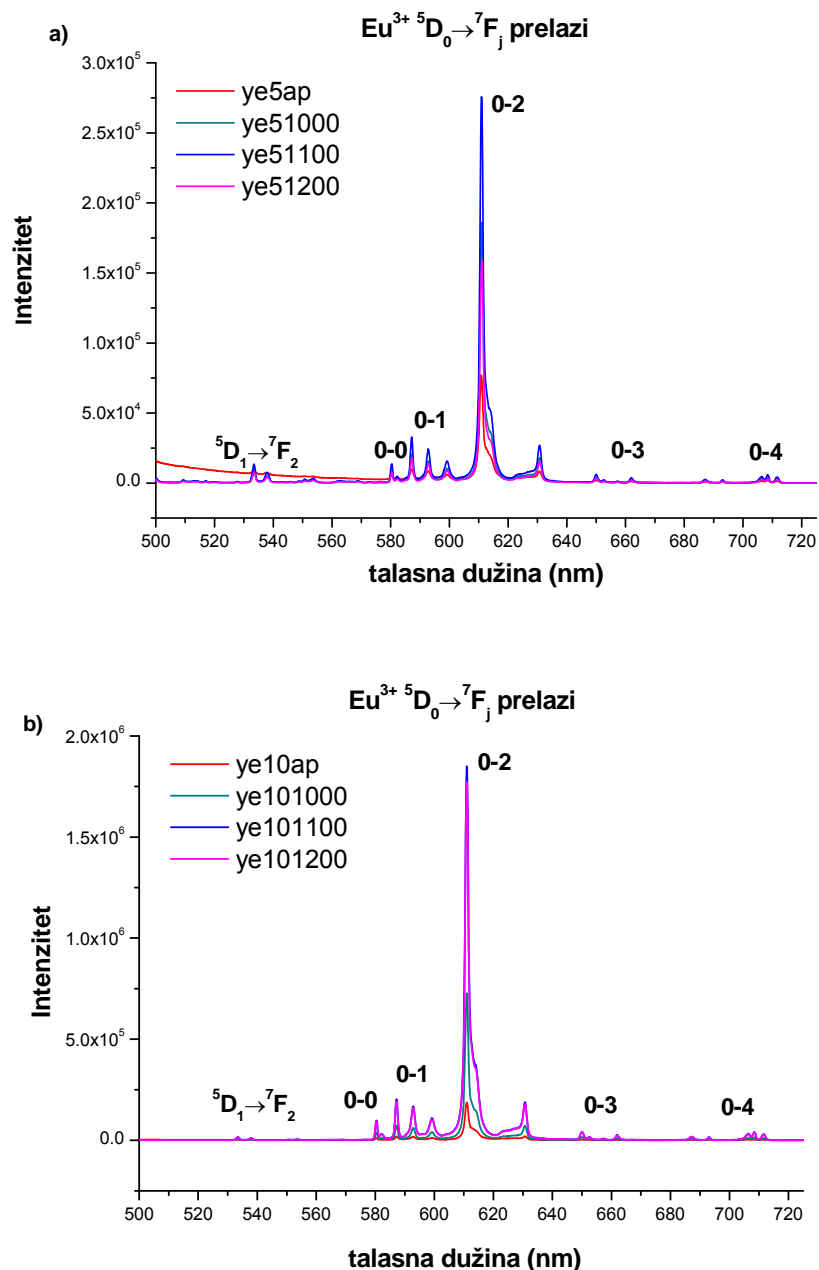


Slika 4.13 Eksitacioni spektar sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$

4.1.6.2 Emisioni spektri

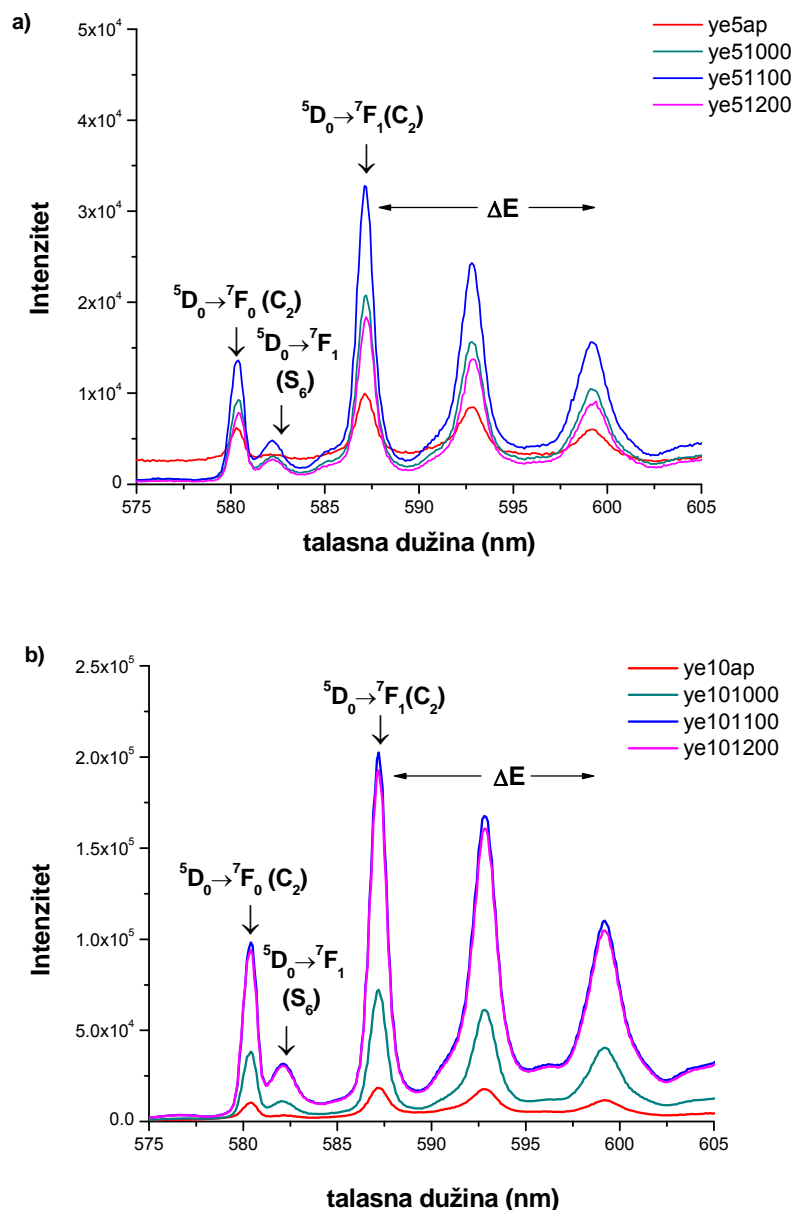
Emisioni spektri nanostrukturnih prahova itrijum oksida su dobijeni na sobnoj temperaturi eksitacijom Eu^{3+} jona u $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ apsorpcioni nivo, pri talasnoj dužini od 393nm. Na slici 4.14 su dati uporedni prikazi tipičnih emisionih spektara sintetisanih i termički tretiranih $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ i $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ prahova. U okviru ovih spektara se može uočiti pet karakterističnih traka koncentrisanih oko 580.4, 592.8, 610.9, 630.7 i 708.5 nm ($17\ 229$, $16\ 869$, $16\ 377$, $15\ 855$ i $14\ 114\ cm^{-1}$) koje su pripisane $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j=1, 2, 3, 4$) spin zabranjenim $f-f$ prelazima [4]. Emisioni pik najvećeg intenziteta odgovara jasnoj crvenoj emisiji na 611nm. Oštri pikovi ukazuju na dobru kristaliničnost prahova koja raste sa temperaturom.

Kao što je već napomenuto u teoretskom delu ovog rada, kristalna struktura kubne faze Y_2O_3 je takva da postoje dva, nesimetrična kristalografska mesta koje zauzima Y^{3+} jon (C_2 i S_6). Samim tim Eu^{3+} jon, koji se inkorporira na mesto Y^{3+} , može da zauzme oba kristalografska položaja. Ukupno 75% ovih položaja ne poseduje inverznu simetriju (C_2), dok 25% poseduje inverznu simetriju i to su joni u S_6 položaju. Stoga, prisustvo Eu^{3+} na položajima koji poseduju inverznu simetriju znatno utiče na luminescentni spektar pošto, u ovom slučaju, prelazi indukovani električnim dipolom nisu dovoljno jakog intenziteta usled otežanog mešanja suprotno naelektrisanih elektronskih konfiguracija sa $4f^N$ elektronskim konfiguracijama [5]. Stoga, se u emisionom spektru Eu^{3+} jona može uočiti samo par pikova koji pripadaju Eu^{3+} na položaju S_6 , dok većina uočenih prelaza odgovara Eu^{3+} na C_2 položaju (slika 4.15). U okviru emisionog spektra jasno je uočljiv i ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$ prelaz na talasnoj dužini od 533nm.



Slika 4.14 Emisioni spektri sintetisanih i termički tretiranih prahova a) $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ i b) $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$

Detaljniji prikaz emisionog spektra u oblasti od 575 do 605 nm je dat na slici 4.15 kako bi se bolje uočili i ispitati ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ i ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$ prelazi. Može se uočiti pik na talasnoj dužini od 580.4nm, koji odgovara ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$ prelazu i pripada Eu^{3+} na C_2 položaju, kao i pik na 582.2nm, koji odgovara ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ i pripada Eu^{3+} na S_6 položaju. Oba položaja su u dobroj saglasnosti sa literaturnim podacima [6]. C_2 i S_6 položaji se međusobno razlikuju u odnosu na položaj okolnih vakancija kiseonika i u odnosu na prisustvo inverzne simetrije, što uslovljava da su samo prelazi magnetnog dipola dozvoljeni za Eu^{3+} jon na S_6 (selekciono pravilo $\Delta J = 0, \pm 1, J=0 \leftrightarrow 0$ zabranjeno) [7]. Stoga, za slučaj kubnih seskvioksida retkih zemalja dopiranih sa Eu^{3+} jonima, samo jedna linija slabog intenziteta odgovara Eu^{3+} jonu na S_6 položaju i skoro svi emisioni pikovi potiču od Eu^{3+} sa C_2 položaja.



Slika 4.15 Starkove komponente 7F_1 razdvajanja za Eu^{3+} i emisioni pikovi koji odgovaraju prelazima ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (C_2), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (C_2) i ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (S_6) kod sintetisanih i termički tretiranih uzoraka a) $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ i b) $(\text{Y}_{0.90}\text{Eu}_{0.10})_2\text{O}_3$

Starkove komponente 7F_1 razdvajanja za Eu^{3+} do kojih dolazi pod dejstvom kristalnog polja, se jasno vide na slici 4.15. Vrednosti maksimalnog razdvajanja ΔE su u saglasnosti sa teoretskim vrednostima (tabela 4.5) [6].

Tabela 4.5 Parametri dobijeni fotoluminescentnim ispitivanjem sistema $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

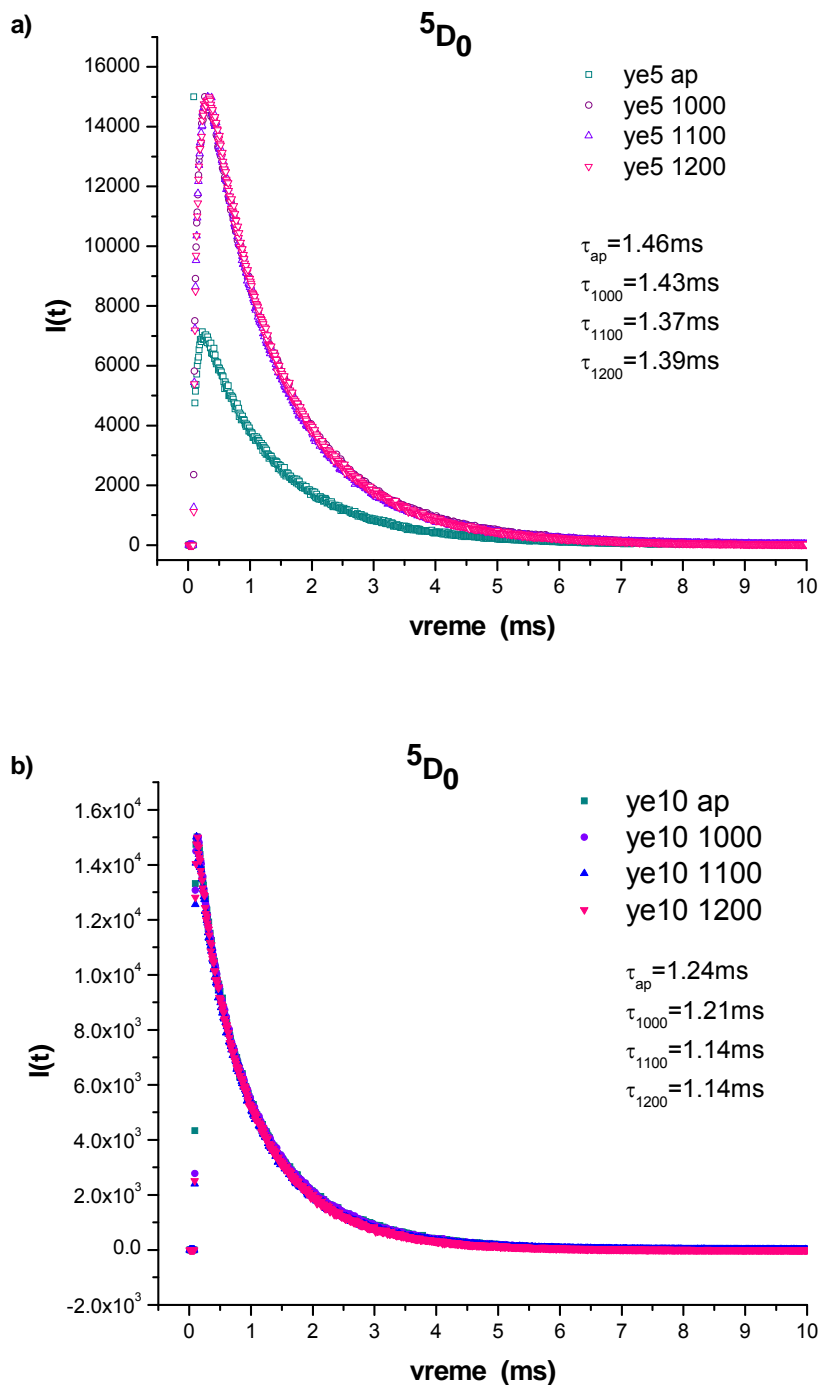
	ye5 ap	ye5 1000	ye5 1100	ye5 1200
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (C_2), nm	580.3	580.4	580.4	580.4
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (S_6), nm	582.1	582.3	582.2	582.2
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (C_2), nm	587.1	587.2	587.1	587.2
	592.9	592.8	592.8	592.9
	599.2	599.1	599.2	599.4
R	0.1101	0.084	0.0882	0.08615
ΔE (cm^{-1})*	344	338.2	344	346.5
$\tau({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$ (ms)	1.47	1.46	1.4	1.42
$\tau_{\text{avr}}({}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2)$ (μs)	11.33	18.97	19.74	19.78
	ye10 ap	ye10 1000	ye10 1100	ye10 1200
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (C_2), nm	580.4	580.4	580.4	580.4
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (S_6), nm	582.2	582	582.1	582.1
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (C_2), nm	587.1	587.2	587.2	587.2
	592.8	592.8	592.8	592.8
	599.2	599.2	599.2	599.2
R	0.0882	0.0841	0.907	0.0907
ΔE (cm^{-1})*	344	341	341	341
$\tau({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$ (ms)**	1.24	1.21	1.14	1.14

* $\Delta E^{2\text{teor}}=355\text{cm}^{-1}$ (Y_2O_3); ** $\tau({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)_{\text{teor}}=1.0\text{ms}$ (Y_2O_3)

4.1.7 Vreme života

4.1.7.1 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$

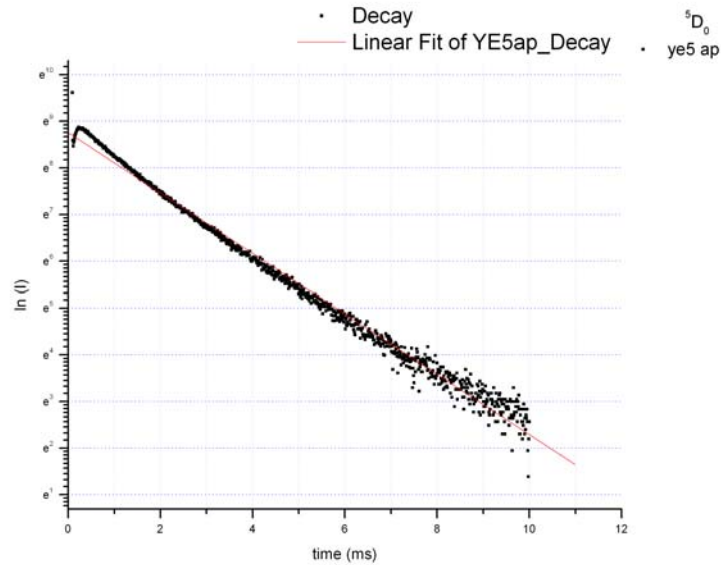
Na slici 4.16 su prikazane krive opadanja intenziteta fosforescencije sa vremenom sa 5D_0 emisijom nivoa sintetisanih i termički tretiranih prahova sistema $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ i $(\text{Y}_{0.90}\text{Eu}_{0.10})_2\text{O}_3$ pri eksitaciji na 393nm ($\lambda_{\text{em}}=611\text{nm}$).



Slika 4.16 Krive opadanja intenziteta fotoluminescence sa vremenom sa 5D_0 nivoa, sintetisanih i termički tretiranih prahova sistema a) $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ i b) $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$

Opadanje intenziteta emisije sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$ se može opisati eksponencionalnom funkcijom prvog reda na osnovu jednačine (3.8). Stoga se logaritmovanjem dobijenih zavisnosti intenziteta $I(t)$ -t i prevođenjem u grafički prikaz $\ln I(t)$ -t dobija linearna zavisnost. Vrednosti vremena života se izračunavaju na osnovu nagiba krive. Primer određivanja vremena života linearnim fitovanjem krive $\ln I(t)$ -t za slučaj sintetisanog praha sastava $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ je dat na slici 4.17. Dobijene vrednosti vremena života su, za date

sisteme, prikazane unutar grafika (slika 4.16), dok su vrednosti τ indeksirane na osnovu temperature termičkog tretmana (indeks ap odnosi na sintetisan uzorak).



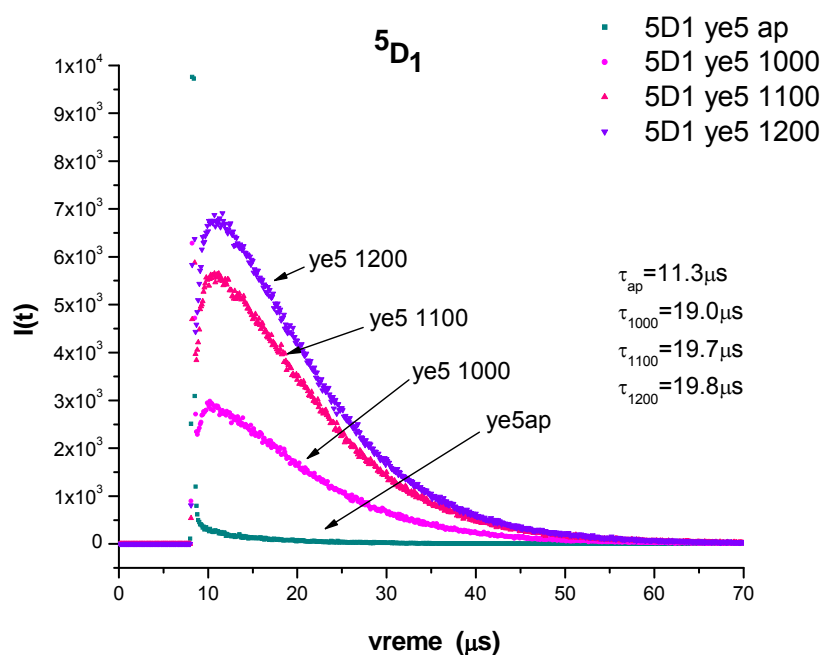
Slika 4.17 Primer određivanja vremena života linearnim fitovanjem krive $\ln(I)$ - t za slučaj sintetisanog praha sastava $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$

Dobijene vrednosti vremena života za sistem $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ su oko 1.5ms za sintetisan uzorak i uzorak termički tretiran na $1000^\circ C$, dok je za prahove termički tretirane na 1100 i $1200^\circ C$, vreme života oko 1.4 ms. Sa druge strane, za sistem $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ ove vrednosti su nešto niže. Sintetisani i uzorak tretiran na $1000^\circ C$ imaju vreme života od oko 1.2 ms, dok prahovi termički tretirani na 1100 i $1200^\circ C$ imaju vremena života oko 1.1ms. Sa obzirom na to da je vrednost vremena života emisije 5D_0 nivoa europijumovog jona za slučaj Y_2O_3 u konsolidovanom stanju oko 1ms [8], može se zaključiti da dobijeni prahovi usled svoje nanostrukturne prirode imaju bolje karakteristike u odnosu na komercijalne materijale u konsolidovanom stanju [9]. Takođe, s obzirom na veće vreme života kod prahova sistema $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ se može zaključiti da oni imaju bolje funkcionalne karakteristike u odnosu na prahove dopirane sa 10at% Eu^{3+} i da za slučaj sistema $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ dolazi do koncentracionog gašenja emisije.

4.1.7.2 $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$

Za slučaj sistema $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ urađeno je merenje 5D_1 emisionog nivoa pod eksitacijom na 393nm ($\lambda_{em}=533nm$) i krive opadanja intenziteta emisije sa ovog nivoa su date na slici 4.18.

Obzirom na kompleksan put deeksitacije sa 5D_1 nivoa na 7F_2 nivo, koji se ne može opisati eksponencijalnom funkcijom prvog reda (3.8), vremena života su u ovom slučaju računata kao prosečno vreme, τ_{avr} , na osnovu zavisnosti (3.9). Dobijene vrednosti su prikazane unutar grafika datog na slici 4.18, odakle se vidi da najnižu vrednost od $11.3\mu s$ poseduje sintetisan uzorak.



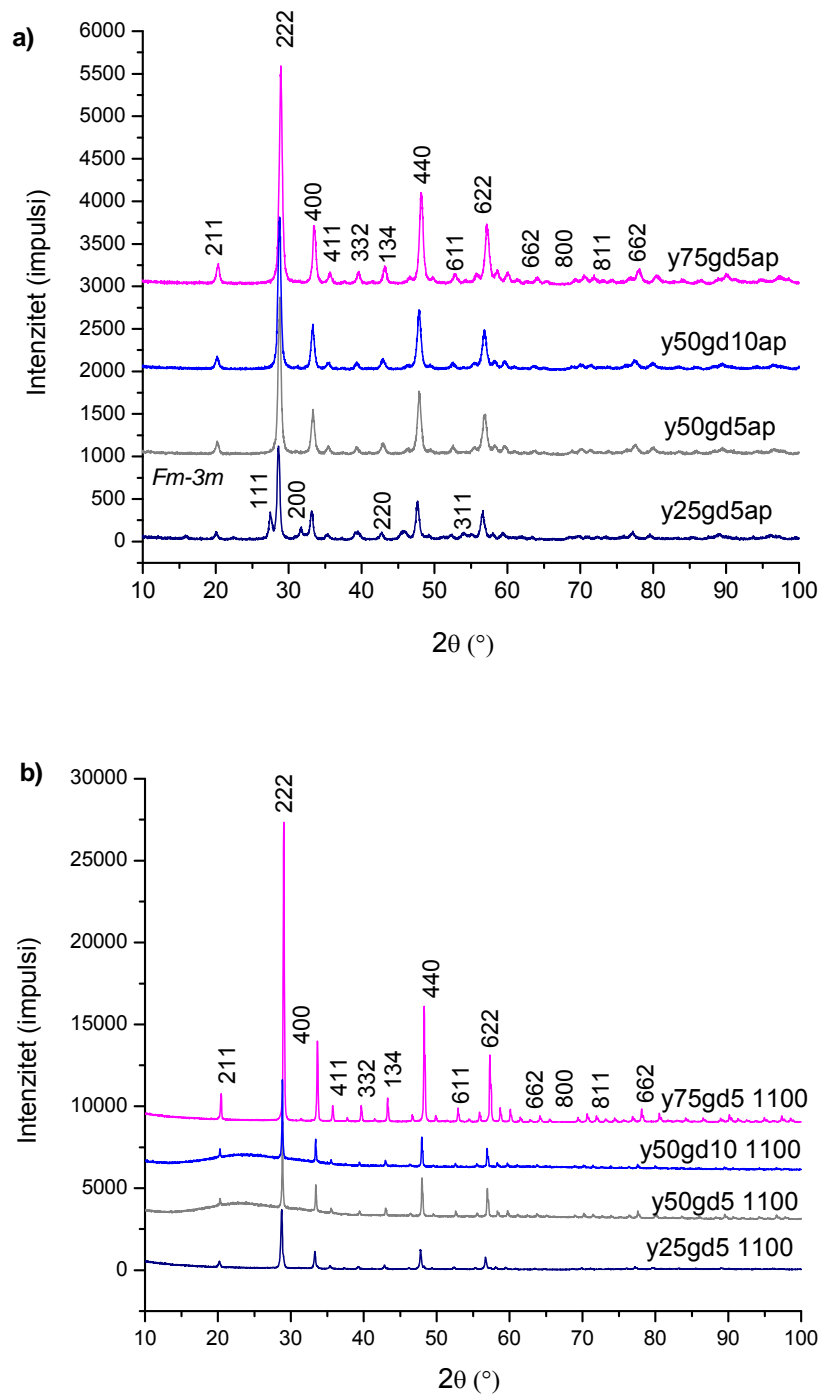
Slika 4.18 Krive opadanja intenziteta fotoluminescencije sa vremenom sa 5D_1 nivoa sintetisanih i termički tretiranih prahova $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$

4.2 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ sistem

4.2.1 Rendgeno-struktorna analiza sistema

Difraktogrami sintetisanih prahova $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$, kao i prahova termički tretiranih na $1100^\circ C$ su dati uporedno na slici 4.19. Refleksije sintetisanih prahova (slika 4.21a) ukazuju na to da ovi prahovi poseduju kubnu strukturu biksbita, prostorne grupe $Ia-3$ koja odgovara stukturi Y_2O_3 (JCPDS 41-1105, $a=10.60\text{\AA}$). Kod sintetisanog praha sa najvećim sadržajem gadolinijuma, čiji je sastav $(Y_{0.25}Gd_{0.75})_2O_3:Eu^{3+}$ pored refleksija koje odgovaraju zapreminski centriranoj kubnoj strukturi sa $Ia-3$ prostornom grupom, uočljivi su i pikovi površinski centrirane $Fm-3m$ kubne strukture. Postojanje površinski centrirane $Fm-3m$ faze, u koegzistenciji sa kubnom $Ia-3$ fazom, uočeno je u prethodnim istraživanjima za slučaj sintetisanih prahova čistog $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ dobijenog metodom sprej pirolize [10]. Stoga, pojava ove faze kod uzoraka mešanog oksida sastava koji je najbliži čistom Gd_2O_3 nije neočekivano za uspostavljene uslove sinteze.

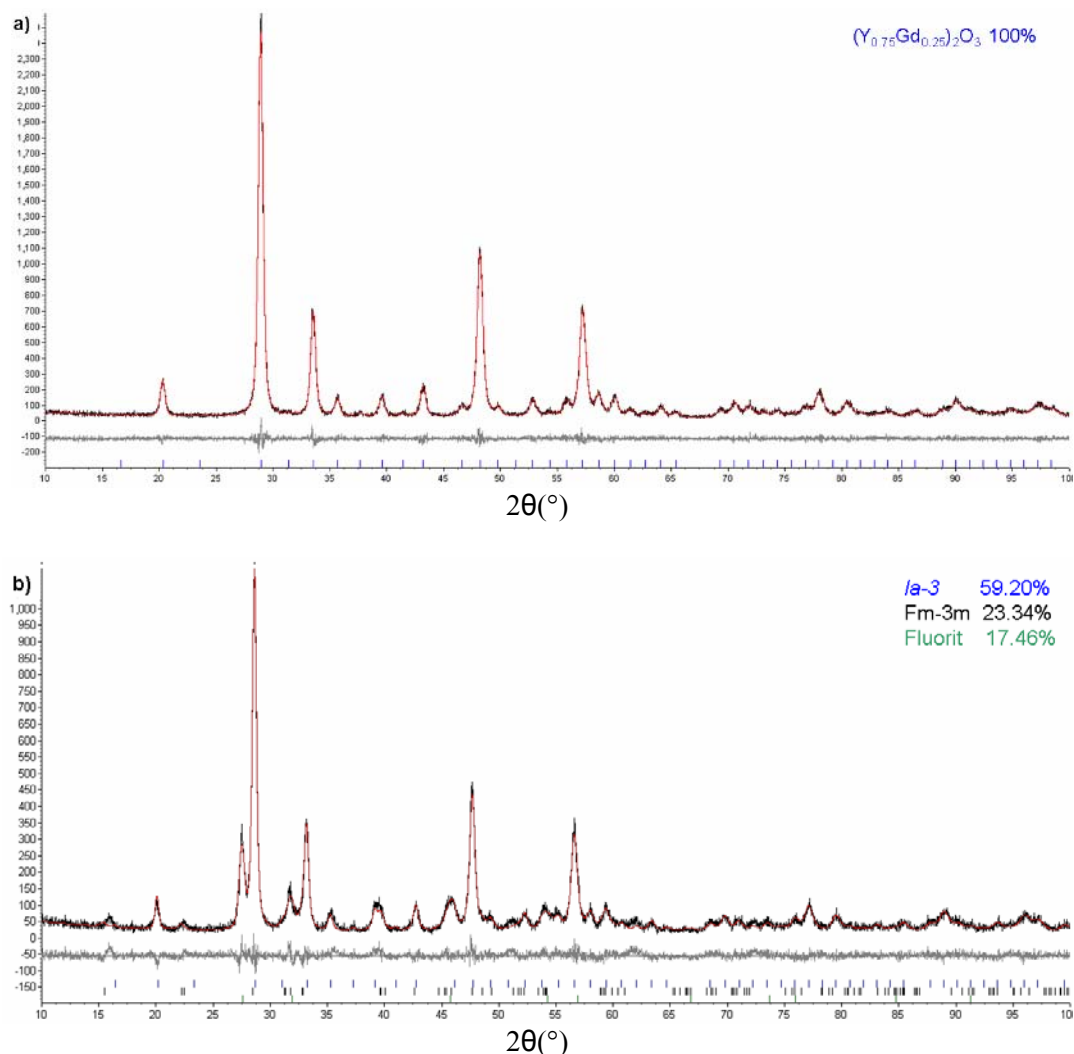
Termičkim tretmanom pri $1100^\circ C$, $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ prahovi ($x=0.25, 0.50$) zadržavaju istu $Ia-3$ kubnu strukturu, dok se kod uzorka sastava $(Y_{0.25}Gd_{0.75})_2O_3:Eu^{3+}$ refleksije $Fm-3m$ faze gube i ostaju samo refleksije $Ia-3$ prostorne grupe. Pojačano prisustvo šuma kod uzorka $(Y_{0.50}Gd_{0.50})_2O_3:Eu$ sa 5 i 10 at% Eu^{3+} termički tretiranih na $1100^\circ C$ je posledica nosača uzoraka.



Slika 4.19 Uporedni prikaz rendgenskih difraktograma: a) prahova sistema $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ sintetisanih na 900°C i b) prahova sistema $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ termički tretiranih na 1100°C

Analiza dobijenih rendgeno-strukturnih spektara prahova mešanih oksida je urađena Ritveldovom metodom u programu Topas Academic. Utačnjavanje strukture mešanih oksida je urađeno tako što su početni strukturni parametri odgovarali parametrima kartice ICSD 73659 za $Gd_{0.745}O_3Y_{1.255}$ [11]. Grafički prikaz utičnjavanja za sisteme $(Y_{0.75}Gd_{0.25})_2O_3:Eu^{3+}$ i $(Y_{0.25}Gd_{0.75})_2O_3:Eu^{3+}$ je dat na slici 4.20, dok su dobijeni rezultati za

sve sisteme prikazani tabelarno (tabela 4.6). Grafički prikaz strukturnog utaćnjavanja ostalih sistema je dat u Prilogu I.



Slika 4.20 Utaćnjavanje strukture Rietvoldovom metodom u programu Topas Academic za a) $(Y_{0.75}Gd_{0.25})_2O_3:Eu^{3+}$ ap i b) $(Y_{0.25}Gd_{0.75})_2O_3:Eu^{3+}$ ap

Na osnovu dobijenih rezultata se vidi da sintetisani, kao i termički tretirani uzorci, poseduju kubnu strukturu $Ia-3$ prostorne grupe. Kod sintetisanog uzorka sastava $(Y_{0.25}Gd_{0.75})_2O_3:Eu^{3+}$ su, pored primarne $Ia-3$ faze (59.20 wt%), identifikovane i dve intermedijarne faze: kubna $Fm-3m$ faza (23.34 wt%), strukturno slična gadolinijum teluritu $Gd_2Te_6O_{15}$ (JCPDS 37-1400, $a=10.611\text{\AA}$) i monoklinična $P2_1/m$ YOOH faza (17.46 wt%). Utaćnjavanje $Fm-3m$ faze je izvršeno pomoću strukturnih parametara koji odgovaraju CaF_2 strukturi (ICSD 76045). Na osnovu difraktograma uzorka termički tretiranog na 1100°C je zaključeno da se ova faza gubi usled termičkog tretman i da ostaje samo primarna, $Ia-3$ faza. S obzirom da je stehiometrija sistema $(Y_{0.25}Gd_{0.75})_2O_3:Eu^{3+}$ takva da je najpribližnija čistom gadolinijum oksidu, bitno je napomenuti da je pokazano da pri sličnim uslovima sinteze sistema $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ metodom sprej pirolze takođe dolazi do pojave sekundarne $Fm-3m$ faze za slučaj ap uzoraka [10]. Prisustvo monoklinične YOOH faze $P2_1/m$ (JCPDS 201413) se objašnjava prisustvom OH grupe, obzirom da je kao uzorak za ispitivanje XRD anlizom uzeta frakcija koja je sakupljena u ispiralici sa destilovanom vodom na izlazu iz sistema. Pojava YOOH faze kod ove frakcije je povezana sa dugim aktivnim vremenom sinteze po sistemu (oko 30h), obzirom da je prah držan oko 170h u ispiralici sa vodom, kao

i sa činjenicom da čestice nastale u procesu sprej pirolize poseduju veoma razvijenu specifičnu površinu na koju se adsorbuju molekuli vode. To je u skladu sa rezultatima dobijenim od strane Kuroda-e i saradnika [12], koji su ukazali da se površinska svojstva oksida retkih zemalja znatno menjaju u prisustvu vode, posebno kada su u pitanju veoma aktivni prahovi. Naime, na površini aktivnih prahova Y_2O_3 dolazi do fizičkog adsorbovanja vode, koja zatim prodire u unutrašnji sloj praha, gde reaguje sa Y_2O_3 i, prodirući dalje u masu praha, formira intermedijarna jedinjenja, kao što su $Y_2O_3(H_2O)$ ili $YOOH$. Pojava ove faze nije primećena kod frakcija uzoraka praha koje su izdvojene u kvarcnoj cevi na samom izlazu iz sistema.

Analizom podataka prikazanih u okviru tabele 4.6 zapaža se linearni porast parametara kristalne rešetke sa povećanjem sadržaja gadolinijuma, što je posledica razlike u jonskim prečnicima konstituentnih jona i parametara kristalne rešetke čistih oksida ($Y^{3+}=0.90 \text{ \AA}$, $Gd^{3+}=0.938 \text{ \AA}$ i $Eu^{3+}=0.947 \text{ \AA}$; $a(Y_2O_3)=10.60 \text{ \AA}$, $a(Gd_2O_3)=10.81 \text{ \AA}$) [1,2,10].

Veličina kristalita sintetisanih uzoraka je oko 20 nm u svim mešanim oksidima, dok je za slučaj termički tretiranih oksida primećen veći porast veličine kristalita, te se kod njih ove vrednosti kreću od 150 do 200nm. Vrednosti mikronaprezanja unutar kristalne rešetke sintetisanih oksida su nešto veće, ali su približno sličnih vrednosti kod svih uzoraka. Pad u vrednosti mikronaprezanja kod termički tretiranih uzoraka je očekivan s obzirom na relaksaciju kristalne rešetke usled termičkog tretmana.

Struktura uzoraka mešanih oksida termički tretiranih na 1100°C je kubna sa *Ia-3* prostornom grupom. Kod uzorka sa najvećim sadržajem gadolinijuma, koji je posedovao *Fm-3m* fazu, preostaje samo kubna *Ia-3* faza, međutim, određeno je da se u ovom uzorku pored sastava $(Y_{0.25}Gd_{0.75})_2O_3:Eu^{3+}$ javlja i udeo od 5.2 % mešanog oksida sastava $(Y_{0.75}Gd_{0.25})_2O_3:Eu^{3+}$. Ovo je ustanovljeno na osnovu dobijene vrednosti parametra kristalne rešetke od 10.667 \AA (vrednost koja je je identična vrednosti određenoj za uzorak y75gd51100 (tabela 4.6)). Mogući razlog nastanka oksida ovakve stehiometrije jeste u različitoj difuziji u čvrstom stanju jona Y^{3+} i Gd^{3+} te je pri termički izazvanom prelasku iz kubne površinski centrirane strukture *Fm-3m* u kubnu, zapreminski centriranu strukturu došlo do brže difuzije Gd^{3+} jona, što je dovelo do lokalnog stvaranja mešanog oksida sastava $(Y_{0.75}Gd_{0.25})_2O_3:Eu^{3+}$.

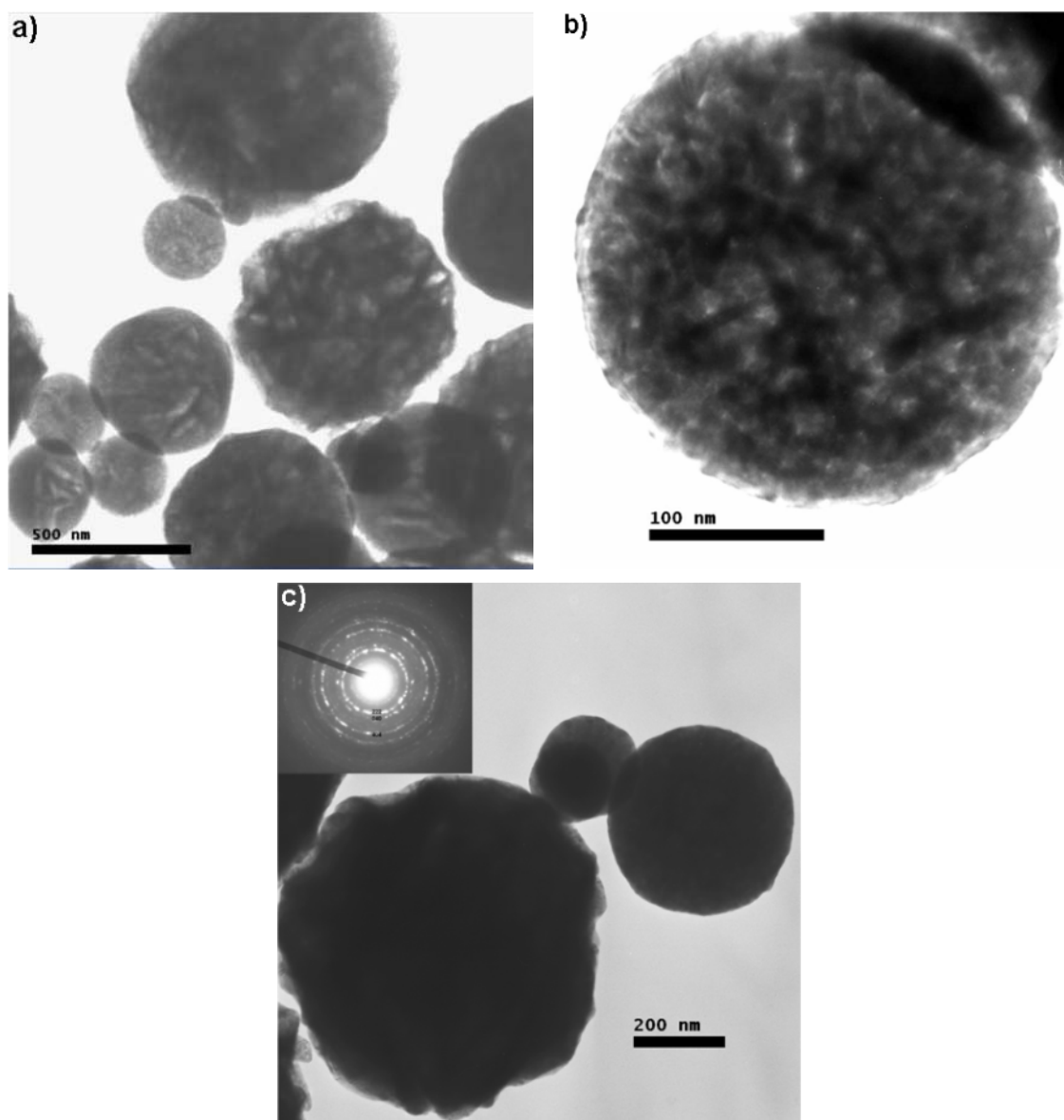
Tabela 4.6 Rezultati strukturnog utičnjavanja programom Topas Academic za sisteme mešanih oksida $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$

uzorak	gof	r_{brag}	a, \AA	CS, nm	MS,%
y75gd5 ap	1.059	1.042	10.672 ± 0.0005	21.49 ± 0.36	0.479 ± 0.017
y50gd5 ap	1.043	1.574	10.729 ± 0.0006	23.49 ± 0.55	0.596 ± 0.022
y50gd10 ap	1.058	1.517	10.732 ± 0.0007	23.89 ± 0.56	0.708 ± 0.024
y25gd5 ap*	1.441	3.766	10.773 ± 0.001	28.47 ± 1.56	0.589 ± 0.039
y75gd5 1100	1.354	3.365	10.667 ± 0.0001	155.94 ± 5.86	0.0329 ± 0.0032
y50gd5 1100	1.164	1.282	10.724 ± 0.0002	202.63 ± 20.24	0.0563 ± 0.0070
y50gd10 1100	1.196	2.629	10.73 ± 0.0002	191.36 ± 17.02	0.0195 ± 0.0096
y25gd5 1100**	1.194	1.708	10.771 ± 0.0004	55.25 ± 2.72	0.0333 ± 0.014

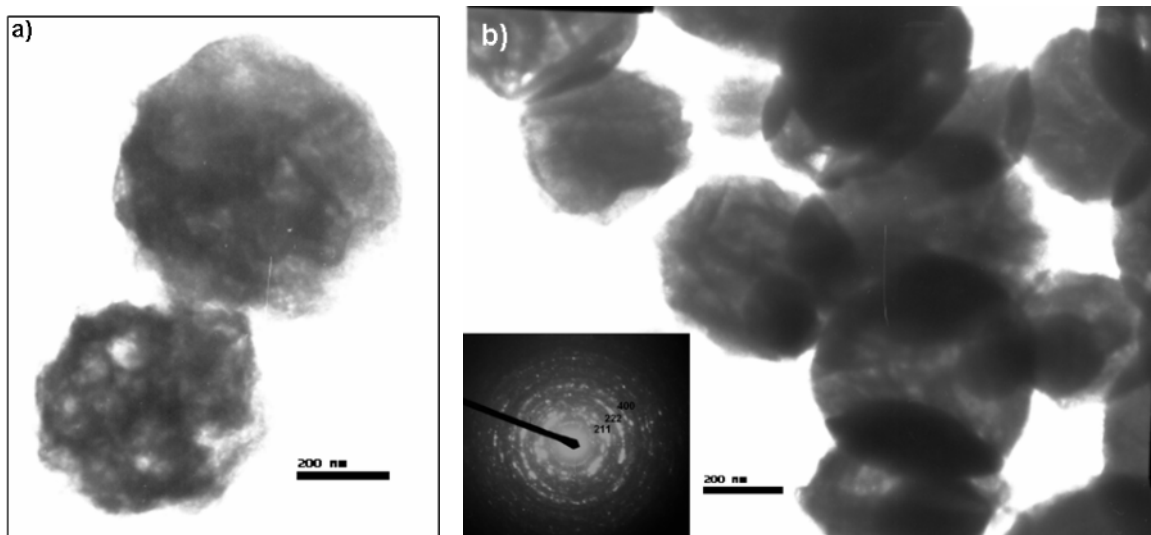
*udeo *Fm-3m* faze= $29.37 \pm 2.42\%$; **udeo y75gd25 faze= $5.17 \pm 1.26\%$

4.3.2 Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

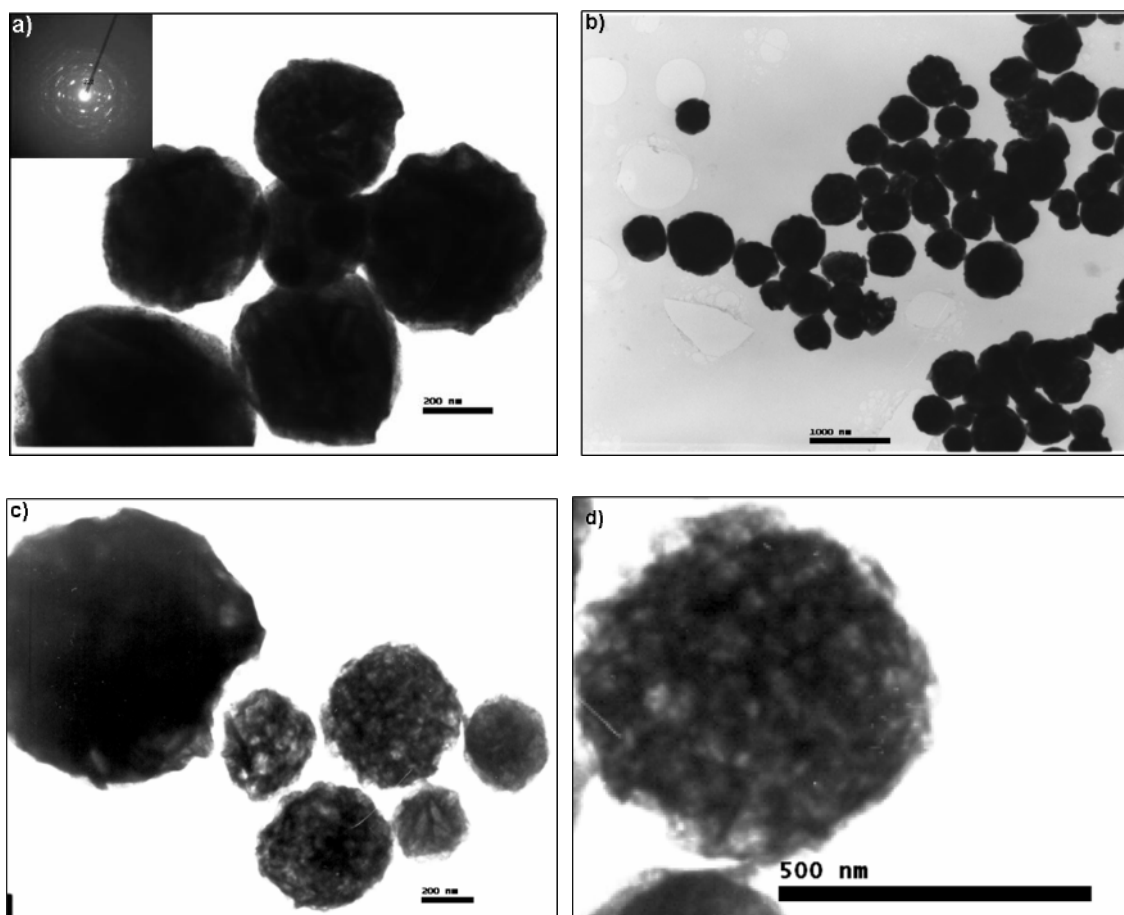
Transmisiona elektronska mikroskopija sintetisanih uzoraka $(Y_{0.75}Gd_{0.25})_2O_3:Eu^{3+}$, $(Y_{0.50}Gd_{0.50})_2O_3:Eu^{3+}$ sa 5 at% Eu^{3+} i sistema $(Y_{0.50}Gd_{0.50})_2O_3:Eu^{3+}$ sa 10 at% Eu^{3+} (slike 4.21-4.23) ukazuje na sferičan oblik čestica. Na osnovu ovih mikrografija se može zaključiti da je došlo do ravnomerne precipitacije tokom procesa sinteze, s obzirom da u njima nije uočljivo postojanje koncentracionog gradijenta od središta čestice ka površini, i da su čestice pune i mikroporozne. U okviru slika 4.21c, 4.22b i 4.23a dat je prikaz elektronske difrakcije na odabranoj površini (SAED) na osnovu kojih su potvrđeni rezultati strukturne analize dobijeni metodom XRD, odnosno, u svim slučajevima je identifikovana *Ia-3* kubna struktura. SAED prstenovi ukazuju na polikristalnu prirodu materijala, dok njihova širina sugerise na visoku koncentraciju defekata.



Slika 4.21 TEM mikrografije uzorka sistema $(Y_{0.75}Gd_{0.25})_2O_3:Eu^{3+}$ a,b) dobijenog metodom sprej pirolize na $900^{\circ}C$; c) SAED sistema $(Y_{0.75}Gd_{0.25})_2O_3:Eu^{3+}$ gde je identifikovano prisustvo *Ia-3* prostorne grupe



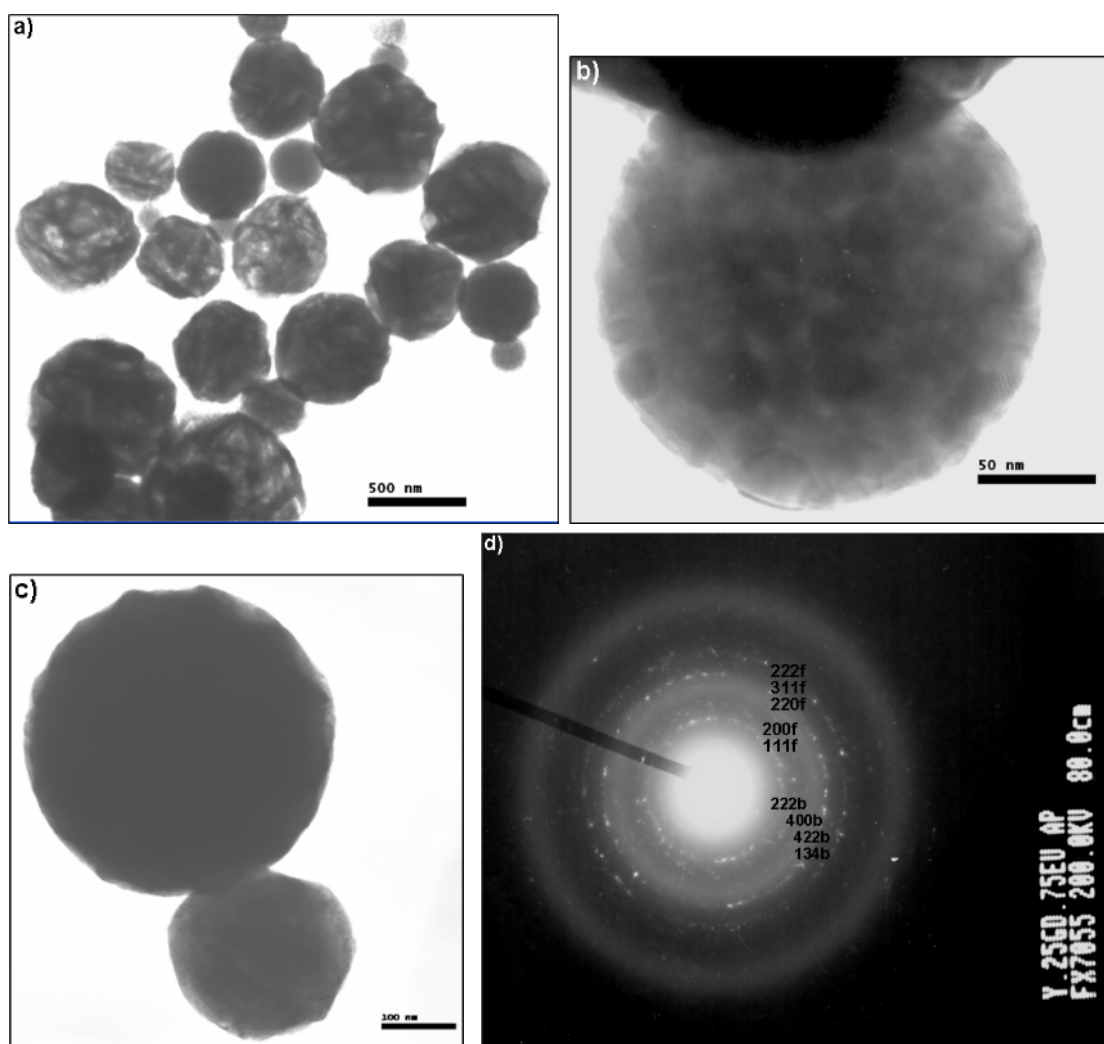
Slika 4.22 TEM mikrografije uzorka sistema $(Y_{0.50}Gd_{0.50})_2O_3:Eu^{3+}$ sa 5 at% europijuma dobijenog metodom sprej pirolize na $900^\circ C$; b) SAED sistema $(Y_{0.50}Gd_{0.50})_2O_3:Eu^{3+}$, širina prstenova sugerirše veće prisustvo defekata kod ovog sistema



Slika 4.23 TEM mikrografije uzorka sistema $(Y_{0.50}Gd_{0.50})_2O_3:Eu^{3+}$ sa 10 at% europijuma dobijenog metodom sprej pirolize na $900^\circ C$

TEM analiza uzorka $(Y_{0.25}Gd_{0.75})_2O_3$ sa 5 at% Eu^{3+} je dala iste rezultate vezano za morfološke karakteristike prahova u odnosu na već pomenute mešane okside. Čestice su sferične, pune morfologije i mikroporozne (slika 4.24a,c), sa jasno izraženom unutrašnjom strukturom sačinjenom od primarnih entiteta (slika 4.24b).

SAED prstenovi, prikazani na slici 4.24d, su ukazali na polikristalni karakter i prisustvo dve kubne faze u sintetisanom prahu sastava $(Y_{0.25}Gd_{0.75})_2O_3:Eu^{3+}$. Bledi prstenovi na SAED, prikaznom u okviru slike 4.24c, odgovaraju osnovnoj, zapreminski centriranoj (bcc) fazi sa $Ia-3$ prostornom grupom i veličinom jedinične ćelije $a=10.77\text{\AA}$, dok intenzivniji prstenovi odgovaraju sekundarnoj, površinski centriranoj fazi sa $Fm-3m$ simetrijom i parametrima kristalne rešetke $a=5.60\text{\AA}$. Ova zapažanja su u potpunosti u skladu sa rezultatima dobijenim XRD analizom i strukturnim utačnjavanjem Ritveldovom metodom.



Slika 4.24 - a,b,c)TEM mikrografije uzorka sistema $(Y_{0.25}Gd_{0.75})_2O_3:Eu^{3+}$ dobijenog metodom sprej pirolize na 900°C ; d) SAED sistema $(Y_{0.25}Gd_{0.75})_2O_3:Eu^{3+}$, gde je identifikovano prisustvo dve faze sa prostornim grupama $Ia-3$ i $Fm-3m$.

EDS analiza hemijskog sastava čestica je urađena u kombinaciji sa TEM analizom. Dobijene vrednosti su prikazane u tabeli 4.7, gde su označene i konkretne mikrografije za koje je vezana EDS analiza. Na osnovu prikazanih vrednosti se vidi da postoji dobra saglasnost između sastava sintetisanih prahova i stehiometrije diktirane polaznim prekursorskim rastvorom. Čestice su visoke čistoće i nije zabeleženo prisustvo zaostalih faza kao posledica nepotpune dekompozicije polaznih nitrata.

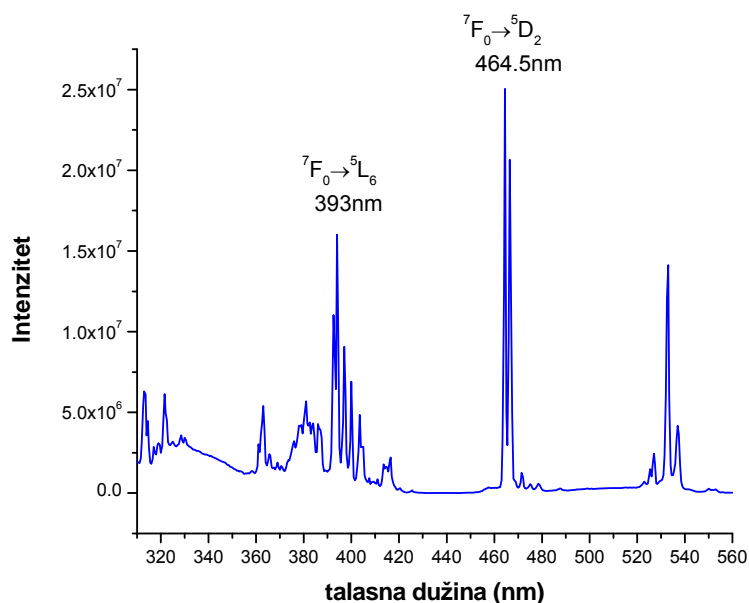
Tabela 4.7 Rezultati EDS analize uzoraka sistema $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$, sintetisanih metodom sprej pirolize na $900^\circ C$

Element/ uzorak	y ₇₅ gd ₅ ap	y ₅₀ gd ₅ ap	y ₅₀ gd ₁₀ ap	y ₂₅ gd ₅ ap
Slika	4.21c	4.22a	4.23d	4.24c
Y	70.85	41.50	42.27	21.82
Gd	23.02	54.46	48.17	72.19
Eu	6.13	4.04	9.56	5.99

4.2.3 Fotoluminescencija

4.2.3.1 Eksitacioni spektri

Eksitacioni spektar sistema mešanih oksida na primeru sistema $(Y_{0.25}Gd_{0.75})_2O_3:Eu^{3+}$ je prikazan na slici 4.25 i predstavlja tipičan eksitacioni spektar Eu^{3+} jona. Dobijeni spektar odgovara emisionoj talasnoj dužini od 611nm i dat je u opsegu od 310 do 560nm. Dva najintenzivnija pika odgovaraju talasnoj dužini 393 nm, koji je pripisan eksitaciji sa osnovnog 7F_0 nivoa na 5L_6 nivo, odnosno talasnoj dužini od 464.5nm i prelazu $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$.

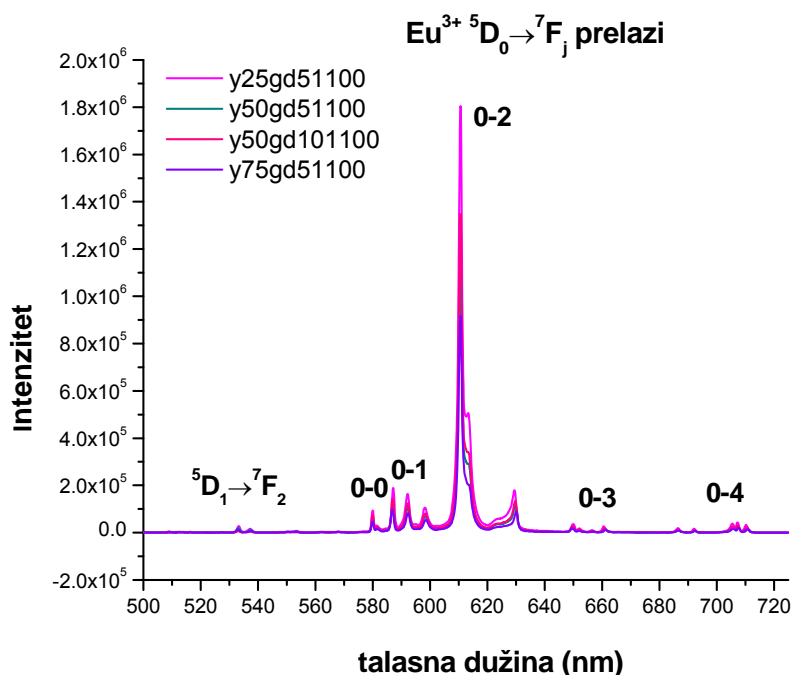


Slika 4.25 Eksitacioni spektar sistema $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$

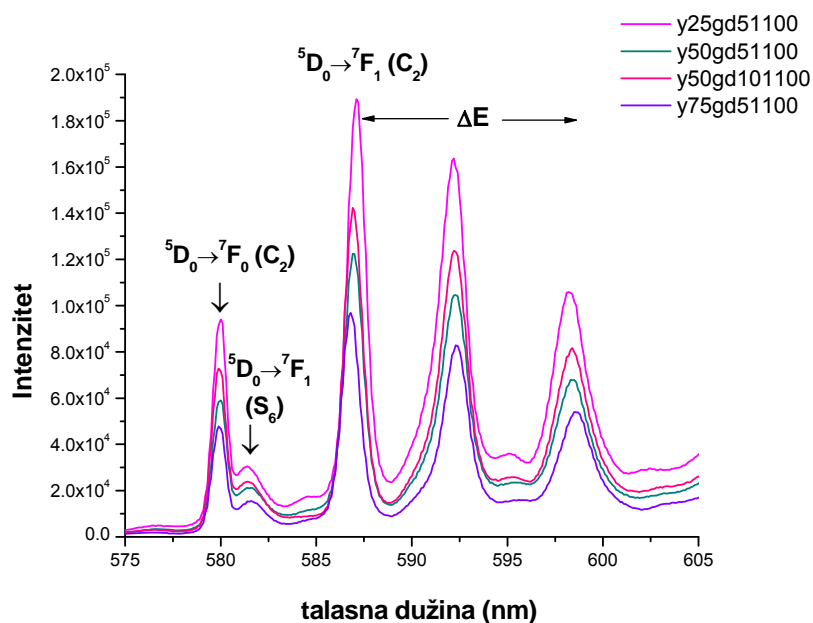
4.2.3.2 Emisioni spektri

Emisioni spektri mešanih oksida su dobijeni u opsegu od 500 do 725nm i, isto kao za slučaj $Y_2O_3:Eu^{3+}$, dobijeni su pri talasnoj dužini od 393nm, koja odgovara eksitaciji sa osnovnog 7F_0 na 5L_6 nivo. Uporedni prikaz emisionih spektara mešanih oksida različitih sastava, termički tretiranih na $1100^\circ C$, dat je na slici 4.26.

I za slučaj mešanih oksida dobijen je karakterističan emisioni spektar Eu^{3+} jona koji odgovara spin zabranjenim $f-f$ prelazima sa $^5\text{D}_1$ i $^5\text{D}_0$ nivoa na osnovne $^7\text{F}_j$ ($j=1, 2, 3, 4$) nivoe. Svi pikovi pripadaju Eu^{3+} jonu na C_2 položaju, osim jednog, koji odgovara trovalentnom europijumovom jonu na S_6 položaju, što se bolje vidi u okviru slike 4.27, gde je dat uporedni prikaz emisionih spektara mešanih oksida termički tretiranih na 1100°C u oblasti od 575 do 605nm.



Slika 4.26 Emisioni spektri prahova mešanih oksida sistema $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ termički tretiranih na 1100°C -12h



Slika 4.27 Starkove komponente $^7\text{F}_1$ razdvajanja za Eu^{3+} i emisioni pikovi koji odgovaraju prelazima $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0(\text{C}_2)$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1(\text{C}_2)$ i $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1(\text{S}_6)$ sistema $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Starkove komponente 7F_1 razdvajanja² za Eu^{3+} , kao i maksimalno razdvajanje ΔE , su obeleženi na slici 4.27, dok su njihove pozicije i vrednosti prikazane u tabeli 4.8. Maksimalno razdvajanje ΔE je direktno proporcionalno jačini kristalnog polja [6,13] i može su uočiti linearna zavisnost ovih vrednosti sa promenom odnosa Y/Gd u mešanim oksidima, što se može koristiti kao indikacija idealnog mešanja u čvrstim rastvorima Y_2O_3 i Gd_2O_3 [4].

Tabela 4.8 Parametri dobijeni fotoluminescentnim ispitivanjem sistema $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

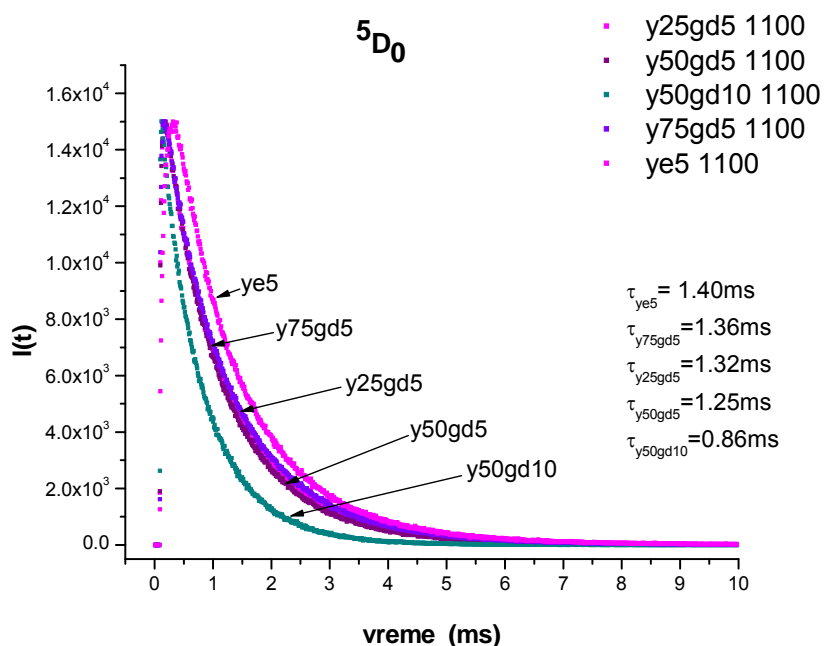
	ye ₅ 1100	y _{75gd5} 1100	y _{50gd5} 1100	y _{25gd5} 1100	y _{50gd10} 1100
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0 (C_2), \text{ nm}$	580.4	579.9	580	580	579.9
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1 (S_6), \text{ nm}$	582.2	581.6	581.6	581.4	581.4
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1 (C_2), \text{ nm}$	587.1	586.8	586.9	587.1	586.9
	592.8	592.3	592.3	592.2	592.2
	599.2	598.5	598.3	598.2	598.4
R	0.0882	0.0904	0.092	0.0906	0.092
$\Delta E (\text{cm}^{-1})$	344	333.2	324.7	316.1	327.5
$\tau({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) (\text{ms})$	1.4	1.36	1.25	1.32	0.86
$\tau_{\text{avr}}({}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2) (\mu\text{s})$	19.7	14.3	13.9	13.6	/

4.2.4 Vreme života

4.2.4.1 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$

Za sisteme mešanih oksida, dopiranih sa 5at% Eu^{3+} , termički tretiranih na 1100°C, urađena su merenja opadanja intenziteta fosforescencije sa vremenom pri relaksaciji Eu^{3+} sa 5D_0 nivoa na 7F_2 , pod eksitacijom na 393nm ($\lambda_{\text{em}}=611\text{nm}$). Dobijene krive su fitovane eksponencionalnom funkcijom prvog reda, datom u jednačini (3.8), i na slici 4.28 su prikazane zajedno sa izračunatim vremenima života. Vrednosti vremena života su dobijene na isti način kao za slučaj čistih oksida Y_2O_3 . Na osnovu oblika dobijenih krivih, kao i proračunatih vremena života, se vidi da najveću vrednost vremena života ima čist oksid Y_2O_3 sa 5 at% Eu^{3+} (1.40ms), zatim slede uzorci sa 25% i 75 % Gd^{3+} , gde su vrednosti vremena života 1.36 i 1.32 ms, respektivno. Najnižu vrednost ima prah kod kojeg je odnos Y:Gd =50:50 i ono iznosi 1.25 ms. Kako bi se pratio uticaj dopiranosti na mešane okside kod uzoraka $(\text{Y}_{0.50}\text{Gd}_{0.50})_2\text{O}_3$, izvršeno je dopiranje sa 5 i sa 10 at % Eu^{3+} . Na osnovu ispitivanja vremena života sa 5D_0 nivoa, za ove sisteme se vidi da kod praha sa 10 at% europijuma dolazi do očiglednog koncentracionog gašenja emisije, što se ogleda u smanjenju vremena života na 0.86ms, što je znatno niže u odnosu na vremena života čistih oksida u konsolidovanoj formi ($\tau(\text{Y}_2\text{O}_3)_{\text{bulk}}=1\text{ms}$ i $\tau(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{\text{bulk}}=1.1\text{ms}$) [4].

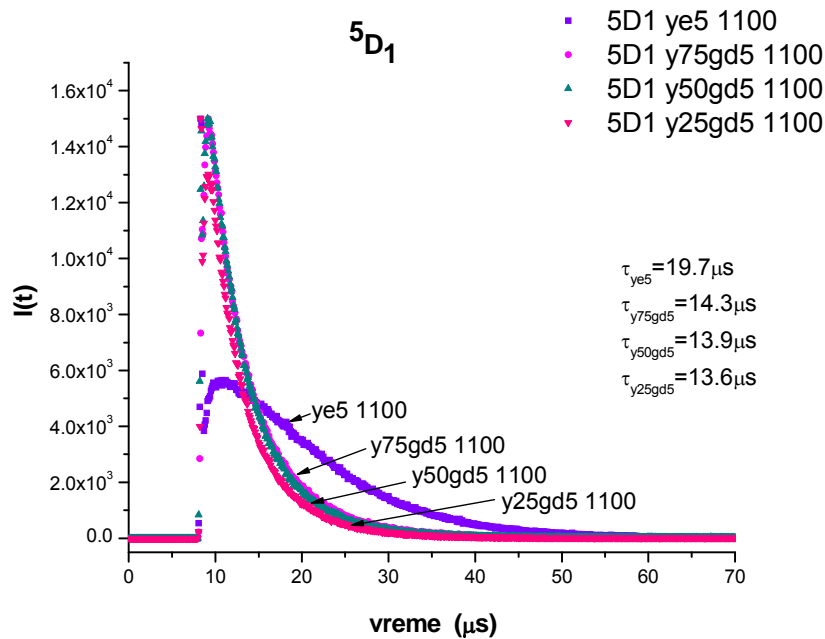
² 7F_1 multiplet



Slika 4.28 Krive opadanja intenziteta fotoluminescencije sa vremenom sa 5D_0 nivoa za sisteme $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ na $1100^\circ C$

4.2.4.2 ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$

Ispitivanje 5D_1 emisionog nivoa pod eksitacijom na 393nm ($\lambda_{em}=533\text{nm}$) je urađeno i za slučaj mešanih oksida termički tretiranih na $1100^\circ C$. Dobijene krive opadanja intenziteta emisije sa 5D_1 nivoa su date na slici 4.29. I u ovom slučaju krive se ne mogu prikazati eksponencijalnom funkcijom prvog reda usled kompleksnog puta deeksitacije, pa je vreme života računato kao srednje vreme τ_{avr} (jednačina (3.9)) i dobijene vrednosti vremena su takođe prikazane unutar grafika. S obzirom da se radi o uzorcima različitog sastava, ali termički tretiranih pri istoj temperaturi ($1100^\circ C$), može se reći da je raspoređenost Eu^{3+} jona u ovim prahovima približno ista, imajući u vidu ujednačenost u vrednostima vremena života, koje iznosi oko $14\mu s$. Takođe, efekat krosrelaksacije je izreženiji kod mešanih oksida u odnosu na čist itrijum oksid, s obzirom na to da je kod njega vrednost vremena života emisije Eu^{3+} jona oko $20\mu s$.



Slika 4.29 Krive opadanja intenziteta fotoluminescencije sa vremenom sa 5D_1 nivoa za sisteme $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ na $1100^\circ C$

LITERATURA:

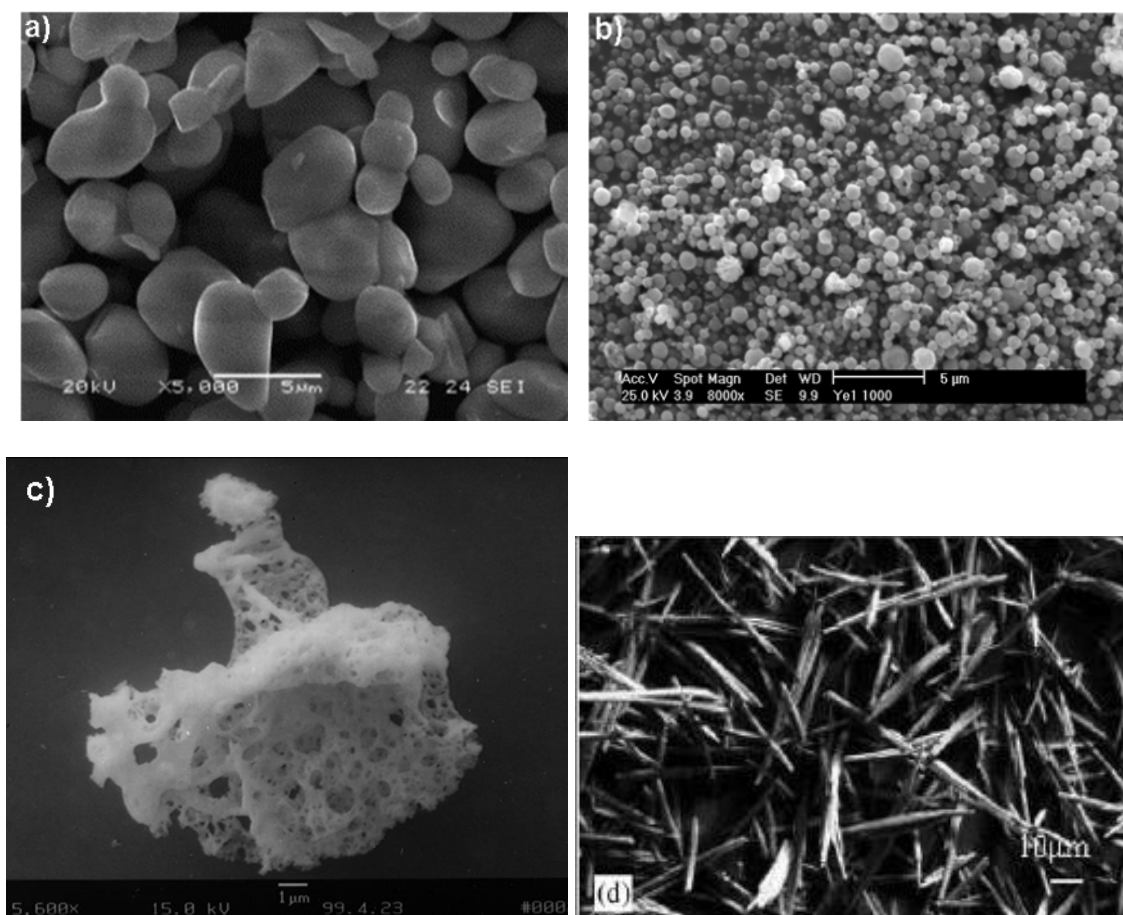
1. PCPDFWIN, Version 2.4, Copyright 2003, JCPDS-ICDD
2. M.V.Nazarov, J.H.Kang, D.Y.Jeon, E.J.Popovici, L.Muresan, B.S.Tsukerblat, Lattice parameter and luminescence properties of europium activated yttrium oxide, *Solid State Communications*, 133 (2005) 183-186
3. N.Wada, K.Kojima, Glass composition dependence of Eu^{3+} ion red fluorescence, *Journal of Luminescence*, 126 (2007) 53-62
4. Ž.Andrić, M.D.Dramićanin, M.Mitrić, V.Jokanović, A.Bessiere, B.Viana, Polymer complex solution synthesis of $(Y_xGd_{1-x})_2O_3:Eu^{3+}$ Nanopowders, *Optical Materials* 30 (2008) 1023–1027
5. E.Antic-Fidancev, J.Hölsä, M.Lastusaari, Crystal field energy levels of Eu^{3+} and Yb^{3+} in the C_2 and S_6 sites of the cubic C-type R_2O_3 , *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15 (2003) 863-876
6. O.Malta, E.Antic-Fidancev, M.Lemaitre-Blaise, A.Milicic-Tang, M.Taibi, The crystal field strength parameter and the maximum splitting of the 7F_1 manifold of the Eu^{3+} ion in oxides, *Journal Alloys and Compounds*, 228 (1995) 41-44
7. M.Buijs, A.Meyerink, G.Blasse, Energy transfer between Eu^{3+} ions in a lattice with two different crystallographic sites: $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ and Eu_2O_3 , *Journal of Luminescence*, 37 (1987) 9-20
8. O.Pons Y Moll, A.Huignard, E.Antic-Fidancev, P.Aschehoug, B.Viana, E.Millon, J.Perrière, C.Garapon, J.Mugnier, Eu^{3+} - and Tm^{3+} -doped yttrium oxide thin films for optical applications, *Journal of Luminescence*, 87-89 (2000)1115-1117 -1ms y2o3

9. R.S.Meltzer, S.P.Feofilov, B.Tissue and H.B.Yuan, Dependence of fluorescence lifetimes of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles on the surrounding medium, *Physical Review B*, 60 (1999) R14012-R14015
10. Y.Wang, O.Milosevic, L.Gomez, M.E.Rabanal, J.M.Torralba, B.Yang, P.D.Townsend, Thermoluminescence responses from europium doped gadolinium oxide, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18 (2006) 9257-9272
11. FindIt –ICSD Inorganic Crystal Structure Data
12. Y.Kuroda, H.Hamano, T. Mori, Y. Yoshikawa, M.Nagao, Specific Adsorption Behavior of Water on a Y_2O_3 Surface, *Langmuir*, 2000, 16, 6937-6947
13. A.A. Kaplyanskii, Linear Stark effect in spectroscopy and luminescence of doped inorganic insulating crystals, *Journal of Luminescence*, 100 (2002) 21-34

5. Diskusija

5.1. Morfologija sintetisanih prahova

Na osnovu SEM i TEM analize i dobijenih rezultata morfoloških karakteristika prahova čistog itrijum i mešanih itrijum-gadolinijum oksida, vidi se da su primenjena metoda sinteze - sprej piroliza i uspostavljeni parametri doprineli znatno boljim morfološkim karakteristikama u odnosu na karakteristike koje poseduju prahovi istih ovih sistema, ali za slučaj sinteze drugim metodama. Poređenje morfologije dobijenih prahova sa morfologijom komercijalnog $Y_2O_3:Eu^{3+}$, kao i sa morfologijama oksida retkih zemalja, koje se dobijaju drugim metodama sinteze je dato na slici 5.1.



Slika 5.1 - a) Morfologija komercijalnog $Y_2O_3:Eu^{3+}$ fosforescentnog materijala [1], b) sintetizovan $Y_2O_3:Eu^{3+}$ dobijen u okviru ovog rada (ye5 1100), c) $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ dobijen metodom sagorevanja iz rastvora [2] i d) $Y_2O_3:Eu^{3+}$ dobijen hidrotermalnom sintezom [3]

Sa ove slike se jasno vidi da morfologiju dobijenih prahova karakteriše visok stepen sferičnost tzv. sekundarnih čestica, koje su u neaglomerisanom stanju, te ovakvi prahovi mogu biti uspešno korišćeni u savremenim optoelektronskim uređajima. Dodatno, sferičnost je potvrđena i stereološkom analizom (tabela 4.2), kroz faktor oblika f_L , čije su vrednosti veoma bliske jedinici. Za sistem $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ove vrednosti se kreću od 0.93 do 0.95, osim za slučaj termički tretiranih prahova, gde, ili dolazi do početka sinterovanja, što je uočeno na TEM mikrografijama (slika 4.8d; $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ /1200°C; $f_L=0.83$), ili, u izuzetnim slučajevima, do nastajanja nepravilnih formi uočenih na SEM mikrografijama uzorka (slika 4.4a, $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ /1000°C; $f_L=0.87$).

Na osnovu SEM i TEM analiza sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$ uočeno je da su u većem procentu prisutne nanometarske, sferične čestice pune morfologije dok su veće, mikronske čestice šuplje morfologije prisutne u manjem udelu. Radi ispravnog tumačenja nastalih morfologija ispitanih sistema neophodno je utvrditi da li u fazi sušenja kapi (otparavanja rastvarača), dolazi do taloženja soli na površini kapi ili u njenoj zapremini. Sam mehanizam taloženja, moguće je analizirati definisanjem postojanja temperaturnog gradijenta preko Biotovog broja [4].

Sa obzirom na to da u ispitivanim sistemima Y_2O_3 imamo manje, nanometarske čestice pune morfologije i veće, mikronske čestice šuplje morfologije za ispitivanje ovog kriterijuma uzete su čestice veličine 400, 800 i 1200nm. Korišćenjem jednačine Liu i Sakurai-a (2.3) moguće je odrediti veličinu kapi koja vodi ka formiranju čestica ovih veličina i ona iznosi 2.4, 4.8 i 7.3 μ m, respektivno. Da bi se odredila raspodela temperature, preko definisanja temperaturnog gradijenta unutar kapi određenih dimenzija, posmatra se kap vode sfernog oblika, konstantnog prečnika D i vazduh, kao okolni fluid. Obzirom da se aproksimativno može uzeti da se period isparavanja dešava u temperaturnom intervalu od 100°C do 300°C, kap se posmatra na srednjoj temperaturi od 150°C kao i na graničnoj temperaturi od 300°C. Imajući u vidu da su korišćeni veoma razblaženi rastvori (0.1M) za proračun prenosa toplote su korišćeni parametri vode i oni su dati u tabeli 5.1.

Tabela 5.1 Vrednosti parametara koji figurišu u jednačinama za prenos toplote [5]

T, °C	ρ_{vazduha} , kgm ⁻³	μ_{vazduha} , 10 ⁶ Pas	λ_{vode} , Wm ⁻¹ K ⁻¹	$c_{p,\text{vode}}$, KJ(kgK) ⁻¹	ρ_{vode} , kgm ⁻³	Pr_{vazduha}
150	0.8036	24.0	0.687	4.285	911	0.68
300	0.6072	29.2	0.540	5.770	750	0.67

U skladu sa jednačinom Harpola [6], koeficijent prenosa toplote sa okolnog fluida na sfernu kap, se izračunava prema sledećoj jednačini:

$$Nu = 1.56 + 0.616 Re^{0.5} Pr^{0.33} \quad (5.1)$$

gde je:

Re - Rejnoldsov broj

Pr - Prandtlov broj

Nuseltov broj omogućava izračunavanje koeficijenta prelaženja toplote, α , za sfernu česticu preko koje struji fluid prema jednačini:

$$Nu = \frac{\alpha D}{\lambda_{\text{vode}}} \quad (5.2)$$

gde je:

D -prečnik kapi

λ -toplotna provodnost vode

Rejnoldsov broj, koji predstavlja odnos inercionih sila i sila trenja, izračunava se iz sledeće jednačine:

$$Re = \frac{\rho_{\text{vazduha}} w D}{\mu_{\text{vazduha}}} \quad (5.3)$$

gde je:

- ρ - gustina vazduha
 μ - viskozitet vazduha
 w - brzina kretanja kapi

Ako se prenos toplote sa sferene kapi i kroz nju, posmatra kao konvektivno (sa okolnog fluida na površinu kapi)-konduktivni (kroz kap) prenos toplote onda se Biotov broj definiše na sledeći način:

$$Bi = \frac{\alpha l}{\lambda_{vode}} \quad (5.4)$$

U gornjoj jednačini l predstavlja karakterističnu geometrijsku veličinu, koja se definiše kao odnos zapremine tela prema površini tela, i za sferu zavisi od njenog poluprečnika prema sledećem izrazu:

$$l = \frac{r}{3} \quad (5.5)$$

Jednačina (5.4) je kriterijalna jednačina i predstavlja odnos konduktivnog termičkog otpora, R_λ , prema konvektivnom termičkom otporu fluida, R_α [4]. Granične vrednosti Bi kriterijuma se dobijaju za sledeće uslove [7]:

- $R_\lambda \rightarrow 0$ ili $\lambda \rightarrow \infty$, $Bi \rightarrow 0$
- $R_\alpha \rightarrow 0$ ili $\alpha \rightarrow 0$, $Bi \rightarrow \infty$

Iz ovih uslova sledi da u slučaju kada Bi ima malu vrednost odnosno teži nuli, sfera se ponaša kao izotremsko telo i promena temperature se dešava samo u okolnom fluidu. Nasuprot tome, pri velikim vrednostima Bi kriterijuma, u celoj masi okolnog fluida je izotemska raspodela temperature, a promena temperature je samo unutar sfere i termički otpor kondukcije je znatno veći od termičkog otpora konvekcije.

U tabeli 5.2 su prikazane vrednosti proračuna jednačina (5.1)-(5.4).

Tabela 5.2 vrednosti Nu, Re, λ i Bi za različite veličine kapi-čestica

Veličina čestice, nm	Veličina kapi, μm	T, °C	Re	Nu	λ , W/m ² K	Bi
400	2.4	150	$2.29 \cdot 10^{-5}$	1.563	$4.47 \cdot 10^5$	0.2604
		300	$1.42 \cdot 10^{-5}$	1.562	$3.51 \cdot 10^5$	0.2603
800	4.8	150	$2.29 \cdot 10^{-5}$	1.563	$2.24 \cdot 10^5$	0.2604
		300	$1.42 \cdot 10^{-5}$	1.562	$1.76 \cdot 10^5$	0.2603
1200	7.3	150	$2.29 \cdot 10^{-5}$	1.563	$1.47 \cdot 10^5$	0.2604
		300	$1.42 \cdot 10^{-5}$	1.562	$1.16 \cdot 10^5$	0.2603

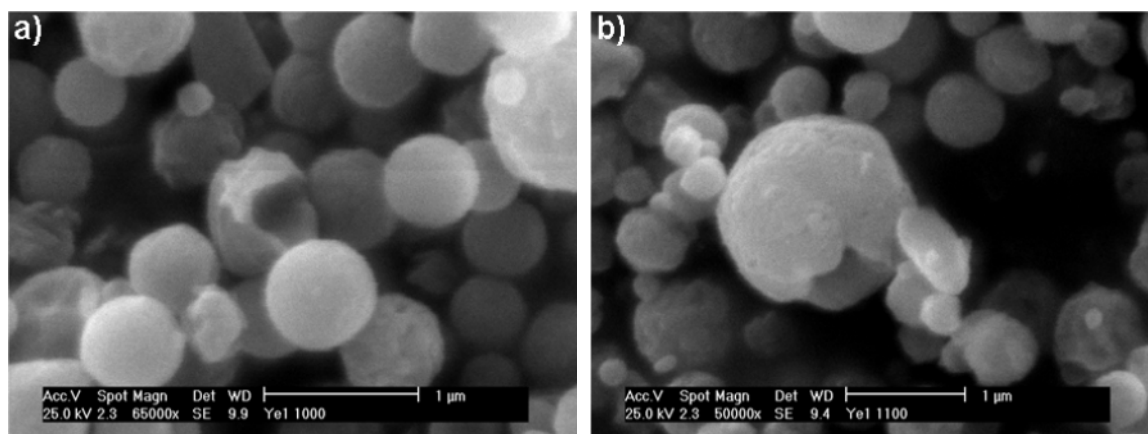
Da bi se dobio uvid u veličinu Biotovog boja, koji diktira veličinu termičkih otpora prenošenju toplote, uzet je Levenspilov primer za slučaj kada čvrsto telo slobodno pada kroz masu fluida [8]. Za ovaj slučaj su postavljeni sledeći granični uslovi:

- $Bi < 0.1 \Rightarrow R_{\alpha} \gg R_{\lambda}$ - termički otpor konvekcije je mnogo veći od termičkog otpora kondukcije i sav otpor prenošenju toplote sa fluida na telo je u fluidu
- $0.1 < Bi < 40 \Rightarrow R_{\alpha}, R_{\lambda}$ – oba otpora su značajna
- $Bi > 40 \Rightarrow R_{\alpha} \ll R_{\lambda}$ – konduktivni otpor je mnogo veći od konvektivnog i otpor prenošenju toplote se javlja samo u telu

Sa obzirom na to da u našem slučaju i sfera i fluid struje istovremeno kao i da je dobijena vrednost Biotovog broja nezavisno od veličine kapi/čestice $Bi=0.26$, može se zaključiti da su u svim slučajevima značajni i konduktivni i konvektivni otpor prenosu toplote. Iz ovog sledi da unutar kapi postoji konduktivni otpor prenosu toplote, koji rezultuje postojanjem temperaturnog gradijenta u kapi. Ovim proračunom se potvrđuje da, nezavisno od veličine kapi, do precipitacije prekursorskih, nitratnih soli najpre dolazi na površini kapi, odnosno da je mehanizam taloženja površinski.

Na osnovu analize Bi kriterijuma i dobijenih rezultata strukturalno-morfološke karakterizacije se može zaključiti da su sintetizovane sekundarne čestice kompozitne strukture i da se sastoje od agregata primarnih čestica, koje su nanometarskih dimenzija (oko 20 nm kod sintetisanih prahova i od 40 do 130 nm kod termički tretiranih prahova). Čestice se formiraju u procesu termički aktivirane nukleacije, kristalizacije, kolizije i rasta tokom sukcesivnih procesa isparavanja, sušenja i hemijske reakcije koji se dešavaju na nivou kapi veličine nekoliko mikrometara. Postojanje temperaturnog gradijenta između površine i centra kapi vodi ka uspostavljanju koncentracionog gradijenta, koji vodi ka formiranju čestica površinskom precipitacijom. Naime, za slučaj kapi manjih dimenzija (od 1 do $4\mu\text{m}$ iz kojih se na osnovu jednačine (2.3) formiraju čestice veličina od 200 do 800nm) u periodu isparavanja/precipitacije (sušenja), isparavanje rastvarača sa površine kapi je intenzivnije u poređenju sa difuzijom čvrste komponente ka površini kapi. S obzirom da isparavanje rastvarača započinje na površini kapi, tu započinje i precipitacija nitratnih soli dok u unutrašnjosti kapi rastvor ostaje nepromenjen. Kako se nastavlja proces isparavanja precipitacioni front se progresivno pomera sa površine ka centru kapi i usled nedovoljno brze difuzije čvrste komponente ka površini dolazi do formiranja čestica pune morfologije [9].

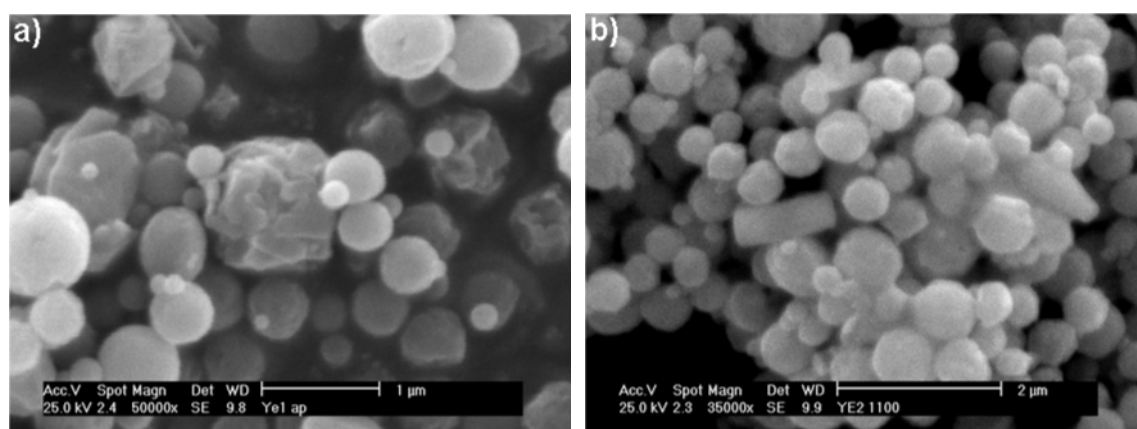
Za slučaj kapi većih dimenzija ($>7\mu\text{m}$, čestice veće od $1.1\mu\text{m}$), tokom procesa isparavanja/precipitacije isparavanje rastvarača sa površine kapi je takođe intenzivnije u poređenju sa difuzijom čvrste komponente ka površini kapi ali, u ovom slučaju usled dužine pređenog puta, difuzija čvrste komponente predstavlja značajan faktor koji utiče na formiranje šupljih čestica. Naime, kod većih kapi precipitacija započinje na površini i vodi ka pomeranju precipitacionog fronta ka centru kapi. Istovremeno, difuzija čvrste komponente započinje od centra i pomera se ka površini. Usled veličine kapi ova dva fronta se susreću na određenoj udaljenosti od centra kapi, što ima za posledicu formiranje kore nitratnih soli prekursora i nastanak šupljih čestica. Formirana kora usled male permeabilnosti [10] ne dozvoljava spontano otpuštanje gasova u sukcesivnom procesu hemijske reakcije, usled čega dolazi do rasta pritiska unutar osušene čestice, do pucanja kore i formiranja fragmentiranih čestica. Ovi zaključci slede iz SEM analize, gde se na mikrofografijama vidi da su sve fragmentirane čestice veličine oko $1\mu\text{m}$ (slika 5.2), dok analiza TEM mikrofografija (slike 4.8 i 4.9) potvrđuje da su manje čestice (200-500nm) pune morfologije.



Slika 5.2 SEM mikrografije šupljih/fragmentiranih formi nastalih kod sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$ a) $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ 1000°C i b) $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ 1100°C

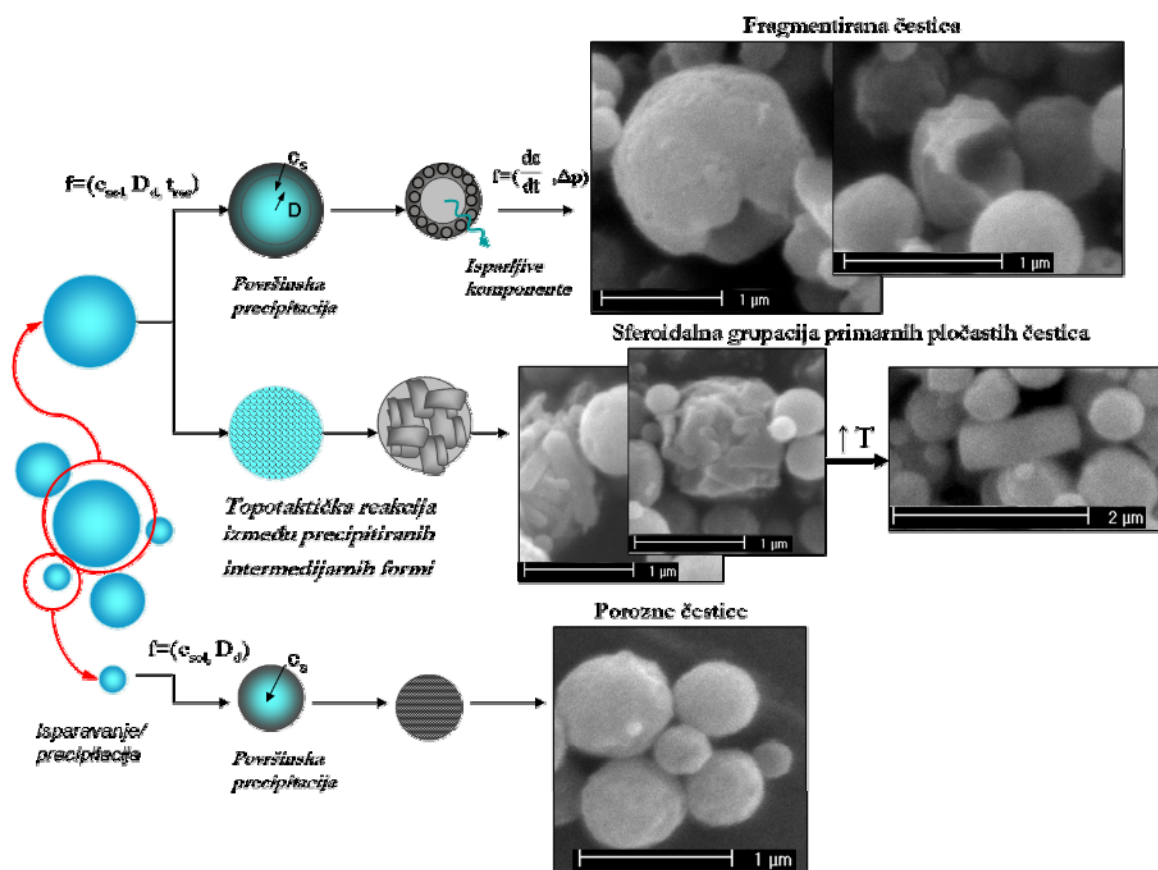
Činjenica da su dobijene čestice praha po svojoj prirodi polidisperzne, tj. da postoji raspodela veličina čestica praha je rezultat raspodele veličina kapi. Raspodela veličina kapi, kao i srednja vrednost prečnika kapi, uslovljena je izborom atomizera, odnosno, njegovim tehničkim karakteristikama. Pri tome, analizom raspodele veličina čestica je pokazano da je udeo čestica mikronskih veličina relativno mali i da je u opsegu od 3 do 9% zavisno od sistema (tabela 4.3), dok je u masi praha za svaki ispitivani sistem najveći udeo čestica čiji je opseg veličina od 300-800nm (rezultati stereološke analize prahova dati su na slici 4.7, tabelama 4.2, 4.3 i u Prilogu II). Pri tome je pretpostavljeno da ne dolazi do koalescencije kapi, što je računskim putem pokazano za uspostavljene uslove protoka disperznog sistema kroz reaktor i dimenzije reaktora.

Pored pomenutih punih (gustih) i šupljih/fragmentiranih čestica, primećeno je i prisustvo nepravilnih oblika kod sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$ u veoma maloj koncentraciji, i to uglavnom kod čestica mikronskih veličina. Ove forme se mogu uočiti na slikama 4.3a i 4.5c, a njihov jasniji prikaz pri uvećanjima od 35000-50000x je dat na slici 5.3. Uočljivi su sferoidni agregati primarnih čestica u obliku pločastih formi (slika 5.3a) kod sintetisanog praha kao i zasebne pločaste forme za slučaj termički tretiranog praha (slika 5.3 b).



Slika 5.3 SEM mikrografije nepravilnih formi nastalih kod sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$ a) $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ ap i b) $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ 1100°C

Na slici 5.4 je prikazana shema na osnovu koje su predstavljena data objašnjenja mogućih mehanizama formiranja čestica različitih morfologija. S obzirom da su sferične grupacije reda veličine oko 1 μm , pretpostavljeno je da je morfologija izduženih primarnih čestica rezultat topotaktičke reakcije između precipitiranih intermedijarnih formi, koje mogu biti linearno organizovane, i proizvoda hemijske reakcije [11]. Prilikom faze očvršćavanja u ovim slučajevima dolazi do formiranja čestica pločastih morfologija unutar sekundarnih sferičnih aglomerata, koji se daljim procesom termičkog tretmana raspadaju u pojedinačne pločaste čestice. Ovakvo ponašanje je već primećeno prilikom sinteze Bi-Ca-Sr-Cu-O metodom sprej pirolize, gde je okarakterisano kao usmeren rast u jednom pravcu (*orientation in crystal growth*) [12].



Slika 5.4 Shematski prikaz mogućih procesa unutar kapi/čestice koji su doveli do formiranja različitih morfologija kod $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ sistema

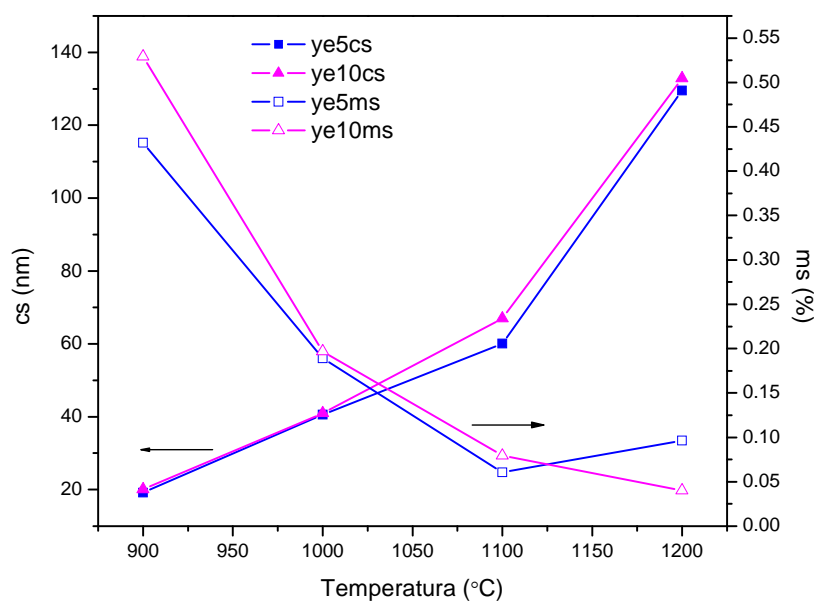
Pri sintezi $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ metodom sprej pirolize, pojedine grupe autora su primenjivale niže radne temperature i veoma kratka vremena zadržavanja ($800^\circ\text{C}/0.6\text{s}$ i $800^\circ\text{C}/0.8\text{s}$), što je vodilo do nastajanja amornih prahova ili prahova niske kristaliničnosti [1,13]. Sa druge strane, primena viših radnih temperatura i kratkog vremena zadržavanja (1300°C i 2s) je vodila ka nastajanju prahova dobre kristaliničnosti, ali slabih fotoluminescentnih (PL) karakteristika [14]. Stoga su njihova istraživanja bila usmerena ka modifikovanju metode dodavanjem koloidnog semena radi poboljšanja morfoloških karakteristika, fluks materijala radi poboljšanja PL karakteristika ili dodavanju organskih aditiva za postizanje zapreminske precipitacije. Istraživanja prikazana u ovom radu su pokazala da se sintezom iz nitratnih prekursorskih rastvora (0.1M), bez ikakvih aditiva ili modifikacije rastvora, a uz odgovarajuću optimizaciju uslova sinteze (kontrola temperaturnog gradijenta u reaktoru

sa tri temperaturne zone od 200, 700 i 900°C) i produženo vreme zadržavanja od 22.6 s u svakoj od temperaturnih zona, mogu formirati čestice pune morfologije, dobre kristaliničnosti i dobrih optičkih karakteristika.

5.2 Uticaj režima termičkog tretmana na karakteristike dobijenih prahova

Primenjeni temperaturni uslovi, kao i uvođenje temperaturnih zona unutar zone dekompozicije aerosola je, kao što je već napred pokazano, uticalo na poboljšanje karakteristika sintetisanih prahova. Korišćenje peći sa tri temperaturne zone je omogućilo uspostavljanje bolje kontrole nad osnovnim procesima do kojih dolazi tokom sprej pirolize (slika 2.13). Podešavanje prve zone na 200°C je dovelo do postepenog i kontrolisanog isparavanja rastvarača, odnosno taloženja prekursora, dok su temperature od 700 odnosno 900°C u drugoj i trećoj zoni uticale na kontrolu reakcije razlaganja i dobijanja oksidnih prahova. Produženje vremena zadržavanja uticalo je, sa druge strane, na direktno dobijanje prahova dobre kristaliničnosti, zadovoljavajućih morfoloških karakteristika i unapređenih funkcionalnih karakteristika. Naknadni termički tretman dovodi do intenziviranja ovih karakteristika, kroz poboljšanje kristaliničnosti i dalje uređenje strukture (relaksacija kristalne rešetke, difuzija jona, itd.).

Posmatranjem mikrostrukturnih parametara za sisteme $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$, prikazanih u okviru tabele 4.5 i na osnovu grafičkog prikaza uticaja temperature na mikrostrukturne parametre sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$, datog na slici 5.5, se vidi da je njihov trend ponašanja isti. Može se zaključiti da kod svih ispitivanih sistema, sintetisani prahovi imaju najmanje vrednosti veličine kristalita od oko 20nm i da njima odgovaraju najveće vrednosti mikronaprezanja. Parametri sinteze (kratko vreme zadržavanja i temperaturni gradijent) su takvi da pogoduju formiranju defekata i visokoj vrednosti mikronaprezanja kod čestica sintetisanog praha. Rast veličine kristalita i smanjenje mikronaprezanja, za termički tretirane uzorke (1000-1200°C/12h), su posledica relaksacije sistema pod stacionarnim uslovima.



Slika 5.5 Zavisnost veličine kristalita i mikronaprezanja od temperature sinteze i termičkog tretmana sistema $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$ i $Y_{1.8}Eu_{0.2}O_3$

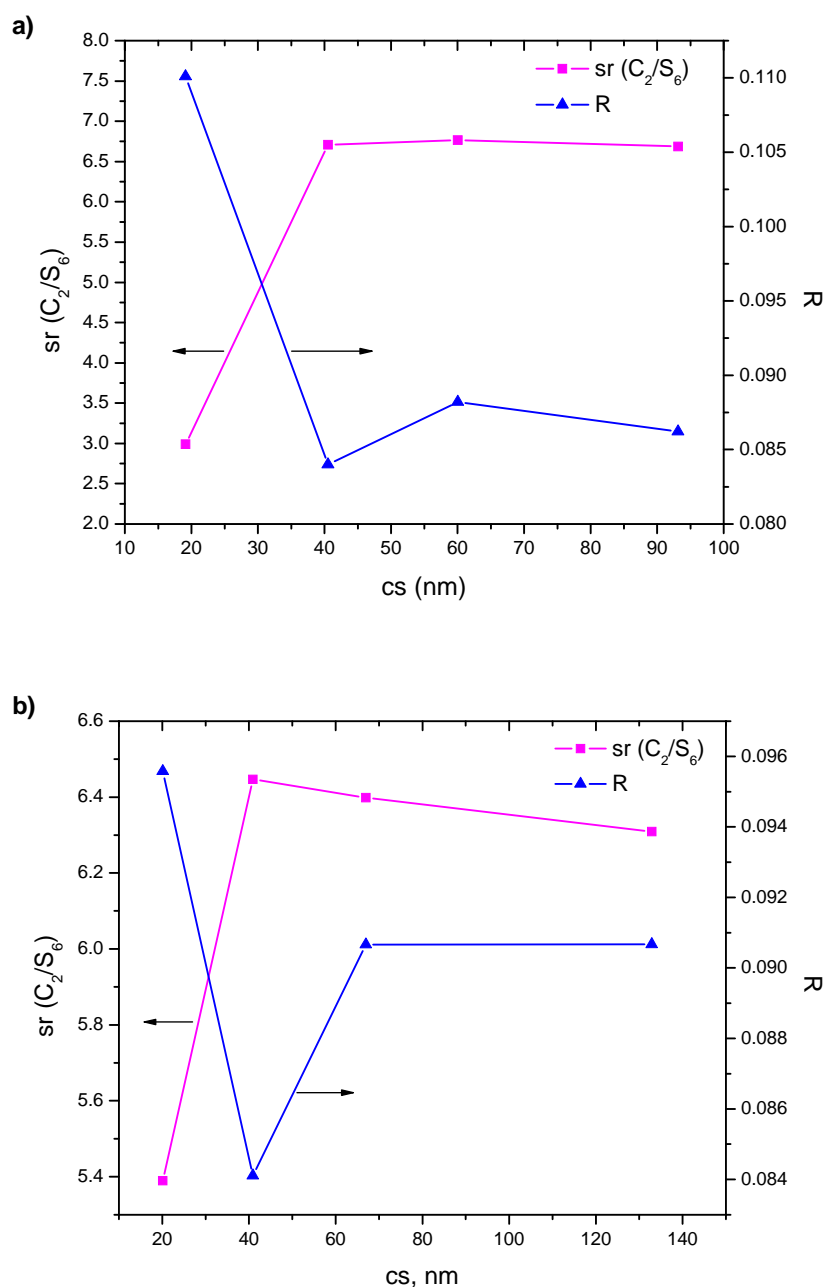
Termički tretman sintetisanih čestica je imao uticaja i na morfološke karakteristike prahova. Aglomeracija sekundarnih čestica usled pojave sinterovanja, pri termičkom tretmanu na 1200°C je nepoželjna pojava s obzirom da vodi ka gubitku sferičnosti čestica. Ovo predstavlja neodgovarjuće morfološke karakteristike sa aspekta funkcionalnih karakteristika i eventualne primene ovih materijala u optoelektronskim uređajima.

Uticaj temperature na strukturne i funkcionalne karakteristike praha je analiziran i na osnovu dobijenih emisionih spektara sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (slika 4.14 i 4.15). Naime, oštre emisione linije su karakteristika lokalne okoline i mogu da služe kao osetljiva mikroprovera kristalografskih položaja koje dopant zauzima u rešetki materijala domaćina. Stoga je radi ispitivanja uticaja temperature, uspostavljena korelacija veličine kristalita zavisno od faktora simetrije (R) integriranih intenziteta ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ i ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelaza i odnosa intenziteta pikova, koji odgovaraju emisiji Eu^{3+} jona inkorporiranog na C_2 i S_6 položaje (sr) (slika 5.6).

Naime, pokazano je da se faktor simetrije, R, može posmatrati kao indikacija simetrije koordinativne okoline Eu^{3+} jona u zavisnosti od veličine kristalita [15]. S druge strane, potvrdu homogene distribucije Eu^{3+} moguće je dobiti iz odnosa intenziteta pikova PL emisije na 587.2nm $I[{}^5D_0(C_2) \rightarrow {}^7F_1(C_2)]$, koji odgovara emisiji sa položaja C_2 i intenziteta pika na 582.2nm $I[{}^5D_0(S_6) \rightarrow {}^7F_1(S_6)]$, koji odgovara emisiji sa S_6 . Ukoliko je ovaj odnos (sr) približan ili jednak vrednosti 3, smatra se da ne dolazi do preferentne okupacije jednog od dva položaja u kristalnoj rešetki oksida [16,17].

Sa slike 5.6 se može uočiti uticaj termičkog tretmana na sintetisane prahove, kao i uticaj različitih temperatura tretmana na kvalitet dobijenih prahova. I kod jednog i kod drugog sistema, sintetisani prahovi, koji imaju najmanju veličinu kristalita, imaju i najnižu vrednost odnosa simetrije (sr), dok termički tretirani prahovi imaju zanatno veću, ali međusobno ujednačenu vrednost ovog parametra. Kod $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ sistema, sintetisani prah na 900°C sa veličinom kristalita od oko 20nm, ima odnos simetrije (sr) približno 3, dok je kod termički tretiranih uzoraka ova vrednost oko 6.5. Na osnovu ovoga se vidi da kod sintetisanih uzoraka ne dolazi do preferentnog zauzimanja C_2 ili S_6 položaja od strane Eu^{3+} jona, dok za slučaj termički tretiranih prahova, Eu^{3+} jon preferentno zauzima C_2 položaje, što je u skladu sa relaksacijom rešetke (slika 5.4). Ovo objašnjava i više vrednosti vremena života prilikom relaksacije sa 5D_0 nivoa za slučaj sintetisanih uzoraka u odnosu na termički tretirane (tabela 4.4, slika 4.16) usled relativne okupacija dva različita kristalografska položaja, s obzirom da su kraća vremena očekivana za slučaj dominantne okupacije C_2 položaja (0.98ms C_2 položaj i 7.7ms C_2 položaj) [18,19]. Za slučaj $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ sistema se primećuje da ovi parametri imaju istu tendenciju ponašanja, razlika je u tome što kod ovih sistema sintetisani prahovi već imaju preferentnu okupaciju C_2 položaja, s obzirom na vrednost odnosa simetrije od skoro 5.4 (slika 5.5).

Sa slika 5.5 i 5.6 se može primetiti da promena faktora simetrije R ima obrnut trend, kako u odnosu na trend promene vrednosti odnosa simetrije (sr), tako i na trend promene vrednosti mikronaprezanja (MS). Vrednost faktora simetrije, R, raste sa termičkim tretmanom, što je posledica lokalnog uređenja strukture.



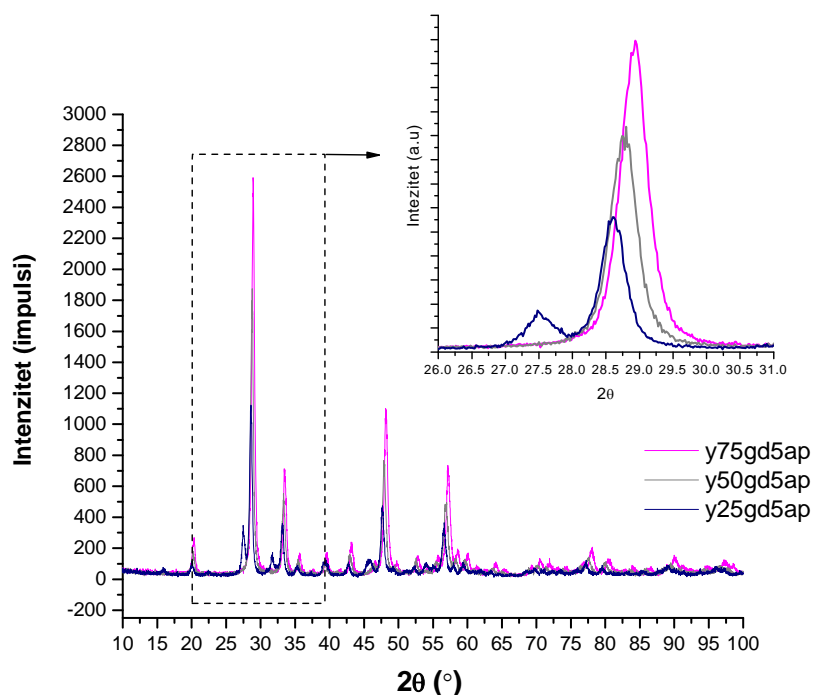
Slika 5.6 Zavisnost odnosa simetrije (sr) i faktora simetrije (R) od veličine kristalita a) $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$ i b) $Y_{1.8}Eu_{0.2}O_3$

Uticaj temperature na ispitivane prahove se može posmatrati i na osnovu vrednosti vremena života pri relaksaciji Eu^{3+} jona sa 5D_1 na 7F_2 nivo za sistem $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (slika 4.18, tabela 4.5). Iz literature je poznato da do smanjenja intenziteta emisije sa 5D_1 nivoa dolazi sa porastom koncentracija Eu^{3+} jona u strukturi materijala domaćina usled povećane verovatnoće pojave mehanizma krosrelaksacije [19]. Naime, ukoliko se dva Eu^{3+} jona nalaze dovoljno blizu dolazi do razmene energije između jednog Eu^{3+} jona ekscitovanog u 5D_1 nivo i drugog Eu^{3+} jona u osnovnom stanju (7F_0 nivo). Kao rezultat toga oba jona će se naći u 5D_0 i $^7F_{2,3}$ ekscitovanom stanju, respektivno. Stoga, mehanizam krosrelaksacije smanjuje broj Eu^{3+} jona ekscitovanih na 5D_1 nivo i utiče na smanjenje emisije sa ovog nivoa. S obzirom da su svi ispitivani uzorci sa 5at% i da je razlika u vremenu emisije sa

5D_1 nivoa niža za slučaj sintetisanog praha u odnosu na termički tretirane prahove, može se zaključiti da je efekat krosrelaksacije izraženiji kod sintetisanih prahova. Slabiji efekat krosrelaksacije kod termički tretiranih uzoraka se stoga objašnjava olakšanom difuzijom jona dopanta u rešetku domaćina usled termičkog tretmana.

5.3 Uticaj udela gadolinijuma u strukturi $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$

Za slučaj mešanih oksida, uporedni prikaz dobijenih difraktograma, dat na slici 5.7, je pokazao da se položaj karakterističnih pikova, kao i njihov relativni odnos, menja u zavisnosti od sadržaja gadolinijuma u mešanom oksidu. Povećanje sadržaja gadolinijuma dovodi do povećanja parametara rešetke i pomeranja pikova ulevo na difraktogramu.



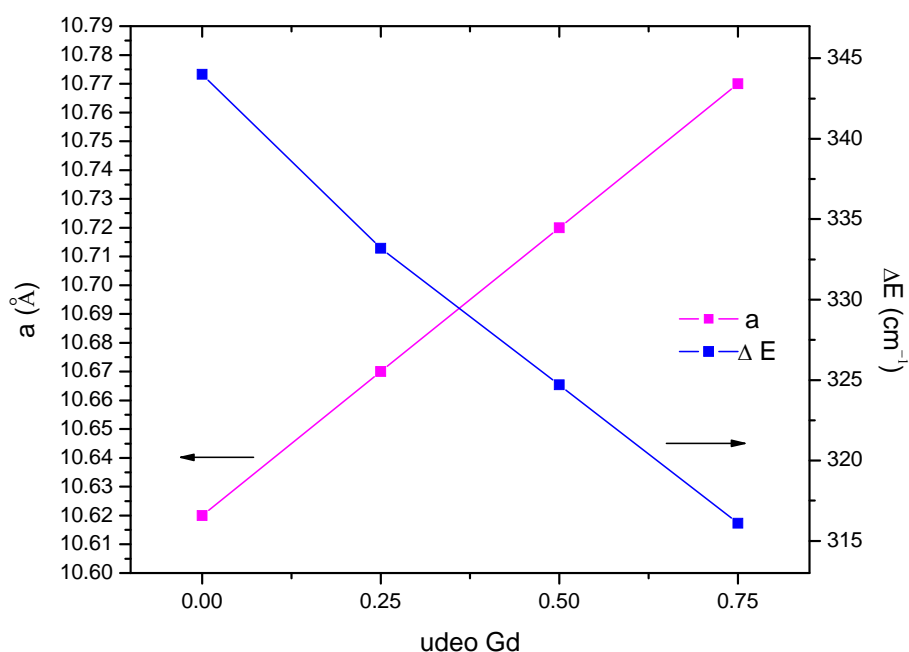
Slika 5.7 Pomeraj pikova sa povećanjem sadržaja Gd u strukturi $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$

Pojava površinski centrirane kubne faze, $Fm-3m$ prostorne grupe, koja je potvrđena XRD (slika 4.20b) i SAED (slika 4.24d) analizama za slučaj mešanog oksida sa najvećim sadržajem gadolinijuma sastava $(Y_{0.25}Gd_{0.75})_2O_3:Eu^{3+}$ je u skladu sa već primećenim ponašanjem čistog $Gd_2O_3:Eu^{3+}$, kod kojeg pri veoma sličnim uslovima sinteze pored $Ia-3$ faze dolazi i do pojave $Fm-3m$ faze [21-24]. U slučaju čistog $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ prisustvo kubne strukture sa $Fm-3m$ prostornom grupom je karakteristično za sintetisani uzorak, i pokazano je da ona nestaje sa termičkim tretmanom na temperaturama preko $400^\circ C$ [23]. Kod ovog sistema je dodatno proučen uticaj $Fm-3m$ faze na emisijski spektar i primećeno je da fazna promena nakon termičkog tretmana utiče na luminescentne karakteristike usled promene kristalne simetrije oko aktivatora. Naime kod termički tretiranih uzoraka ovog sistema se uočava oštar emisijski pik na 612nm uslovljen prisustvom jedne kubne $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ faze ($Ia-3$) sa C_2 simetrijom dok su kod sintetisanih prahova uočena dva emisijska pika na 615nm i na 624nm. Pokazano je da je emisijski pik na većoj talasnoj dužini posledica prisustva $Fm-3m$ faze [21,23]. Ispitivanja elektronskom difrakcijom su dodatno ukazala na lokalni razvoj monoklinske $C2/m$ faze nakon termičkog tretmana na $1100^\circ C/12h$, koja bi

mogla da utiče na širenje emisionog pika usled prisustva Eu^{3+} u lokalno nesređenoj matrici gadolinijum oksida [24]. Lokalna pojava monoklinske faze nije primećena kod $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ i $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ sistema ispitanih u okviru ovog rada.

Nastanak $Fm-3m$ faze kod $(\text{Y}_{0.25}\text{Gd}_{0.75})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se objašnjava Gibbs-Tomsonovim efektom. Naime, $Fm-3m$ je faza veće gustine u odnosu na $Ia-3$, te sami uslovi sinteze, kao što su kratko vreme zadržavanja i temperaturni gradijent utiču na pojavu velikih napona (mikronaprezanja), koji dovode do pojave defekata u strukturi sintetisanog materijala. Nestajanje ove faze nakon termičkog tretmana usled relaksacije kristalne strukture dodatno potvrđuje ovu pretpostavku [25-27].

Na osnovu emisionih spektara za sistem $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (slika 4.27), može se zaključiti da se pozicija multipleta¹ energetskih nivoa menja zavisno od lokalne simetrije i jačine kristalnog polja materijala domaćina, odnosno, da zavisi od udela gadolinijuma u strukturi. Stoga je ovu promenu moguće pratiti i sa promenom veličine parametara kristalne rešetke (slika 5.8). Naime, poznato je da je maksimalno ${}^7\text{F}_1$ razdvajanje (ΔE) za Eu^{3+} direktno proporcionalno parametru jačine kristalnog polja domaćina [28]. Kako ΔE linearno raste sa porastom sadržaja Gd^{3+} u mešanom oksidu, ovakvo ponašanje se može tretirati kao jasna indikacija skoro idealnog mešanja u čvrstim rastvorima $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ sistema.



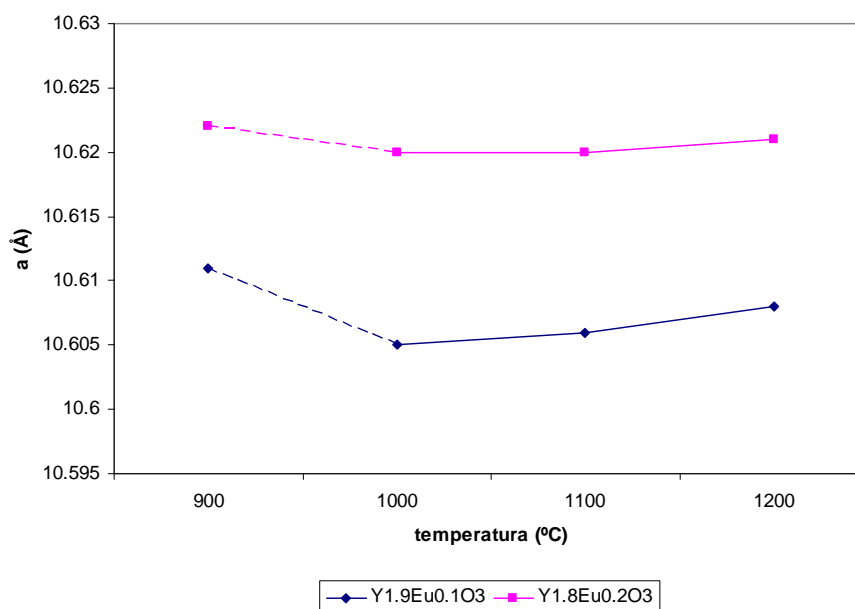
Slika 5.8 Parametri kristalne rešetke i vrednosti maksimalnog razdvajanja Starkovih komponenti (ΔE) zavisno od udela gadolinijuma u strukturi $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Promena sadržaja gadolinijuma u strukturi $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nije imala uticaja na morfološke karakteristike prahova. Naime, ispitivani prahovi poseduju dobre morfološke karakteristike (sferičnost, neaglomerisanost) nezavisno od sadržaja gadolinijuma u strukturi $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

¹ Multiplet- multiplets

5.4 Uticaj koncentracije dopanata na karakteristike prahova

Zavisnost parametara kristalne rešetke od temperature za uzorke sa različitim koncentracijom dopanta je prikazana na slici 5.9 za sistem Y_2O_3 sa 5 i 10 at% Eu^{3+} . Može se uočiti da kod oba sistema sintetisan prah, dobijen na $900^\circ C$, ima nešto veću vrednost parametra kristalne rešetke u odnosu na termički tretirane. Naime, parametri sinteze (kratko vreme zadržavanja i veliki temperaturni gradijent) su takvi da pogoduju formiranju defekata i visokoj vrednosti mikronaprezanja unutar kristalne rešetke čestica sintetisanog praha. Niže vrednosti parametara kristalne rešetke za termički tretirane uzorke ($1000-1200^\circ C/12h$) su posledica relaksacije sistema pod stacionarnim uslovima. Na osnovu slike 5.9 se može zaključiti da porast koncentracije dopanta utiče na porast parametara kristalne rešetke. Posmatrano u odnosu na parametre kristalne rešetke čistog itrijum oksida, Y_2O_3 (JCPDS 41-1105, prostorna grupa $Ia-3$, $a=10.60 \text{ \AA}$), sintetisani prahovi sistema $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ i $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ imaju veće vrednosti parametara kristalne rešetke, što je posledica inkorporiranja jona Eu^{3+} na mesto Y^{3+} unutar kristalne rešetke, usled razlike u jonskom prečniku europijuma i itrijuma (0.90 \AA za Y^{3+} i 0.947 \AA za Eu^{3+})



Slika 5.9 Zavisnost parametara kristalne rešetke sistema $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ i $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ od temperature sinteze, kao i od temperature naknadnog termičkog tretmana

Uticaj koncentracije dopanta na luminescentne karakteristike prahova dobijenih sprej pirolizom je pokazan u sistemima $Y_2O_3:Eu^{3+}$ i $(Y_{0.50}Gd_{0.50})_2O_3:Eu^{3+}$, za sadržaj europijuma od 5 i 10 at%. Na osnovu dobijenih vremena života sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (slika 4.16) se vidi da porast koncentracije dopanta dovodi da smanjenja ove vrednosti. Dobijene vrednosti vremena života za sistem $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ su oko 1.5ms za sintetisan uzorak i uzorak termički tretiran na $1000^\circ C$, dok je za prahove žarene na 1100 i $1200^\circ C$ vreme života oko 1.4 ms. Sa druge strane, za sistem $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$, ove vrednosti su oko 1.2 ms za sintetisani i uzorak tretiran na $1000^\circ C$, dok termički tretirani prahovi na 1100 i $1200^\circ C$ imaju vremena života oko 1.1ms. Dobijene vrednosti pokazuju da pri dopiranosti od 10 at% dolazi do pojave koncentracionog gašenja emisije. Isto je primećeno i kod mešanog oksida sastava $(Y_{0.50}Gd_{0.50})_2O_3:Eu^{3+}$ (slika 4.28), gde je vrednost vremena života pri dopiranosti od 5at% 1.36 ms, dok je za slučaj dopiranosti od 10 at%, ova vrednost znatno niža i iznosi 0.86 ms.

Manje vrednosti vremena života, kod sistema kod kojih je vršeno dopiranje sa 10at% Eu^{3+} jona, se može objasniti rastojanjem Eu^{3+} - Eu^{3+} u rešetki Y_2O_3 , odnosno, $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3$. Pri većim koncentracijama dopanta, rastojanje između susednih europijumovih jona je manje i može da dođe do razmene apsorbovane energije neradijativnom emisijom, koja dovodi do efekta koncentracionog gašenja, odnosno smanjenja intenziteta emisije, kao i vremena života [29].

LITERATURA:

1. C.H Lee, K.Y Jung, J.G Choi, Y.C Kang, Nano-sized $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor particles prepared by spray pyrolysis, *Materials Science and Engineering B*, 116 (2005) 59-63
2. L.Sun, J.Yao, C.Liu, C.Liao, C.Yan, Rare earth activated nanosized oxide phosphors: synthesis and optical properties, *Journal of Luminescence*, 87-89 (2000) 447-450
3. X.Wu, Y.Tao, F.Gao, L.Dong, Z.Hu, Preparation and photoluminescence of yttrium hydroxide and yttrium oxide doped with europium nanowires, *Journal of Crystal Growth*, 277 (2005) 643-649
4. Mirjana K. Mirković-Đorđević, Sinteza i mehanizam formiranja finih oksidnih čestica dobijenih ultrazvučnim reakcionim raspršivanjem, Magistarska teza, Univerzitet u Beogradu (1996)
5. R.H Perry, D.W.Green, Perry's Chemical Engineer's Handbook, Sixth Edition McGraw-Hill, New York (1984)
6. Harpol, Droplet Evaporation in High Temperature Enviroments, Transactions of thr ASME, 103 (1981) 86
7. J.Welty, Engineering Heat Transfer, John Willey and Sons, New York (1974)
8. O.Levenspiel, Engineering flow and heat exange, Plenum Press, A Devision of Plenum Publishing Corporation, New York (1984)
9. N.Reuge, B.Caussat, N Joffin, J.Dexpert-ghys,M.Vereist, H.Dexpert, Modeling of spray pyrolysis - Why are the synthesized Y_2O_3 microparticles hollow? *AICHE Journal*, 54 (2008) 394-405
10. N.Reuge, B.Caussat, A dimensionless study of the evaporation and drying stages in spray pyrolysis, *Computers and Chemical Engineering*, 31 (2007) 1088-1099
11. V.M.Djinovic, L.T.Mancic, G.A.Bogdanovic, P.J.Vulic, G.del Rosario, T.J Sabo, O.B.Milosevic, Aerosol synthesis of pure and Pt-doped ZnO particles using nitrate and pdda-Pt(IV) complex solutions, *Journal of Materials Research*, 20 (2005) 102-113
12. Ignatious Wuled Lenggoro, Preparation of fine Metal Sulfide Particles by Spray Pyrolysis, Highashi-Hiroshima, February 23,1998 Doktorska teza
13. K.Y. Jung, C.H. Lee, Y.C. Kang, Effect of surface area and crystallite size on luminescent intensity of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor prepared by spray pyrolysis, *Materials Letters*, 59 (2005) 2451-249
14. Y.C.Kang, H.S.Roh, D.J.Seo, S.B.Park, The effect of metal carbonate fluxes on the crystallinity, morphology, and photoluminescence characteristics of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor in spray pyrolysis, *Journal of Materials Science Letters*, 19 (2000) 1225-1227
15. Ž.Andrić, M.D.Dramićanin, M.Mitrić, V.Jokanović, A.Bessiere, B.Viana, Polymer complex solution synthesis of $(\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Nanopowders, *Optical Materials*, 30 (2008) 1023-1027

16. T.Minami, W.N.Wang, F.Iskandar, K.Okuyama, Photoluminescence Properties of Submicrometer Phosphors with different Crystallite/Particle Size, *Japanese Journal of Applied Physics*, 47 (2008) 7220–7223
17. M. Buijs, A. Meyerink, G. Blasse, Energy transfer between Eu^{3+} ions in a lattice with two different crystallographic sites: $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ and Eu_2O_3 , *Journal of Luminescence*, 37 (1987) 9-20
18. Y.Lin, C.W.Nan, N.Cai, X.Zhou, H.Wang, D.Chen, Anomalous afterglow from Y_2O_3 -based phosphor, *Journal of Alloys and Compounds*, 361 (2003) 92-95
19. D.R.Tallant, C.H.Seager, R.L.Simpson, Energy transfer and relaxation in europium-activated Y_2O_3 after excitation by ultraviolet photons, *Journal of Applied Physics*, 91 (2002) 4053-4064
20. A.Pierrard, P.Gredin, N.Dupont, A.de Kozak, B.Viana, P. Aschehoug, D. Vivien, Luminescence study of $\text{Eu}^{3+}:\text{KGd}_2\text{F}_7$, *Solid State Sciences*, 1 (1999)149-161
21. O.Milošević, L.Mančić, B.Jordović, R.Marić, S.Ohara, T.Fukui, Processing of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor particles through aerosol route, *Journal of Materials Processing Technology*,143-144 (2003) 501-505
22. O.Milošević, L.Mančić, M.E.Rabanal, J.M.Torralba, B.Yang, P.Towsend, Structural and Luminescent properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ Phosphor Particles Synthesized via Aerosol, *Journal of Electrochemical Society*, 152 (9) (2005)G707-G713
23. M.E.Rabanal, C.Moral, J.M.Torralba, L.Mančić, O.Milošević, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor particles processed through aerosol route, *Journal of European Ceramic Society*, 25 (2005) 2023-2027
24. Y.Wang, O.Milošević, L.Gomez, M.E.Rabanal, J.M.Torralba, B.Yang, P.Towsend, Thermoluminescence responses from europium doped gadolinium oxide, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18 (2006) 9257-9272
25. W.M.Yen, S.Shionoya, H.Yamamoto, Phosphore handbook, Chapter four: Methods of Phosphor Synthesis and Related Technology, page 364, 2nd Edition, CRC Press, 2006
26. B.M.Tissue, H.B.Yuan, Structure, particle size and annealing of gas-phase condensed $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanophosphors, *Journal of Solid State Chemistry*, 171 2003 12–8
27. D.Dosev, B.Guo, I.M.Kennedy, Photoluminescence of $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ as an indication of crystal structure and particle size in nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis, *Journal of Aerosol Science*, 37 (2006) 402-412
28. O.Malta, E.Antic-Fidancev, M.Lemaitre-Blaise, A.Milicic-Tang, M.Taibi, The crystal field strength parameter and the maximum splitting of the ${}^7\text{F}_1$ manifold of the Eu^{3+} ion in oxides, *Journal Alloys and Compounds*, 228 (1995) 41-44
29. J.L. Ferrari, A.M. Piresb, M.R. Davolosa, The effect of Eu^{3+} concentration on the Y_2O_3 host lattice obtained from citrate precursors, *Materials Chemistry and Physics*, 113 (2009) 587–590

6. Zaključak

Nanostrukturni oksidi retkih zemalja sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$ i $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$, koji poseduju dobra luminescentna svojstva sintetizovani su metodom sprej pirolize na $900^\circ C$. Sinteza je izvedena iz prekursorih rastvora odgovarajućih kristalohidratnih nitratnih prekursorskih soli. Ultrazvučnom atomizacijom (1.3MHz) su generisane kapi srednjeg prečnika $3.4 \mu m$ iz kojih su se sukcesivnim procesima isparavanja, sušenja i termičke dekompozicije formirale submikronske sferične čestice mehanizmom površinske precipitacije prekursorih soli.

Dobijeni prahovi poseduju kubnu kristalnu strukturu, koja odgovara rešetki čistog itrijum oksida Y_2O_3 (JCPDS 41-1105, prostorna grupa $Ia-3$, $a=10.60\text{Å}$). Termičkim tretmanom dobijenih prahova na $1000-1200^\circ C/12h$ za sistem $Y_2O_3:Eu^{3+}$, odnosno na $1100^\circ C/12h$ za sistem $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$, postignuto je poboljšanje kristaliničnosti prahova uz zadržavanje kubne kristalne strukture.

Pojava površinski centrirane kubne faze $Fm-3m$ prostorne grupe, kao sekundarne faze u sistemu, uočena je kod sintetisanog praha mešanog oksida sa najvećim sadržajem gadolinijuma $(Y_{0.25}Gd_{0.75})_2O_3:Eu^{3+}$. Ova faza nestaje pri naknadnom termičkom tretmanu, što je pokazano rezultatima XRD analize i dodatno potvrđeno TEM/SAED ispitivanjima. Ovakvo ponašanje je u skladu sa već dobijenim rezultatima za sistem $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ pri veoma sličnim uslovima sinteze. Nastanak $Fm-3m$ faze je posledica ekstremnih uslova sinteze i rafiniranja strukture, i može se povezati sa Gibbs-Thomsonovim efektom površine. Naime, imajući u vidu da je $Fm-3m$ faza veće gustine u odnosu na $Ia-3$, kratko vreme zadržavanja aerosola u reakcionoj zoni, kao i velike brzine zagrevanja/hlađenja kapi/čestice uticale su na pojavu defekata i mikronapreznja u strukturi inicirajući nastanak ove faze.

Rendgeno-strukturna analiza uzorka mešanog oksida sastava $(Y_{0.25}Gd_{0.75})_2O_3:Eu^{3+}$, frakcije koja je sakupljena u ispiralici, pokazala je prisustvo YOOH faze, pored kubne $Ia-3$ faze. Ova faza nastaje kao posledica visoke reaktivnosti sintetisanih nanostrukturnih čestica i posledica je fizičko-hemijske adsorpcije vode na površini čestica.

Ispitivanja morfoloških karakteristika prahova $Y_2O_3:Eu^{3+}$ i $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ sistema pomoću SEM analize su pokazala da su dobijeni prahovi sačinjeni od sferičnih, neaglomerisanih čestica i sa uskom raspodelom veličina čestica. Stereološka analiza SEM mikrografija sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$ je pokazala da približno 80% čestica ima raspodelu veličine u oblasti od 300-800nm, dok je srednja veličina čestica oko 600nm. Ovom analizom je takođe pokazano da čestice poseduju visok stepen sferičnosti, što se ogleda u vrednosti faktora oblika f_L , koji kod većine ispitanih prahova ima vrednost oko 0.95. TEM analiza $Y_2O_3:Eu^{3+}$ i $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ sistema je dodatno ukazala na nanostrukturnu prirodu ovih čestica, kao i na to da su dobijene čestice pune morfologije. Sintetisane sferične čestice, tzv. sekundarne čestice, predstavljaju agregate primarnih entiteta (nano čestica) čije su dimenzije reda veličine 20nm koje se formiraju u procesu nukleacije, rasta i agregacije. Ove vrednosti odgovaraju dobijenim vrednostima za veličinu kristalita, koja potom raste sa porastom temperature termičkog tretmana (40-130nm). Sekundarne čestice su glatkih površina, dok sa porastom temperature termičkog tretmana raste hrapavost površine usled povećanja kristaliničnosti sistema, odnosno, rasta kristalita na nivou primarnih čestica. Izuzetno, kod prahova žarenih na $1200^\circ C$ dolazi do razlike u veličini kristalita i veličine primarnih čestica usled početka intračestičnog sinterovanja, odnosno formiranja agregata primarnih čestica. Na osnovu TEM mikrografija je uočeno da pri temperaturi termičkog tretmana od $1200^\circ C$ dolazi i do interčestičnog sinterovanja na osnovu pojave vratova između sekundarnih čestica, što je uticalo i na smanjenje sferičnosti prahova (faktor oblika $f_L=0.83$).

Na osnovu dobijenih karakteristika prahova sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$ i $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ može se zaključiti da primenjena metoda sinteze, kao i termički tretman do $1100^\circ C$, omogućuje dobijanje čestica unapređenih strukturnih i morfoloških karakteristika u poređenju sa karakteristikama prahova dobijenim drugim postupcima sinteze. Ostvarena je izuzetna uniformnost raspodele konstituenata na nivou čestice, posebno značajno sa aspekta raspodele luminescentnog centra, što je rezultat mešanja ostvarenog u rastvoru, koje se zadržalo i u finalnom proizvodu.

Rezultati XRD analize ispitivanih sistema su dodatno potvrđeni analizom faznog sastava primenom visoko rezolucione transmisione elektronske mikroskopije (HRTEM/FFT) kod $Y_2O_3:Eu^{3+}$ sistema, odnosno, kombinacijom transmisione elektronske mikroskopije i selektivne analize elektronskom difrakcijom (TEM/SAED) kod $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ sistema. Potvrđena je strukturna homogenost ispitivanih sistema, dok je EDS analizom potvrđena i hemijska homogenost uzoraka. HRTEM analizom je takođe dobijen uvid u polikristalni karakter uzoraka, kao i u to da je struktura opterećena defektima neposredno po sintezi (ap uzorci), koja se sa povećanjem temperature termičkog tretmana postepeno sređuje. Visokorezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija je takođe pokazala i tipične karakteristike nanostrukturnih materijala dobijenih metodom sprej pirolize kao što su veličina kristalita, granica zrna i defekata prisutnih na granici zrna.

Funkcionalnom karakterizacijom, odnosno određivanjem fotoluminescentnih karakteristika su dobijeni tipični emisioni spektri Eu^{3+} jona inkorporiranog u rešetku itrijum oksida i mešanog itrijum-gadolinijum oksida. Emisioni spektri su dobijeni na sobnoj temperaturi eksitacijom Eu^{3+} jona u ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ apsorpcioni nivo pri talasnoj dužini od 393nm i pripisani su ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j=1, 2, 3, 4$) spin zabranjenim $f-f$ prelazima, sa emisionim pikom najvećeg intenziteta, koji odgovara jasnoj crvenoj emisiji na 611nm. Detaljnijim ispitivanjima emisionih spektara je pokazano da se oni sastoje iz oštih pikova, koji potiču od Eu^{3+} jona inkorporiranog na C_2 , dok samo jedna linija slabog intenziteta odgovara Eu^{3+} jonu na S_6 položaju. Takođe je uočeno da su Starkove komponente 7F_1 razdvajanja za Eu^{3+} jon (ΔE), do kojih dolazi pod dejstvom kristalnog polja, za sistem $Y_2O_3:Eu^{3+}$ u saglasnosti sa teoretskim vrednostima, dok je kod sistema $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ primećen linearni porast ove vrednosti sa porastom udela gadolinijuma u strukturi, odnosno sa povećanjem parametara kristalne rešetke. Kako ΔE linearno raste sa porastom sadržaja Gd^{3+} u mešanom oksidu, ovakvo ponašanje se može tretirati kao jasna indikacija skoro idealnog mešanja u čvrstim rastvorima $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ sistema.

Na osnovu ispitivanja kinetike opadanja intenziteta emisije sa 5D_0 nivoa je zaključeno da primenjena metoda sinteze uslovljava formiranje nanostrukturnih prahova, koji imaju duže vreme života u odnosu na $Y_2O_3:Eu^{3+}$ prah u konsolidovanoj formi. Takodje, pokazano je da u oba sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$ i $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ pri dopiranju sa 10 at% Eu^{3+} dolazi do smanjenja vremena života usled koncentracionog gašenja u odnosu na dopiranje sa 5 at% europijuma.

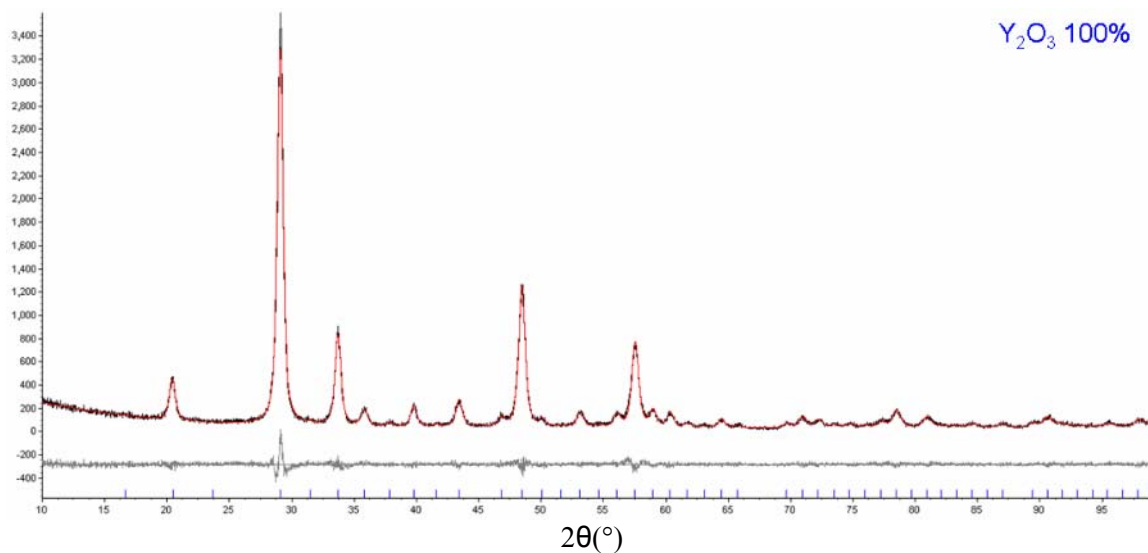
Na osnovu ispitivanja kinetike opadanja intenziteta emisije sa 5D_1 nivoa uočeno je da je efekat kroselaksacije izraženiji kod sintetisanih prahova u odnosu na termički tretirane prahove. Slabiji efekat kroselaksacije kod termički tretiranih uzoraka je objašnjen olakšanom difuzijom jona dopanta u rešetku domaćina usled termičkog tretmana.

Za izabrane neorganske sisteme na bazi retkih zemalja i na osnovu definisanih uslova sinteze, dobijene su nanostrukture zahtevanih faznih, morfoloških i funkcionalnih karakteristika primenom metode reakcija u aerosolu. Naime, pokazano je da se sintezom iz čistih nitratnih prekursorskih rastvora (0.1M), uz uvođenje

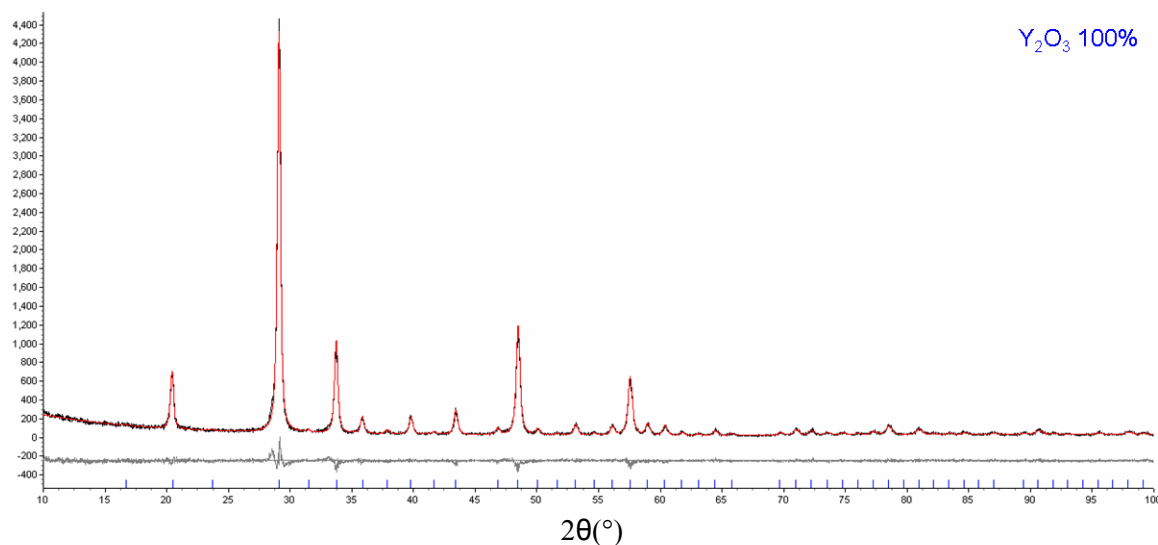
temperaturnih zona (200-700-900°C) i režima sinteze, koji obezbeđuje kontrolisano vreme zadržavanja u reakcionoj zoni (68s), mogu formirati sferične čestice pune morfologije, dobre kristaliničnosti i dobrih optičkih karakteristika.

Prilog I

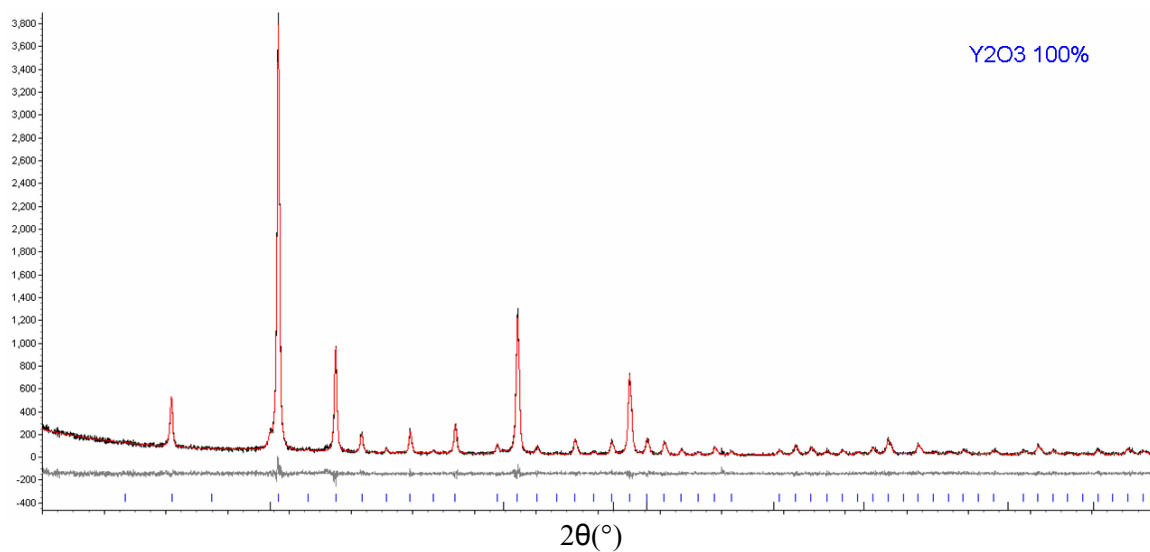
Grafički prikazi strukturnog utajnjavanja Ritveldovom metodom pomoću softverskog paketa Topas Academic



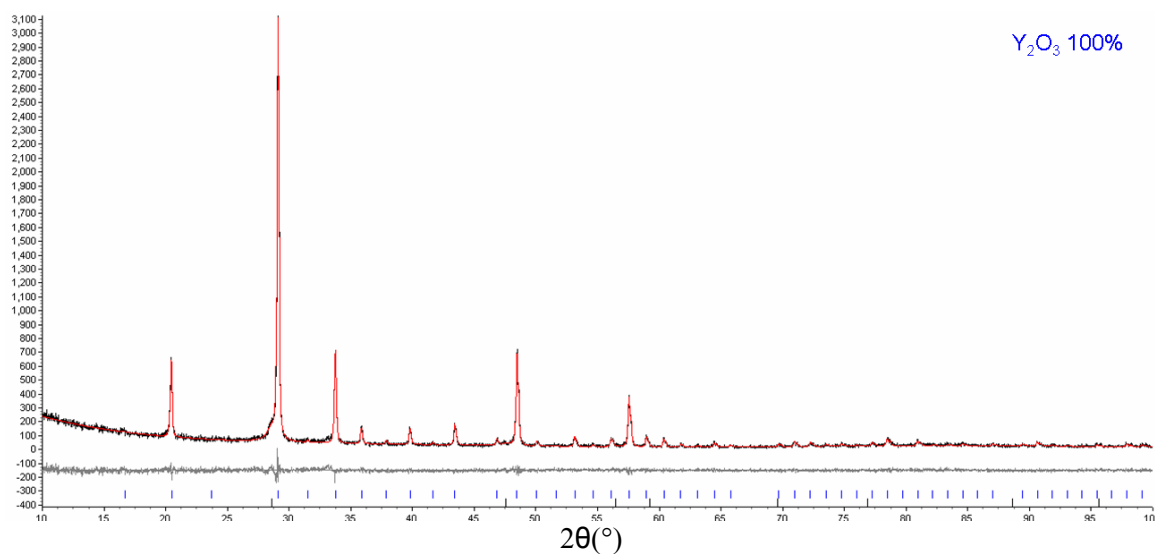
Grafički prikaz strukturnog utajnjavanja Ritveldovom metodom na primeru XRD podataka uzorka $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ sintetisanog na 900°C



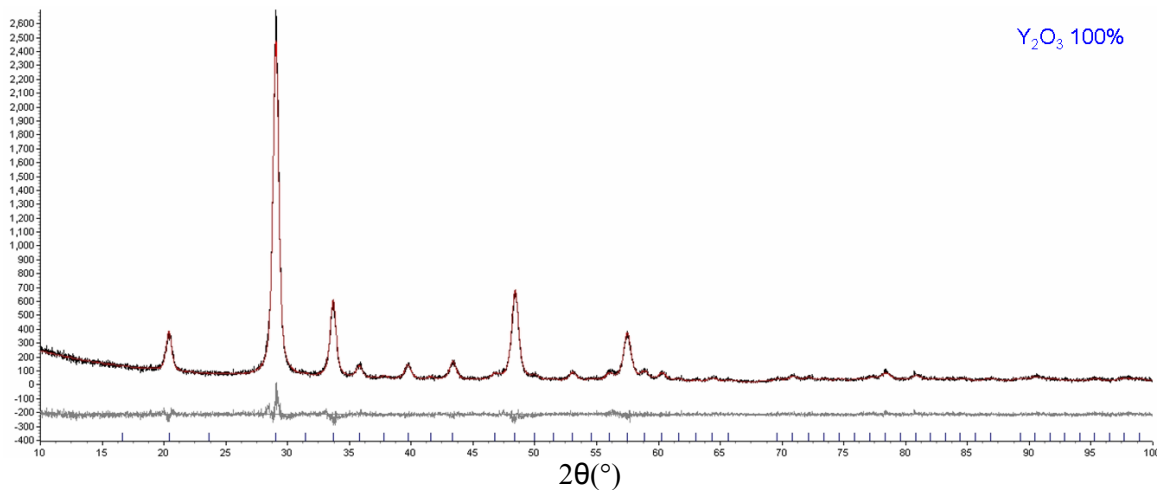
Grafički prikaz strukturnog utajnjavanja Ritveldovom metodom na primeru XRD podataka uzorka $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ termički tretiranog na 1000°C/12h



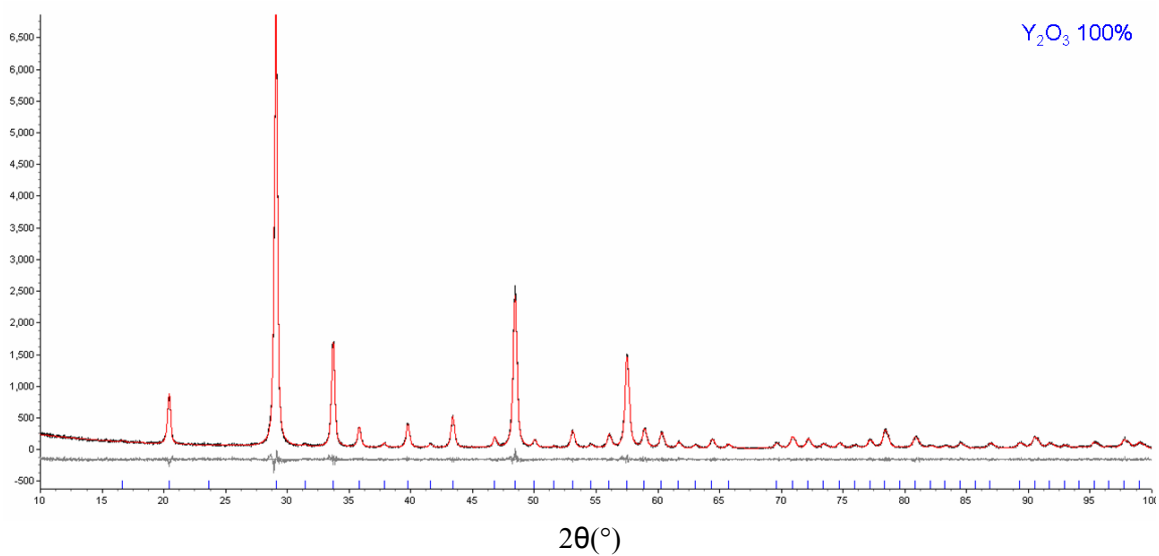
Grafički prikaz strukturnog utajnjavanja Ritveldovom metodom na primeru XRD podataka uzorka $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ termički tretiranog na $1100^\circ C/12h$



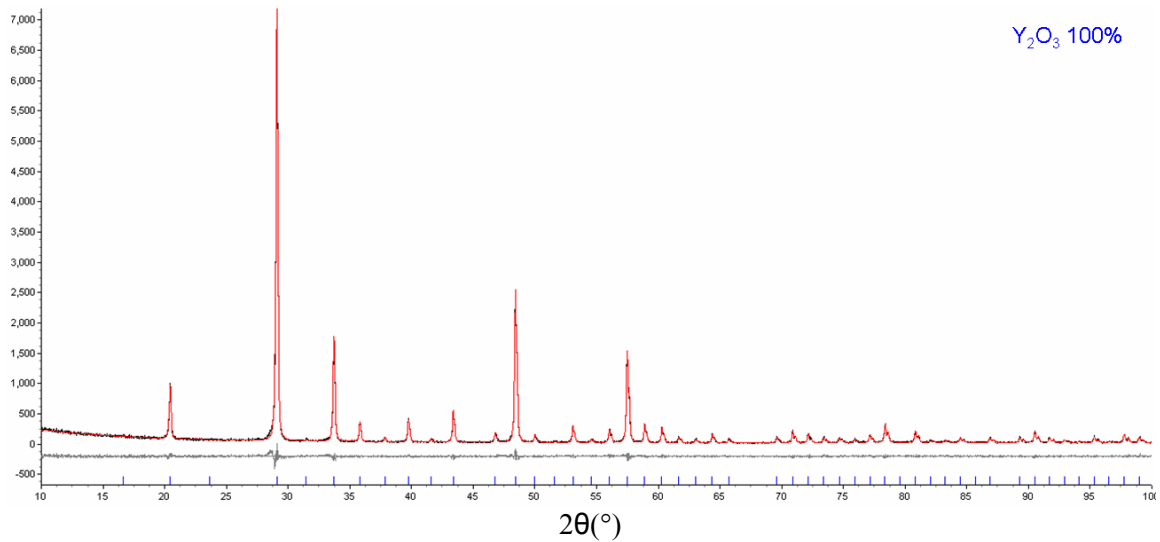
Grafički prikaz strukturnog utajnjavanja Ritveldovom metodom na primeru XRD podataka uzorka $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ termički tretiranog na $1200^\circ C/12h$



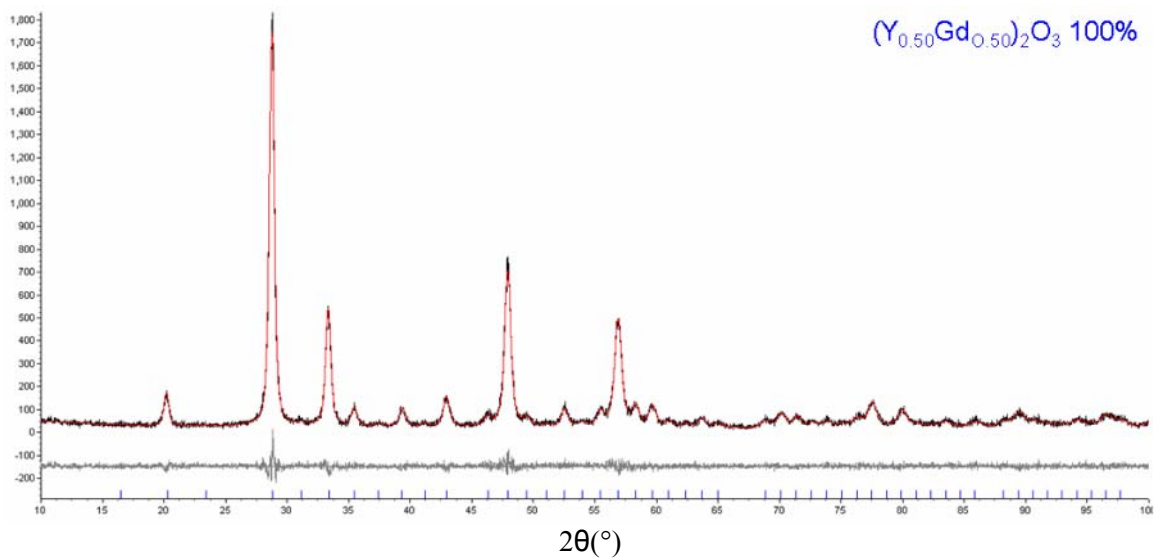
Grafički prikaz strukturnog utajnjavanja Ritveldovom metodom na primeru XRD podataka uzorka $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ sintetisanog na $900^\circ C$



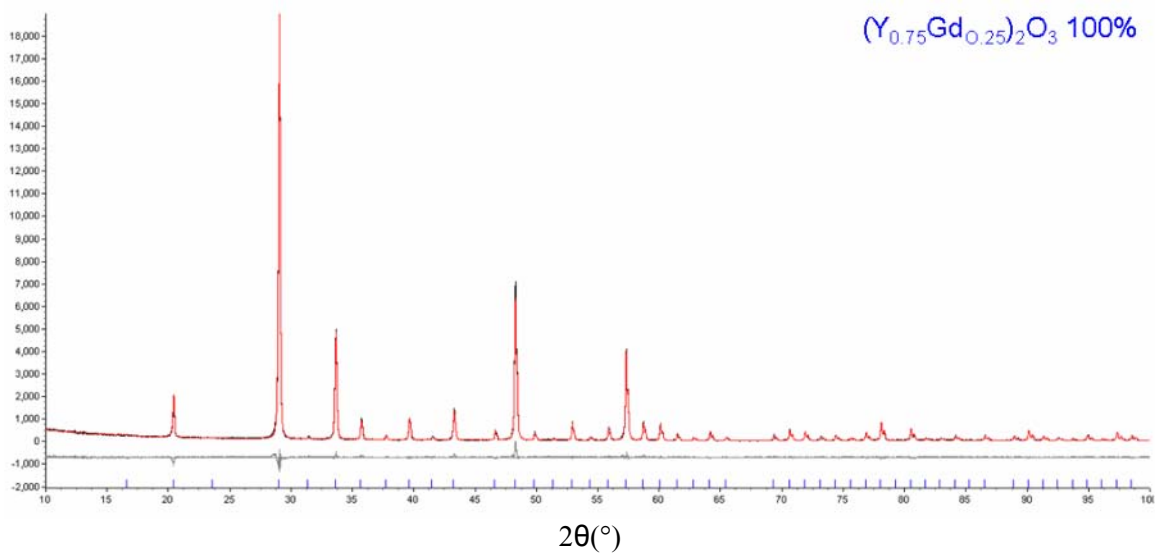
Grafički prikaz strukturnog utajnjavanja Ritveldovom metodom na primeru XRD podataka uzorka $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ termički tretiranog na $1000^\circ C/12h$



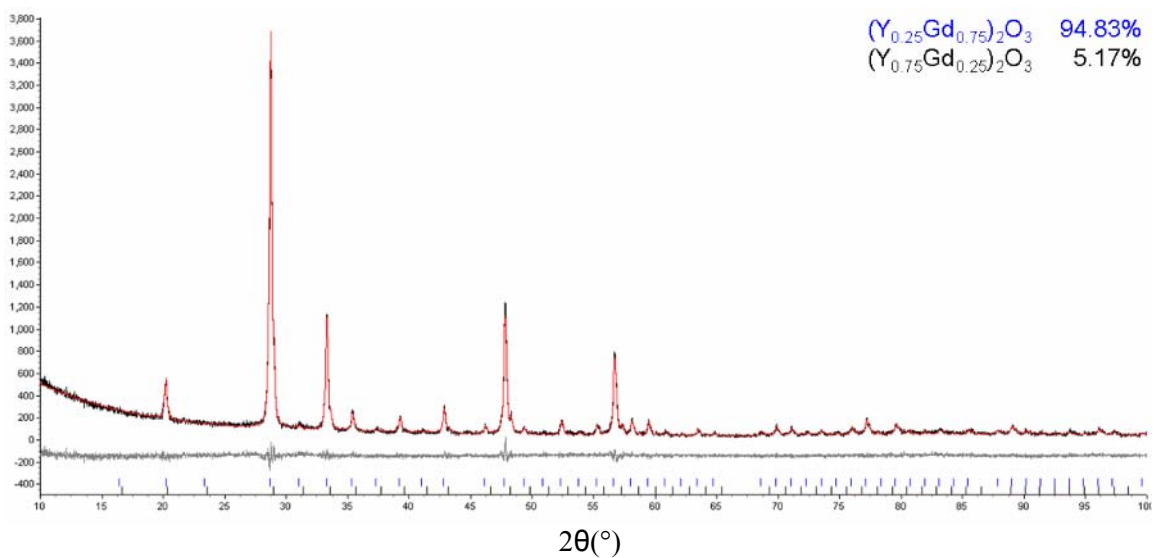
Grafički prikaz strukturnog utajnjavanja Ritveldovom metodom na primeru XRD podataka uzorka (Y_{0.90}Eu_{0.10})₂O₃ termički tretiranog na 1200°C/12h



Grafički prikaz strukturnog utajnjavanja Ritveldovom metodom na primeru XRD podataka uzorka (Y_{0.50}Gd_{0.50})₂O₃ sintetisanog na 900°C i dopiranog sa 5 at% Eu³⁺



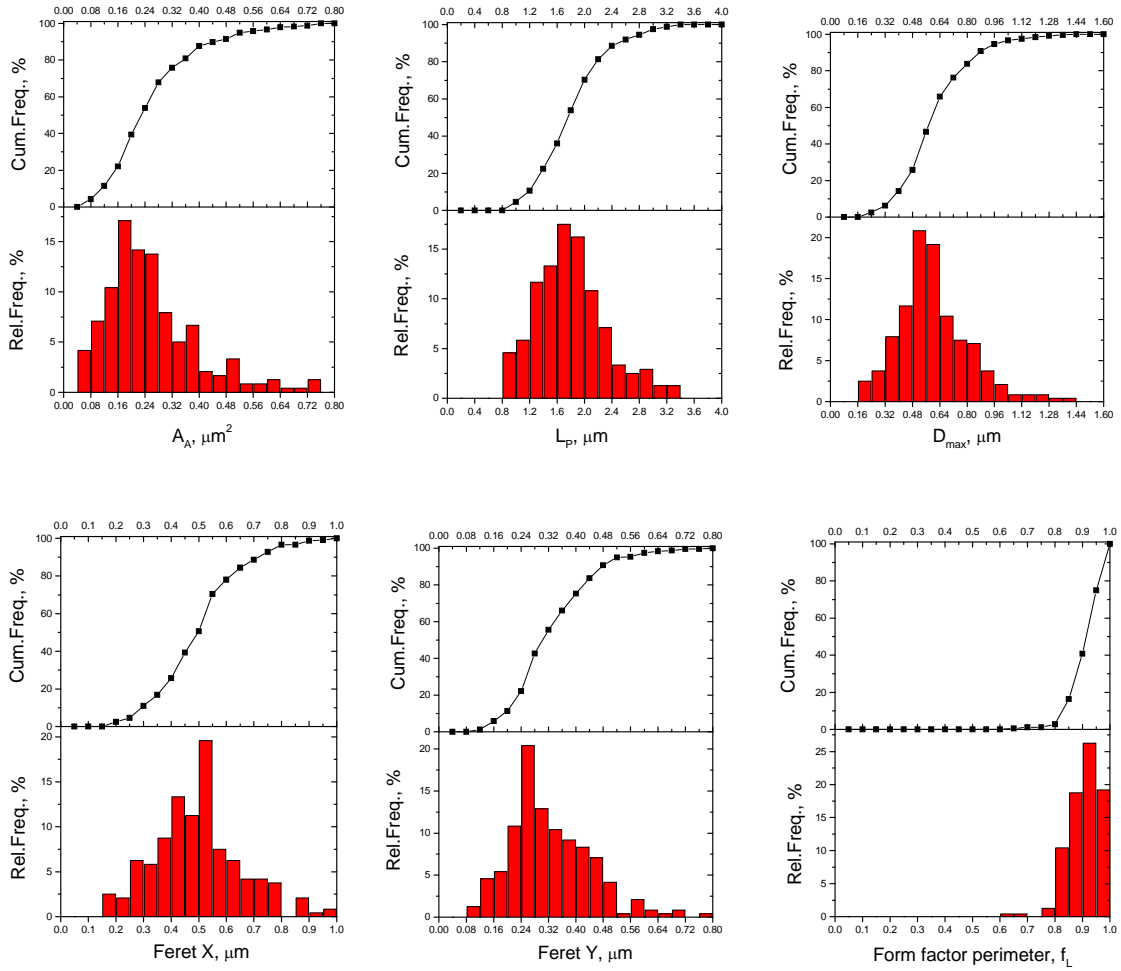
Grafički prikaz strukturnog utajnjavanja Ritveldovom metodom na primeru XRD podataka uzorka $(Y_{0.75}Gd_{0.25})_2O_3$ dopiranog sa 5 at% Eu^{3+} termički tretiranog na $1100^{\circ}C/12h$



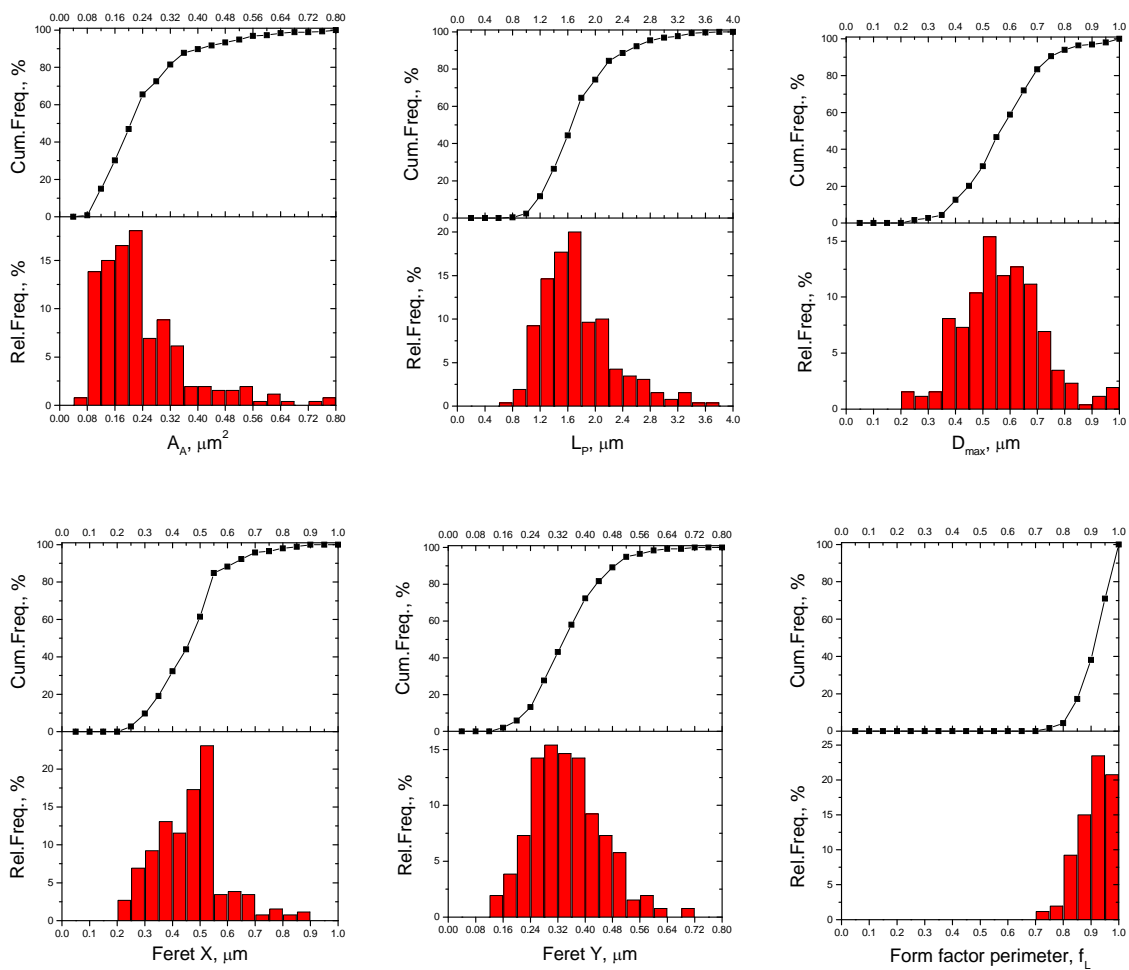
Grafički prikaz strukturnog utajnjavanja Ritveldovom metodom na primeru XRD podataka uzorka $(Y_{0.25}Gd_{0.75})_2O_3$ dopiranog sa 5 at% Eu^{3+} termički tretiranog na $1100^{\circ}C/12h$

Prilog II

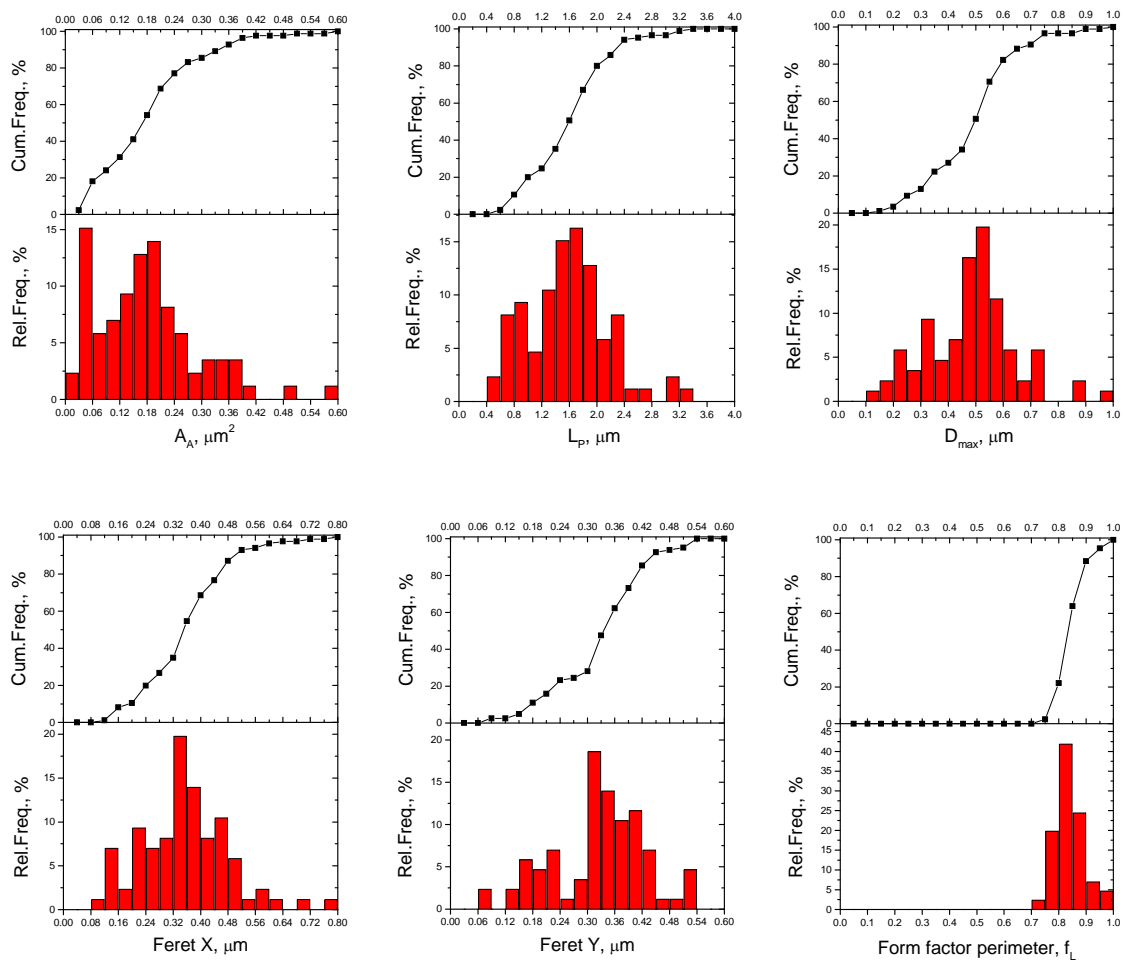
Histogrami raspodele parametara stereološke analize



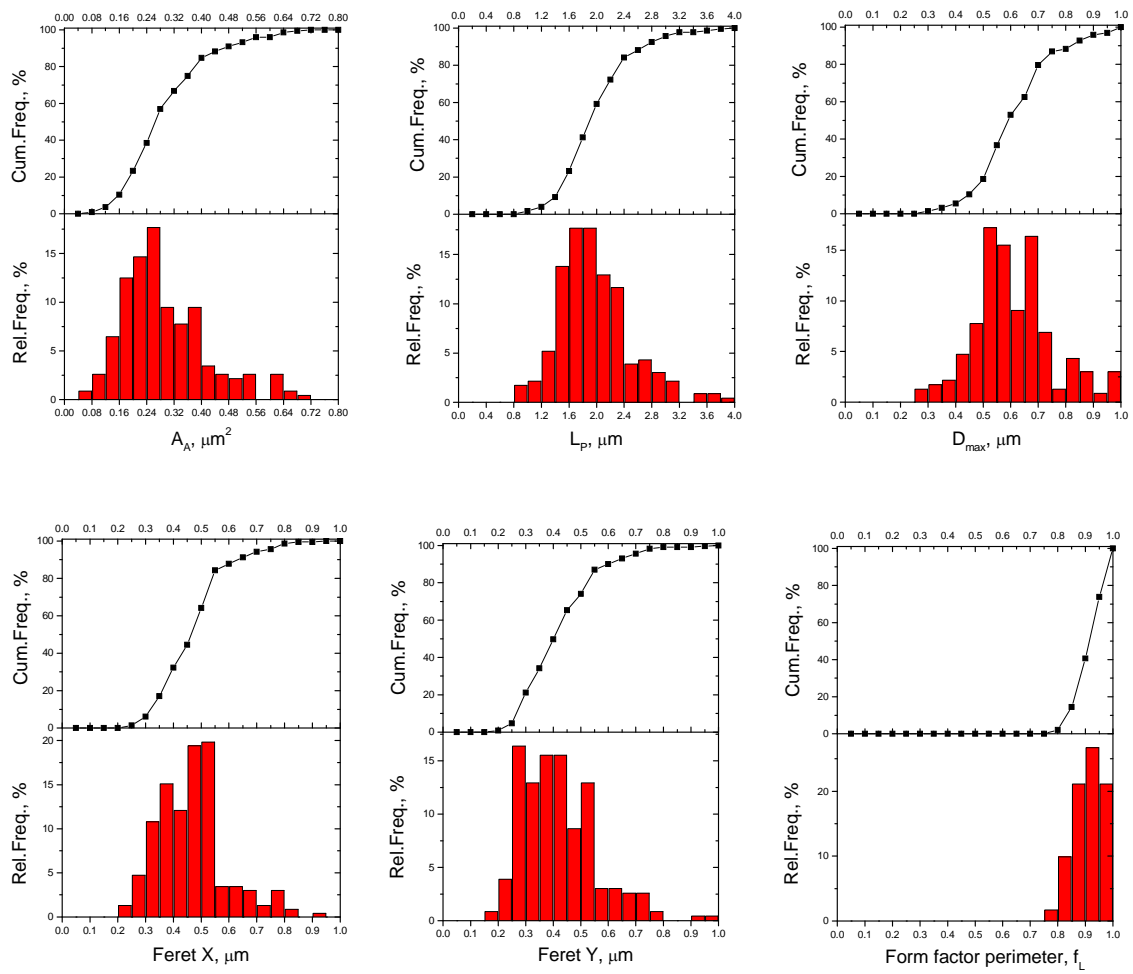
Histogrami raspodele parametara stereološke analize sistema $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ termički tretiranog na $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$ (A_A , L_p , D_{max} , Feret X, Feret Y i f_L)



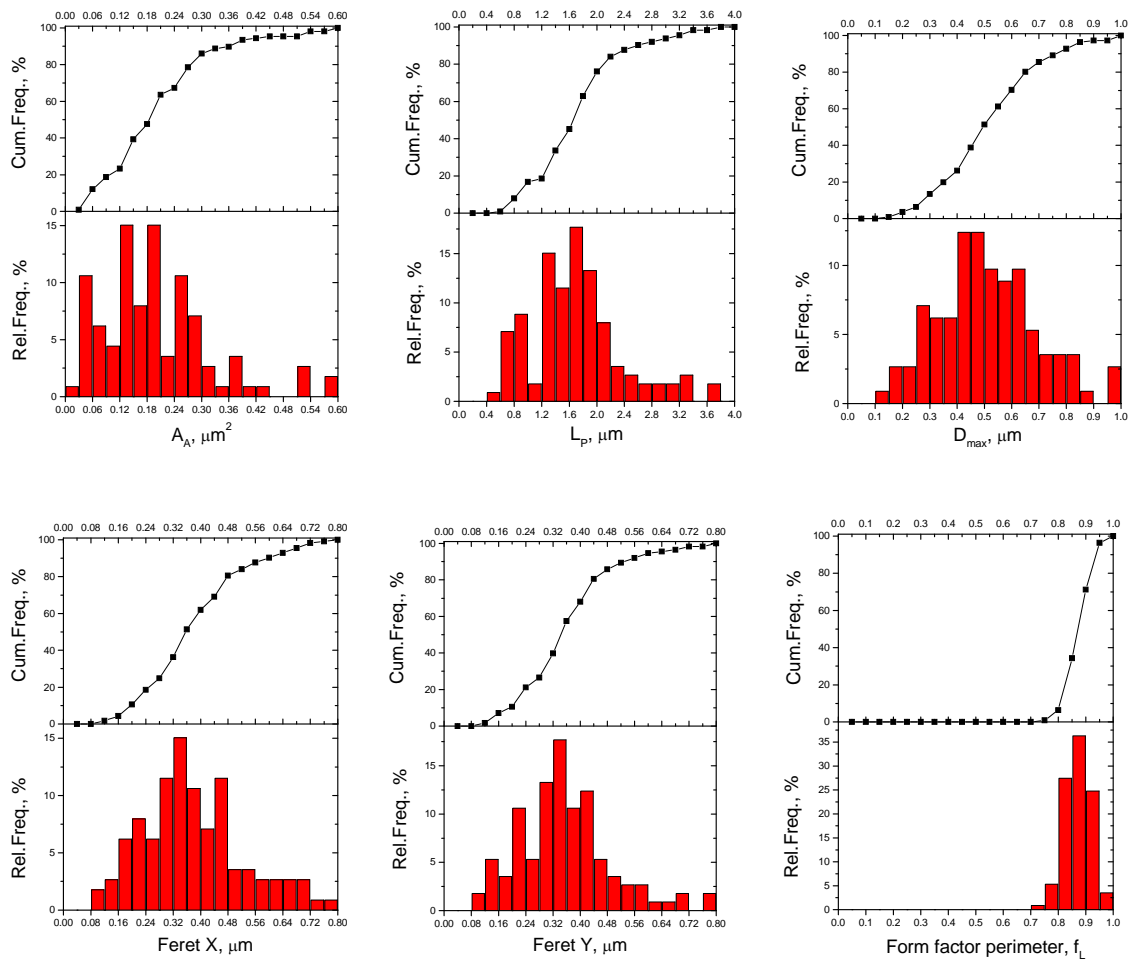
Histogrami raspodele parametara stereološke analize sistema $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ termički tretiranog na $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$ (A_A , L_p , D_{max} , Feret X, Feret Y i f_L)



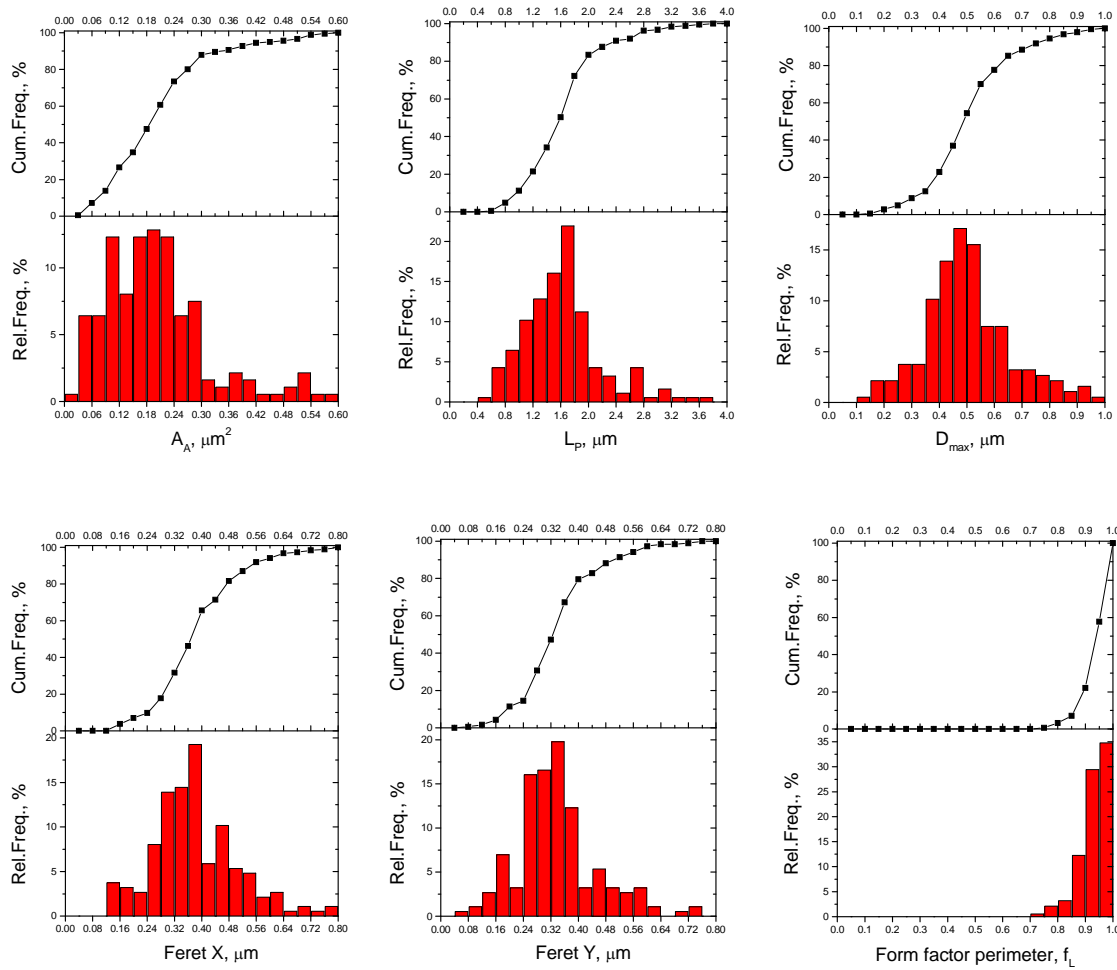
Histogrami raspodele parametara stereološke analize sistema $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ termički tretiranog na $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$ (A_A , L_p , D_{max} , Feret X, Feret Y i f_L)



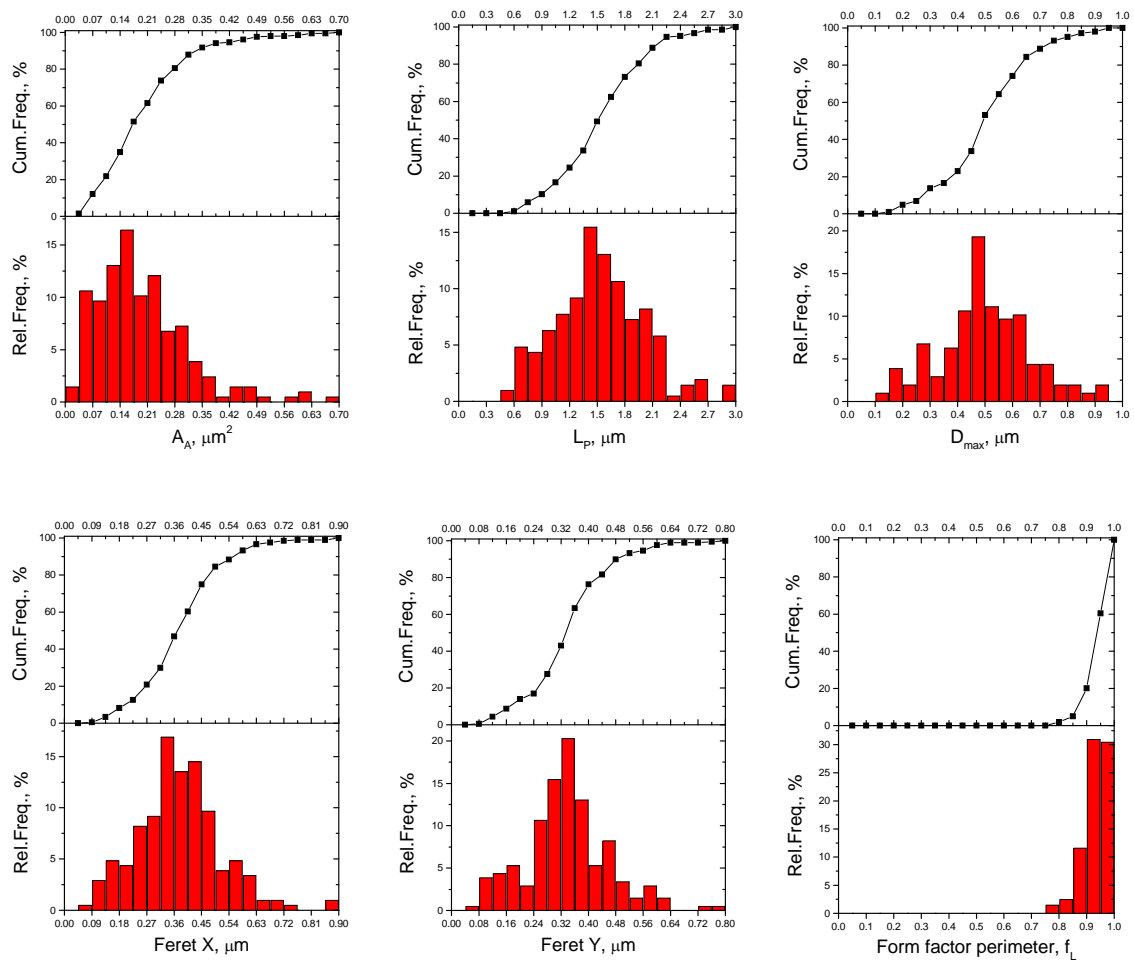
Histogrami raspodele parametara stereološke analize sistema $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ sintetisanog na 900°C (A_A , L_p , D_{max} , Feret X, Feret Y i f_L)



Histogrami raspodele parametara stereološke analize sistema $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ termički tretiranog na $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$ (A_A , L_p , D_{max} , Feret X, Feret Y i f_L)



Histogrami raspodele parametara stereološke analize sistema $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ termički tretiranog na $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$ (A_A , L_p , D_{max} , Feret X, Feret Y i f_L)



Histogrami raspodele parametara stereološke analize sistema $(Y_{0.90}Eu_{0.10})_2O_3$ termički tretiranog na $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$ (A_A , L_p , D_{max} , Feret X, Feret Y i f_L)

Biografija i bibliografija kandidata

Dipl. ing. Katarina Marinković je rođena 11.03.1978. godine u Beogradu, gde je završila osnovnu školu i "V Beogradsku gimnaziju", prirodno-matematički smer. Školske 1997/98 godine upisala je "Tehnološko metalurški fakultet", Univerziteta u Beogradu, gde je u martu 2003. godine diplomirala na odseku za hemijsko inženjerstvo sa prosečnom ocenom 8.35. Februara 2006. upisala je magistarske studije na "Tehnološko metalurškom fakultetu", Univerzitet u Beogradu, na katedri za konstrukcione materijale pod rukovodstvom profesora Dr. Radoslava Aleksića. Od maja 2006. godine zaposlena je u Institutu tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti kao istraživač pripravnik u grupi Dr. Olivere Milosević.

Delovi ove magistarske teze su publikovani u naučnim časopisima i materijalima naučnih skupova, a spisak tih publikacija je sledeći:

M21 – Rad u vodećem časopisu međunarodnog značaja

1. L.Gomez, **K.Marinkovic**, J.Torralba, O.Milosevic, E.Rabanal, "Nanostructured Y_2O_3 particles doped with europium synthesized by aerosol route", *Journal of the European Ceramic Society*, u štampi

M22 - Rad u istaknutom časopisu međunarodnog značaja

1. L.S.Gomez, **K.Marinkovic**, M.I.Martin, I.Mena, O.Milosevic, M.E.Rabanal, Synthesis and characterization of rare earth oxide nanostructured particles doped with Eu for luminescent applications obtained by aerosol method, *Boleten de la Sociedad de Ceramica y Vidrio*, 48 (2009) 33-38

M33 – Rad saopšten na skupu međunarodnog značaja štampan u celini

1. L.S.Gomez, **K.Marinkovic**, J.M.Torralba, O.Milosevic, M.E. Rabanal, Nanostructured Y_2O_3 particles doped with europium synthesized by aerosol route ELECTROCERAMICS XI, Manchester, England, 1-3 September 2008, CD proceedings N-023-P

M51 – Rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja

1. **K. Marinković**, Lj. Kandić, L. Mančić, L.Gomez, M.E. Rabanal, O. Milošević, Aerosol sinteza i karakterizacija nanostrukturnih cestica na bazi $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ i $Y_2O_3:Eu^{3+}$, *Hemijska industrija*, vol 61 (3) 101-108 (2007)

M34 – Rad saopšten na skupu međunarodnog značaja štampan u izvodu

1. M. E. Rabanal, L. S. Gomez, I. Martin, **K. Marinković**, O. Milošević, Rare earth based phosphor particles synthesized from aerosol: structural and morphological properties, 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, jun 17 - 21, 2007, Berlin, F – 1157
2. **K.Marinković**, M.E.Rabanal, L.S.Gomez, I.Martin, O.Milošević, Structural and Morphological Properties of Nanostructured $Y_2O_3:Eu^{3+}$ Phosphor Particles Prepared Through Aerosol Synthesis, COST Action 539- ELENA, 3rd Workshop, Bled, Slovenija, September 2, 2007, COST-P-16, 82-83
3. **K.Marinković**, M.E.Rabanal, L. S. Gomez, I. Martin, L. Mančić, O. Milošević, Structural Properties of Europium-Doped Ytria Obtained Via Aerosol Synthesis, YUCOMAT, September 10-14 2007, Herceg Novi, Montenegro, str. 154
4. **K.Marinković**, M.E.Rabanal, L. S. Gomez, L. Mančić, O. Milošević, Morphological features of $Y_2O_3:Eu$ particles obtained through twin fluid and ultrasonic atomization, The Seventh Student's Meeting, SM-2007 December 6-7, 2007, Novi Sad, Serbia, str. 20
5. O.Milošević, L.Mančić, **K.Marinkovic**, L.Gomez, I.Martin, M.E.Rabanal, P.D.Townsend, The opportunities of the ultrasonic aerosol route for the synthesis of rare earth oxide nanoparticles for luminescent applications, NANO-2008, 9th International Conference on Nanostructured Materials, Rio de Janeiro, Brazil, 01-06 June 2008, str.259
6. O.Milošević, L.Mančić, **K.Marinković**, L.Gomez, I.Martin, M.E.Rabanal, P.D.Townsend, Ultrasonic aerosol route for the synthesis of rare earth oxide nanoparticles, YUCOMAT, September 8-12 2008, Herceg Novi. Montenegro, str.46

M64 - Rad saopšten na skupu nacionalnog značaja štampan u izvodu

1. **K. Marinković**, Lj. Kandić, L. Mančić, L.Gomez, M.E. Rabanal, O. Milošević, "Aerosol sinteza i karakterizacija nanostrukturnih cestica na bazi $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ i $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ", Peti seminar mladih istraživača, Beograd, decembar 24-25, 2006, str. 5
2. **K.Marinković**, L.Gomez, M.E. Rabanal, L. Mančić, O. Milošević, "Aerosol Synthesis and Characterization of Nanostructured $Y_2O_3:Eu^{3+}$ particles", 45. Savetovanje Srpskog Hemijskog Društva, Takmičenje mladih istraživača iz oblasti keramike, januar 25-26, 2007, Novi Sad, str. 150
3. **K.Marinković**, L.Mančić, L.Gomez, M.E.Rabanal, O.Milošević, "Aerosol sinteza nanostrukturnih čestica $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ", Šesti seminar mladih istraživača, Beograd, decembar 24-25, 2007, str. 12
4. **K.Marinković**, L.Mančić, L.Gomez, M.E.Rabanal, M.Dramićanin, O.Milošević, Sinteza i luminescentne karakteristike nanostrukturnih $Y_2O_3:Eu^{3+}$ prahova, Sedma konferencija mladih istraživača, Beograd, decembar 22-24, 2008, str. 1