

Efekti luminescencije, materijali i razne pobude

Milanka Pećanac
Fizički fakultet Univerziteta u
Beogradu, Deseta gimnazija „Mihajlo
Pupin”
Beograd, Srbija
milankaknez@gmail.com

Bečko Kasalica
Fizički fakultet Univerziteta u
Beogradu,
Beograd, Srbija
kasalica@ff.bg.ac.rs

Aleksander Kovačević
Institut za fiziku
Beograd, Srbija
Aleksander.Kovacevic@ipb.ac.rs

Zoran Nedić
Rudarsko-geološki fakultet Univerziteta
u Beogradu
Beograd, Srbija
zoran.ffh@yandex.com

Stanko Ostojić
Akademija tehničkih strukovnih studija
Beograd
Beograd, Srbija
stankoostojic22@gmail.com

Apstrakt

Luminiscentni spektri materijala su se ne mogu izbeći u velikom delu teorijskih i praktičnih deskripcija kvantitativne i kvalitativne prirode. Pobuda luminiscentnih spektara, vreme gašenja, vreme uspona se u merenjima već odavno prate i određuju brzine, koje vladaju u nekom ansamblu. U raznim vrstama pobuda luminescencije (termoluminescencija, radioluminescencija, hemoluminescencija i dr) pojavljuju se karakteristične krive koje se na početku interpretacije i obrade signala dokazuju sa svojim analitičkim modelima. Za interpretaciju urađenih merenja ili pripremi materijala za merenja, razmatraju se eksperimentalni uslovi za dobijanje stanja materijala u zavisnosti od potrebne aparature i očekivane/dobijene zavisnosti. Pored ostalih materijala na kojima su mereni termoluminescentni spektri, razmatraju se i materijali fosfat volframove bronz dopirane retkim zemljama. Uzorci predstavljaju nekomercijalne materijale, sa postupcima dobijanja u laboratorijskim uslovima. Radi se o solima, koje su dobijene termičkim tretmanom, o solima heteropoli kiselina. Vrš se sinteza kiselina i rezultat su prahovi različitih dimenzija do većih domena (centimetar do dva, zavisno od brzine rasta kristala stajanjem na sobnoj temperaturi, kada prelaze u prah). To su jedinjenja sa velikim brojem molekula vode. U matičnom rastvoru soli heteropoli kiselina, kristali imaju 29 molekula vode, spajanjem u ambijentalnim uslovima broj molekula vode opada na 21, pa 14 itd. Najstabilnija forma je sa 6 molekula vode, a komercijalni uzorci kiselina imaju 8 – 10 molekula vode. Hemijskom analizom se vidi i u kojim temperaturnim procesima jonske izmene hetropolne kiselina sa hloridima retkih zemalja, dobijamo soli jedinjenja. Sa dobijenih termograma se određuje temperatura na koji se ruši Keginov anjon i jedinjenje prelazi u bronzu (stabilno jedinjenje).

Ključne reči: termoluminescencija, radioluminescencija, hemoluminescencija, spektri, karakteristične krive, fosfat – volframova bronz.

I. UVOD

Luminescencija (od latinske reči lumen, luminis = svetlost) predstavlja pojavu hladnog zračenja svetlosti (fotona). Ove pojave ne nastaju povišenjem temperature, nego od više drugačijih uzroka, te tako postoji više vrsta luminescencija. Od toplotnog zračenja se razlikuje po načinu nastajanja, svojstvima i vremenu trajanja.

Termin hladna nije sasvim opravdan. On se koristi zato što energija kojom se podstiče (izziva) luminescencija ne potiče od pretvaranja toplotne energije u svetlosnu, već od drugog oblika energije. Luminescentna svetlost ne podleže zakonima toplotnog zračenja. Ta svetlost se može javiti vrlo intenzivno i na niskim temperaturama i u svim agregatnim stanjima.

Luminescentne spektre materijala je nemoguće izbeći u velikom delu teorijskih i praktičnih deskripcija kvalitativne i kvantitativne prirode.

Luminescencija može biti izazvana na razne načine i glavni su pobrojani u Tabeli 1:

TABELA I. NAČINI DOBIJANJA LUMINESCENCIJE I ODGOVARAJUĆI NAZIVI

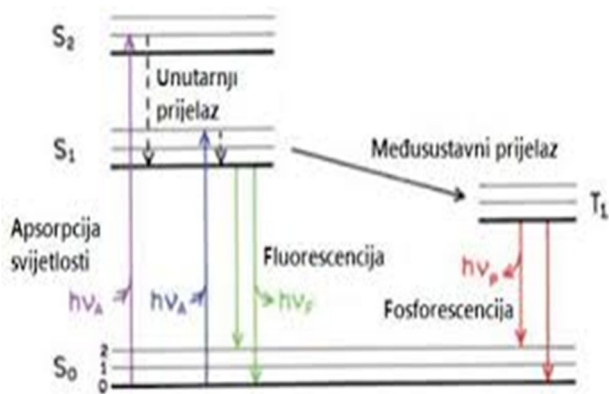
Proces	Naziv
Hemijski	Hemoluminescencija
Biološki	Bioluminescencija
Delovanje α i β zaka	Radioluminescencija
Delovanjem svetlosti	Fotoluminescencija
Delovanjem električne struje	Elektroluminescencija
Delovanjem toplote	Termoluminescencija
Mrvljenjem	Triboluminescencija

Drugu podelu je moguće napraviti s obzirom na vreme trajanja sekundarnog zračenja, što je prikazano u Tabeli 2:

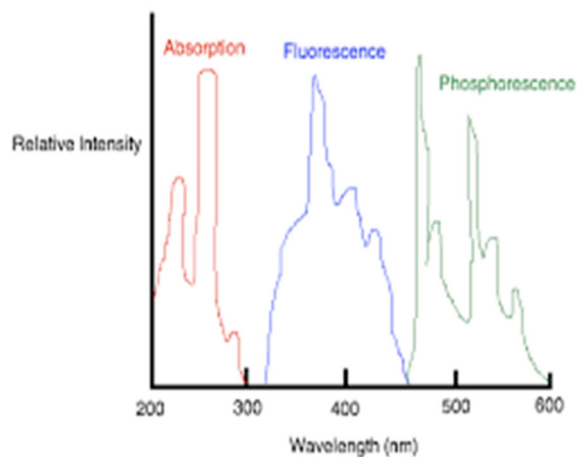
TABELA II. VRSTE LUMINESCENCIJE PREMA TRAJANJU SEKUNDARNOG ZRAČENJA

Naziv	Trajanje sekundarnog zračenja
Fluorescencija	Dok deluje pobuda
Fosforescencija	I nakon prestanka pobude

Na slici 1 (a, b, c i d)[3] dati su fluorescencija i fosforescencija – dijagrami Jablonskog.

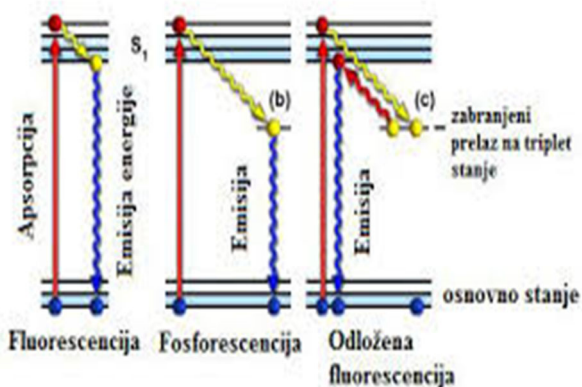


a)

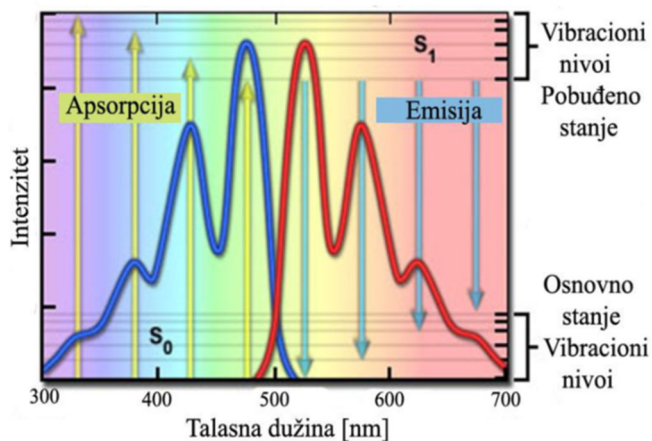


d)

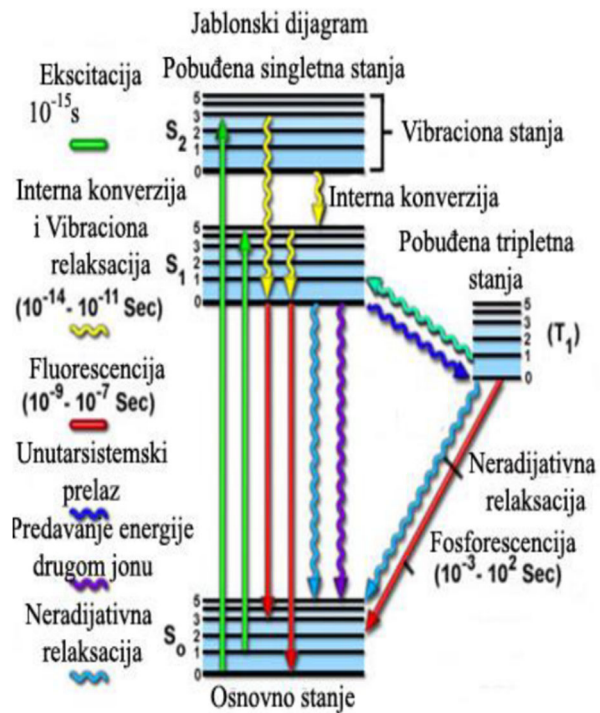
Sl. 1 Dijagrami Jablonskog



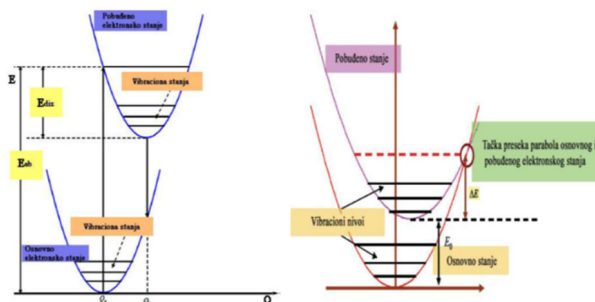
b)



Sl. 2 Šematski prikaz apsorpcionog i emisionog spektra [3]



c)



Sl. 3 Parabole osnovnog i pobudnog stanja – konfiguraciono koordinatni model luminescentnog jona[3]

II. KARAKTERISTIČNE KRIVE U ZAVISNOSTI OD POBUDE

U raznim vrstama pobuda luminescencije (termalna, radio, hemo, foto i druge), pojavljuju se karakteristične krive (funkcije) koje se na početku interpretacije i obrade signala dokazuju svojim analitičkim modelima.

Teorijski, jedna od najčešćih linija, od kojih se druge dve krajnje linije dobijaju limesom, sa razvijenim formalizmima, su Voigtova, Lorencova i Gausova linija. Izvode se prema dinamici procesa u nekom ansamblu odabranih mikro čestica, u najširem smislu. Indikatori se odnose i na kosmos (astronomiju), dinamiku rastvora u tečnostima, sa malim ili makromolekulima. Razvijeni formalizmi u oblasti kritičnih pojava, gde su merenja mnogo teža, u slučaju magneta ili neutrona, sa razvijenim teorijama, uz merenja u „lakšim oblastima” metrologije, omogućavaju mnoge praktične odgovore i potvrde, kroz odbacivanje hipoteza u oblasti kritičnih pojava (BL, Stanli).

Osnovna matematička formula za opis linije odnosi se na različite oblasti elektromagnetnog spektra, koje se protežu od reda kHz, MHz, do širina koje su praktično izražene u Kajzeru.

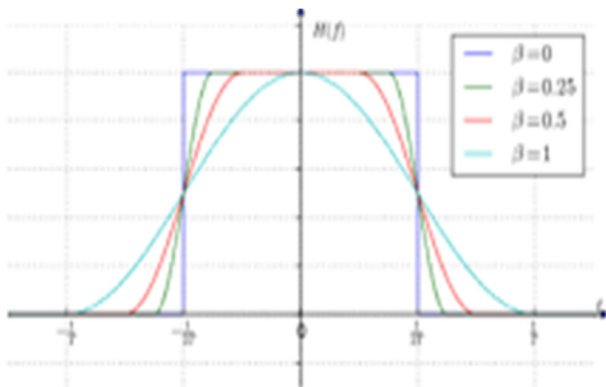
Detaljno proučavanje promena oblika i glavnih karakteristika linija, za razne oblasti, u spektroskopima različitih tipova (atomske, molekularne i dr.), praktično je savladana savremenim paketima programa i aparata, sa direktnim konstantama određenih vrsta materijala i korišćena za mnoge senzore temperature, prljavštine, proces koagulacije itd. S druge strane, prema vrsti mikročestica koje učestvuju u luminescentnim pojavama, u najširem smislu, kroz PSD tehnike (Pulse Shape Discrimination). PSD - Puls se izračunava pomoću formule:

$$f(t) = \exp\left(\frac{-(t - t_0)^2}{(2dt^2)\cos(2\pi f_0(t - t_0))}\right)$$

gde je: f_0 noseća frekvencija, $t_0=1/(2*\pi*df)$ je poluširina impulsa, df je poluširina opsega.

Spektar ovog impulsa je Gauss-ov sa centralnom frekvencijom f_0 i standardnom devijacijom df .

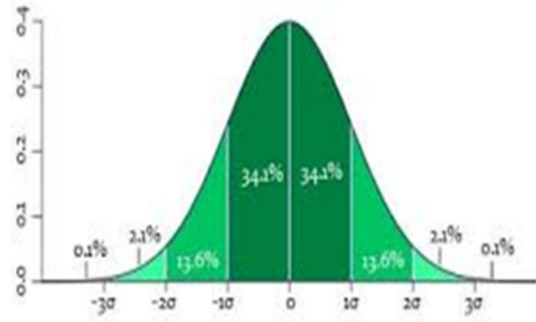
Oblikovanje impulsa je posebno važno u RF komunikaciji za uklapanje signala unutar određenog frekventnog opsega i obično se primenjuje nakon linijskog kodiranja i modulacije, Slika 4.[]



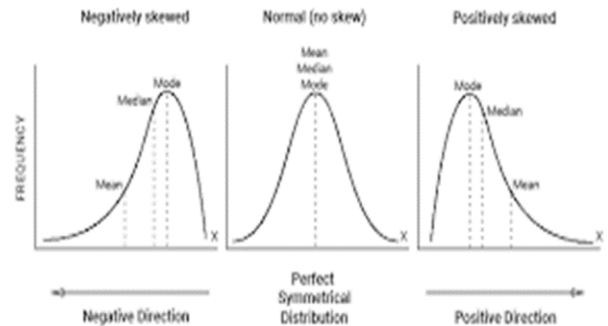
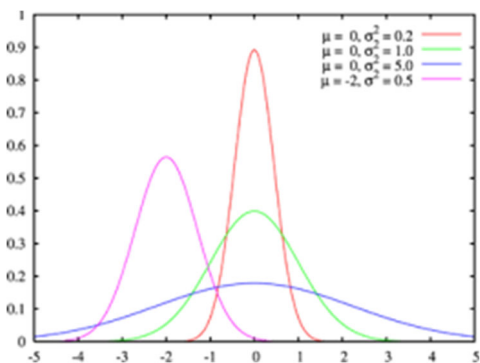
Sl. 4 PSD - oblikovanje impulsa

Gauss-ova kriva, na Slici 5. predstavljena je formulom i slikom koja dočarava idealnu raspodelu:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$$



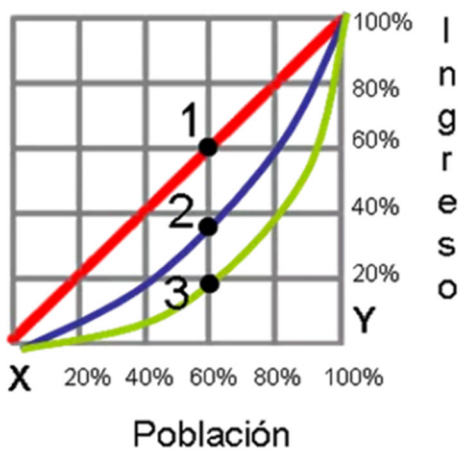
Sl. 5 Gausova raspodela (formula i idealna raspodela)



Sl. 6 Primena (snimljenji emisijski spektar i razlaganje)

Lorencova kriva (izgled), dat je na Slici 7.

Ovo je prostor za navođenje sponzora i/ili finansiranja. Ukoliko nema sponzora i/ili finansiranja obrišite ovaj 'text box'. (sponsors)



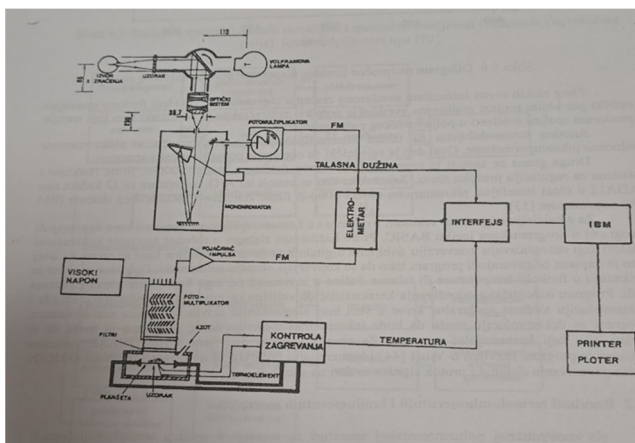
Sl. 7 Lorencova kriva

III. RAZNI TIPOVI LUMINESCENCIJE

Pre Aparatura za merenje rendgenoluminescencije i termoluminescencije, prikazan je na Slici 8. Ovaj tip aparature omogućava:

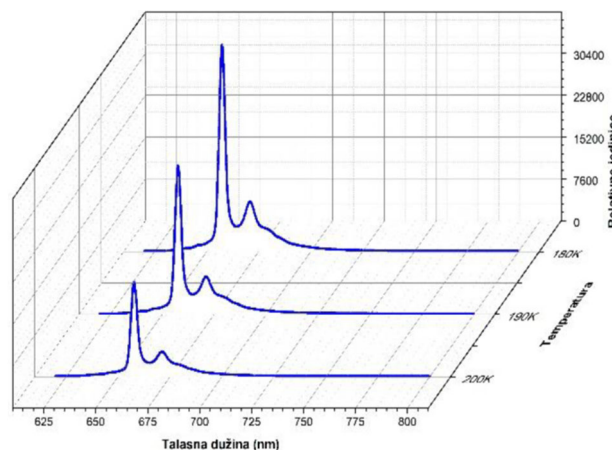
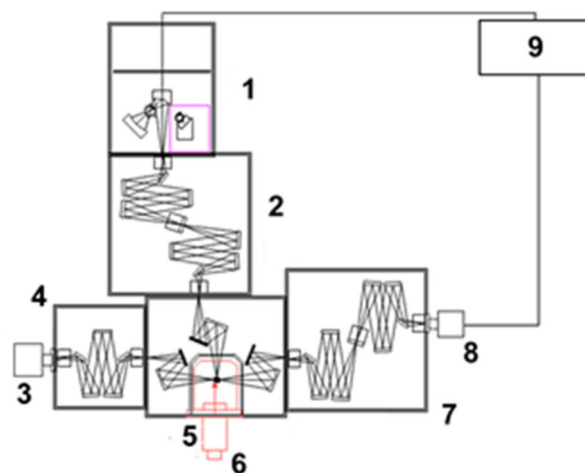
- Uporedna merenja i analizu termo i rendgenoluminescentnih spektara;
- Merenje spektara različitih polikristalnih uzoraka koji mogu da budu u prahu ili naneseni na nosač u vidu ekrana.
- Ispitivanjem pojave luminescencije (u zavisnosti od upotrebljene pobude), moguće je ispitati postojanje lokalnih defekata u kristalnoj strukturi;

Aparatura se sastoji od dve grane: prva – za merenje spectra luminescentnog zračenja pobuđenog X ili UV zračenjem; druga – za merenje termoluminescentne (TL) krive isijavanja fosforescentnog zračenja. Izlaz iz obe grane ide na automatsko snimanje i analizu spektara.

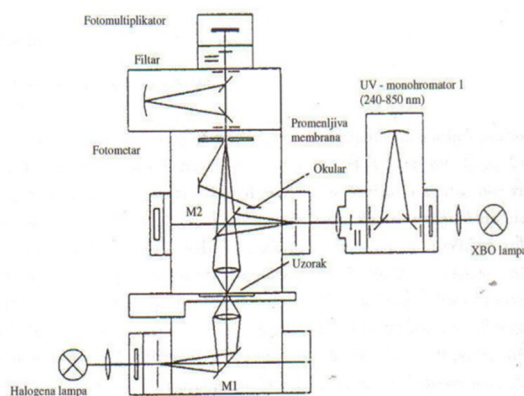


Sl. 8 Blok šema aparature za merenje rendgeno i termoluminescencije

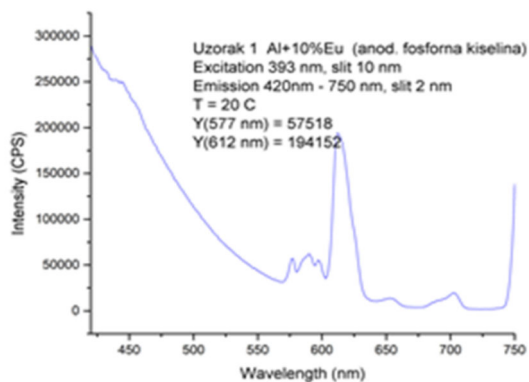
Na Slici 9 i Slici 10.[12], prikazane su aparature i dobijeni emisijski spektri u laboratorijama Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu i Instituta Vinča.



Sl. 9 Aparatura i emisijski spektar uzorka Li_2SnO_3 0,5 %Mn u 3D predstavi na temperaturama 180, 190 i 200 K (Institut Vinča)



- Mikrospektrofluorometar sa promenljivim ekscitacionim i detekcionim talasnim dužinama (Carl Zeiss UMSP 80)



Sl. 10 Aparatura (mikrospektrofotometar) i emisijski spektar uzorka Al+10%Eu, anodizovano fosfornom kiselinom (Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu)

IV. MATERIJALI

Za pripremu materijala za merenje i interpretaciju merenja, razmatraju se eksperimentalni uslovi za dobijanje stanja materijala u zavisnosti od potrebne aparature i očekivane dobijene zavisnosti definisanih ključnih veličina.

Pored mnogo klasičnih materijala na koje bismo se oslonili pri merenju luminescentnih spektara, u razmatranju su materijali fosfat volframove bronz dopirane retkim zemljama.

Uzorci predstavljaju nekomercijalne materijale sa postupkom dobijanja u laboratorijskim uslovima. Radi se o solima koje su dobijene termičkim tretmanom heteropoli kiselina.

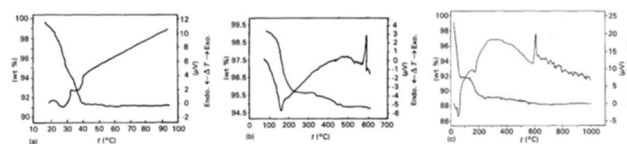
Vrši se sinteza kiselina i rezultat su prahovi čestica raznih dimenzija, do većih domena (1 do 2 cm, zavisno od brzine rasta kristala stajanjem na sobnoj temperaturi, kada prelaze u prah).

To su jedinjenja sa velikim brojem molekula vode. U matičnom rastvoru heteropolikiselina, kristali imaju 29 molekula vode. Spajanjem u ambijentalnim uslovima, broj molekula vode opada na 21, pa na 14 itd. Najstabilnija forma je sa 6 molekula vode, a komercijalni uzorci kiselina imaju 8 – 10 molekula vode.

Poznato je da, u principu, heteropoli kiselina grade više kristalohidrata sa 21, 14 i 6 molekula vode. Različite modifikacije kristalohidrata heteropoli kiselina morale bi se zapaziti pri termičkim promenama, gde se mogu pratiti metodama termičke analize (TGA i DTA). Međutim, u literaturi postoji dosta neslaganja o broju molekula vode prisutnih u pojedinim fazama kod ovih jedinjenja (29 – 31, 24 – 18, 14 – 13 i 6 -5).

Rezultati termijske analize H₃PW₁₂O₄₀•29H₂O, od sobne temperature do 1000 °C su prikazani na Slici 11.[13]

Pri brzini odgrevanja od 10 °C/min na DTA krivoj, pojavljuju se tri pika za H₃PW₁₂O₄₀•29H₂O. Zapažamo jedan dublet sa maksimumom na 54°C (endotermijski pik). Ovaj dublet može se razdvojiti u dve komponente, na oko 30 °C i 40 °C. Pri brzini zagrevanja od 1 °C/min, odgovaraju prelazi krive kristalohidrata od 29 do 6 molekula vode, uz međufaze kristalohidrata sa 21 i 14 molekula vode.



Sl. 11 DTA i TGA krive za H₃PW₁₂O₄₀•29H₂O: a) oblast od sobne temperature do 100 °C (1°C/min); b) oblast od 100-620 °C (5°C/min); c) oblast od sobne temperature do 1000 °C (10 °C/min)

Heteropoli kiselina

Zbog svojih osobina heteropoli kiselina i njima srodna jedinjenja predstavljaju veoma značajnu grupu jedinjenja, čija se primena zasniva na njihovim redoks osobinama i velikom jonskom naelektrisanju.

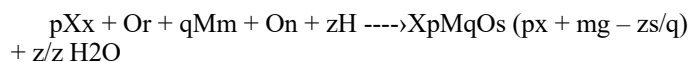
Pripadaju familiji polioksometalata sa ugrađenim heteropoli anjonima, tipa metal – kiseonik, koji predstavljaju osnovnu strukturnu jedinicu Keggin-ovog ajona.

Oktaedri su međusobno povezani preko atoma kiseonika i formiraju veoma stabilan i kompaktan skelet heteropolianjona.

Katjoni mogu biti vodonik, alkalni metali i drugi metalni joni. Više od dvadeset tipova struktura uključuje četiri do četrdeset atoma metala i od jednog do devet heteroatoma, pa su poznati molibdenovi, volframovi, vanadijumovi i niobijumovi heteropolianjoni.

Najrasprostranjenija jedinjenja pripadaju Keggin-ovoj i Silverton-ovoj strukturi [zasićenom 12 – očlanom nizu (M:X=12)], koja ima najveći značaj za katalizu. Ovaj keggin-ov tip heteropoli kiselina je najstabilniji i najdetaljnije proučavan.

Dobro definisana Keggin-ova struktura je sastavljena od XO₄ tetraedra okruženog sa 12 ivica i uglom koji formiraju metal – kiseonikovi oktaedarski (MO₆) ligandi, koji su kao anjoni uvek negativno naelektrisani, pri čemu njihova konkretna gustina naelektrisanja zavisi prvenstveno od elementarnog sastava i molekulske strukture. Heteropoli anjoni su polimerni oksoanjoni i formiraju se kondenzacijom više od dva različita mononuklearna oksianjona u kiseljoj sredini kako je prikazano sledećom jednačinom:



Klasifikacija heteropoli jedinjenja – heteropoli jedinjenja mogu biti klasifikovana prema odnosu centralnih atoma i perifernih molibdenovih ili sličnih atoma. Jedinjenja koja imaju isti broj atoma u anjonu, obično su izomorfna i imaju slične hemijske osobine. Obično heteropolimolibdati i heteropolivolframati sadrže neprelazne elemente kao centralne atome i imaju više strukturnih sličnosti od prelaznih elemenata koji mogu biti centralni atomi. Keggin-ov tip heteropoli jedinjenja sastojinse od tri vrste struktura. Veoma je važno praviti razliku između primarne, sekundarne i tercijarne strukture koje su izgrađivački delovi kompleksa.

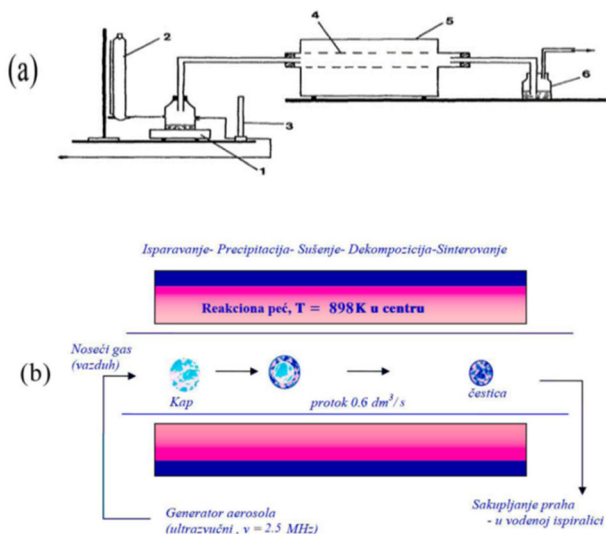
Dizajniranje materijala

Prva faza procesa sinteze obuhvata pripremu 20 % vodenog rastvora 12-volframfosfornog kiselina (H₃PW₁₂O₄₀•29H₂O), koja je poslužila kao prekursor za dobijanje odgovarajuće fosforvolframove bronz sprej pirolizom.

U drugoj fazi procesa sinteze, dati rastvor je podvrgnut ultrazvučnom raspršivanju ultrazvučnim atomizerom Gapusol

9001, RBI, koji se sastoji od tri transducera koji rade na frekvenciji od 2,5 MHz i njegovom očvršćavanju unutar reakcione komore, koju čini peć sa kvarcnom cevi (Heraeus Rof7/50) koja se nalazila na temperaturi od 625 °C.

Aerosol nastao tokom ultrazvučne pobude rastvora nošen je strujom vazduha (gas nosač) brzinom protoka od 0,66 dm³/s kroz reakcionu komoru u kojoj je dolazilo do očvršćavanja praha sve do posude za taloženje čestica. Vreme boravka kapljice aerosola u peći iznosilo je 20 s. Na ovaj način dobijen je prah fosforvolframove bronz. Šematski prikaz dobijanja praha metodom reakcionog raspršivanja, predstavljen je na Slici 12.[13]

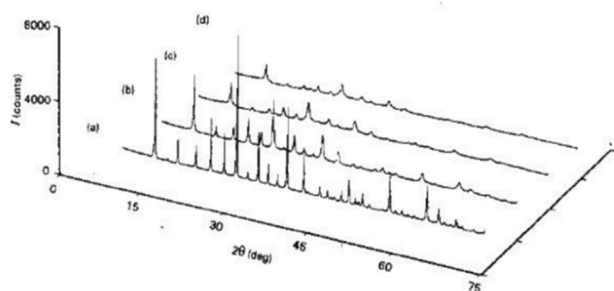


Sl. 12 Šematski proces dobijanja praha metodom reakcionog raspršivanja

(a) 1 – generator aerosola (GAPUSOL 9001 tip RBI); 2 – posuda sa konstantnim nivoom; 3 – fluometar; 4 – kvarcna cev (prečnika 40 nm); 5 – cevasta cev (HERAEUS ROF Z/50); 6 – vodena ispiralica;

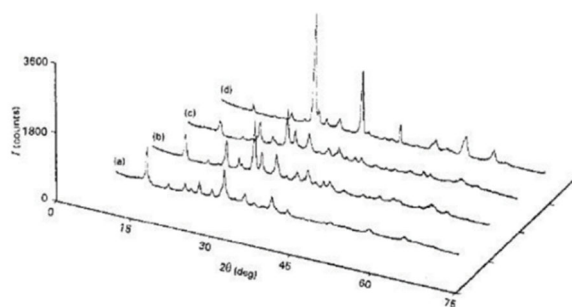
(b) kvarcna peć (proces dobijanja praha)

Difraktogrami su predstavljeni na Slici 13.i Slici 14.[13]



Sl. 13 Difraktogrami odgrejane 6-WPA faze na različitim temperaturama

a) 6-WPA na 170 °C; b) 0-WPA na 250 °C; c) 0-WPA na 350 °C; i d) 0-WPA na 400 °C.



Sl. 14 Difraktogrami 0-WPA (H3PW12O40) faze transformisane na različitim temperaturama: a) 0-WPA na 400 °C; b) D-WPA na 450 °C; c) D-WPA na 500 °C; i d) D-WPA na 550 °C.

Primena volframovih bronz

Potencijalna primena bronz je u njihovoj ugradnji u baterije i gorive čelije, koje imaju veliku primenu u komunikaciji. Potrebne su jeftinije katode za ove sisteme, jer sadašnje katode koriste platinu ili legure platine, koje su veoma skupe i povećavaju cenu proizvoda. Poteškoće pronalaznja odgovarajućih katalizatora za odgovarajuće electrode, odnose se na činjenicu da elektronski provodnici korodiraju na potencijalima na kojima se kiseonik redukuje (1,23 V u kiselj sredini). Njihova hemijska i elektrohemijska stabilnost je veoma značajna za njihov izbor i za zamenu postojećih katalizatora koji se koriste u navedenim sistemima.

Volframova bronza zadovoljava neke od uslova koji su karakteristični za kiseoničnu elektrodu (dobra elektronska provodljivost i velika stabilnost na najnižoj pH vrednosti). Čelija je kubna i zapreminski centrirana sa atomom volframa u centru, koji je ortogonalno okružen sa šest atoma kiseonika koji se nalaze na bočnim stranama. Uglovi kocke predstavljaju osam interstacionalnih mesta (položaja) koja su dostupna, ali nisu kompletno zauzeta, sa atomima natrijuma. Volframove bronz su dobri katalizatori za elektrodredukciju.

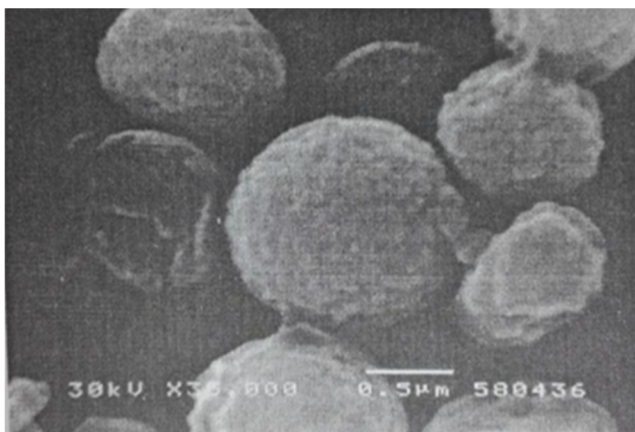
ZAKLJUČAK

Pokazano je da je u slučaju volframovih bronz moguće dobiti strukture čiji dizajn na nivou čestice i subčestice pokazuje dobru saglasnost između teorijski proračunatih vrednosti po datom modelu i dobijenih eksperimentalnih vrednosti.

Srednja, eksperimentalno određena veličina čestica praha iznosila je 1000 nm, odnosno 1 μm, a na osnovu proračuna po datim modelima ta veličina je 1066 nm, dok je srednja veličina subčestica 45 nm, a proračunom dobijena vrednost je 55 nm.

Spektar diskretnih vrednosti čestica praha obuhvata raspodelu između 890 i 1220 nm, dominantno za eksperimentalno dobijene podatke, a 850 do 1320 nm za teorijski procenjene vrednosti. Slaganje eksperimentalnih i teorijskih podataka je u granicama greške od 6,7 do 19 %.

Asemblirani filmovi pokazuju morfologiju površine koja odgovara u celosti morfologiji čestica iz koje se sastoje filmovi. Veoma su niske hrapavosti (reda veličine ispod 80 nm), Slika 15.[13]



Sl. 15 SEM mikrofotografija čestica i subčestica fosfor volframove bronz

Dobra saglasnost između teorijski izračunatih i eksperimentalno dobijenih vrednosti, navodi nas na dalji tok istraživanja i daje jasan signal da ispitivanja luminescentnih svojstava prekusora i bronz na temperaturama pre i posle faznog prelaza, otvaraju mogućnost za dizajniranje novih materijala i njihovo podvrgavanje različitim vrstama pobude kao i tumačenje kroz veoma jasno definisanu matematičku analizu. Pored sve šireg spektra primene luminescentnih svojstava materijala, značajna je sve veća primena u identifikaciji materijala od interesa za kulturnu baštinu.

REFERENCE/LITERATURA

- [1] M. Pećanac, B. Kasalica, A. Kovačević, Z. Nedić, M. Malović, P. Drobnjak, Luminescent effects of materials and applications, Program and Book of Abstracts LXVII ETRAN Conference and X International Conference IcETAN, Istočno Sarajevo, 5 – 8, June, 2023.
- [2] M. Pećanac, B. Kasalica, Some Modern Aspects of the Use of Luminescent Effects, Program and Book of Abstracts LXVI ETRAN Conference and IX International Conference IcETAN, Novi Pazar, Serbia, 6 – 9, June, 2022.p
- [3] M. G. Nikolić, Temperaturna zavisnost luminescencije neorganskih fosfora na bazi retnih zemalja, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Fizički fakultet, Beograd, 2013.
- [4] M. Pavlović, Z. Veinović, M. Davidović, M. Srećković, S. Jevtić, Primena luminescentnih procesa u identifikaciji materijala od interesa za kulturnu baštinu i dejstva nuklearnih zračenja termoluminescentnih karakteristika, Zbornik izabranih radova prvog nacionalnog naučno stručnog skupa Multidisciplinarni pristup kulturnoj baštini, savremenim materijalima i tehnologijama, pp. Beograd, 3. Juni 2017, Beograd, Zbornik ISBN 978-86-6179-055-3, juni 3, 2017.
- [5] M. Dramicanin, Luminescence Thermometry, Woodhead Publishing, Elsevier, 2018.
- [6] J. Garcia Sole, L.E. Bausa and D. Jaque, An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, Spain, 2005.
- [7] S. Stojadinović, Galvanoluminescencija poroznih oksidnih slojeva dobijenih anodizacijom aluminijuma u neorganskim elektrolitima, Doktorska teza, Univerzitet u Beogradu, Fizički fakultet, Beograd 2004.
- [8] S. Stojadinović, R. Vasilčić, M. Petrović, Z. Nedić, B. Kasalica, I. Belča, Lj. Zeković, Luminescence properties of oxide films formed by anodization of aluminium in 12 – tungstophosphoric acid, Electrochimica Acta, Volume 55, Issue 12, 30 April 2010, Pages 3857 – 3863
- [9] S. Tajima, Luminescence breakdown and colouring of anodic oxide films on aluminium, Electrochimica Acta, Volume 22, Issue 9, 1977, Pages 995 – 1011
- [10] J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding, Anodic Oxide Films on Aluminium, Chemical Review 69 (1969) Pages 365 – 405.
- [11] V. P. Parkhutik, V. I. Shershulsky, Journal of Physics D: Applied Physics 25 (1992), p. 1258.a

- [12] M. Pećanac, Z. Ristić, Interni materijal, Laboratorija za radijacionu hemiju i fiziku Instituta za nuklearne nauke „Vinča”, 2019.
- [13] Z. Nedić, Dobijanje i karakterizacija fosforvolframovih bronzi dopiranih jonima litijuma, magnezijuma i europijuma, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2016.
- [14] J. Bailer, H. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickens, Comprehensive inorganic chemistry, Vol. 3, (1975) Pergamon Press, Oxford-New York-Toronto, 739-769
- [15] M. Greenblatt, Int. J. Mod. Phys., 7 (1993) 4045
- [16] C. Schlenker, Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides (Dordrecht: Kluwer Academic, 1989)
- [17] G. Gruner, Ed., Density Waves in Solids, Frontiers of Physics Series (Reading, MA: Addison Wesley, 1994)
- [18] E. Canadell, M-H. Whangbo, Band Electronic Structure of the Purple Potassium Molybdenum Bronze K_{0.9}Mo₆O₁₇, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 21, Pages 6308 – 6319
- [19] E. Canadell, M-H. Whangbo, Conceptual aspects of structure – property correlations and electronic instabilities with applications to low – dimensional transition – metal oxides, Chem. Rev., 1991, 91, 5, Pages 965 – 1034
- [20] P. Roussel, D. Groult, C. Hess, Ph. Labbe, C. Schlenker, J. Phys.: Condens. Mater., 9 (1997) 7081
- [21] Mileša SREĆKOVIĆ,

ABSTRACT

Luminescent spectra of materials cannot be avoided in a large part of theoretical and practical descriptions of a quantitative and qualitative nature. Excitation of luminescent spectra, quenching time, rise time have long been monitored in measurements and determine the velocities that rule in an ensemble. In various types of luminescence excitations (thermoluminescence, radioluminescence, chemoluminescence, etc.), characteristic curves appear, which are proven with their analytical models at the beginning of signal interpretation and processing. For the interpretation of the measurements made or the preparation of the material for the measurements, the experimental conditions for obtaining the state of the material depending on the required apparatus and the expected/obtained dependence are considered. In addition to other materials on which the thermoluminescence spectra were measured, the materials of phosphate tungsten bronze doped with rare earths are also considered. The samples represent non-commercial materials, with procedures for obtaining them in laboratory conditions. These are salts obtained by heat treatment, salts of heteropoly acids. Acid synthesis is carried out and the result is powders of different dimensions up to larger domains (centimeter to two, depending on the speed of growth of crystals standing at room temperature, when they turn into powder). These are compounds with a large number of water molecules. In the parent solution of the heteropoly acid salt, the crystals have 29 water molecules, by combining in ambient conditions the number of water molecules decreases to 21, then 14, etc. The most stable form is with 6 water molecules, and commercial acid samples have 8-10 water molecules. Chemical analysis also shows at what temperature processes of ion exchange of heteropoly acid with chlorides of rare earths, we get salts of compounds. From the obtained thermograms, the temperature at which Kegin's anion breaks down and the compound turns into bronze (stable compound) is determined.

Key words: thermoluminescence, radioluminescence, chemoluminescence, spectra, characteristic curves, phosphate - tungsten bronze