TÜBİTAK

Yb^{+3}, Nd^{+3},Tm^{+3} Nadir Toprak İyon Katkılı Y_2O_3-SiO_2 Nanofosfor malzemelerde üst enerji dönüşüm mekanizmasına dayalı beyaz ışık üretimi ve Karakterizasyonu

Proje No: 114F491

Program Kodu: 1002

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Gönül ERYÜREK

Bursiyer:
Araş. Gör. Hatun ÇINKAYA YILMAZ

NİSAN 2016
İSTANBUL

Önsöz

Bu proje, 114F491 numarası ile TÜBİTAK tarafından 1 Mart, 2015 – 1Mart, 2016 tarihleri arasında 12 ay süreyle desteklenmiştir ve projede bursiyer olarak çalışmış olan Araş. Gör. Hatun Çınkaya Yılmaz'ın doktora tez çalışmasının bir kısmını içermektedir. Araştırma deneysel olarak gerçekleştirilmiş olup sistematik araştırma planı ile nano-kristal formundaki konak malzemesi olan itriyum silikat (Y_2O_3-SiO_2) toz malzemeleri ve bu malzemelere eser miktarda Yb^{+3}, Nd^{+3} ve Tm^{+3} nadir toprak iyonları tek olarak, ikisi ve/veya üçü birlikte katkılanarak sol jel yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Sentezlenen toz malzemelerin yapısal karakterizasyonu X-ışını difraksiyonu (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Malzemeler toz formunda olduklarından görünür bölgedeki soğurma spektrumları tavlama öncesinde şeffaf ve katı formdaki malzemeler kullanılarak araştırılmıştır. Son olarak lazer spektroskopisi kullanılarak malzemelerin lüminesans ve beyaz ışık üretebilme performansları incelenmiştir. Bütün spektroskopi ölçümler atmosferik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Nadir toprak iyonu lüminesans geçişlerinin spektral özelliklere katkı konsantrasyonunun etkisi incelenmiş, beyaz ışık eldesiyle bu malzemelerin beyaz ışık kaynağı olarak kullanılabilirliği kanıtlanmıştır. Beyaz ışık üretimine ilave olarak, Yb^{+3} katkılı malzemelerde ortaya çıkan mavi ışığı oluşturan üst enerji dönüşüm mekanizması da ayrıca incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlardan iki adet makale hazırlanmıştır. Bunlardan birisi uluslararası atıf indeksinde yer alan bilimsel dergilerde basılmış ikincisi yayına Kabul edilmiştir. Ayrıca uluslararası konferanslarda sözlü olarak sunulmuş olan üç adet bildiri özeti bulunmaktadır.

İçindekiler

Önsöz ii
Tablo Listesi iv
Şekil Listesi v
Özet viii
Abstract ix
1. GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 3
1.2 Gereç ve Yöntem 8
1.2.1 Malzeme Üretimi 8
1.2.2 Karakterizasyon 9
2. BULGULAR 10
2.1 Yapısal karakterizasyon 10
2.2 Optik karakterizasyon ve beyaz ışık üretimi 13
2.2.1 Soğurma ve reflektans özellikleri 13
2.2.2 Stokes emisyon özellikleri 15
2.2.3 Anti-Stokes (üst enerji dönüşüm) emisyon özellikleri ve beyaz ışık üretimi 17
3 PROJE ÖNERİSİ VE SONUÇLARI 25

Tablo Listesi

Sayfa

Tablo 1. FTIR sonuçlarından elde edilen tahmini kimyasal bağ yapıları. 13
Tablo 2. Soğurma spektrumlarının analizinden elde edilen soğurma pikleri ve karşılık gelen elektronik geçişler. 14
Tablo 3. Tavlanmamış amorf malzemelerin soğurma spektrumlarından doğrudan ve dolaylı geçişler için hesaplanan optik band aralıkları 15
Tablo 4. The renk koordinatların CIE 1931 (x, y) uyarma gücüne göre değişimi. 24

Şekil Listesi

Sayfa

Şekil 1. Lantanit iyonlarının enerji seviyesi diyagramı (Dieke Diyagramı)..... 2
Şekil 2. Toz formundaki Yb^{3+} iyonu ile birlikte Tm^{3+}, Ho^{3+} ve Er^{3+} iyonları katkılandırılmış $GdVO_4$ konak malzemesinin 980nm dalga boyundaki lazer ışığı ile uyarılmasıyla gözlenen sırasıyla, mavi, kırmızı ve yeşil ışımalar. 5
Şekil 3. Dokunun optik pencerede spektral profili. Suyun 800 nm' deki sönüm katsayısı sönümü 980 nm olan hemoglobin (Hb) ve oksihemoglobinden (HbO_2) 20 kat daha küçüktür. 6
Şekil 4. 800 nm de uyarılmış $Nd^{+3} \rightarrow Yb^{+3} \rightarrow Er^{+3}(Tm^{+3})$ üçlü katkılı sistemde üst dönüşüm prosesi 7
Şekil 5. Y_2O_3:SiO_2 faz diyagramı (Chambers, 2000). 9
Şekil 6. 1250^{o}C de 12 saat süreyle tavlanmış olan toz malzemelerin XRD spektrumları (a): katkısız $Y_2Si_2O_7$ (b): %0.5mol Tm^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$ (c): %2mol Yb^{+3}, %0.5mol Nd^{+3} ve %0.25mol Tm^{+3} üçlü katkılı $Y_2Si_2O_7$ (d): %10mol Yb^{+3}, %1 mol Nd^{+3}, %0.5 mol Tm^{+3} üçlü katkılı $Y_2Si_2O_7$ (e): 10% mol Yb^{3+} katkılı $Y_2Si_2O_7$. 10
Şekil 7. 1250^{o}C de 12 saat süreyle tavlanmış olan toz malzemelerin SEM görüntüleri (a): katkısız konak malzemesi ve (b):%10mol Yb^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$... 11
Şekil 8. 1250^{o}C de 12 saat süreyle tavlanmış ve %2mol Yb^{+3}, %0.5mol Nd^{+3} ve %0.25mol Tm^{+3} ile üçlü katkılanmış $Y_2Si_2O_7$ toz malzemesinin iki farklı çözünürlülükte kaydedilmiş SEM görüntüleri. 11
Şekil 9. 1250^{o}C de 12 saat süreyle tavlanmış olan %10mol Yb^{+3}, %1.0mol Nd^{+3} ve %0.5mol Tm^{+3} ile üçlü katkılanmış $Y_2Si_2O_7$ toz malzemesinin iki farklı çözünürlükte kaydedilmiş SEM görüntüleri. 12
Şekil 10. 1250^{o}C de 12 saat süreyle tavlanmış olan katkısız konak malzemesi (SY1250) ve %10mol Yb^{+3} ile katkılanmış $Y_2Si_2O_7$ toz malzemelerin FTIR spektrumları. 12
Şekil 11. Tavlanmamış olan toz malzemelerin soğurma spektrumları (a): katkısız $Y_2Si_2O_7$ (b): %0.5mol Tm^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$ (c): %10mol Yb^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$ (d): %10mol Yb^{+3}, %1 mol Nd^{+3}, %0.5 mol Tm^{+3} üçlü katkılı $Y_2Si_2O_7$ (e): 1%mol Nd^{3+} katkılı $Y_2Si_2O_7$..... 14
Şekil 12. %10mol Yb^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor malzemesinin (a): 1250 ^{0}C de 12 saat tavlandıktan sonra ölçülen reflektans spektrumu (b): Tavlanmadan önce ölçülen soğurma spektrumu. 15

Şekil 13. 805.2 nm dalga boyundaki lazer ışığı ile uyarma altında ölçülen Stokes emisyon spektrumları a): %1mol Nd^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$ b): %0.5mol Tm^{3+} katkılı $Y_2Si_2O_7$ ve c): %1mol Nd^{+3} ve %0.5mol Tm^{3+} ikili katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozları. 16

Şekil 14. 805.2 nm dalgaboyundaki lazer ışığı ile uyarma altında ölçülen Stokes emisyon spektrumları a): %.5mol Tm^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$ b): %10mol Yb^{3+} katkılı $Y_2Si_2O_7$ ve c): %0.5mol Tm^{+3} ve %10mol Yb^{3+} ikili katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozları. 16

Şekil 15. 805.2 nm dalgaboyundaki lazer ışığı ile uyarma altında ölçülen Stokes emisyon spektrumları a): %1 mol Nd^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$ b): %10mol Yb^{3+} katkılı $Y_2Si_2O_7$ ve c) %1 mol Nd^{+3} ve %10mol Yb^{3+} ikili katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozları. 16

Şekil 16. Nadir toprak iyonları ile katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozlarının 805.2 nm dalga boyundaki lazer ışığı ile uyarma altında ölçülen Stokes emisyon spektrumları (HNTY1_1250): %10mol Yb^{+3}, %1mol Nd^{+3}, %0.5Tm^{+3}), (HNTY2_1250):%10mol Yb^{+3}, %0.5mol Nd^{+3}, %0.25mol Tm^{+3}, (HNTY3_1250): %2 molYb^{+3}, %0.25mol Nd^{+3}, %0.5mol Tm^{+3}, (HNTY4_1250): %2 mol Yb^{+3}, %0.5 mol Nd^{+3}, %0.25 mol Tm^{+3}, (HNTY5_1250): %10 Yb^{+3}, %0.25mol Nd^{+3}, %0.5mol Tm^{+3} katkılı. 17

Şekil 17. %10mol Yb^{+3}, %1mol Nd^{+3} ikili katkılı katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozun 975nm-diyot lazerin 0.464W ve 2.177W güçlerinde uyarılarak ölçülen beyaz ışık spektrumları. 18

Şekil 18. %10mol Yb^{+3}, %0.5mol Tm^{+3} ikili katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozun 975nm-diyot lazerin 0.464W ve 2.177W güçlerinde uyarılarak ölçülen beyaz ışık spektrumları. 18

Şekil 19. %10mol Yb^{+3}, %1mol Nd^{+3}, %0.5Tm^{+3}) üçlü katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozun 975nm-diyot lazerin 0.888W, 1.743W, 2.606W ve 3.44W güçlerinde uyarılarak ölçülen beyaz ışık spektrumları. 19

Şekil 20. %10 mol Yb^{+3}, %0.5 mol Nd^{+3}, %0.25 mol Tm^{+3} üçlü katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozun 975nm-diyot lazerin 1.308W ve 3.44W güçlerinde uyarılarak ölçülen beyaz ışık spektrumları. 19

Şekil 21. %2 mol Yb^{+3}, %0.25 mol Nd^{+3}, %0.5 mol Tm^{+3} üçlü katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozun 975nm-diyot lazerin 0.888W, 1.743W, 2.606W ve 3.44W güçlerinde uyarılarak ölçülen beyaz ışık spektrumları. 20

Şekil 22. %2 mol Yb+3, %0.5 mol Nd+3, %0.25 mol Tm+3 üçlü katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozun 975nm-diyot lazerin 0.888W, 1.743W, 2.606W ve 3.44W güçlerinde uyarılarak ölçülen beyaz ışık spektrumları. 20

Şekil 23. %10mol Yb^{+3}, %0.25mol Nd^{+3}, %0.5mol Tm^{+3} üçlü katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozun 975nm-diyot lazerin 0.888W, 1.743W, 2.606W ve 3.44W güçlerinde uyarılarak ölçülen beyaz ışık spektrumları..... 21
Şekil 24. 10% Yb^{3+} katkılı nanofosforun düşük uyarma güçlerinde kaydedilen üst enerji dönüşüm spektrumları. 22
Şekil 25. 10% Yb^{3+} katkılı nanofosforun yüksek uyarma güçlerinde kaydedilen üst enerji dönüşüm spektrumları. (c) 1.829 W ve 2.04 W uyarma güç değerleri arasında gözlenen beyaz ışık spektrumları (d): 2.52 W - 3,68 W daha yüksek uyarma güç değerlerinde gözleen beyaz ışık spektrumları 22
Şekil 26. 1250^oC de 12 saat tavlanan %10 Yb^{+3} katkılı nanofosfor için CIE diyagramın beyaz ışık bölgesiyle uyumlu renk koordinatları 23
Şekil 27. 1250^oC de 12 saat tavlanan %10 Yb^{+3} katkılı nanofosfor için en az 2 watt güç değerinde ortaya çıkan ve güce bağlı olarak şiddetlenen beyaz ışık spektrumları 23

Özet

Nadir toprak iyonları katkılanarak elde edilen malzemeler optikte geniş bir uygulama alanına sahiptir. Proje kapsamında elde edilen malzemelerin boyutunun nano mertebesine indirgenmesi, bu optik özelliklerin boyutla ilişkisini ve farklı uygulama alanlarının mümkünlüğünü gösterme açısından önemlidir. Farklı sentez yöntemlerinin nano-boyutu, nano-boyutun da optik özellikleri nasıl etkilediği çeşitli fotonik cihazların tasarımında ve geliştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Proje kapsamında katkısız, Yb^{3+} / Nd^{3+} /Tm^{3+} nadir toprak iyon katkılı yitrium silikat Y_2O_3-SiO_2 konak malzemeler sol jel yöntemiyle sentezlenmiş ve yapısal analizlerinin yanısıra optik özellikleri incelenmiştir. Absorbans ve emisyon ölçümleri atmosferik koşullarda yapılarak katkısız, % 10 mol oranında Yb^{3+} katkılı ve çeşitli oranlarda Yb^{3+} / Nd^{3+} /Tm^{3+} üçlü nadir toprak iyonlarının katkılanmasıyla oluşturulan nanofosfor sistemlerde oluşan beyaz ışık özellikleri incelenmiştir.

Nadir toprak iyonları ile katkılı konak malzemelerde beyaz ışık üretimi ve bu ışığın kuantum verimliliğini arttırmak için düşük enerjili fononlara sahip konak malzeme seçimi önemlidir. Yttrium silikat bileşikleri bu amaç için ilgi çekici optik özelliklere sahiptir. Bu sebeple, yapılan çalışmada yitriyum silikat (Y_2O_3-SiO_2) konak malzemesi kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Beyaz ışık, üst-enerji dönüşüm, luminesans, nanofosfor malzemeler

Abstract

Nanophosphors doped with rare earth (lanthanide) ions have many applications in optics. Reduction of the particle sizes to nanometer ranges of such materials aims to investigate the issue of how the optical properties affected, and thus to further extend the use of these materials in different areas. The influence of the various synthesis techniques to the size and the effect of the size of those nano-materials on the optical and thermal properties are basic research area for various photonic device design and their development.

In this project, undoped, Yb^{+3} doped and Yb^{3+} / Nd^{3+} /Tm^{3+} doped yttrium silicate Y_2O_3-SiO_2 (YSO) materials were sythesized by using the sol gel method and both structural and optical properties of them were investigated. The white light produced by up-conversion energy transfer mechanisms of infrared laser light excitation were investigated for the nano-phosphors that are undoped, 10% Yb^{3+} doped and doped with the various ratios of Yb^{3+} / Nd^{3+} /Tm^{3+} rare-earth ions by using the laser spectroscopy technique under atmospheric conditions.

It is vital to choose the host material and the concentrations of the dopant ions such as Yb, Tm and Nd since the phonon energies of the host materials directly affect the efficiency of the white light production. Yttrium silicate compounds have interesting optical properties for this purpose. For this reason, yttrium silicate (Y2O3-SiO2) (YSO) host material were used in this study.

Keywords: White light, up-conversion, luminescence, nano-phosphor materials

1. GİRİŞ

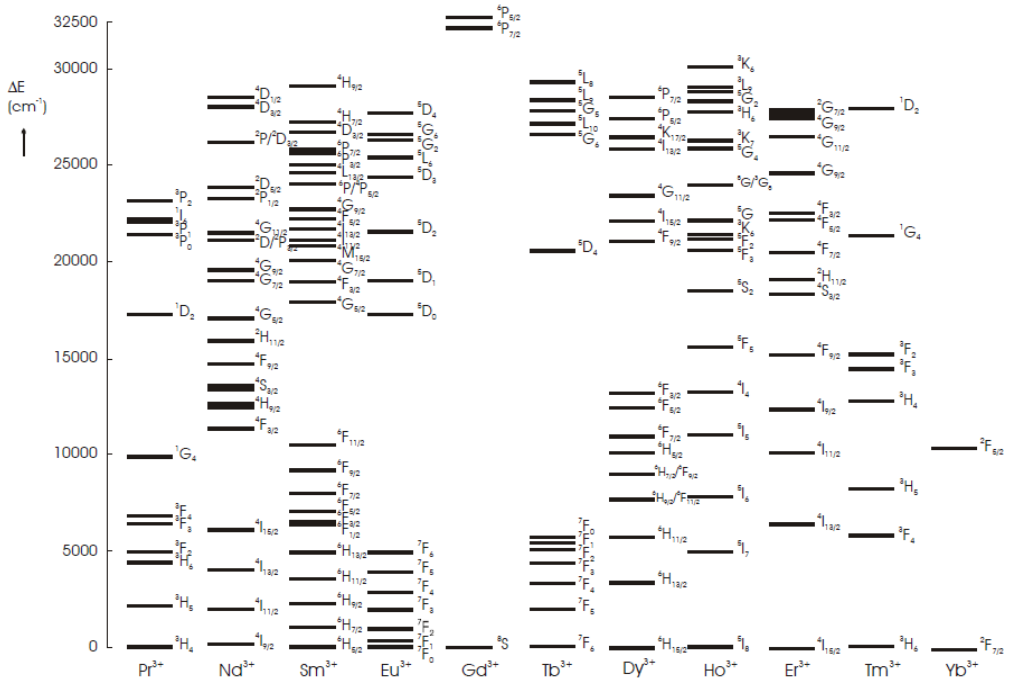
“Nanoteknoloji” genel olarak, nano-yapıların ve nano-malzemelerin uygulamaları, tasarımı ve üretimini içermektedir. Ancak “Nanoteknoloji”, “Nanobilim” olarak adlandırılan ve malzemelerin nano-boyutu ile yapısal, termal ve optik gibi fiziksel özellikleri arasındaki temel ilişkilerin araştırılmasını ve anlaşılmasını da içermektedir. Işığın nano-boyutlu malzemeler ile etkileşmesini içeren nanoteknoloji ve fotonik temelde, kavramsal olarak üç farklı etkileşmeleri içermektedir. Birincisi, ışığın kendi dalga boyundan daha küçük hacimde hapsedilmesi olayıdır. İkincisi, ışık-madde etkileşmelerini nanoboyutla sınırlamaktadır. Üçüncü madde ise foto-kimya ya da ışık etkisiyle faz değişimlerini içermektedir ve fotonik yapıların nano-üretim metotlarını oluşturur. Kuantum sınırlama etkileri, özellikle optik malzemelere yepyeni opto-elektronik özellikler kazandırmaktadır.

Nanoparçacıkların ışıma özellikleri, aydınlatmadan, lazerler uygulamalarına, optik sensörlerden biyolojik–tıbbi alanlarda görüntüleme teknolojisine kadar geniş bir alanda kullanılabilmektedir. CdS, CdSe ve CdTe gibi kuantum noktaları yüksek ışıma verimine sahip olsalar da bu malzemelerin çok zehirli ve kanserojen olmaları ayrıca oksidasyona karşı sınırlı bir termodinamik kararlılık göstermeleri araştırmaları daha az zehirli nadir toprak katkılı oksit-fosfor malzemelere yönlendirmiştir. Nanofosfor malzemelerin lazer, görüntüleme ve fotonik endüstrisinde kullanılma çalışmaları özellikle görüntüleme, beyaz ışık üretimi ve ışık kılavuzu gibi sistemlerde önemli gelişmeleri de beraberinde getirmiştir.

Nadir toprak iyonları, +3 değerlikli iyonizasyon değerinde en kararlı hallerini alırlar. Erbiyum (Er^{+3}), neodiymium (Nd^{+3}), terbiyum (Tb^{+3}), europium (Eu^{+3}) gibi lantanitlerin 3 değerlikli iyonize olmuş hallerinde, kısmen dolu 4f-elektron kabuğunun tamamen dolu olan 5s ve 5p kabukları ile perdelenmesi sebebiyle soğurma ve ışıma bantlarının yarı-şiddetteki genişliği keskin olup nanometre mertebesindedir. Nadir toprak iyonu katkılı nanofosforlar 800-1000nm dalga boyu aralığındaki kızılaltı ışığı soğurarak üst enerji dönüşüm mekanizması ile mavi, yeşil ve kırmızı ana renkler başta olmak üzere elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde ışıma yapabilmektedirler. Bu mekanizma lazerler, güneş hücreleri, dalga kılavuzları, görüntüleme cihazları, ilaç salınımı ve biyo-görüntüleme gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır.

Işık kaynakları, görüntüleme cihazları ve detektör sistemleri fosforların en önemli uygulamalarındandır. Bu uygulamalara yönelik araştırma alanlarının başında kimya, katı-hal fiziği, fotonik ve elektronik mühendisliği gelmektedir.

Nadir toprak iyonlarının ışımalı geçişlerinde gözlenen spektral genişlemenin temel sebebi içinde bulunduğu konak malzemenin kristal yapısına bağlı olarak örgü fononları ile etkileşmeleri nedeniyle serbest iyon seviyelerinde oluşan kaymalardır. Nadir toprak iyonları ve örgü arasında elektrostatik etkileşme zayıf ise ışımalı geçişlerde gözlenecek kayma küçük olmaktadır. Bir ışımalı geçiş olasılığı, nadir toprak iyonun içinde bulunduğu konak malzemenin kırılma indisine bağlı olan yerel elektrik alan şiddetinin ve çizgi şiddetinin bir fonksiyonudur. Işıma verimi de ışıma olasılığının bir fonksiyonu olduğundan daha yüksek kırılma indise sahip malzemeler daha yüksek kuantum verimliliğine sahip ışımalı geçişlerin gözlenmesini sağlarlar. Lantanitlerde 4f elektronlarının enerji seviyeleri arasındaki geçişler Dieke tarafından 1968'de çalışılmıştır ve seviyelerin gösterimi Dieke diyagramı olarak bilinmektedir (Dieke, 1968). Şekil 1'de 4f konfigürasyonlarına karşılık gelen enerji seviyeleri verilmiştir. Seviyelerin konumu konak malzemeye katkılanan nadir toprak iyonun optik bölgede soğurma ve ışıma spektrumları ölçülerek deneysel olarak hesaplanmaktadır. Bu enerji geçişleri lantanit iyonunun lokal simetrisinden etkilenmektedir.



Şekil 1. Lantanit iyonlarının enerji seviyesi diyagramı (Dieke Diyagramı)

Fosforların konak malzemeleri kristal formda, oldukça saf inorganik ve yalıtkan malzemelerdir. Bu malzemelere eser miktarda Yb^{3+}, Nd^{3+} gibi lantanit (Ln^{+3}) iyonları eklendiğinde fosforun görünür bölgede ışık yayınlama verimi ve bu ışığın kalıcılığı, spektral profili gibi bazı özellikleri etkilenir. Ln^{+3} katkılı nano-parçacıklar düşük enerjiye sahip olan kızılötesi fotonları soğurarak daha kısa dalga boyuna sahip yani daha yüksek enerjili foton üretimini sağlayabilir. Katı formundaki konak malzemelere katkılanmış Ln^{+3} iyonlarının absorbans ve lüminesans geçişlerinin yarı şiddet çizgi genişlikleri (FWHM) çok küçüktür ve bu

iyonların uzun ömürlü olmaları, fotonik cihaz tasarımında bu iyonlarla katkılı malzemelerin kullanımını cazip hale getirmiştir. Fosfor malzemeler katot ışın tüpleri (CRT), Plazma ekran Panelleri (PDP), X-ışını görüntüleme teknolojisi, Vakum Floresans Ekranlar (VFD) gibi pek çok alanda kullanılır. Ayrıca optoelektronik özellikleriyle görüntüyü iyileştirebilmelerinden dolayı elektronik endüstrisi için önemli malzemelerdir.

Ekran teknolojilerinin geliştirilmesi ve iyileştirilmesinin yanında, birçok katı hal aydınlatma uygulamaları için de nadir toprak iyonlarının kullanımı önemlidir. Ekran netleştirme için gerekli olan yüksek performanslı görüntü karakteristikleri fosforlarla elde edilebilir ve fosforlar ya çok ince katmanlardan oluşan düzgünce sıkışmış parçacıklar ya da ince filmler şeklinde üretilirler. Parçacıklar halinde üretimi sıvı çözelti teknolojileri (örneğin sol-gel) veya vakum buharlaştırma teknikleri kullanılarak yapılabilir. Fakat ince film olarak kullanımında ekranların ışık toplama etkisinin ve görüntü keskinliğinin azalması gibi istenmeyen durumlar söz konusudur. Bu istenmeyen performans etkilerinden dolayı lüminesans filmleri kullanım için uygun değildir. Görüntü yoğunlaştırıcı veya netleştirici olarak uygun yüksek çözünürlüklü ekranlar için kullanımda fosforlar toz halinde kullanılmalıdır. Lüminesans spektroskopi yöntemi atom, moleküller ya da molekül sistemlerinin iki durumu arasındaki enerji geçişlerini konu alır ve sistemin uyarılmış bir durumdan temel durumuna geçmesiyle ilgili olduğundan bu olayın oluşumu incelenen malzemenin yapısıyla doğrudan ilişkilidir. Moleküllerde uyarılmış hallerden daha düşük enerji seviyeli bir duruma geçiş her zaman ışımalı olmayabilir. Uyarılma enerjisinin molekül içinde harcanmasıyla (enerjinin ısıya çevrilmesi) bu geçişler meydana gelebilir. Uyarılmış molekül kendi yapısından ya da ortamın yapısından dolayı ışık yayınlayamazsa enerji molekülün titreşim enerjisine çevrilir. Nanoboyutun ışımasız enerji kayıplarının ana kaynağı olan latis elektron etkileşmesine yani fonon enerji durum yoğunluğuna etkisi konusu da ayrıca araştırılmalıdır.

1.1 Literatür Özeti

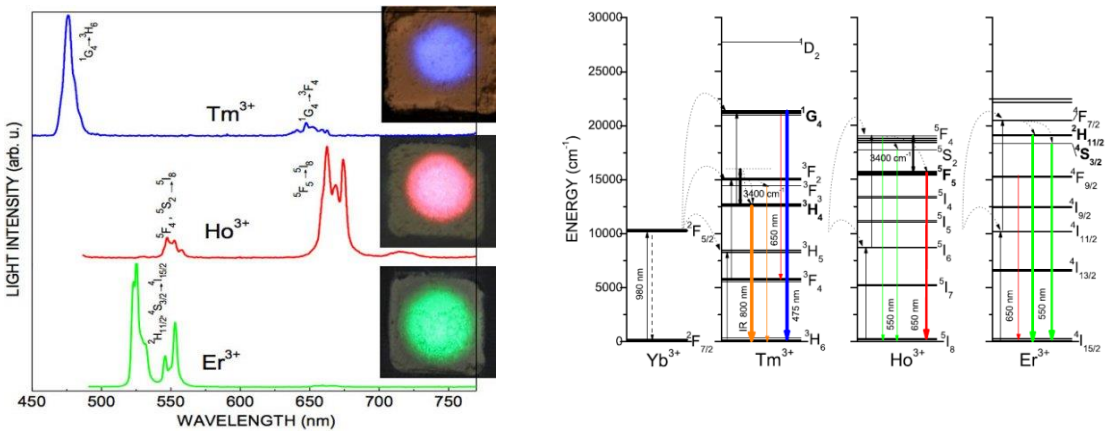
Üst enerji dönüşümü (UC) yakın kızılötesinden görünür ışık yayılımı oluşturan önemli ve bir lineer olmayan optik prosestir (Auzel, F. 2004). Nadir toprak iyonlarından Yb^{+3} iyonu genellikle enerji transferi için donor olarak kullanılır. Bu iyon, kızılaltı bölgede sadece bir uyarılmış enerji duruma sahip olması sebebiyle elektronik özellikler bakımından oldukça basittir. Temel durumu ($^2F_{7/2}$) ve uyarılmış durumu($^2F_{5/2}$) arasında enerji aralığı yaklaşık olarak 10000 cm^{-1} dir (Erdem, M. vd. 2015) Görünür ve yakın kızılaltı bölgesinde lüminesans geçişlerine sahip nadir toprak iyonlarının seçiminin dışında konak malzeme seçimi de üst enerji dönüşüm mekanizmaları ile lüminesans oluşumunda önemli yer tutar. İyi bir konak malzeme termal ve kimyasal olarak kararlı olmalıdır. Birçok durumda nadir toprak iyonları konak malzeme içerisinde kendisiyle yaklaşık olarak aynı boyuta ve yük durumuna sahip diğer

iyonlarla yer değiştirebilir. İncelenen malzemelerde de katkı iyon olarak yer alan 176 pm atomik yarıçaplı Yb^{+3}, 180 pm atomik yarıçapa sahip Y^{+3} konak malzeme iyonuyla yer değiştirebilir (Mahalingam, V. vd. 2009).

Son yıllarda nanoyapılı cihazlar üretmek için nanoyapıda malzemeler üzerinde pek çok çalışma yapılmaktadır. Weiping Qin ve arkadaşları yaptıkları "Upconversion luminescence properties of Y_2O_3 :Yb^{3+}, Er^{3+} nanostructures" çalışmada nano boyutun Y_2O_3 :Yb^{3+}, Er^{3+} fosfor malzemesinin elektrik, optik ve mekanik özelliklerine etkisini araştırmak için ideal sistemler olduğunu göstermişlerdir (Qin W. vd. 2006). Nadir toprak (RE) iyonları katkılı nanofosforlarda, düşük frekanslı fononlar lüminesansın fonon destekli durulmasına güçlü bir şekilde katkı verirler ve bu modların konumsal olarak sınırlanmasından dolayı nanofosforların optik özellikleri bulk haldeki fosforlardan farklıdır. RE katkılanmış nanofosforların optik özellikleriyle ilgili diğer bazı etkili faktörler kristal alan etkileri, 4f elektronlarının spin-orbit çiftlenimi ve nanoyapılı malzemelerin birim hacim başına yüzey oranlarının geniş olmasıdır.

L. G. Jacobsohn ve arkadaşlarının 2007'de nanofosforların luminesans özellikleri üzerine yaptığı çalışmadaki ölçümlerde, nanofosforlarda katkılanan malzemenin konsantrasyonu arttığında bulk hale gore, lüminesans şiddeti daha yüksek ışık elde edilmiştir (Jacobsohn LG. vd. 2007). Üst dönüşüm mekanizmasının biyolojik uygulamasıyla ilgili bir başka çalışmada ise nano boyutta fosforların, ekran çözünürlüğünü arttırmaları, ışığı kararlı bir şekilde bozmadan yaymaları ve biyo-uygunlukları özelliklerinden dolayı biyolojik uygulamalarda çok önemli bir yere sahip olduğu belirtilmiştir (Kumar JB. vd. 2015). Öte yandan nadir toprak iyon katkılı inorganik katı fosfor malzemelerin termal radyasyonu elektrik enerjisine çevirebilmeleri özellikleri kullanılarak beyaz ışık yayan diyot yapımında kullanımları üzerine de çalışmalar yapılmıştır (Bilir G. vd. 2014).

Lantanit katkılı nanofosforlarda üst enerji dönüşüm mekanizması üç temel faktörle belirlenir; aktivatör olarak kullanılan iyon ve konsantrasyonu, konak malzeme (katkı yapılan malzeme) ve nano boyuttur. Bulk ve nano halde fosfor örneklerle yapılan çalışmalarda azalan boyutun luminesans özelliklerini etkilediği ve yüzey etkilerinin önemli hale geldiği gösterilmiştir. 1950'lerin sonlarından beri fosforların üst dönüşüm mekanizması konusunda çalışmalar yapılmaktadır. Başlarda yapılan çalışmalarda ışık yayan diyotlarla (LED) fosforlar etkileştirilerek üst dönüşümlü fosfor lambalar üretilmek istenmesine rağmen olumlu bir sonuç elde edilememiştir. Sonrasında ise, nadir toprak elementlerinin katkılanmasıyla üst dönüşüme sahip fosforlar konusunda başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin Er^{+3},Yb^{+3} Y_2O_3 ile kırmızı lazer uyarımı altında nanofosfor parçacıklardan mavi, mavi-yeşil, ve yeşil sarı UC-lüminesansı gözlenmiştir (Silver vd. 2001).



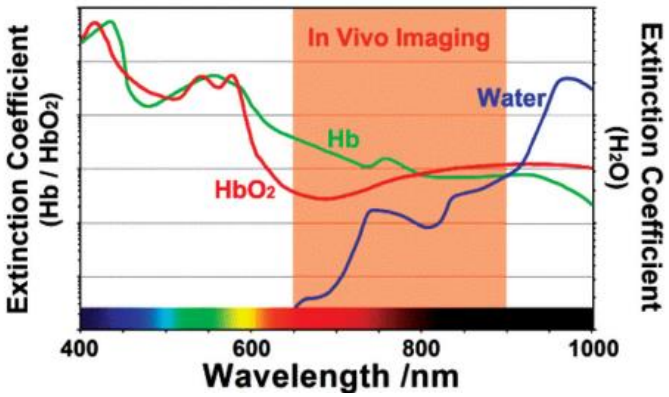
Şekil 2. Toz formundaki Yb^{3+} iyonu ile birlikte Tm^{3+}, Ho^{3+} ve Er^{3+} iyonları katkılandırılmış $GdVO_4$ konak malzemesinin 980nm dalga boyundaki lazer ışığı ile uyarılmasıyla gözlenen sırasıyla, mavi, kırmızı ve yeşil ışımalar.

Bir başka çalışmada ise, SiO_2 kaplı $GdVO_4$ konak malzemesi, Yb^{3+} iyonu ile birlikte Ho^{3+}, Tm^{3+} ve Er^{3+} iyonları katkılandığında ve 980nm dalga boyundaki lazer ışığı ile pompalandığında sırasıyla, kırmızı, mavi ve yeşil ışımalar elde edilmiştir (Calderón-Villajos, R. 2012; Şekil 2). Bu fosfor malzemelerde Yb^{3+} iyonu "donor" olarak kullanılmıştır ve uyarma enerjisini soğurarak diğer nadir toprak iyonlarına (Ho^{3+}, Tm^{3+} ve Er^{3+}) transfer etmektedir. Bu da UC-ışıma kuantum verimini artırmaktadır. Er^{3+} iyonları, 978nm dalga boyuna sahip lazer ışığı ile ya doğrudan ya da uyarılmış enerji durumundaki Yb^{3+} iyonlarından enerji transfer mekanizmaları yardımıyla uyarıldığında, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde UC-ışıması yapmaktadır.

Konak malzeme seçimi, konak malzemenin nano-boyutu, nanofosfor katkı konsantrasyonu ve uyarma ışığı olarak kullanılan lazerin gücü gibi parametreler UC ışımasının renk kalitesi, ışıma kuantum verimi ve nano-fiberin ışık kılavuzlama performansı gibi özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Örneğin Yb^{3+}ve Er^{3+} iyonları ile katkılanmış malzemeler yeşil ışık üretmektedir. Literatürde bu iki iyon ile katkılanmış β-NaYF4 (Fischer, S. vd. 2014) ve düşük fonon enerjisine sahip olduğu bilinen alkali-halid malzemelerde UC-ışıma özellikleri yoğun olarak çalışılmıştır. Ancak bu malzemelerin kimyasal kararlılığı oksit malzemelerden çok daha düşük olduğu için uygulama alanları ve kullanım süreleri sınırlıdır. Oksit Nanoparçacıkların sentezinde yaşanan önemli zorluklardan birisi bu parçacıkların topaklaşmaya yatkın olmalarıdır (Hoppe, H. A. 2009).

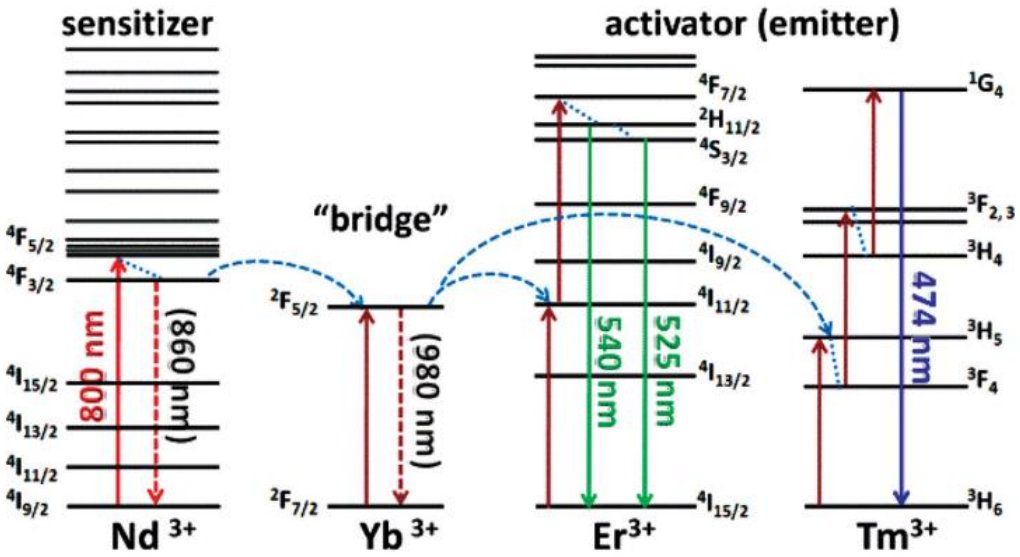
Biyo-uygulama alanında da lantanit katkılı ve UC mekanizmasını esas alan Wu X ve arkadaşları, UC temelli ışımanın su içeren sistemlerde gözlenebilir olup olmadığını araştırmıştır. (Wu vd. 2015). UC dönüşümünün gözlendiği Yb^{+3} iyonları ile katkılandırılmış

nanoparçacıklar 980nm'de uyarılmışlardır. Bu dalga boyundaki foton enerjisi su moleküllerinin soğurma pikinin maksimumu ile çakışmaktadır(Şekil 3). Hücre ve dokular su yönünden zengin sistemler olduğu için 980 nm dalgaboyunda ışımayı tutar ve beraberinde ısı hasarı ortaya çıkar. Lantanit iyon katkılı üst enerji dönüşümü gösteren nanoparçacıkların su yönünden zengin sistemlerde kullanımının problem teşkil ettiği önceden yapılmış çalışmalarda da deneysel olarak gözlemlenmişti (Lu L. vd. 2007).



Şekil 3. Dokunun optik pencerede spektral profili. Suyun 800 nm' deki sönüm katsayısı sönümü 980 nm olan hemoglobin (Hb) ve oksihemoglobinden (HbO_2) 20 kat daha küçüktür.

Bu tür ısı etkileri yüzünden daha yüksek güç yoğunluklu ve uzun süreli uyarım gerektiren deneyler yapılması gerekir. Fakat Şekil 3 incelendiğinde 800 nm' de suyun soğurma katsayısının lokal olarak minimum olduğu görülmektedir ve bu dalgaboyu biyolojik sistemler için en az etkili ideal dalgaboyu olarak düşünülebilir. Bu sebeple lantanit iyon katkılı üst enerji dönüşümü gösteren nanoparçacık sistemleri için, uyarımın 800 nm' de elde edilmesi yönünde çalışmalar yapılması ve geliştirilmesi önemlidir. Bu amaçla Boyer JC ve arkadaşlarının yaptığı calışmada, $Nd^{+3}/Yb^{+3}/Er^{+3}(Tm^{+3})$ nadir toprak iyonları ile üçlü olarak katkılanmış β-$NaYF_4$ nano sistemin yapısal karakteristik uyarılma piki 800 nm de görülmüştür. Bu çalışmada üçlü katkı yapılmış sistemin birincil duyarlaştırıcı iyonu Nd^{+3} iyonudur. Muhtemel üst dönüşüm mekanizması aşağıdaki diyagramda verilmektedir (Şekil. 4) (Boyer JC. Vd. 2006).



Şekil 4. 800 nm de uyarılmış $Nd^{+3} \rightarrow Yb^{+3} \rightarrow Er^{+3}(Tm^{+3})$ üçlü katkılı sistemde üst dönüşüm prosesi

Nd^{+3} iyonu NIR bölgesinde optik olarak aktif bir iyondur ve 800 nm' de güçlü bir soğurmaya sahiptir (Guyot vd.1995). Yb^{+3} iyonları ise Nd^{+3} iyonundan Er^{+3} (veya Tm^{+3}) iyonuna enerji transferi gerçekleştiren bir köprü görevi görmektedir. Nd^{+3} daha düşük bir seviyeye geçince taban durumdaki Yb^{+3} iyonunu resonans enerji transferiyle uyarılması mümkündür (Balda vd. 2010). Cam, seramik ve bulk kristal malzemelerde yapılan ölçümlerde UC prosesi 800 nm dalağa boyundaki lazer ışığı ile uyarılarak sağlanabilmiştir (Lu vd. 2007, Chen vd.2007). Fakat boyutun etkisiyle kontrol edilemeyen morfoloji, düşük üst dönüşüm verimi ve yüzey kimyasından dolayı bu malzemeler biyolojik uygulamalar başta olmak üzere pek çok uygulamada problem yaratmıştır. Bu sebeple nano boyutta üç farklı nadir toprak iyonlarıyla katkılandırılmış konak malzemeleri üzerine yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu durum enerji transfer prosesleri için farklı yeni yollar ve buna bağlı olarak farklı mekanizmalar yaratır (Li vd.2009). İki farklı nadir iyon katkısı içeren fosforların 980 nm dalga boyundaki lazer ışığı ile uyarılması yerine, 800 nm' dalga boyundaki lazer ışığı ile UC luminesansını üç farklı nadir toprak iyonu içeren fosforlarda gözlemek mümkün olmuştur.

Weiping Qin ve ekibi tarafından $Tm^{3+}/Er^{3+}/Yb^{3+}$ üçlü katkılı CaF_2 fosforlarda 980 nm' de uyarma altında gözlenen UC-proseslerinin beyaz ışık üretimine etkisi araştırılmıştır (Qin vd. 2006). Bu araştırmaya göre beyaz ışık eldesinde uyarımın yapıldığı güç yoğunluğunun yanısıra konak malzeme seçimi, katkılanan nadir toprak iyon oranları, tavlama sıcaklığı da çok önemlidir. Bu çalışmada hidrotermal metod kullanılmış ve deneysel sonuçlara gore, nadir iyon katkılı fosfor malzemelerin beyaz ışık üretimi ve üç boyutlu ekranlar için önemli, kaynak sistemler olduğu belirtilmiştir. Bir başka çalışmada Tm^{+3}/ Er^{+3} /Yb^{+3} nadir toprak iyonları katkılı Y_2O_3 nanokristal fosforda üst dönüşüme bağlı beyaz ışık üretimi, yanma tekniği ile 976 nm

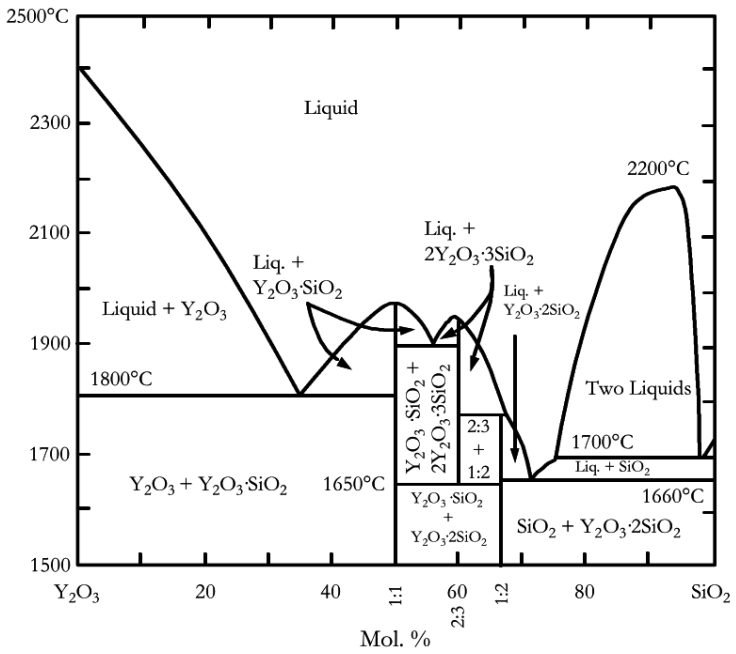
lazer radyasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Tm^{+3} iyonundan mavi, Er^{+3} iyonundan ise yeşil ve kırmızı yayılımlar elde edilerek sonuçta çıplak gözle bile görülebilen beyaz ışık oluşmuştur. Benzer şekilde Tm^{+3}, Ho^{+3} ve Yb^{+3} nadir toprak iyonlarıyla katkılı Ga_2O_3 malzemesinde beyaz ışık üretimi konulu çalışmada sistem 980 nm' de uyarılmıştır. Malzemeden Tm^{+3} iyonundan mavi, Ho^{+3} iyonundan ise yeşil ve kırmızı yayılımlar elde edilerek çıplak gözle görülebilen beyaz ışık elde edilmiştir. Çeşitli Tm/Ho oranlarıyla yeşil, kırmızı ve mavi yayılımların şiddetleri değiştirilebilmiş ve kontrol edilebilir bir beyaz ışık üst dönüşüm luminesansı elde edilmiştir (Sinha G. vd.2009).

Nanoboyuta sahip ttrium silikat tozlarını veya ince filmlerini hazırlamak için literatürde farklı metotların kullanıldığı görülmüştür. Konak malzeme ve nadir toprak katkıların seçimi gibi seçilen sentez tekniği de malzemenin boyutunu, optik ve yapısal özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Sentezleme tekniği olarak oda sıcaklığı gibi düşük işlem sıcaklığı gerektiren, oksit, jel, cam ve seramik üretiminde tercih edilen sol jel yöntemi kullanılan yöntemlerin başındadır. Bu yöntemle ayrıca termal bozunma minimuma indirilerek yüksek saflıkta malzeme üretiminin gerçekleştirilmesi mümkündür.

1.2 Gereç ve Yöntem

1.2.1 Malzeme Üretimi

Bu çalışmada araştırılan malzemelerin sentezinde sol gel yöntemi kullanılmıştır. Sentezlenen bütün malzemelerde Şekil 5'te verilen Y_2O_3:SiO_2 faz diyagramından faydalanılmış ve SiO_2/Y_2O_3 = 53/47 oranı sabit tutulmuştur. Sentezlenen malzemeler en az 4 hafta oda koşullarında kurumaya bırakıldıktan sonra 1250^0C sıcaklıkta 12 saat tavlanmıştır. Kullanılan kimyasallar yüksek saflıkta Yttrium(III) nitrate hexahydrate ($Y(NO_3)_3.6H_2O$-%99.9) gibi Nd^{+3} ve Tm^{+3} nadir toprak iyonları, Ytterbium(III) nitrate pentahydrate ($Yb(NO_3)_3.5H_2O$- %99.9) tuzları ve tetraethylorthosilicate,(TEOS, %99.9) olup Sigma – Aldrich firmasından satın alınmıştır. Ayrıca HCI, HNO_3, saf su, etanol de çözelti hazırlamak için kullanılmıştır. Bu çözücülerden, TEOS için 1N 1cc HCI, diğer kimyasallar olan nadir toprak malzemeleri için 1N 1cc HNO_3 katalizor görevi görmüştür. TEOS çözeltisi oda sıcaklığında, diğer çözeltiler 70^0C de olmak üzere tüm karışımlar ayrı ayrı manyetik karıştırıcıda 20 dk karıştırıldıktan sonra nadir toprak katkı malzemeleri katılmamış ve 40 dk 70 ^{0}C de karıştırılmıştır. Çözelti oda sıcaklığında soğutulduktan sonra TEOS çözeltisi ile karıştırılarak yaklaşık 2.5 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karışım en az 4 hafta kurumaya bırakıldıktan sonra, 1150 ve 1250 ^{0}C de 12 saat tavlanmış elde edilen tozlar topaklanmayı gidermek için agat havanda ezilmiştir.



Şekil 1.5. Y_2O_3:SiO_2 faz diyagramı (Chambers, 2000).

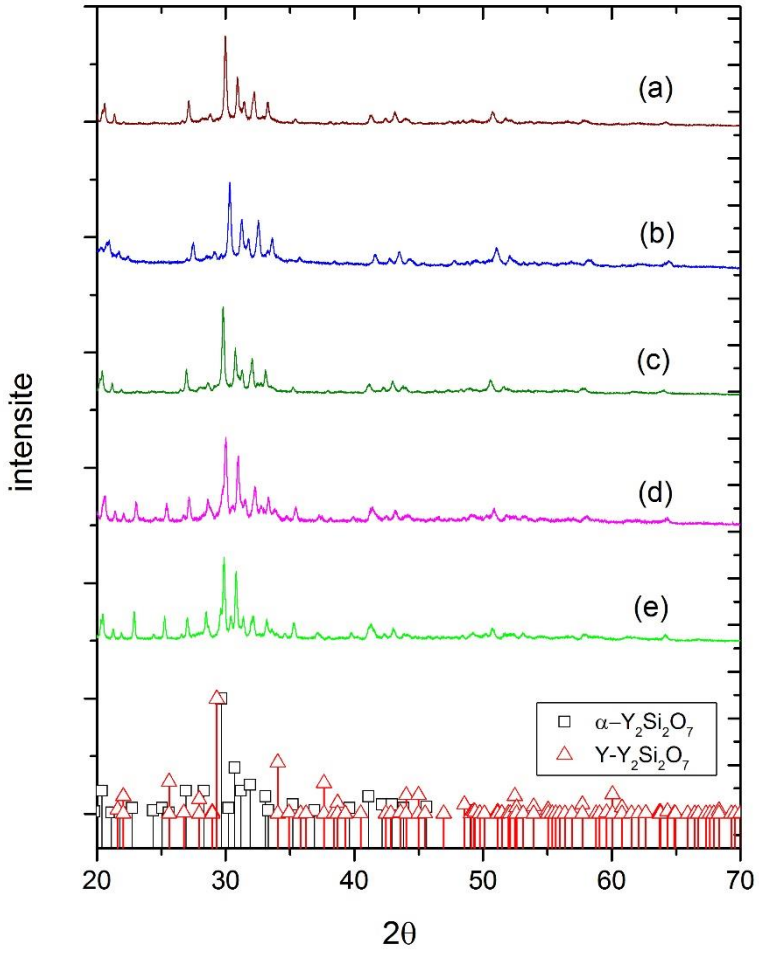
1.2.2 Karakterizasyon

Toz formundaki malzemelerin yapısal analizler için XRD, FTIR, SEM kullanılmış, optik özelliklerinin araştırılması ve beyaz ışık üretimi için ise atmosferik koşullarda lazer spektroskopi yöntemleri kullanılmıştır. Elde edilen toz numunelerin X ışını difraksiyon (XRD) grafikleri Bruker AXS D8 Model (Cu-Kα radiation) difraktometer ile 10^0 - 70^0 aralığında 0.01^o basamakla kaydedilmiştir. Uyarma için kullanılan X-ışınının dalga boyu, k = 1.5418 Å dır. Ortalama parçacık boyutu Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Taramalı elektron mikroskopu görüntüleri FEI – Quanta FEG 250 model cihazla düşük (50000×) ve yüksek çözünürlük (200000×) ayarlarında alınmıştır. Optik soğurma ölçümleri Varian Cary 5000 model UV/VIS/NIR spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Üst dönüşüm ve beyaz ışık ölçümleri Princeton Instruments Acton series SP 2500i model monokromator kullanılarak ve CW 975 nm lazer ile alınmıştır. Optik sinyali algılamak için SI 440 Si-detektör kullanılmıştır.

2. BULGULAR

2.1 Yapısal karakterizasyon

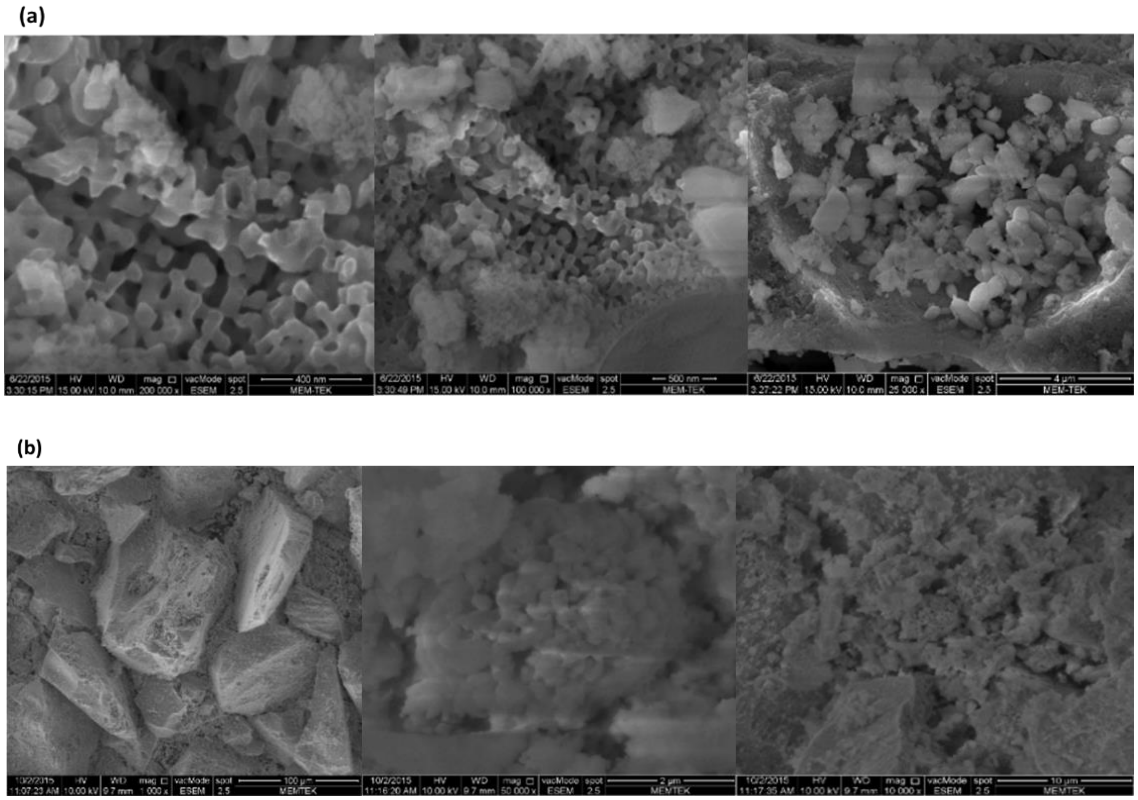
Farklı nadir toprak iyonları ile katkılandırılmış ve 1250°C de tavlanmış ittriyum-silikat toz malzemelerinin XRD spektrumları Şekil 6'da verilmiştir. Spektrumlarda gözlenen pikler standard XRD kart (JCPDS; Joint Committee for Powder Diffraction Data) değerleri ile karşılaştırıldığında nadir toprak iyonunun türü ya da miktarının oluşan kristal fazını etkilemediği görülmüştür. Gözlenen Kristal fazlarının *α*-$Y_2Si_2O_7$ (JCPDS # 38-0223) ve *Y*-$Y_2Si_2O_7$ (JCPDS # 01-074-1994) oldukları tespit edilmiştir. Scherrer denklemine göre nanokristal parçacıklarının ortalama boyutu hesaplanmış ve 50-100 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir.



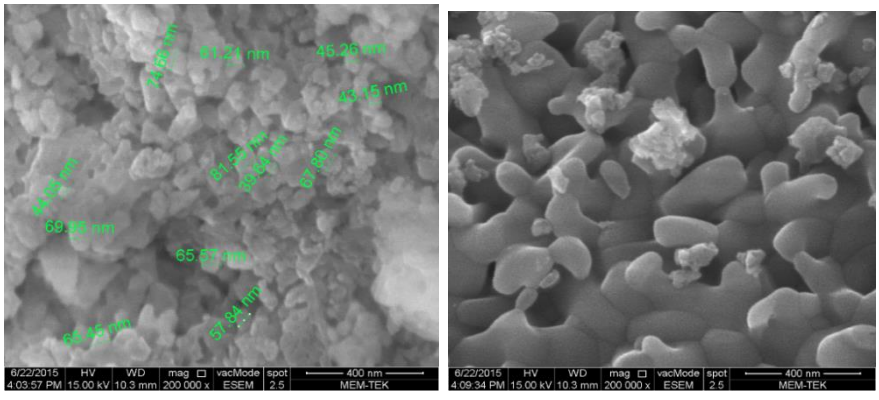
Şekil 6. 1250°C de 12 saat süreyle tavlanmış olan toz malzemelerin XRD spektrumları (a): katkısız $Y_2Si_2O_7$ (b): %0.5mol Tm^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$ (c): %2mol Yb^{+3}, %0.5mol Nd^{+3} ve %0.25mol Tm^{+3} üçlü katkılı $Y_2Si_2O_7$ (d): %10mol Yb^{+3}, %1 mol Nd^{+3}, %0.5 mol Tm^{+3} üçlü katkılı $Y_2Si_2O_7$ (e): 10% mol Yb^{3+} katkılı $Y_2Si_2O_7$.

Şekil 6'da XRD spektrumları verilen toz malzemelerde oluşan parçacıkların dağılımı ve morfolojisi SEM görüntüleri alınarak incelenmiş olup bazılarının SEM görüntüleri Şekil 7, 8 ve

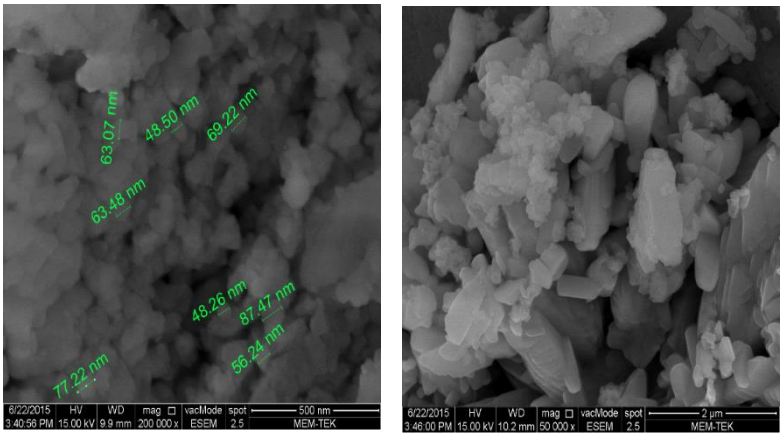
9'da verilmiştir. Nadir toprak iyonu katkısının ortalama tanecik boyutunu etkilemediği ancak topaklanmayı artırdığı görülmüştür. Ek olarak, SEM görüntülerinden ölçülen tanecik boyutları XRD spektrumlarında hesaplanan boyutlar ile uyumlu bulunmuştur.



Şekil 7. 1250°C de 12 saat süreyle tavlanmış olan toz malzemelerin SEM görüntüleri (a): katkısız konak malzemesi ve (b):%10mol Yb^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$.

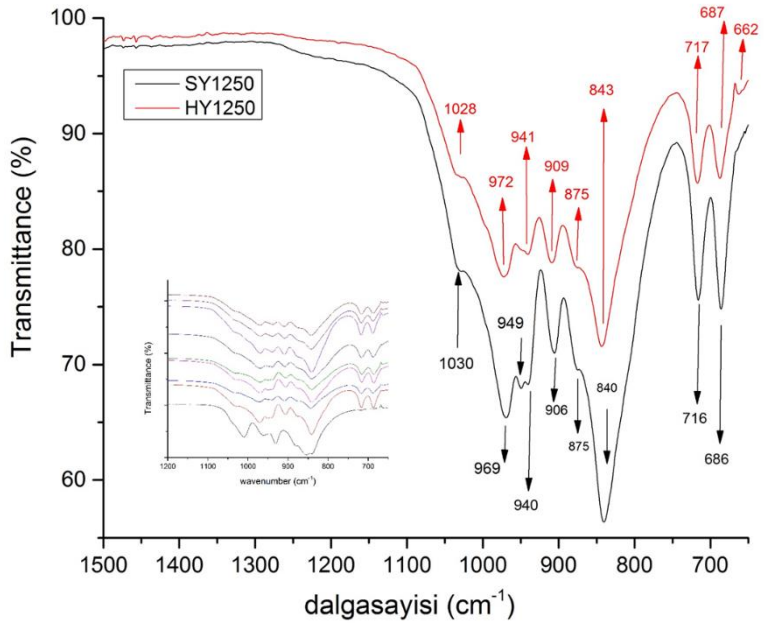


Şekil 8. 1250°C de 12 saat süreyle tavlanmış ve %2mol Yb^{+3}, %0.5mol Nd^{+3} ve %0.25mol Tm^{+3} ile üçlü katkılanmış $Y_2Si_2O_7$ toz malzemesinin iki farklı çözünürlülükte kaydedilmiş SEM görüntüleri.



Şekil 9. 1250ºC de 12 saat süreyle tavlanmış olan %10mol Yb^{+3}, %1.0mol Nd^{+3} ve %0.5mol Tm^{+3} ile üçlü katkılanmış $Y_2Si_2O_7$ toz malzemesinin iki farklı çözünürlükte kaydedilmiş SEM görüntüleri.

Toz malzemelerin yapısal karakterizasyonu için FTIR ölçümleri alınmıştır. Şekil 10'da katkısız konak malzemesinin ve %10Yb^{+3} ile katkılı konak malzemesinin FTIR spektrumlarını vermektedir. XRD spektrumlarında gözlendiği gibi FTIR spektrumları karşılaştırıldığında Nadir toprak iyonu ile katkılamanın konak malzemesinin yapısını etkilemediği ve benzer kimyasal bağların bulunduğu anlaşılmıştır. Gözlenen bağlar ve karşılık gelen enerji değerleri Tablo 1'de liste halinde verilmiştir.



Şekil 10. 1250ºC de 12 saat süreyle tavlanmış olan katkısız konak malzemesi (SY1250) ve %10mol Yb^{+3} ile katkılanmış $Y_2Si_2O_7$ toz malzemelerin FTIR spektrumları.

Tablo 1. FTIR sonuçlarından elde edilen tahmini kimyasal bağ yapıları.

Malzeme (1250°C'de tavlanmış)	Dalgasayısı (cm^{-1})	Kimyasal bağ
Katkısız $Y_2Si_2O_7$	1030	Si-O-Si asymmetric stretching vibration and C-O stretching
	969	Si-O or Y-O vibration
	949	O-H bending or asymmetric vibration of Si-OH
	940	O-H bend or Y-O vibration or Si-O vibration
	906	C-H bend or Y-O vibration or Si-O vibration
	875	C-H bend or Y-O vibration or Si-O vibration
	840	C-H bend or Y-O vibration or Si-O streching
	716	Si-O-Si
%10mol Yb^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$	1028	Si-O-Si asymmetric stretching vibration and C-O stretching
	972	Si-O and Y-O vibration
	941	O-H bending or asymmetric vibration of Si-OH
	909	C-H bend or Y-O vibration or Si-O vibration
	875	C-H bend or Y-O vibration or Si-O vibration
	843	C-H bend or Y-O vibration or Si-O stretching
	717	Si-O-Si

FTIR sonuçlarına göre 600-1200 cm^{-1} aralığında Si-O ve Y-O stretching vibration olduğu tahmin edilmiştir. Bu aralıkta titreşim bandlarını karakterize etmek oldukça güçtür çünkü Si-O ve Y-O titreşimleri bu aralıkta birlikte yer almaktadır. 1280–1760 cm^{-1} bölgesinde H_2O ve NO^-_3 grupları, 1000-1100 cm^{-1} bölgesinde Si–O–Si simetrik olmayan gerilme titreşimleri gözlenmiştir. 600 - 500 cm^{-1} aralığında başlıca Y-O gerilme ve 500 - 400 cm^{-1} aralığında Si-O bükülme tireşim modları yer almaktadır.

2.2 Optik karakterizasyon ve beyaz ışık üretimi

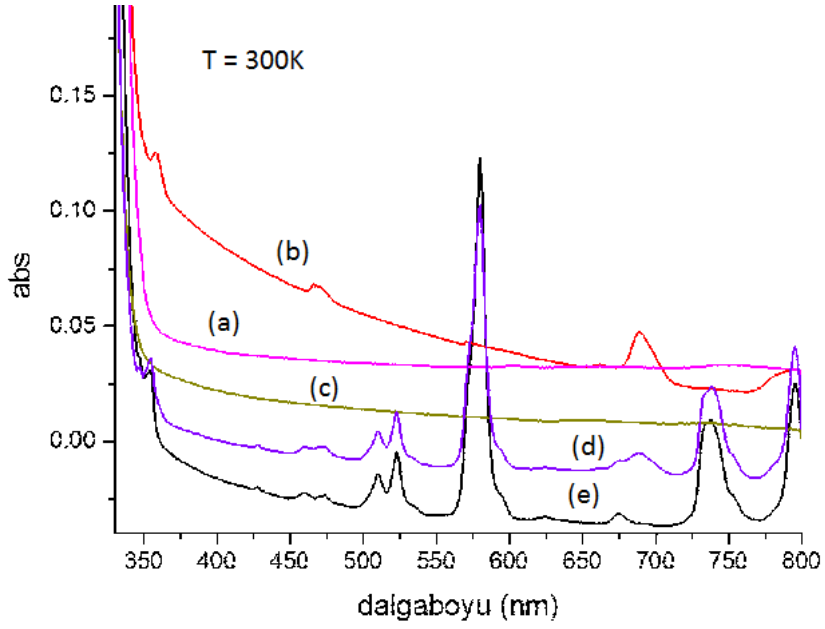
2.2.1 Soğurma ve reflektans özellikleri

Sentezi gerçekleştirilen nanofosfor malzemelerin optik karakterizasyonu, 1250°C deki tavlama işleminden önce oluşan saydam ve katı formundaki malzemeler kullanılarak ölçülen soğurma spektrumlarından yapılmıştır. Amorf yapıda olan malzemelerin soğurma ölçümlerinden elde sonuçlarla, nadir toprak iyonlarına has enerji geçiş prosesleri incelenerek, mümkün olan geçiş enerjileri hesaplanmıştır. Çalışılan toz malzemelerin soğurmaları ise diffusive reflektans ölçümleri cinsinden ifade edilmiştir.

Tavlama işleminden sonra toz haline gelen katkılı ve katkısız $Y_2Si_2O_7$ nano-kristallerinin soğurma özellikleri reflektans ölçümleri alınarak incelenmiştir. Karşılaştırmak amacıyla tavlamamış ve 1250°C de tavlanmış 10mol%Yb^{+3} içeren malzemelerin sırasıyla soğurma ve reflektans spektrumları Şekil 11'de verilmiştir. Şekil.11, Şekil 12 ve Tablo.2 den görüleceği üzere reflektans spektrumu soğurma geçişinin spektral profili hakkında daha detaylı bilgi içermektedir.

Tablo 2. Soğurma spektrumlarının analizinden elde edilen soğurma pikleri ve karşılık gelen elektronik geçişler.

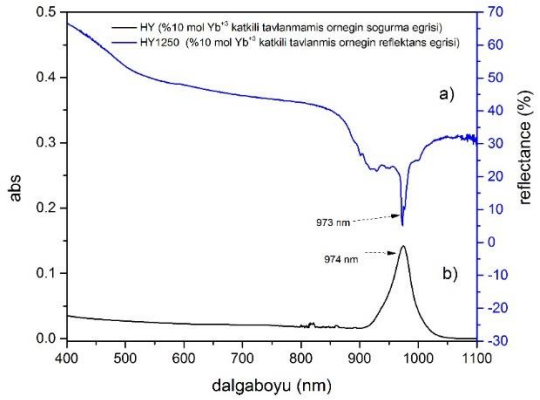
Numune adı	Dalgaboyu (nm)	Geçiş
HN (%1 Nd^{3+} katkılı YSO)	427.8 473.8 522.7 580 623.7 674.9 737.9 795.1	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$ $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}$ $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$ $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$
HT (%0.5 Tm^{3+} katkılı YSO)	470.9 689 796	$^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ $^3H_6 \rightarrow {}^3F_2$ $^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$
HY (%10 Yb^{3+} katkılı YSO)	974	$^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$
HNTY1 (üçlü katkılı YSO)	428 473 522.9 580 623.7 674 689.6 738 796.5	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$ $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}$ $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$ $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ $^3H_6 \rightarrow {}^3F_2$ $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$



Şekil 11. Tavlanmamış olan toz malzemelerin soğurma spektrumları (a): katkısız $Y_2Si_2O_7$ (b): %0.5mol Tm^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$ (c): %10mol Yb^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$ (d): %10mol Yb^{+3}, %1 mol Nd^{+3}, %0.5 mol Tm^{+3} üçlü katkılı $Y_2Si_2O_7$ (e): 1%mol Nd^{3+} katkılı $Y_2Si_2O_7$.

Tablo 3. Tavlanmamış amorf malzemelerin soğurma spektrumlarından doğrudan ve dolaylı geçişler için hesaplanan optik band aralıkları

Malzeme	Doğrudan geçiş (eV)	Dolaylı geçiş (eV)
katkısız $Y_2Si_2O_7$	4.18	3.05
%10 Yb^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$	4.25	3.45
%0.5 Tm^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$	4.23	3.38
%1 Nd^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$	4.23	3.10
%1 Nd^{+3} ve %0.5 Tm^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$	4.13	3.20
%1 Nd^{+3} ve %10 Yb^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$	4.28	3.64
%1 Nd^{+3}, %0.5 Tm^{+3} ve %10 Yb^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$	4.19	3.18



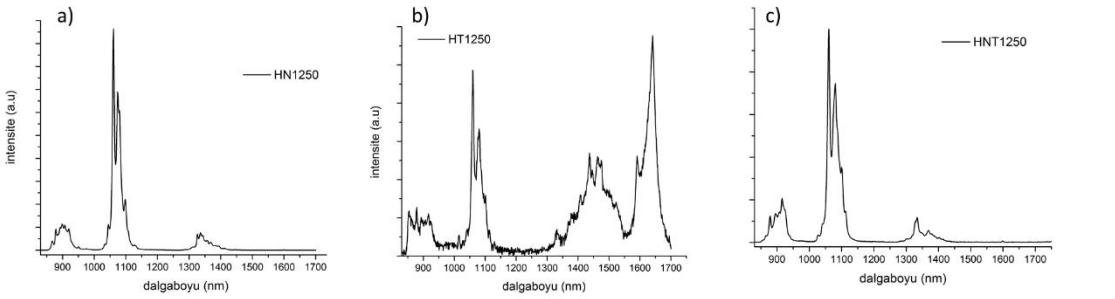
Şekil 12. %10mol Yb^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor malzemesinin (a): 1250 ^{0}C de 12 saat tavlandıktan sonra ölçülen reflektans spektrumu (b): Tavlanmadan önce ölçülen soğurma spektrumu.

Sol jel yöntemiyle hazırlanan amorf malzemelerin optik band genişliklikleri Davis Mott modeli kullanılarak soğurma spektrumlarından hesaplanmıştır. Tablo 3.'ten görüleceği gibi nadir toprak iyon türü ya da konsantrasyonunun optik band aralığına gözlenebilir bir etkisi olmamıştır.

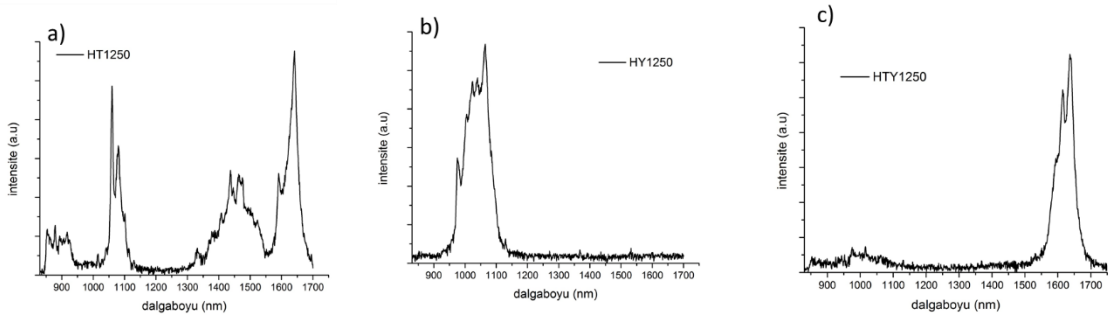
2.2.2 Stokes emisyon özellikleri

1250^{o}C de tavlayarak elde edilmiş olan Yb^{+3}, Nd^{+3} ve Tm^{+3} nadir toprak iyonları ile katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor malzemelerin Stokes' emisyon özellikleri 805.2 nm lazer ışığı ile uyarılarak incelenmiştir. Kaydedilen spektrumlar sırasıyla Şekil 13, 14, 15 ve 16'da verilmiştir. Gözlenen emisyon piklerinin şiddetleri ve pik pozisyonları farklı iyonlar arasında mümkün olabilecek enerji transfer prosesleri ve bu proseslerde rol oynayan enerji seviyeleri hakkında genel bilgi vermektedir. İyonlar arasında mümkün olan bu enerji transfer proseslerinin ayrıntılı olarak

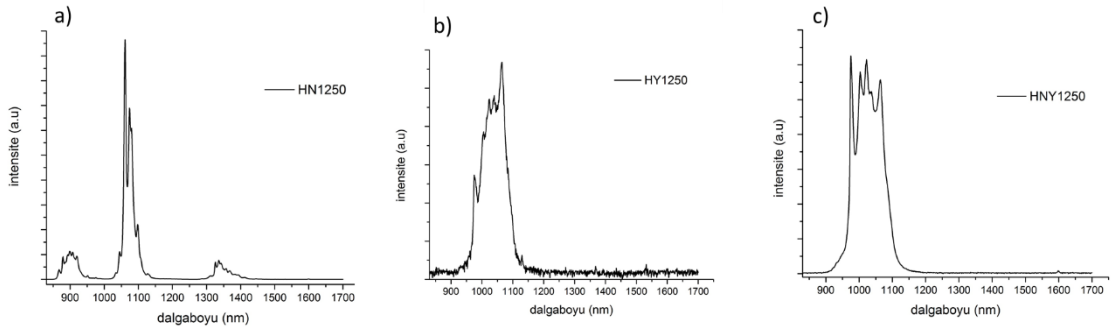
incelenmesi bu proje kapsamında değildir ve iyonların enerji seviyelerinin yaşam sürelerinin ölçülmesini gerektirmektedir. Ancak spektrumlar karşılaştırıldığında iyonlar arası etkileşmenin varlığı tespit edilmiştir. Bu etkileşmeler üst enerji dönüşüm mekanizmasına dayalı beyaz ışık üretiminde önemli rol oynamaktadır.



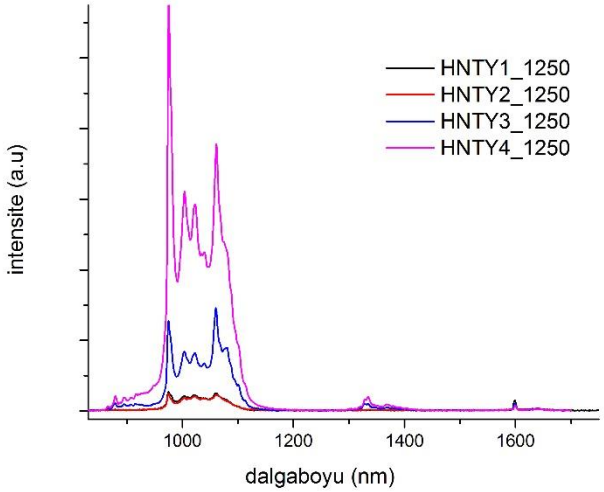
Şekil 13. 805.2 nm dalga boyundaki lazer ışığı ile uyarma altında ölçülen Stokes emisyon spektrumları a): %1mol Nd^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$ b): %0.5mol Tm^{3+} katkılı $Y_2Si_2O_7$ ve c): %1mol Nd^{+3} ve %0.5mol Tm^{3+} ikili katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozları.



Şekil 14. 805.2 nm dalgaboyundaki lazer ışığı ile uyarma altında ölçülen Stokes emisyon spektrumları a): %.5mol Tm^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$ b): %10mol Yb^{3+} katkılı $Y_2Si_2O_7$ ve c): %0.5mol Tm^{+3} ve %10mol Yb^{3+} ikili katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozları.



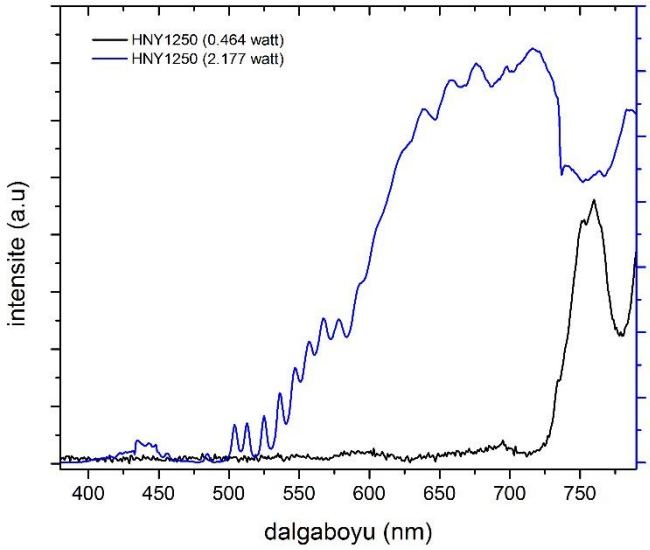
Şekil 15. 805.2 nm dalgaboyundaki lazer ışığı ile uyarma altında ölçülen Stokes emisyon spektrumları a): %1 mol Nd^{+3} katkılı $Y_2Si_2O_7$ b): %10mol Yb^{3+} katkılı $Y_2Si_2O_7$ ve c) %1 mol Nd^{+3} ve %10mol Yb^{3+} ikili katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozları.



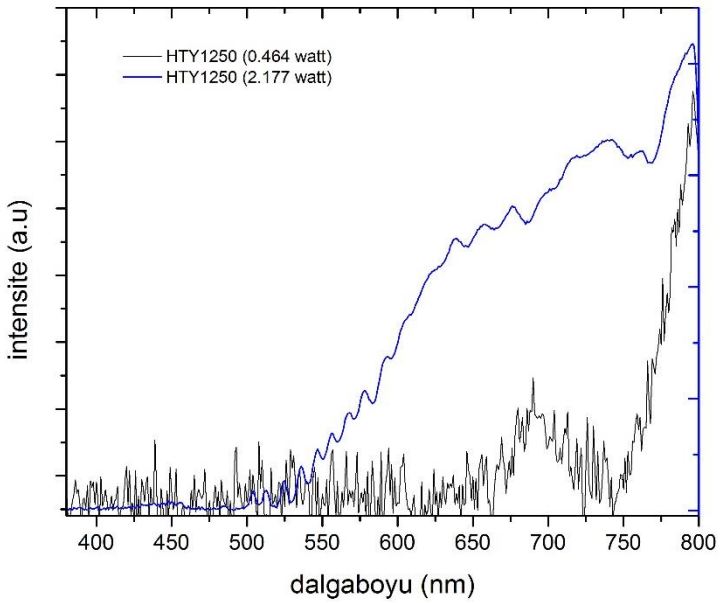
Şekil 16. Nadir toprak iyonları ile katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozlarının 805.2 nm dalga boyundaki lazer ışığı ile uyarma altında ölçülen Stokes emisyon spektrumları (HNTY1_1250): %10mol Yb^{+3}, %1mol Nd^{+3}, %0.5Tm^{+3}), (HNTY2_1250):%10mol Yb^{+3}, %0.5mol Nd^{+3}, %0.25mol Tm^{+3}, (HNTY3_1250): %2 molYb^{+3}, %0.25mol Nd^{+3}, %0.5mol Tm^{+3}, (HNTY4_1250): %2 mol Yb^{+3}, %0.5 mol Nd^{+3}, %0.25 mol Tm^{+3}, (HNTY5_1250): %10 Yb^{+3}, %0.25mol Nd^{+3}, %0.5mol Tm^{+3} katkılı.

2.2.3 Anti-Stokes (üst enerji dönüşüm) emisyon özellikleri ve beyaz ışık üretimi

1250^{o}C de tavlayarak elde edilmiş olan Yb^{+3}, Nd^{+3} ve Tm^{+3} nadir toprak iyonları ile katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor malzemelerin Anti-Stokes (üst enerji dönüşüm) emisyon özellikleri 975 nm lazer ışığı ile uyarılarak incelenmiştir. 805.2nm dalga boyuna sahip diyot lazerinin uyarma gücü üst enerji dönüşüm emisyonu gözlenmesine yeterli olmamıştır. Bu sebeple uyarma kaynağı değiştirilerek nadir toprak iyonları ile katkılı nano-fosfor malzemeler 975nm dalga boyunda ışık üreten diyot lazer kullanılarak uyarılmıştır. İki farklı uyarma enerjisinde kaydedilen spektrumlar sırasıyla Şekil 17, 18, 19, 20, 21, 22 ve 23'de verilmiştir. Nadir toprak iyonunun türü ve konsantrasyonun etkilerine ilave olarak uyarma enerjisinin beyaz ışık üretimindeki önemli rolünü ortaya koymaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü üst enerji dönüşüm prosesleri lineer olmayan etkileşmeler sonucu gözlenebilmektedir.



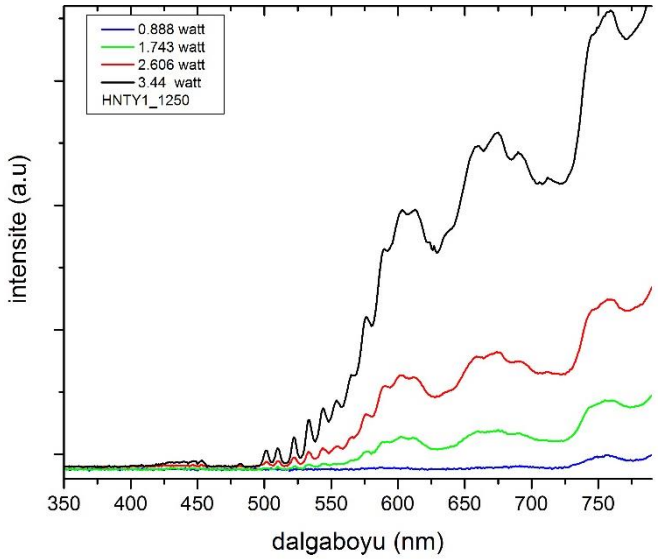
Şekil 17. %10mol Yb^{+3}, %1mol Nd^{+3} ikili katkılı katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozun 975nm-diyot lazerin 0.464W ve 2.177W güçlerinde uyarılarak ölçülen beyaz ışık spektrumları.



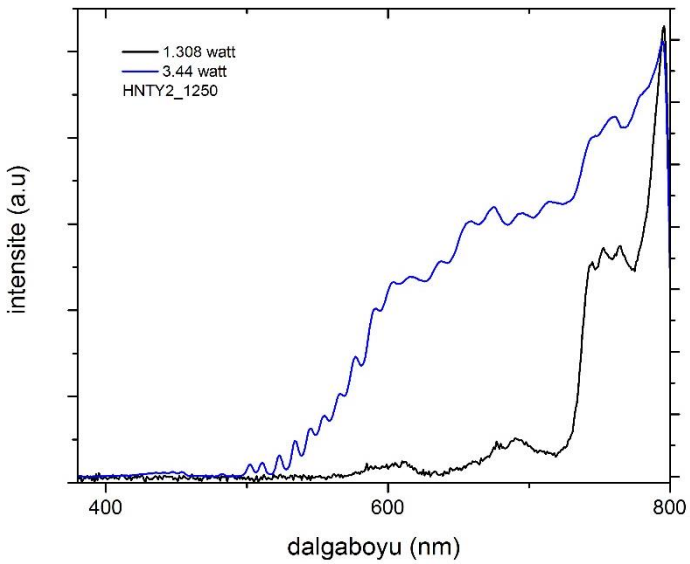
Şekil 18. %10mol Yb^{+3}, %0.5mol Tm^{+3} ikili katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozun 975nm-diyot lazerin 0.464W ve 2.177W güçlerinde uyarılarak ölçülen beyaz ışık spektrumları.

Üç farklı nadir toprak iyonuyla katkılanarak sentezlenen ve 1250 ^{0}C'de tavlanan (HNTY1_1250): %10 mol Yb^{+3}, %1 mol Nd^{+3}, %0.5 Tm^{+3}, (HNTY2_1250): %10 mol Yb^{+3}, %0.5 mol Nd^{+3}, %0.25 mol Tm^{+3}, (HNTY3_1250): %2 mol Yb^{+3}, %0.25 mol Nd^{+3}, %0.5 mol Tm^{+3}, (HNTY4_1250): %2 mol Yb^{+3}, %0.5 mol Nd^{+3}, %0.25 mol Tm^{+3} ve (HNTY5_1250): %10 Yb^{+3}, %0.25 mol Nd^{+3}, %0.5 mol Tm^{+3} beş adet $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozlarının üst enerji dönüşüm

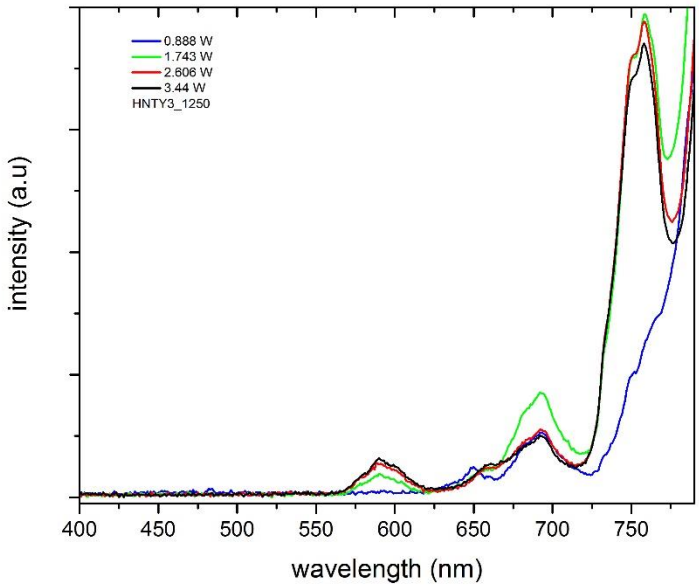
mekanizmasına dayalı emisyon spektrumları 975nm-lazer diyot uyarımı altında incelenmiştir. Düşük güçlerde üst dönüşüm enerji mekanizmasına dayalı emisyonlar gözlenmiş olup, yüksek uyarma güçlerinde beyaz ışık oluştuğu görülmüştür. Beyaz ışık oluşum mekanizmaları proje kapsamında olmamasına rağmen ilginç bulunmuştur ve grubumuz tarafından ayrıntılı olarak araştırılmaya devam edilmektedir.



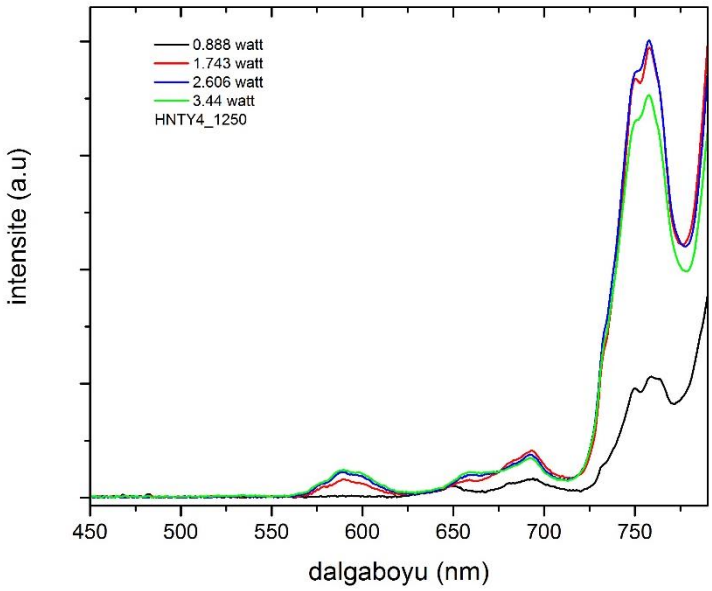
Şekil 19. %10mol Yb^{+3}, %1mol Nd^{+3}, %0.5Tm^{+3}) üçlü katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozun 975nm-diyot lazerin 0.888W, 1.743W, 2.606W ve 3.44W güçlerinde uyarılarak ölçülen beyaz ışık spektrumları.



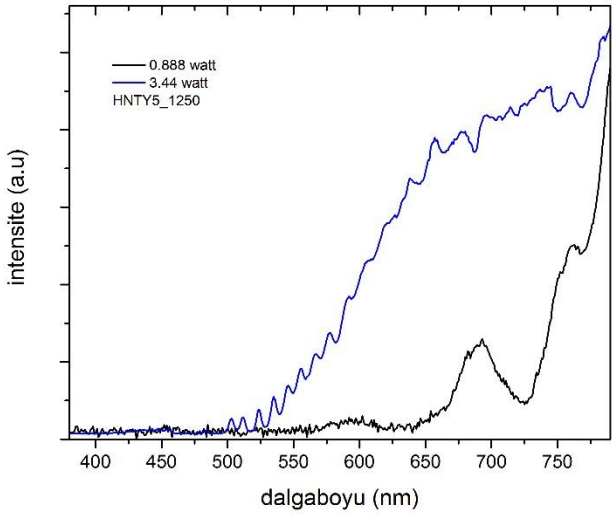
Şekil 20. %10 mol Yb^{+3}, %0.5 mol Nd^{+3}, %0.25 mol Tm^{+3} üçlü katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozun 975nm-diyot lazerin 1.308W ve 3.44W güçlerinde uyarılarak ölçülen beyaz ışık spektrumları.



Şekil 21. %2 mol Yb^{+3}, %0.25 mol Nd^{+3}, %0.5 mol Tm^{+3} üçlü katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozun 975nm-diyot lazerin 0.888W, 1.743W, 2.606W ve 3.44W güçlerinde uyarılarak ölçülen beyaz ışık spektrumları.



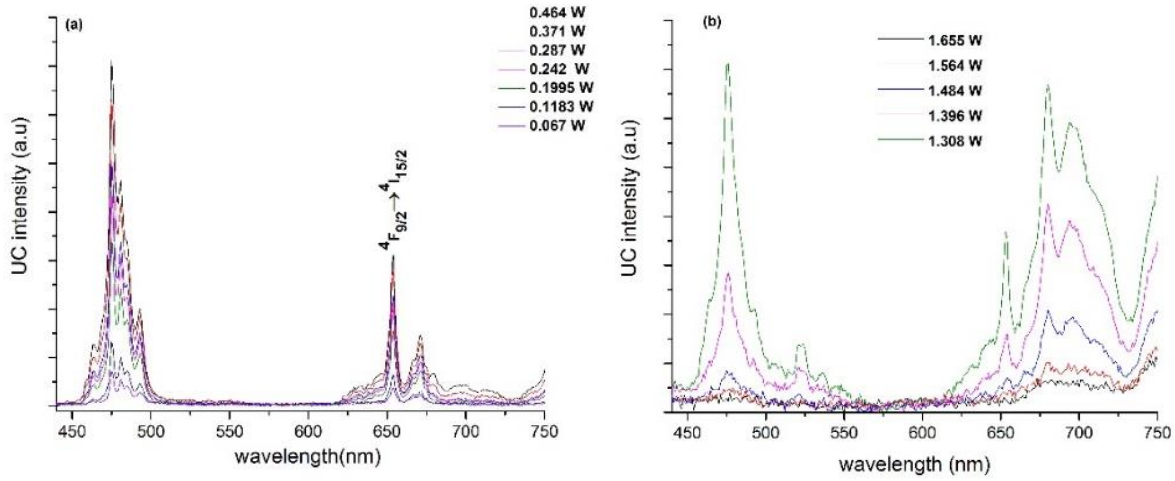
Şekil 22. %2 mol Yb+3, %0.5 mol Nd+3, %0.25 mol Tm+3 üçlü katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozun 975nm-diyot lazerin 0.888W, 1.743W, 2.606W ve 3.44W güçlerinde uyarılarak ölçülen beyaz ışık spektrumları.



Şekil 23. %10mol Yb^{+3}, %0.25mol Nd^{+3}, %0.5mol Tm^{+3} üçlü katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozun 975nm-diyot lazerin 0.888W, 1.743W, 2.606W ve 3.44W güçlerinde uyarılarak ölçülen beyaz ışık spektrumları.

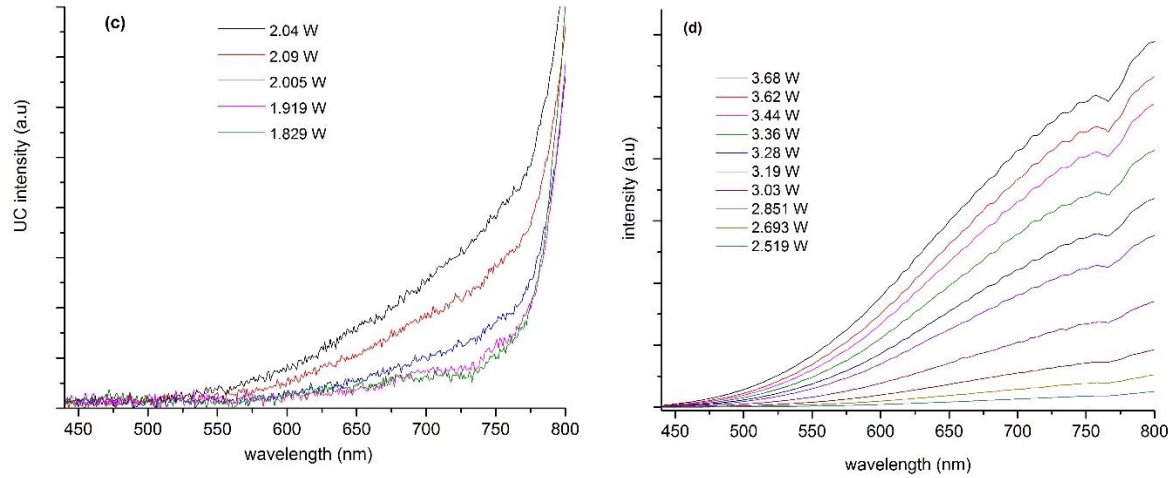
Üst enerji dönüşüm spektrumlarını genel olarak değerlendirecek olursak; üç farklı nadir toprak iyonları ile katkılı nanofosfor malzemelerin 975nm dalgaboyuna sahip diyot lazer uyarması altında ölçülen üst enerji dönüşüm spektrumlarında Yb^{+3} konsantrasyonu %10mol olması durumunda beyaz ışık gözlenmiş fakat Yb^{+3} konsantrasyonu %2mol olduğunda beyaz ışık üretimi gerçekleşmemiştir.

Sadece %10mol Yb^{+3} ile katkılı $Y_2Si_2O_7$ nanofosfor tozun 975nm-diyot laze rile uyarıldığında düşük uyarma güçlerinde 475 nm civarında mavi ışık gözlenmiştir Şekil 24'de düşük uyarma güçlerinde kaydedilen emisyon spektrumlarını vermektedir. Gözlenen bu mavi emisyonun temel durumda ($^2F_{7/2}$) bulunan iki Yb^{3+} iyonunun diyot lazer ile 975nm'de uyarıldıktan sonra etkileşerek mavi emisyon oluşturarak temel durumlarına geri dönmelerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 25'de yüksek uyarma güçlerinde kaydedilen emisyon spektrumlarını vermektedir. Uyarma gücü arttıkça sadece Yb^{+3} ile katkılı bu nanofosfor malzemede de beyaz ışık üretildiği gözlenmiştir. Proje ekibi olarak literatürden edindiğimiz bilgilere göre Yb+3 iyonu katkılı bir fosfor malzemesinden beyaz ışık üretimi ilk defa gözlenmiştir. Güce bağlı oluşan beyaz ışığın video-görüntüsü kaydedilerek ekte sunulmuştur.



Şekil 24. 10% Yb^{3+} katkılı nanofosforun düşük uyarma güçlerinde kaydedilen üst enerji dönüşüm spektrumları.

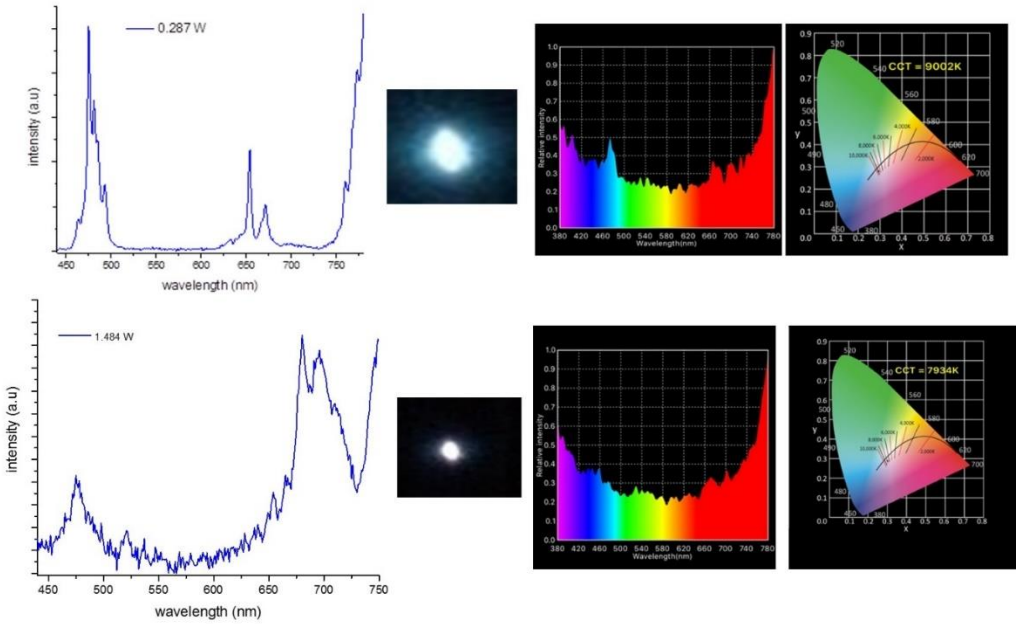
Mavi üst enerji dönüşüm emisyon (UC) şiddeti 0.067 W ve 0.464 W arasında artmaktadır ve bu iki foton absorpsiyonu olarak bilinen lineer olmayan optik bir davranıştır. [18]. Uygulanan güç 0.464 W dan yüksekse UC emisyon şiddeti azalırken 650nm bölgesindeki emisyonun spektral genişliği ve şiddeti beyaz ışığın ortaya çıkmaya başlamasıyla artmaktadır.



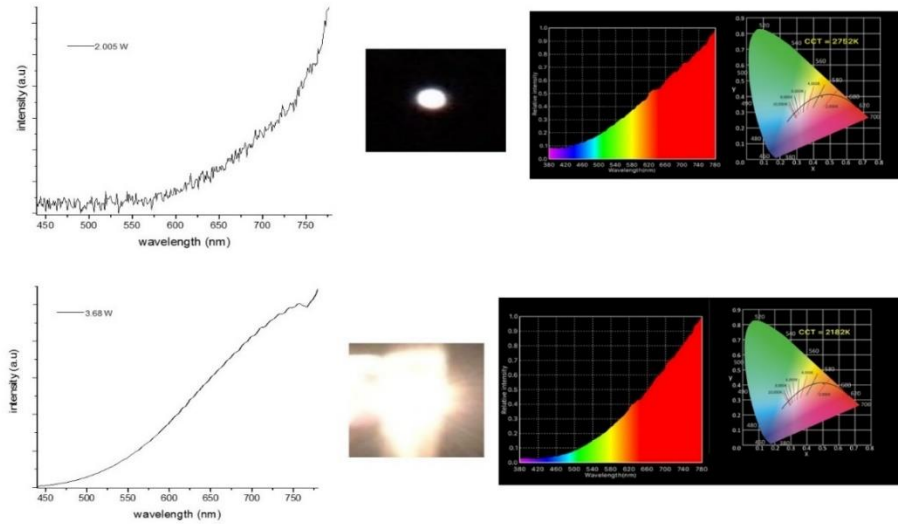
Şekil 25. 10% Yb^{3+} katkılı nanofosforun yüksek uyarma güçlerinde kaydedilen üst enerji dönüşüm spektrumları. (c) 1.829 W ve 2.04 W uyarma güç değerleri arasında gözlenen beyaz ışık spektrumları (d): 2.52 W - 3,68 W daha yüksek uyarma güç değerlerinde gözleen beyaz ışık spektrumları

Aşağıda verilen Şekil 26 ve Şekil 27'de uyarma gücüne bağlı olarak %10mol Yb+3 ile katkılı nanofosforun spektrometre ile ölçülmüş emisyon spektrumlarını, kaydedilmiş

fotoğraflarını ve aydınlık-ölçer ile ölçülmüş renk spektrumlarını vermektedir. Luminesans ölçümleriyle elde edilen sonuçların aydınlıkölçer ile toplanan verilerle uyumlu olduğu açıkça görünmektedir. Şekillerden ayrıca, uyarma enerjisinin Yb^{+3}-Yb^{+3} arasındaki etkileşmeler sonucu oluşan kooperatif üst enerji dönüşüm proseslerine etki ederek beyaz ışığın oluşum süreci hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 26. 1250ºC de 12 saat tavlanan %10 Yb^{+3} katkılı nanofosfor için CIE diyagramın beyaz ışık bölgesiyle uyumlu renk koordinatları



Şekil 27. 1250ºC de 12 saat tavlanan %10 Yb^{+3} katkılı nanofosfor için en az 2 watt güç değerinde ortaya çıkan ve güce bağlı olarak şiddetlenen beyaz ışık spektrumları

Gerçekleştirilen proje kapsamında 1250^{o}C de 12 saat tavlanan %10 Yb^{+3} katkılı nanofosfor malzemede beyaz ışık yaklaşık 2.005 W uyarma gücünde gözlenmiş olup oluşumuna sebep olan mekanizmanın termal etkileşmelere dayalı olduğu tespit edilmiştir. Gözlenen beyaz ışık ve UC-mavi ışık için renk koordinatları uyarma gücüne bağlı olarak CIE 1931 standardı kulanılarak tespit edilmiş olup 4'te listelenmiştir.

Tablo 4. The renk koordinatların CIE 1931 (x, y) uyarma gücüne göre değişimi.

Beyaz ışık			
Güç (W)	CIE 1931 (x, y)	CCT (K)	CRI (K)
2.005	(0.4503, 0,3999)	2752	98
2.177	(0.4472, 0.3954)	2763	97
2.519	(0.4609, 0.4033)	2628	98
2.693	(0.4727, 0.4115)	2537	100
2.851	(0.4806, 0.4146)	2463	100
3.03	(0.4745, 0.4123)	2519	100
3.19	(0.4819, 0.4151)	2451	99
3.36	(0.4823, 0.4140)	2438	100
3.54	(0.4837, 0.4150)	2432	100
3.68	(0.5035, 0.4096)	2182	100
UC-emisyonu (mavi)			
Güç (W)	CIE 1931 (x, y)	CCT (K)	CRI (K)
0.1183	(0.2963, 0.2852)	8502	86
0.287	(0.2931, 0.2812)	9002	86
0.464	(0.2907, 0.2784)	9414	86
0.631	(0.2905, 0.2764)	9545	84
0.802	(0.2953, 0.2818)	8741	85
1.136	(0.2975, 0.2837)	8443	85
1.308	(0.2996, 0.2861)	8155	86
1.484	(0.3010, 0.2891)	7934	86

3 PROJE ÖNERİSİ VE SONUÇLARI

Projede önerildiği gibi katkı yapılmamış yitriyum silikat, %10 mol Yb^{+3} katkılı yitriyum silikat ve çeşitli oranlarda sentezlenen Yb^{3+}, Nd^{3+} ve Tm^{3+} katkılı malzemelerde beyaz ışık elde edilmiş bunun yanısıra mavi üst dönüşüm enerji geçişi de incelenmiştir. 975 nm lazer ışığı ile uyarmada en az 2.177 Watt güçte beyaz ışık elde edilerek sonuçların ayrıca güce bağlı olarak değişimi de incelenmiştir.

Tavlamadan önce saydam ve amorf yapıya sahip malzemelerin lazer ve optoelektronik cihaz uygulamaları için optik karakteristikleri, katkılanan nadir toprak iyonlarıyla birebir ilişkilidir. Konak malzemenin seçilmesi, yayılan ışığın farklı renklerde olması gibi emisyon özellikleri üzerinde luminesans etkilerini değiştirmesi açısından önemlidir. Birçok durumda nadir toprak iyonları konak malzemelerde boyutları kendileriyle neredeyse aynı olan iyonlarla yer değiştirebilirler. Nadir toprak iyonları için uygun konak malzemelerden biri yttrium silikattır (YSO). YSO sistemlerinde Yb^{+3} katkı iyonları Y^{+3} iyonlarıyla rastgele yer değiştirir. Kristal veya cam yapılar içinde gömülü luminesans iyonlarında üretilen görünür ışık üretimi birçok çalışmada gerçekleştirilmiştir. Bu görünür bölge beyaz ışığın bileşenleri olarak kırmızı, yeşil ve mavi formunda olabilir. Bu projede, , üretilen beyaz ışığın optik renklerin bileşimi olmadığı aksine nano-boyutun etkisi olarak termal prosesler sonucu oluştuğu tespit edilmiştir.

Yine proje önerisinde belirtildiği üzere malzeme üretimi için yüksek saflıkta Yttrium(III) nitrate hexahydrate ($Y(NO_3)_3.6H_2O$-%99.9) gibi Nd^{+3} ve Tm^{+3} nadir toprak iyonları, Ytterbium(III) nitrate pentahydrate ($Yb(NO_3)_3.5H_2O$- %99.9) tuzları ve tetraethylorthosilicate,(TEOS, %99.9) Sigma – Aldrich firmasından satın alınmıştır. Bu malzemelerin yanısıra HCl, HNO_3, saf su, etanol de çözelti hazırlamak için kullanılmıştır. En az 4 hafta kurumaya bırakılan örnekler, daha sonra 1250 ^{0}C de 12 saat tavlama işlemine tabi tutulup agat havanda dövülerek elde edilen tozlar incelenmiştir.

Sentezi gerçekleştirilmiş şeffaf ve amorf malzemeler ve 1250^{o}C'de 12 saat tavlanarak toz haline getirilmiş nanofosfor malzemelerin yapısal analizler için XRD, FTIR, SEM kullanılmış, optik özelliklerinin incelenmesi için ise oda sıcaklığında lazer spektroskopi yöntemleri kullanılmıştır. Elde edilen toz numunelerin X ışını difraksiyon (XRD) görüntülerinden elde edilen verilerden Scherrer denklemi kullanılarak ortalama parçacık boyutu 50-100nm aralığında olduğu hesaplanmıştır. Optik band aralığına katkı iyon türü ya da konsantrasyonun ölçülebilir bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir.

Projenin önerisinde hedeflendiği gibi, beyaz ışık kullanımını esas alan fotonik cihazların tasarım ve yapımının gerçekleştirilmesini içeren çalışmalara doğrudan katkı sağlamak

amacıyla, üretilen nanofosfor malzemeler 975 nm lazer ışığı ile uyarılmıştır. Malzemelerin üst enerji dönüşüm mekanizmasına dayalı beyaz ışık üretimi için kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Bu proje kapsamında yürütülen deneyler devam etmekte olup şimdiye kadar elde edilen sonuçların bir kısmı Temmuz-2015 tarihinde "Ceramics International (41 (2015) 12805–12810)" dergisinde ''**Bright white up-conversion emission from sol–gel derived $Yb^{3+}/Er^{3+}/Tm^{3+}:Y_2SiO_5$ nanocrystalline powders**'' başlığıyla yayınlanmıştır. Proje kapsamında yazılan ikinci bilimsel makale "Journal of Nanophotonics" dergisinde "**Cooperative up-conversion and white light emission from $Y_2Si_2O_7$: Yb^{3+} nanopowders due to 975nm infrared excitation"** başlığıyla yayına kabul edilmiştir. Üçüncü bilimsel makale yazım aşamasındadır ve nadir toprak iyonları arasındaki etkileşmenin beyaz ışık üretimi ve renk kalitesine etkisini konu almaktadır.

Proje çıktılarından bazıları Temmuz-2015 tarihinde Sicilya-Erice'de düzenlenen 'Nano-Optics: Principles Enabling Basic Research and Applications' adlı 56 ülkeden 150 katılımcının iştirak ettiği Uluslararası bir konferansta, ''**Investigation of the Luminescence spectral profiles and the efficiencies of Yb^{3+} , Nd^{3+} , Tm^{3+} doped Y_2O_3-SiO_2 nano-phosphors**'' başlığıyla sözlü olarak sunulmuştur. Çok kısa bir süre önce, 1 – 2 Nisan,2016 tarihlerinde, American Physical Society tarafından gerçekleştirilen konferansta "**Properties of White Light generated by near infrared excita-tion of Yttrium silicates undoped and doped with Ytterbium**" ve "**On the pressure dependence of white light emitted by NIR-excited Ytterbium(III)-doped Yttrium Silicate nanopowders**" başlıklarıyla iki uluslararası (1-sözlü, 1-poster) sunum daha gerçekleştirilmiştir.

Proje konusu, projede bursiyer olarak çalışmış olan doktora öğrencisi Araş. Gör. Hatun Çınkaya Yılmaz'ın doktora tez çalışmasının bir kısmını içermektedir. Araş. Gör. Hatun Çınkaya Yılmaz doktora tez çalışmasına, 1 Ocak, 2016 tarihinden buyana, Boston College – Fizik Bölümü-USA'da devam etmektedir. Laboratuvarımızda ölçümü gerçekleştirilmesi mümkün olmayan yaşam sürelerinin ölçümü ve beyaz ışık üretiminde rol oynayan proses ve mekanizmaların tespit edilmesine yönelik deneysel çalışmalarına devam etmektedir.

TÜBİTAK

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 114F491

Proje Başlığı: Yb^{+3}, Nd^{+3},Tm^{+3} Nadir Toprak İyon Katkılı Y_2O_3-SiO_2 Nanofosfor malzemelerde üst enerji dönüşüm mekanizmasına dayalı beyaz ışık üretimi ve Karakterizasyonu

Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof Dr. Gönül Eryürek (yürütücü)

Araş. Gör. Hatun Çınkaya Yılmaz (Bursiyer)

Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:İstanbul Teknik Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Maslak – İstanbul, 34469

Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK-1002 projeleri kapsamında destek almıştır.

Tunus Caddesi, No.80, Kavaklıdere-Ankara

Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01/03/2015 -01/03/2016

Öz (en çok 70 kelime)

Nano-kristal formundaki konak malzemesi olan itriyum silikat (Y_2O_3-SiO_2) toz malzemeleri ve bu malzemelere eser miktarda Yb^{+3}, Nd^{+3} ve Tm^{+3} nadir toprak iyonları tek, ikisi ve/veya üçü birlikte katkılanarak lüminesans geçişlerinin spektral özellikleri incelenmiş, beyaz ışık eldesiyle bu malzemelerin beyaz ışık kaynağı olarak kullanılabilirliği kanıtlanmıştır. Yb^{+3} katkılı malzemelerde ortaya çıkan mavi ışığı oluşturan üst enerji dönüşüm mekanizması incelenmiştir.

2 adet uluslararası bilimsel yayın ve uluslararası konferanslarda üç adet bildiri ortaya çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Beyaz ışık, üst-enerji dönüşüm, luminesans, nanofosfor malzemeler

Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? **Evet** ☐ **Gerekli Değil** ☒

Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.

Projeden Yapılan Yayınlar:

1. Murat Erdem, Olgun Erguzel, Mete K. Ekmekci, Humeyra Orucu, Hatun Cinkaya, Seval Genc, Ayhan Mergen, Gonul Eryurek, Baldassare Di Bartolo, "Bright white up-conversion emission from sol–gel derived Yb3+/Er3+/Tm3+: Y2SiO5 nanocrystalline powders" Ceramics International 41 (2015) 12805 –12810.

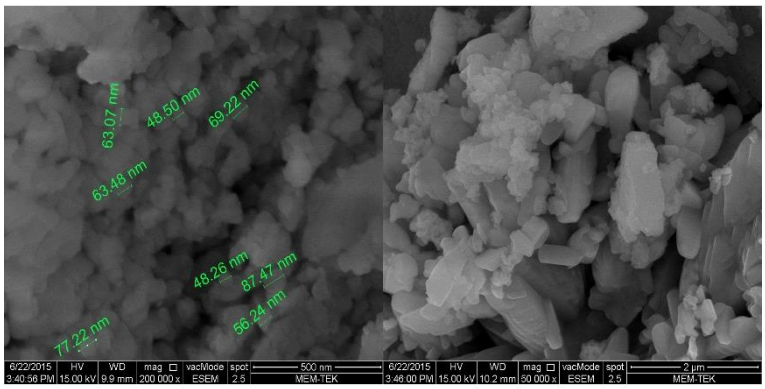
2. Gönül Eryürek, Hatun Çınkaya, Murat Erdem, Gökhan Bilir “Cooperative up-conversion and white light emission from Y2Si2O7: Yb3+ nanopowders due to 975 nm infrared excitation” J. Nanophotonics (yayına kabul edildi Nisan-2016).
3. Hatun Cinkaya, Gokhan Bilir, Murat Erdem, Gonul Eryurek, “Investigation of the Luminescence spectral profiles and the efficiencies of Yb3+, Nd3+, Tm3+ doped Y2O3-SiO2 nano-phosphors” International School of Atomic and Molecular Spectroscopy, Nano-Optics: Principles enabling basic research and applications, A NATO-Advanced Study Institute, Erice, Sicily, Italy, July 4-19, 2015
4. Hatun Çınkaya, Gonul Eryurek, Conor Kelly, Gokhan Bilir, Murat Erdem, John Collins, Baldassare DiBartolo “On the pressure dependence of white light emitted by NIR-excited Ytterbium(III)-doped Yttrium Silicate nanopowders” APS-Spring Meeting, April 1-2,2016 Mass-USA (poster)
5. Hatun Çınkaya, Gonul Eryurek, Gokhan Bilir, John Collins, Baldassare DiBartolo “Properties of white light generated by near infrared excitation of Yttrium Silicates undoped and doped with Ytterbium” APS-Spring Meeting, April 1-2,2016 Mass-USA (sözlü bildiri).

Ekte Bulunan “ARDEB Başarı Öyküsü Formu”, “Kazanımlar” Bölümünde Belirtilen Kriterlere Göre Proje Çıktılarınızın Başarı Öyküsü Niteliği Taşıdığını Düşünüyorsanız “ARDEB Başarı Öyküsü Formu”nu doldurunuz.

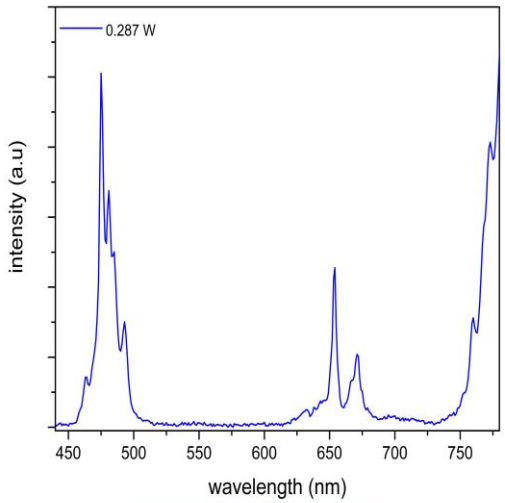
TÜBİTAK

ARDEB BAŞARI ÖYKÜSÜ

Yb^{+3}, Nd^{+3},Tm^{+3} Nadir Toprak İyon Katkılı Y_2O_3-SiO_2 Nanofosfor malzemelerde üst enerji dönüşüm mekanizmasına dayalı beyaz ışık üretimi ve Karakterizasyonu	**Prof. Dr. Gönül Eryürek**
	114F491
	28.215,00 (TL)
	01/03/2015-01/03/2016
	İstanbul Teknik Üniversitesi



1250ºC de 12 saat süreyle tavlanmış olan %10mol Yb^{+3}, %1.0mol Nd^{+3} ve %0.5mol Tm^{+3} ile üçlü katkılanmış $Y_2Si_2O_7$ toz malzemesinin iki farklı çözünürlükte kaydedilmiş SEM görüntüleri.

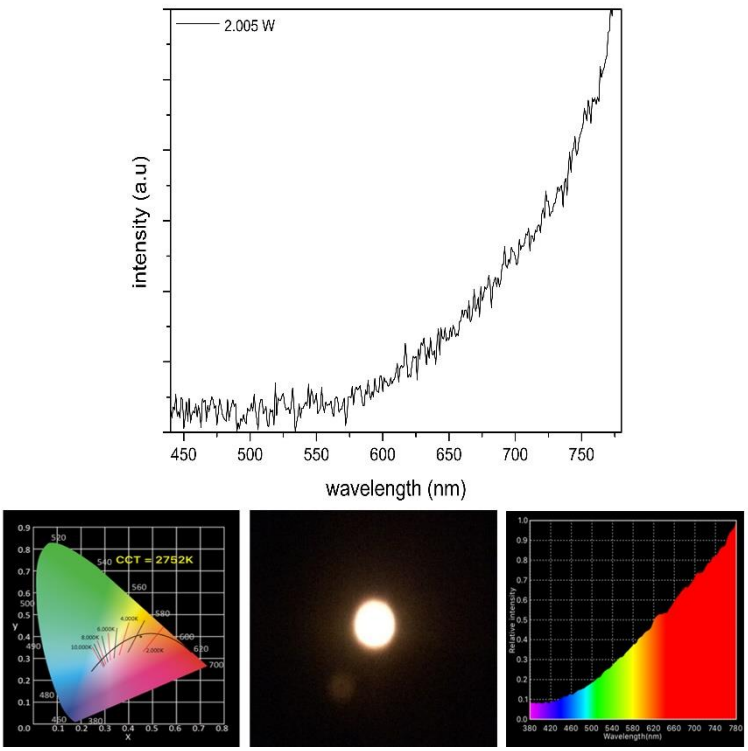




1250ºC de 12 saat tavlanan %10 Yb^{+3} katkılı nanofosfor için CIE diyagramın beyaz ışık bölgesiyle uyumlu renk koordinatları



.



1250ºC de 12 saat tavlanan %10 Yb^{+3} katkılı nanofosfor için 2 watt güç değerinde ortaya çıkan ve güce bağlı olarak şiddetlenen beyaz ışık spektrumları

Projenin Amacı ve Önemi *(En fazla 150 kelime)* (Maddeler halinde sıralayınız)

1. Proje kapsamında katkısız, Yb^{3+} / Nd^{3+} /Tm^{3+} nadir toprak iyon katkılı yitrium silikat Y_2O_3-SiO_2 konak malzemeler sol jel yöntemiyle sentezlenmiştir.
2. Yapısal analizlerinin yanısıra optik özellikleri incelenmiştir.
3. Sadece Yb^{3+} iyonu ile katkılı nanofosfor malzemesinin üst enerji dönüşüm süreçleri ve bu süreçlerin beyaz ışık üretimine etkisi araştırılmıştır.
4. İkili ve/veya üçlü iyon katkılı malzemelerde uyarma kaynağı olarak kullanılan 975nm dalga boyuna sahip lazer ışığının gücünün beyaz ışık üretimine ve beyaz ışığın renk parametrelerine etkisi araştırılmıştır.

Proje ile Elde Edilen veya Beklenen Bilimsel, Teknolojik, Ekonomik ve Sosyal Kazanımlar *(En fazla 200 kelime)*

- Proje kapsamında "Ceramics International" dergisinde bir makale basılmıştır. Derginin etki faktörü 2.605'tir. İkinci makale "J. Nanophotonics dergisinde yayına Kabul edilmiştir. Derginin etki faktörü 1.686'dır.
- Proje çıktılarının doğrudan ürüne dönüştürülebilmesi kısa vadede mümkün değildir. Ancak özellikle aydınlatma görüntüleme teknolojilerinde doğrudan uygulama alanı bulması mümkündür.

- Proje kapsamında doktora öğrencisi Hatun Çınkaya Yılmaz doktora tez çalışmalarının bir kısmını gerçekleştirmiştir. TÜBİTAK doktora sırası yurt dışı bursu kazanarak Ocak-2016 dan beri Boston College (USA) Fizik bölümünde çalışmalarına devam etmektedir. Proje konusuna temel oluşturmuş ve tez danışmanlıklarını yapmış olduğum araştırmacılarından Gökhan Bilir'in (TÜBİTAK-Doktora sırası bursu) Boston College(USA) da yapmış olduğu çalışmaların bir kısmı patentlenmiştir. Diğer doktora öğrencisi, Dr. Murat Erdem, TÜBİTAK doktora sonrası araştırma Bursu alarak Boston College-Fizik Bölümünde konularda çalışmış ve Boston College-USA tarafından çalışmalarının bir kısmı için patent başvurusunda bulunulmuştur.
- 114F491 numarası ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiş olan projemiz kapsamında da ilginç bazı sonuçlar elde edilmiştir ancak patent başvurusu öncesi, daha detaylı araştırma ve inceleme gerekmektedir.

Proje için TÜBİTAK Desteğinin Önemi *TÜBİTAK proje bursu ile çalışmalarımızı nadir toprak iyonları arasındaki etkileşmelerin beyaz ışık üretim süreçlerine etkisi konusunu araştırmaya olanak vererek grubumuzun bu alanda devam etmekte olan araştırma çalışmalarına önemli katkı sağlamıştır.*

1. Proje yürütücüsü iletişim bilgileri:

Adı – Soyadı : Gönül ERYÜREK
Unvanı : Prof. Dr.
Telefon : 0212-285-3206
E-posta adresi : gozenl@itu.edu.tr