Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi
Cilt 22, Sayı 2, 943-946, 2018

Süleyman Demirel University
Journal of Natural and Applied Sciences
Volume 22, Issue 2, 943-946, 2018

DOI: 10.19113/sdufbed.26271

$Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O_2$ Işıldarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi

Esra YILDIZ[*1]

[1]Bozok Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 66900, Yozgat

(Alınış / Received: 02.08.2017, Kabul / Accepted: 22.12.2017, Online Yayınlanma / Published Online: 19.02.2018)

Anahtar Kelimeler
Fotolüminesans,
Pechini Yöntemi,
Dy^{3+},
Sm^{3+}

Özet: Bu çalışmada Pechini yöntemi kullanılarak nano-parçacık boyutlarında $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_2$ ve $Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O_2$ seramik ışıldarlarının sentezi gerçekleştirildi. Işıldarların kristal yapısı X- ışınları toz kırınım difraktometresiyle (XRD) belirlendi. Termal özelliklerin incelenmesinde ise termogravimetri-diferansiyel termal analiz (TG/DTA) sistemi kullanıldı. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile toz ışıldarların yüzey analizleri yapılarak tanecik boyutları analiz edildi. Fotoluminesans özellikleri ve ışıma süreleri fotoluminesans spektrofotometresi (PL) ile incelendi. $Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O_2$ sisteminin ışıma spektrumunda 565 nm, 620 nm, 653 nm ve 720 nm'de gözlenen ışıma bandlarının Sm^{3+} iyonunun $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$, $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ ve $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$ karakteristik elektronik geçişlerine ait olduğu belirlendi. 495 nm gözlenen ışıma bandının ise Dy^{3+} iyonunun $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{15/2}$ elektronik geçişine karşılık geldiği tespit edildi. $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_2$ sistemine Sm^{3+} iyonunun katkılanmasının ışıma süresini arttırdığı belirlendi.

Synthesis, Characterization and Investigation of Photoluminescence Properties of $Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O_2$ Phosphor

Keywords
Photoluminescence,
Pechini Method,
Dy^{3+},
Sm^{3+}

Abstract: In this work, nano particle size of $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_2$ ve $Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O_2$ phosphors were synthesized. The crystal structure of phosphors was characterized by X-ray powder diffractions (XRD). Thermogravimetry-differential thermal analysis (TG/DTA) system was used to determine thermal properties. Surface analyses of phosphors were analyzed using scanning electron microscope (SEM). Photoluminescence properties and decay times were investigated by photoluminescence spectrophotometer (PL). Luminescence bands observed at 565, 620, 653, 720 nm in the emission spectrum of $Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O_2$. These bands are attributed to $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$, $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ ve $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$ transitions of Sm^{3+} ions. The peak at 495 nm attributed to $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{15/2}$ transition of Dy^{3+} ions. It was determined that the decay time increased with the addition of Sm^{3+} ion to the $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_2$ system.

1. Giriş

Elektron veya ışın demeti malzemenin üzerine geldiğinde, enerjinin bir kısmı soğurulabilir ve bu soğurulan enerji ışık olarak yayınlanır. Bu işlem fotolüminesans (fotonla ışıma) olarak bilinir. Bu koşullarda ışık yayınlayan malzemeye ışıldar veya fosfor adı verilir [1].

Konut kristal olarak adlandırılan katkı yapılmamış bileşiklerin ışıma sürelerini arttırmak için, kristalin katı içerisine yasak enerji aralığında ek enerji seviyeleri oluşmasını sağlayan aktivatör olarak bilinen çok düşük derişimde katkı iyonları eklenir. Etkili bir ışıma elde etmek için de bu iyonların örgü içerisinde homojen şekilde dağılması sağlanır. Yüksek derişimlerde katkılanan aktivatör iyonları sönümleyici etki gösterip ya ışıma şiddetini düşürür ya da ışıma olayının gözlenmemesine sebep olabilir. Bu nedenle ışıma özellikleri, katkı iyonunun cinsi ve katkı oranı, konut kristalin kimyasal bileşimi, sıcaklık, kristallenme sürecinin niteliği ve süresi gibi önemli parametrelere bağlı olarak değişir. Uzun süreli ışıldarların elde edilebilmesi için aktivatörün yanında katkı atomları da (co-activator) kullanılmaktadır. Genelde bu atomlar "verici", aktivatörler ise "alıcılar" olarak tanımlanır [2].

*İlgili yazar: esra.korkmaz@bozok.edu.tr

Fosforlar veya luminofosforlar olarak da bilinen ışıldar maddeler, günlük yaşamda aydınlatma amacıyla (düşük ve yüksek basınçlı civa lambaları, UV lambaları, yüksek voltajlı ilan panelleri), X-ışınları uygulamalarında (floroskopik ekranlar, yoğunlaştırıcı ekranlar, hafıza panelleri, görüntü yoğunlaştırıcılar, bilgisayarlı tomografiler), katot ışını tüplerinde (TV ve monitör tüpleri, osiloskop ekranları, radar tüpleri, optoelektronik görüntü dönüştürücüler), ürün kodlama, güvenlik ve uyarı sistemleri, sintilason dedektörü ve dozimetreler gibi çok değişik alanlarda kullanıma sahiptirler. Tanecik boyutu ve morfolojisi ışıldar maddelerin kullanım alanını belirlemekte ve özellikle mikro/nano yapılar görüntü teknolojilerinde (özellikle plazma ekranlar) ve aydınlatma sektörlerinde tercih edilmektedir [3-6].

Nano boyutta ışıldarların düşük maliyetle üretilmesi araştırmacıların yoğunlaştığı konulardandır. Mikrodalga annealing, spray piroliz, alev spray piroliz, sol jel, hidrotermal ve solvotermal, tutuşturma (Combustion), kompleks polimerizasyon teknikleri mikro/nano yapılı malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada da, Pechini yöntemiyle nano-parçacık boyutunda elde edilen zirkonya konut kristaline Dy^{3+} iyonunun yanına Sm^{3+} (co-activator) iyonu katkılanarak daha uzun süreli ışıma yapabilen yeni ışıldar malzemenin sentezi ve karakterizasyonu yapılarak fotolüminesans özellikleri araştırıldı.

2. Materyal ve Metot

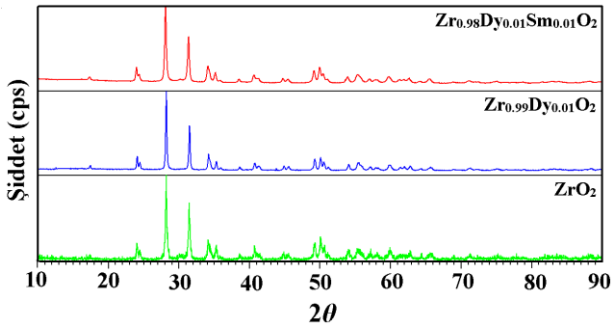
$Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_2$ ve $Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O_2$ sistemlerini sentezlemek için Pechini yöntemi kullanıldı. Başlangıç maddeleri olarak ($ZrCl_4$ (%99.5), $Sm(NO_3)_3.6H_20$ (%99.9) ve $Dy(NO_3)_3.5H_20$ (%99.9) kullanıldı ve bu maddelerden stokiyometrik oranlarda tartılarak saf suda çözüldü. Daha sonra karışıma sitrik asit ve etilen glikol eklendi. Elde edilen solüsyon (sol) 80 ^oC'de jel oluşumuna kadar karıştırıldı. Oluşan jeller etüvde 120 ^oC'de 24 saat kurutuldu. Etüvden alınan jeller alumina krozeler içerisine alınarak 900 ^oC'de 12 saat süreyle ön ısıl işleme tabi tutuldu. Ön ısıl işleminden sonra tekrar öğütülen örneklere, 1100 ve 1200 ^oC ısıl işlem sıcaklıklarında 12'şer saat süreyle açık atmosfer kül fırınlarında ısıl işlemler uygulandı. Her ısıl işlem basamağından sonra oluşabilecek faz/fazların belirlenmesi amacıyla X-Işınları Toz Difraksiyon (XRD) ölçümleri yapıldı. XRD (Philips PANalytical, Empyrean, 45 kV, 40 mA, Cu-Kα, 0.02°/2θ) ölçümlerinden elde edilen toz desenlerinin değerlendirilmesi ve literatür verileri ile karşılaştırılması HighScore Plus hazır paket programı kullanılarak yapıldı.

Sentezlenen bileşiklerin TG/DTA (PERKIN ELMER Diamond TG-DTA) analizi yapılarak termal davranışları incelendi. Ölçümler yaklaşık 10 mg örnek kütleleriyle 50-900 ^oC sıcaklık aralığında ve 200 ml/dk akış hızındaki azot gazı atmosferinde ve 10 ^oC/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirildi. Yüzey analizleri ile tanecik boyutlarının belirlenmesinde ise LEO 440 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanıldı.

Fotoluminesans özellikleri zenon lambalı 200-900 nm aralığında çalışan PTI marka QuantaMasterTM 30 model fotoluminesans spektrofotometresi ile incelendi.

3. Bulgular

ZrO_2, $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_2$ ve $Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O_2$ bileşikleri ilk olarak 900 ^oC'de 12 saat süreyle ön ısıl işleme tabi tutuldu. Ön ısıl işleminden sonra tekrar öğütülen örnekler; 1100 ve 1200 ^oC ısıl işlem sıcaklıklarında 12'şer saat süreyle sinterlendi. Zirkonya oda sıcaklığında monoklinik fazda bulunur. Sentezlenen ZrO_2 bileşiğinin XRD toz deseni incelendiğinde, monoklinik fazının oluştuğu ve literatür ile uyumlu olduğu belirlendi. Saf 1200 ^oC ısıl işlem sıcaklığında ZrO_2 katı karışımına % 1 mol Dy^{3+} katkılanmasıyla ise monoklinik ve tetragonal, % 1 mol Dy^{3+} ve % 1 mol Sm^{3+} iyonlarının katkılanmasıyla da aynı şekilde monoklinik ve tetragonal faz bölgelerinin (heterojen katı karışım sistemi) oluştuğu bulgulandı. Elde edilen bileşiklerin XRD spektrumları Şekil 1.' de verilmiştir.

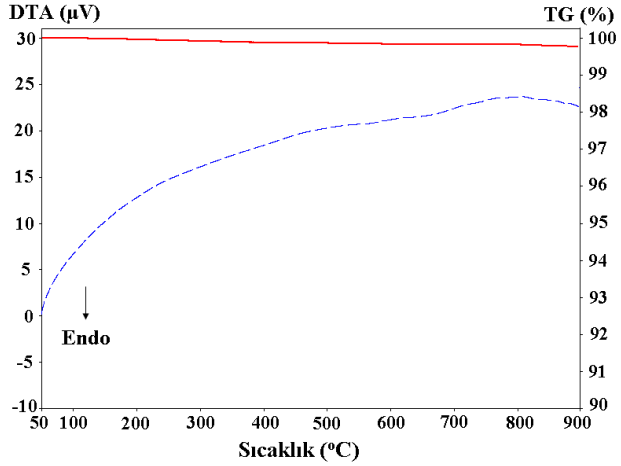


Şekil 1. ZrO_2, $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_2$ ve $Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O_2$ sistemlerinin XRD Toz Desenleri (1200 ^oC 12 Saat Isıl İşlem Sonrası)

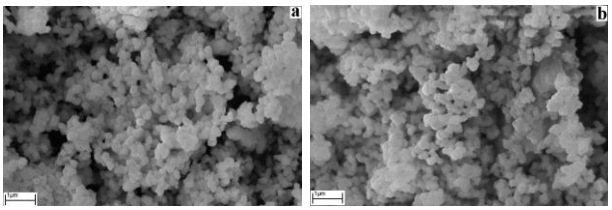
$Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O_2$ bileşiğinin termal kararlılığı da incelenmiştir. Yaklaşık 900 ^oC'ye kadar kararlı olduğu ve kütle kaybının olmadığı TG eğrisinden anlaşılmaktadır. DTA eğrisinde ise endotermik ya da ekzotermik bir pik gözlenmemektedir. Bu durum ışıldarın herhangi bir faz dönüşümüne sahip olmaksızın termal kararlığa sahip olduğuna işaret etmektedir. TG/DTA termogramı Şekil 2.' de görülmektedir.

$Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_2$ ve $Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O_2$ bileşiklerine 1200 ^oC sıcaklıkta ısıl işlem uygulandıktan ve öğütüldükten sonra elde edilen toz formdaki fazların SEM ile yüzey analizleri yapıldı ve sistemi oluşturan taneciklerin 30.000 kat büyütülmüş görüntüleri

alındı. SEM görüntüleri Şekil 3.'de görülmektedir. SEM yüzey görüntüleri incelendiğinde tanecik boyutlarının ~200 nm civarında olduğu ve homojen dağıldıkları anlaşılmaktadır.



Şekil 2. 1200 °C'de ısıl işlem uygulanan $Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O_2$ bileşiğinin TG/DTA eğrisi

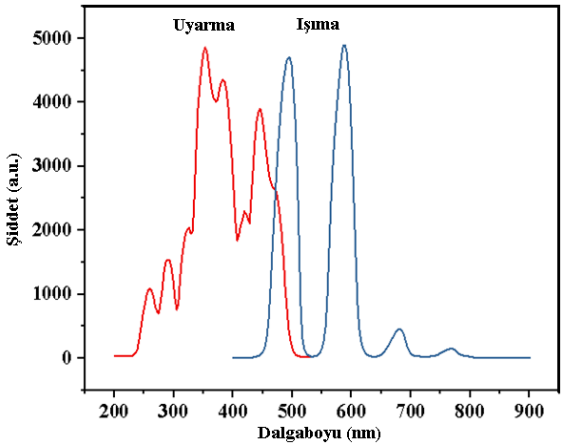


Şekil 3. SEM yüzey görüntüleri (a) $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_2$ (b) $Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O_2$

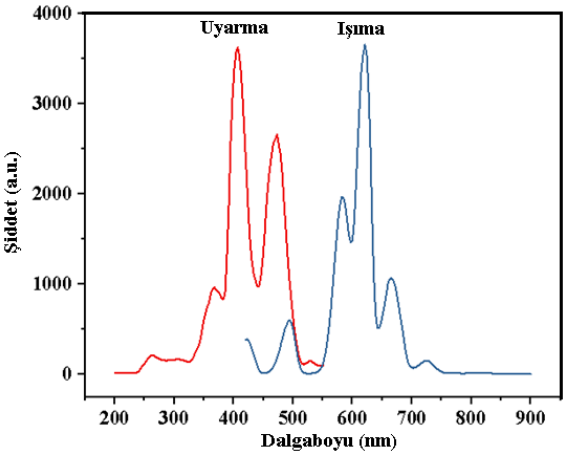
$Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_2$ ışıldar fazının uyarma ve ışıma spektrumları Şekil 4.'de görülmektedir. $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_2$ uyarma spektrumunda 260 nm'de gözlenen yayvan absorpsiyon bandı $O^{2-}\rightarrow Dy^{3+}$ iyonları arasında ki yük transfer geçişlerini (LMCT) göstermektedir [7,8]. Uyarma spektrumundaki 300 nm ve 450 nm'de gözlenen absorpsiyon bandları ise Dy^{3+} iyonunun f-f geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bu absorpsiyon bandları 295 nm'de ($^6H_{15/2}\rightarrow{}^4K_{13/2}$), 325 nm'de ($^6H_{15/2}\rightarrow{}^6P_{3/2}$), 355 nm'de ($^6H_{15/2}\rightarrow{}^6P_{7/2}$), 384 nm'de ($^6H_{15/2}\rightarrow{}^4F_{7/2}$), 420 nm'de ($^6H_{15/2}\rightarrow{}^4G_{11/2}$) ve 445 nm'de ise ($^6H_{15/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$) geçişlerine aittir [9,10].

$Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_2$ sistemine ait ışıma spektrumunda Dy^{3+} iyonlarının tipik $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_J$ (J = 15/2, 13/2, 11/2, 9/2) karakteristik geçişlerinden kaynaklanan ışıma bandları Şekil 4.'de görülmektedir. 495 nm, 586 nm, 680 nm ve 765 nm'de gözlenen ışıma bandları $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{15/2}$, $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$, $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$ ve $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ geçişlerine karşılık gelmektedir [11].

$Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O_2$ ışıldar fazının uyarma ve ışıma spektrumları Şekil 5.'de görülmektedir. Uyarma spektrumunda 260 nm'de gözlenen yayvan absorpsiyon bandı $O^{2-}\rightarrow Dy^{3+}$ ve $O^{2-}\rightarrow Sm^{3+}$ iyonları arasında ki yük transfer geçişlerini (LMCT) göstermektedir [7,8,12]. 366 nm, 410 nm ve 475 nm'deki uyarma banları Sm^{3+} iyonunun $^6H_{5/2}\rightarrow{}^4D_{3/2}$, $^6H_{5/2}\rightarrow{}^6P_{3/2}$, $^6H_{5/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$ elektronik geçişlerinden kaynaklanmaktadır [13]. Işıma spektrumu incelendiğinde ise 565 nm ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$), 610 nm ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$), 652 nm ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$) ve 720 nm'de ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$) gözlenen ışıma bandları Sm^{3+} iyonunun karakteristik elektronik geçişlerine karşılık gelmektedir [14-17]. 495 nm ($^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{15/2}$) gözlenen ışıma bandı ise Dy^{3+} iyonuna aittir.



Şekil 4. $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_2$ sisteminin uyarma ve ışıma spektrumu



Şekil 5. $Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O_2$ sisteminin uyarma ve ışıma spektrumu

$Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_2$ ve $Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O_2$ malzemelerin ışıma süreleri, Eşitlik 1. kullanılarak 17.7 µs ve 508.9 µs olarak hesaplandı. $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_2$ bileşiğine % 1mol Sm^{3+} iyonunun katkılanmasının ışıma süresini önemli derecede arttırdığı belirlendi.

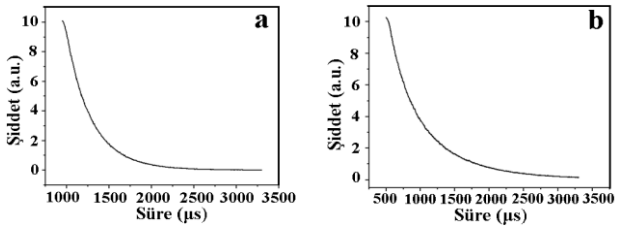
$$I = A_{1\exp(-t/\tau 1)} + C \qquad (1)$$

I: ışıma şiddeti, A1, C: sabit, t: zaman ve τ1: ışıma süresidir.

4. Tartışma ve Sonuç

Pechini yöntemi kullanılarak $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_2$ ve $Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O_2$ seramik ışıldarlarının sentezi gerçekleştirildi. XRD verilerine göre $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_2$ ve $Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O_2$ sistemlerinin monoklinik ve tetragonal hetero fazlarına sahip oldukları belirlendi. TG/DTA verilerine göre de yeni bir faz oluşumu olmadığı ve termal olarak kararlı oldukları teyit

edildi. SEM görüntüleri incelendiğinde ortalama tanecik boyutunun yaklaşık 200 nm olduğu görüldü. Dy^{3+} ve Sm^{3+} iyonlarının karakteristik f-f geçişlerinden kaynaklanan uyarma ve emisyon piklerini verdikleri belirlendi. $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_2$ ve $Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O_2$ malzemelerinin ışıma süreleri 17.7 µs ve 508.9 µs olarak hesaplandı. $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_2$ bileşiğine % 1 mol Sm^{3+} iyonunun katkılanmasıyla ışıma süresinin arttığı tespit edildi.



Şekil 6. Işıma süresi (a) $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_2$ (b) $Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O_2$

Kaynakça

[1] Yacobi, B. G., Holt, D. B. 1990. Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids. 9th, Plenium Press, New York, 271s.

[2] Paulose, P. I. 2002. Luminescence Studie of Certain Doped Phosphors and Glassy Material. Mamatha Gandhi University, School of Pure&Applied Physics, Doktora Tezi, 137s, Kottayam-India.

[3] Shen, C., Yang, Y., Jin, S., Feng, H. 2008. Synthesis and Luminous Characteristics of 0.1 Mn^{2+} Phosphor for WLED. International Journal of Light Electronic Optics, 121(2008), 29-32.

[4] Nag, A., Kutty,T. R. N. 2005. Photoluminescence due to Efficient Energy Transfer from Ce^{3+} to Tb^{3+} and Mn^{2+} in $Sr_3Al_{10}SiO_{20}$. Material Chemistry and Physics, 91(2005), 524-531.

[5] Matsuzawa, T., Aoki, Y., Takeuchi, N., Murayama, Y. 1996. New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$. Journal of Electrochemistry Society, 143(1996), 2670-2673.

[6] Abbruscato, V. 1971. Optical and Electrical Properties of $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$. Journal of Electrochemistry Society, 118(1971), 930-933.

[7] Lai, H., Bao, A., Yang, Y., Xu, W., Tao, Y., Yang, H. 2008. Preparation and Luminescence Property of Dy^{3+}-Doped YPO_4 Phosphors. Journal of Luminescence, 128(2008), 521-524.

[8] Su, X. Q., Yan, B. 2005. The Synthesis and Luminescence of $YP_xV_{1-x}O_4:Dy^{3+}$ Microcrystalline Phosphors by in Situ Co-precipitation Composition of Hybrid Precursors. Material Chemistry and Physics, 93(2005), 552-556.

[9] Li, Y. C., Chang, Y. H., Lin, Y. F., Chang, Y. S., Lin, Y. J. 2007. Synthesis and Luminescent Properties of Ln^{3+} (Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+})-Doped Lanthanum Aluminum Germanate $LaAlGe_2O_7$ Phosphors. Journal of Alloys and Compounds, 439(2007), 367-375.

[10] Liu, F. S., Liu, Q. L., Liang, J. K., Luo, J., Yang, L. T., Song, G. B., Zhang, Y., Wang, L. X., Yao, J. N., Rao, G. H. 2005. Optical Spectra of Ln^{3+}(Nd^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+})-Doped Y_3GaO_6. Journal of Luminescence, 111(2005), 61-68.

[11] Venkataiah, G., Jayasankar, C. K. 2015. Dy^{3+}-Doped Tellurite Based Tungsten-Zirconium Glasses: Spectroscopic Study. Journal of Molecular Structure, 1084(2015), 182-189.

[12] Lin, H., Pun, E. Y. B., Wang, X., Liu, X. 2005. Intense Visible Fluorescence and Energy Transfer in Dy^{3+}, Tb^{3+}, Sm^{3+} and Eu^{3+} Doped Rare-earth Borate Glasses. Journal of Alloys and Compounds, 390(2005), 197-201.

[13] Kindrat, I. I., Padlyak, B. V., Drzewiecki, A. 2015. Luminescence Properties of the Sm-Doped Borate Glasses. Journal of Luminescence, 166(2015), 264–275.

[14] Sobczyk, M. 2015. Optical Spectroscopy of Sm^{3+} doped $Na_2O–ZnO–La_2O_3–TeO_2$ Glasses. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 149(2015), 965–970.

[15] Deng, H., Zhao, Z., Wang, J., Hei, Z., Li, M., Noh, H. M., Jeong, J. H., Yu, R. 2015. Photoluminescence Properties of a New Orange–Red Emitting Sm^{3+}-Doped $Y_2Mo_4O_{15}$ Phosphor. Journal of Solid State Chemistry, 228(2015), 110–116.

[16] Luitel, H. N., Watari, T., Chand, R., Torikai, T., Yada, M. 2012. Photoluminescence Properties of a Novel Orange Red Emitting $Sr_4Al_{14}O_{25}:Sm^{3+}$ Phosphor and PL Enhancement by Bi^{3+} Co-doping. Optical Materials, 34(2012), 1375–1380.

[17] Yang, Z., Dong, H., Liu, P., Hou, C., Liang, X., Wang, C., Lu, F. 2014. Photoluminescence Properties of Sm^{3+}-Doped $LiY(MoO_4)_2$ Red Phosphors. Journal of Rare Earths, 32(2014), 404-408.