

Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O₂ Işıldarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotoluminesans Özelliklerinin İncelenmesi

Esra YILDIZ*¹

¹Bozok 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

Fotoluminesans,
Pechini Yöntemi,
Dy³⁺,
Sm³⁺

Özet: Bu çalışmada Pechini yöntemi kullanılarak nano-parçacık boyutlarında Zr_{0.99}Dy_{0.01}O₂ ve Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O₂ 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 ışımaya süreleri fotoluminesans spektrofotometresi (PL) ile incelendi. Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O₂ sisteminin ışımaya spektrumunda 565 nm, 620 nm, 653 nm ve 720 nm'de gözlenen ışımaya bandlarının Sm³⁺ iyonunun ⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2}, ⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}, ⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2} ve ⁴G_{5/2}→⁶H_{11/2} karakteristik elektronik geçişlerine ait olduğu belirlendi. 495 nm gözlenen ışımaya bandının ise Dy³⁺ iyonunun ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} elektronik geçişine karşılık geldiği tespit edildi. Zr_{0.99}Dy_{0.01}O₂ sistemine Sm³⁺ iyonunun katılanmasının ışımaya süresini arttırdığı belirlendi.

Synthesis, Characterization and Investigation of Photoluminescence Properties of Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O₂ Phosphor

Keywords

Photoluminescence,
Pechini Method,
Dy³⁺,
Sm³⁺

Abstract: In this work, nano particle size of Zr_{0.99}Dy_{0.01}O₂ ve Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O₂ 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}O₂. These bands are attributed to ⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2}, ⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}, ⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2} ve ⁴G_{5/2}→⁶H_{11/2} transitions of Sm³⁺ ions. The peak at 495 nm attributed to ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} transition of Dy³⁺ ions. It was determined that the decay time increased with the addition of Sm³⁺ ion to the Zr_{0.99}Dy_{0.01}O₂ system.

1. Giriş

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

Konut kristal olarak adlandırılan katkı yapılmamış bileşiklerin ışımaya 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 ışımaya elde etmek için de bu iyonların örgü içerisinde homojen şekilde dağılması sağlanır. Yüksek derişimlerde katılan aktivatör iyonları sönümleyici etki gösterip ya ışımaya şiddetini düşürür ya da ışımaya olayının gözlenmemesine sebep olabilir. Bu nedenle ışımaya 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-aktivatör) kullanılmaktadır. Genelde bu atomlar "verici", aktivatörler ise "alıcılar" olarak tanımlanır [2].

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, sintilasyon 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 yapı malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada da, Pechini yöntemiyle nano-parçacık boyutunda elde edilen zirkonya konut kristaline Dy³⁺ iyonunun yanına Sm³⁺ (co-activator) iyonu katılarak daha uzun süreli ışımaya yapabilen yeni ışıldar malzemenin sentezi ve karakterizasyonu yapılarak fotoluminesans özellikleri araştırıldı.

2. Materyal ve Metot

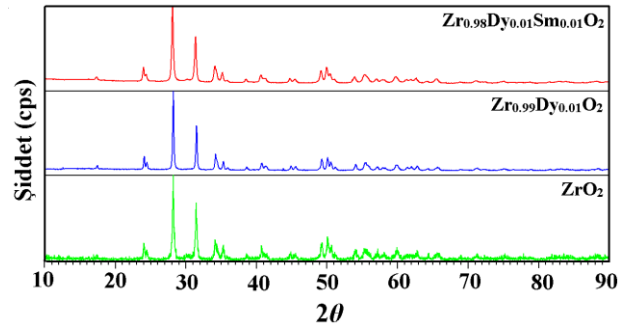
Zr_{0.99}Dy_{0.01}O₂ ve Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O₂ sistemlerini sentezlemek için Pechini yöntemi kullanıldı. Başlangıç maddeleri olarak (ZrCl₄ (%99.5), Sm(NO₃)₃.6H₂O (%99.9) ve Dy(NO₃)₃.5H₂O (%99.9) kullanıldı ve bu maddelerden stokiyometrik oranlarda tartılarak saf suda çözüldü. Daha sonra karışıma sitrik asit ve etilen glikol eklendi. Elde edilen solüsyon (sol) 80 °C'de jel oluşumuna kadar karıştırıldı. Oluşan jeller etüvde 120 °C'de 24 saat kurutuldu. Etüvden alınan jeller alumina krozeler içerisine alınarak 900 °C'de 12 saat süreyle ön ısıl işleme tabi tutuldu. Ön ısıl işleminden sonra tekrar öğütülen örnekler, 1100 ve 1200 °C 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-ışınları 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 °C sıcaklık aralığında ve 200 ml/dk akış hızındaki azot gazı atmosferinde ve 10 °C/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 QuantaMaster™ 30 model fotoluminesans spektrofotometresi ile incelendi.

3. Bulgular

ZrO₂, Zr_{0.99}Dy_{0.01}O₂ ve Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O₂ bileşikleri ilk olarak 900 °C'de 12 saat süreyle ön ısıl işleme tabi tutuldu. Ön ısıl işleminden sonra tekrar öğütülen örnekler; 1100 ve 1200 °C ısıl işlem sıcaklıklarında 12'şer saat süreyle sinterlendi. Zirkonya oda sıcaklığında monoklinik fazda bulunur. Sentezlenen ZrO₂ bileşiğinin XRD toz deseni incelendiğinde, monoklinik fazının oluştuğu ve literatür ile uyumlu olduğu belirlendi. Saf 1200 °C ısıl işlem sıcaklığında ZrO₂ katı karışımına % 1 mol Dy³⁺ katılınmasıyla ise monoklinik ve tetragonal, % 1 mol Dy³⁺ ve % 1 mol Sm³⁺ iyonlarının katılınmasıyla da aynı şekilde monoklinik ve tetragonal faz bölgelerinin (heterojen katı karışım sistemi) oluştuğu bulguları elde edildi. Elde edilen bileşiklerin XRD spektrumları Şekil 1.'de verilmiştir.

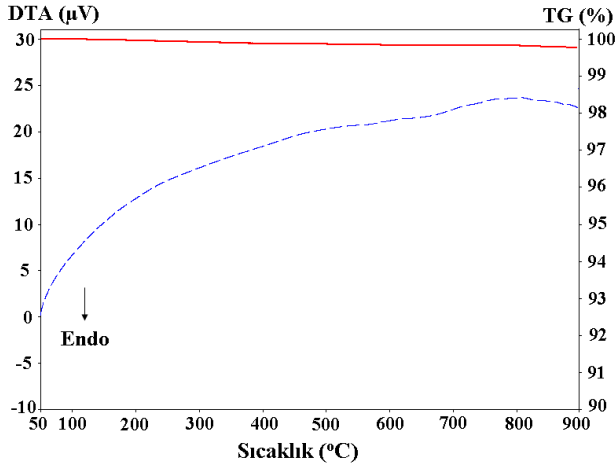


Şekil 1. ZrO₂, Zr_{0.99}Dy_{0.01}O₂ ve Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O₂ sistemlerinin XRD Toz Desenleri (1200 °C 12 Saat Isıl İşlem Sonrası)

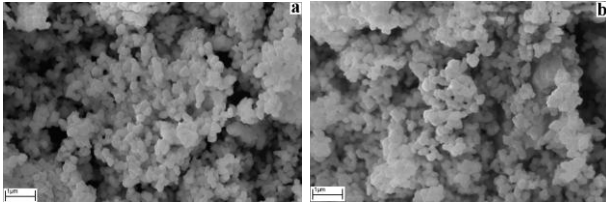
Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O₂ bileşiğinin termal kararlılığı da incelenmiştir. Yaklaşık 900 °C'ye kadar kararlı olduğu ve kütle kaybının olmadığı TG eğrisinden anlaşılmaktadır. DTA eğrisinde ise endotermik ya da ekzotermik bir pik gözlenmemektedir. Bu durum ışıldarın herhangi bir faz dönüşümüne sahip olmaksızın termal kararlılığa sahip olduğuna işaret etmektedir. TG/DTA termogramı Şekil 2.'de görülmektedir.

Zr_{0.99}Dy_{0.01}O₂ ve Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O₂ bileşiklerine 1200 °C 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 ısıtma işlemi uygulanan Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O₂ bileşiğinin TG/DTA eğrisi



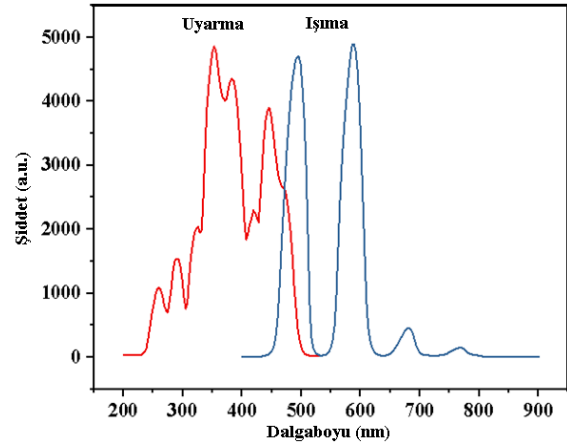
Şekil 3. SEM yüzey görüntüleri (a) Zr_{0.99}Dy_{0.01}O₂ (b) Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O₂

Zr_{0.99}Dy_{0.01}O₂ ışıldar fazının uyarma ve ışımaya spektrumları Şekil 4'de görülmektedir. Zr_{0.99}Dy_{0.01}O₂ uyarma spektrumunda 260 nm'de gözlenen yayvan absorpsiyon bandı O²⁻→Dy³⁺ iyonları arasında ki yük transfer geçişlerini (LMCT) göstermektedir [7,8]. Uyarma spektrumundaki 300 nm ve 450 nm'de gözlenen absorpsiyon bandları ise Dy³⁺ iyonunun f-f geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bu absorpsiyon bandları 295 nm'de (⁶H_{15/2}→⁴K_{13/2}), 325 nm'de (⁶H_{15/2}→⁶P_{3/2}), 355 nm'de (⁶H_{15/2}→⁶P_{7/2}), 384 nm'de (⁶H_{15/2}→⁴F_{7/2}), 420 nm'de (⁶H_{15/2}→⁴G_{11/2}) ve 445 nm'de ise (⁶H_{15/2}→⁴I_{15/2}) geçişlerine aittir [9,10].

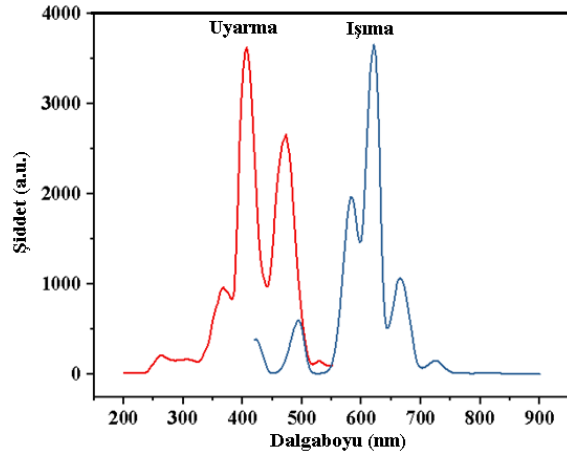
Zr_{0.99}Dy_{0.01}O₂ sistemine ait ışımaya spektrumunda Dy³⁺ iyonlarının tipik ⁴F_{9/2}→⁶H_J (J = 15/2, 13/2, 11/2, 9/2) karakteristik geçişlerinden kaynaklanan ışımaya bandları Şekil 4'de görülmektedir. 495 nm, 586 nm, 680 nm ve 765 nm'de gözlenen ışımaya bandları ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}, ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}, ⁴F_{9/2}→⁶H_{11/2} ve ⁴F_{9/2}→⁶H_{9/2} geçişlerine karşılık gelmektedir [11].

Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O₂ ışıldar fazının uyarma ve ışımaya spektrumları Şekil 5'de görülmektedir. Uyarma spektrumunda 260 nm'de gözlenen yayvan absorpsiyon bandı O²⁻→Dy³⁺ ve O²⁻→Sm³⁺ iyonları arasında ki yük transfer geçişlerini (LMCT) göstermektedir [7,8,12]. 366 nm, 410 nm ve 475 nm'deki uyarma bandları Sm³⁺ iyonunun ⁶H_{5/2}→⁴D_{3/2}, ⁶H_{5/2}→⁶P_{3/2}, ⁶H_{5/2}→⁴I_{11/2} elektronik geçişlerinden kaynaklanmaktadır [13]. Işıma spektrumu

incelendiğinde ise 565 nm (⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2}), 610 nm (⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}), 652 nm (⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2}) ve 720 nm'de (⁴G_{5/2}→⁶H_{11/2}) gözlenen ışımaya bandları Sm³⁺ iyonunun karakteristik elektronik geçişlerine karşılık gelmektedir [14-17]. 495 nm (⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}) gözlenen ışımaya bandı ise Dy³⁺ iyonuna aittir.



Şekil 4. Zr_{0.99}Dy_{0.01}O₂ sisteminin uyarma ve ışımaya spektrumu



Şekil 5. Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O₂ sisteminin uyarma ve ışımaya spektrumu

Zr_{0.99}Dy_{0.01}O₂ ve Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O₂ malzemelerin ışımaya süreleri, Eşitlik 1. kullanılarak 17.7 µs ve 508.9 µs olarak hesaplandı. Zr_{0.99}Dy_{0.01}O₂ bileşiğine % 1mol Sm³⁺ iyonunun katılanmasının ışımaya süresini önemli derecede arttırdığı belirlendi.

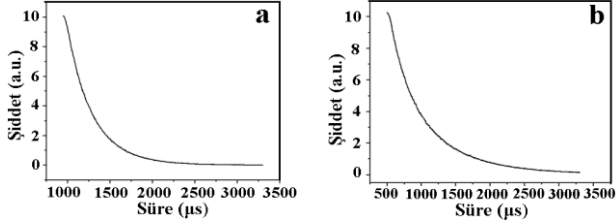
$$I = A1_{\exp(-t/\tau1)} + C \quad (1)$$

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

4. Tartışma ve Sonuç

Pechini yöntemi kullanılarak Zr_{0.99}Dy_{0.01}O₂ ve Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O₂ seramik ışıldarlarının sentezi gerçekleştirildi. XRD verilerine göre Zr_{0.99}Dy_{0.01}O₂ ve Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O₂ 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. Dy³⁺ ve Sm³⁺ iyonlarının karakteristik f-f geçişlerinden kaynaklanan uyarma ve emisyon piklerini verdikleri belirlendi. Zr_{0.99}Dy_{0.01}O₂ ve Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O₂ malzemelerinin ışımaya süreleri 17.7 µs ve 508.9 µs olarak hesaplandı. Zr_{0.99}Dy_{0.01}O₂ bileşiğine % 1 mol Sm³⁺ iyonunun katkılanmasıyla ışımaya süresinin arttığı tespit edildi.



Şekil 6. Işıma süresi (a) Zr_{0.99}Dy_{0.01}O₂ (b) Zr_{0.98}Dy_{0.01}Sm_{0.01}O₂

Kaynakça

- [1] Yacobi, B. G., Holt, D. B. 1990. Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids. 9th, Plenum 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 Mn²⁺ 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 Ce³⁺ to Tb³⁺ and Mn²⁺ in Sr₃Al₁₀SiO₂₀. 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, SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺. Journal of Electrochemistry Society, 143(1996), 2670-2673.
- [6] Abbruscato, V. 1971. Optical and Electrical Properties of SrAl₂O₄:Eu²⁺. 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 Dy³⁺-Doped YPO₄ Phosphors. Journal of Luminescence, 128(2008), 521-524.
- [8] Su, X. Q., Yan, B. 2005. The Synthesis and Luminescence of YP_xV_{1-x}O₄:Dy³⁺ 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 Ln³⁺ (Eu³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺)-Doped Lanthanum Aluminum Germanate LaAlGe₂O₇ 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 Ln³⁺(Nd³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺)-Doped Y₃GaO₆. Journal of Luminescence, 111(2005), 61-68.
- [11] Venkataiah, G., Jayasankar, C. K. 2015. Dy³⁺-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 Dy³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺ and Eu³⁺ 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 Sm³⁺ doped Na₂O-ZnO-La₂O₃-TeO₂ 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 Sm³⁺-Doped Y₂Mo₄O₁₅ 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 Sr₄Al₁₄O₂₅:Sm³⁺ Phosphor and PL Enhancement by Bi³⁺ 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 Sm³⁺-Doped LiY(MoO₄)₂ Red Phosphors. Journal of Rare Earths, 32(2014), 404-408.