



**İkili Nadir Toprak Element İyonları Katkılanmış
Lantan Ve Gadolinyum Ortoborat Bileşiklerinin
Lüminesans Özelliklerinin Araştırılması**

Program Kodu: 1002

Proje No: 216Z038

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Ayşen YILMAZ

Araştırmacı(lar):
Özde Ceren Abacı
Oğuzcan Taneroğlu

Danışman:
Doç. Dr. Okan Esentürk

Bursiyer:
Ali Farid

EKİM 2018
ANKARA



Önsöz:

Projemizde, ikili nadir toprak elementi iyonları katkılı lantan ve gadolinyum ortoborat bileşiklerini sentezleyip luminesans özelliklerini inceledik. Lantan ve gadolinyum ortoborat bileşikleri, LaBO_3 ve GdBO_3 , mikrodalga yardımıyla katı hal sentez yöntemiyle sentezlenip yine nadir toprak elementleri iyonları ile örneğin $\text{Ce}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ikili katkılarını yaptık ve fotoluminesans ölçümlerini gerçekleştirdik. Bu çalışma ile grubumuzda daha önce çalışılmış olan Dy^{3+} , Tb^{3+} gibi nadir toprak elementleri katkılanmış ortoborat bileşiklerinin fotoluminesans şiddetlerinin artırılmasını sağladık. Buna ek olarak, hazırlanan örneklerin fotoluminesans ölçümlerinden elde edilen spektraller kullanılarak CIE (Commission International de l'Enclaireage) hesaplamaları yaptık ve emisyonlarının rengini tayin ettik. Farklı konsantrasyonlardaki katkılarının değişen emisyon şiddeti ve renk değişiklikleri özellikleri üzerine olan etkileri inceledik. Bu proje Tübitak tarafından 216Z038 numarası ile finansal açıktan desteklenmiştir. Proje yürütücüsü ve araştırmacısı destek olduğu için TÜBİTAK'a teşekkür etmektedir.

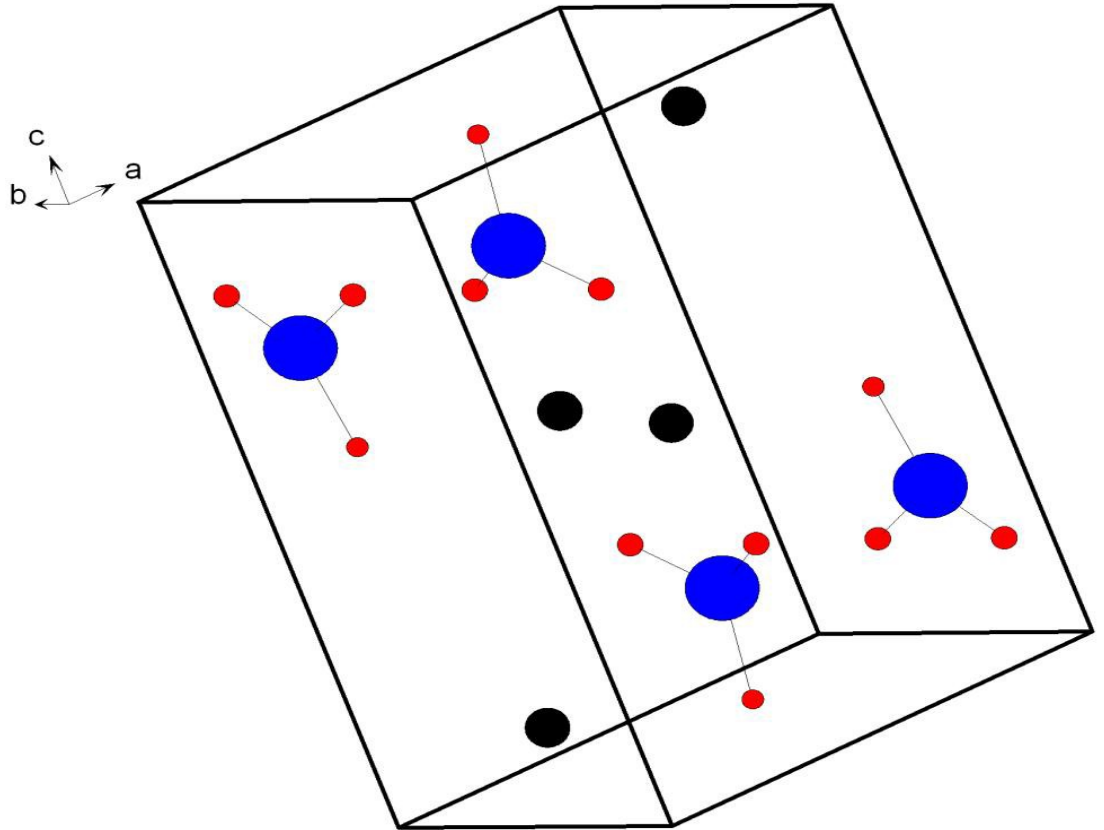
İçindekiler:

Başlık	Sayfa no
Sonuç Raporu Ana Metni	1
Giriş	1
1. Literatür Özeti	1
2. Gereç ve Yöntem	5
2.1 Metal iyonları ile katkılanmış La ve Gd ortoborat sentezi	5
2.2 Örneklerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Cihazlar	8
3. Bulgular	9
3.1 Katkısız, Katkılı ve İkili katkılı LaBO ₃ Örneklerinin X-ışınları Difraksiyon Desenleri	9
3.2 Katkısız, Katkılı ve İkili katkılı LaBO ₃ Örneklerinin ATR-FTIR Spektraları	11
3.3 Katkısız, Katkılı ve İkili katkılı LaBO ₃ Örneklerinin Fotoluminesan Ölçümleri	13
3.4 Katkısız, Katkılı ve İkili katkılı LaBO ₃ Örneklerinin CİE hesaplama Sonuç ve UV Işığında Fotoğrafları	16
3.5 İkili katkılı GdBO ₃ Örneklerinin X-ışınları Difraksiyon Desenleri	18
3.6 İkili katkılı GdBO ₃ Örneklerinin ATR-FTIR Spektraları	19
3.7 İkili katkılı GdBO ₃ Örneklerinin Fotoluminesan Ölçümleri	21
3.8 İkili katkılı GdBO ₃ Örneklerinin CIE hesaplama Sonuçları	24
4. Tartışma/Sonuç	25
Kaynaklar	26

Tablo ve Şekil Listeleri:

Tablo ve şekil	Sayfa no
Tablo 1. Örneklerin sentezlenmesi sırasında kullanılan başlangıç bileşikleri,	6

marka ve saflık dereceleri	
Tablo 2. Dy ³⁺ katkılanmış LaBO ₃ örneği için kullanılan başlangıç bileşiklerinin ağırlıkları	7
Tablo 3. Dy ³⁺ / Ce ³⁺ ikili katkılanmış LaBO ₃ örneği için kullanılan başlangıç bileşiklerinin ağırlıkları	7
Tablo 4. Dy ³⁺ / Tb ³⁺ ikili katkılanmış LaBO ₃ örneği için kullanılan başlangıç bileşiklerinin ağırlıkları	8
Tablo 5. Katkılı ve katkısız LaBO ₃ titreşim modları	11
Tablo 6. Katkılı ve katkısız GdBO ₃ titreşim modları	3
Şekil 1. bor, kırır grubu (ε	
Şekil 2.	
Şekil 3.	
Şekil 4.	
Şekil 5.	
Şekil 6. desenle	
Şekil 7. desenle	
Şekil 8.	
Şekil 9.	
Şekil 10	
Şekil 11	
Şekil 12 LaBO ₃ ç	
Şekil 13. Dy ³⁺ katkılı LaBO ₃ CIE renk değeri ve katkısız LaBO ₃ ile %11 mol oranında Dy ³⁺ içeren katkılı LaBO ₃ toz örneklerinin fotoğrafı	17
Şekil 14. Dy ³⁺ / Ce ³⁺ ikili katkılı LaBO ₃ toz örneğinin CIE değeri ve fotoğrafı	17
Şekil 15. Tb ³⁺ / Ce ³⁺ ikili katkılı LaBO ₃ örneğinin CIE değeri ve fotoğrafı	18
Şekil 16. GdBO ₃ ve Dy ³⁺ /Ce ³⁺ ikili katkılı GdBO ₃ örneklerinin X-ışını desenleri	19
Şekil 17. GdBO ₃ ve Tb ³⁺ /Ce ³⁺ ikili katkılı GdBO ₃ örneklerinin X-ışını desenleri	19
Şekil 18. Dy ³⁺ /Ce ³⁺ ikili katkılı GdBO ₃ örneğin ATR spektrası	20
Şekil 19. Tb ³⁺ /Ce ³⁺ ikili katkılı GdBO ₃ örneğin ATR spektrası	21
Şekil 20. Dy ³⁺ / Ce ³⁺ ikili katkılanmış GdBO ₃ örneğinin tarama ve 357 nm	23



uyarma emisyonu	
Şekil 21. Tb ³⁺ / Ce ³⁺ ikili katkılanmış GdBO ₃ örneğinin tarama ve 357 nm uyarma emisyonu	23
Şekil 22. Dy ³⁺ / Ce ³⁺ ikili katkılı GdBO ₃ toz örneğinin CIE değeri	24
Şekil 23. Tb ³⁺ / Ce ³⁺ ikili katkılı GdBO ₃ toz örneğinin CIE değeri	24

Özet:

Projemizde LaBO₃ ve GdBO₃ bileşikleri ve ikili nadir toprak elementi iyonları katkılı, Ce³⁺/Dy³⁺ ve Ce³⁺/Tb³⁺ katkılı halleri, mikro dalga yardımcı sentez yöntemi ile, tek örnek hazırlama basamağında ve kısa süreli yüksek sıcaklıkta ısıtma ile başarıyla hazırlanmıştır. Sentez yöntemimiz zaman ve enerji tasarrufu sağlamıştır. Ürettiğimiz örneklerin toz x-ışınları difraksiyonu ile kristal yapı karakterizasyonları ve infra red (kızıl ötesi) spektroskopisi ile anyon gruplarının titreşim modlarının tayinleri yapılmış ve örneklerimizin herhangi bir safsızlık içermedikleri belirlenmiştir. Fotoluminesan ölçümlerinde LaBO₃ ev sahibi matris içinde Ce³⁺ iyonundan başarıyla Dy³⁺ ve Tb³⁺ iyonlarına enerji geçişi sağlanıp ışımaya şiddetinde kayda değer artış görülmüş ancak aynı katkılama sistemlerinde GdBO₃ içinde ışımaya şiddeti artışı kaydedilmemiştir. Bu durumda Ce³⁺ iyonu LaBO₃ ev sahibi matris içinde çok iyi bir duyarlaştırıcı iken GdBO₃ ev sahibi matris içinde iyi bir duyarlaştırıcı olarak görev yapmamıştır. Bunun sebebi her iki ev sahibi bileşiğin farklı kristal yapılarına ve anyonik gruplara sahip olmasıdır: LaBO₃ ortorombik ve Pnma uzay grubunda ve GdBO₃ rombohedral



ve $R3_2$ uzay grubundadır. Ayrıca, infra red spektroskopisi verilerine göre $LaBO_3$ izole BO_3^{3-} birimi içerirken $GdBO_3$ anyon grubu olarak $B_3O_9^{9-}$ birimine sahiptir. Sonuç olarak, ev sahibi matris bileşiğin kristal yapısının fotoluminesan özelliklerin belirlenmesinde çok önemli bir etken olduğu ispatlanmıştır. $GdBO_3$ ev sahibi matris içinde Ce^{3+} iyonunun duyarlaştırıcı olarak kullanılabilmesi için üçüncü bir iyonun katılanması yararlı olabilir. CIE hesapları Ce^{3+}/Dy^{3+} katılı $LaBO_3$ örneklerinin beyaz renk, Ce^{3+}/Tb^{3+} katılı $LaBO_3$ örneklerinin yeşil, $GdBO_3$ örneklerinin mavi renk ışımaya yaptıklarını ispatlamıştır.

Abstract:

In order to synthesize codoped, Ce^{3+}/Dy^{3+} and Ce^{3+}/Tb^{3+} $LaBO_3$ ve $GdBO_3$ phosphors, microwave assisted synthesis method were used as single step preparation and heating samples at high temperature shorter time duration. This synthesis method is advantageous as time and energy saving. All samples were characterized by using x-ray diffraction to determine their crystal structure and phase purity and infra red spectroscopy to assign vibrational modes of anionic group available. Photoluminescence measurements showed that there is a successful energy transition from Ce^{3+} ion through Dy^{3+} and Tb^{3+} in $LaBO_3$ host by proving increase in intensity of emission as comparison with only Dy^{3+} doped sample. However, the same type of measurement for $GdBO_3$ host materials showed insignificant increase in intensity of luminescence in comparison with single doped Dy^{3+} and double doped Ce^{3+}/Dy^{3+} and Ce^{3+}/Tb^{3+} system. As a result, Ce^{3+} ion is very effective activator in $LaBO_3$ but not in $GdBO_3$ due to the difference in their crystal structure which $LaBO_3$ has orthorhombic crystal system with $Pnma$ space group and $GdBO_3$ has rhombohedral structure



with $R3_2$ space group. In addition, infra red spectroscopy proved the presence of different anionic groups in both of host compounds which LaBO_3 contains isolated BO_3^{3-} units in and GdBO_3 has $\text{B}_3\text{O}_9^{9-}$ groups. In conclusion, crystal system of host materials are very effective in optical properties of phosphor materials and in order to activate Dy^{3+} and Tb^{3+} ions in GdBO_3 additon of another ion together with Ce^{3+} would be very helpful. CIE calculations proved that $\text{Ce}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ doped LaBO_3 sample has white, $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ doped LaBO_3 sample has green and GdBO_3 samples have blue color emissions.

Sonuç Raporu Ana Metni

Giriş:

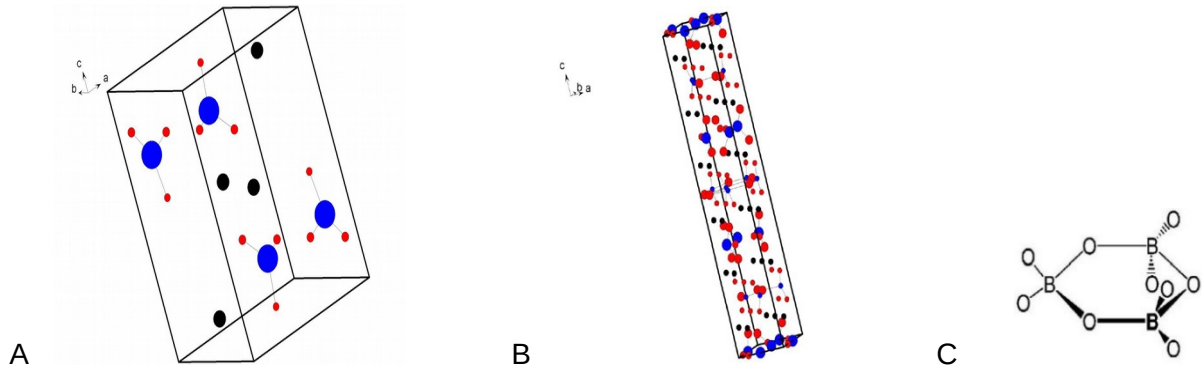
Projemizde, ikili nadir toprak elementi iyonları katkılı lantan ve gadolinyum ortoborat bileşiklerini sentezleyip luminesans özelliklerini inceledik. Lantan ve gadolinyum ortoborat bileşikleri, LaBO_3 ve GdBO_3 , mikrodalga yardımıyla katı hal sentez yöntemiyle sentezlenip yine nadir toprak elementleri iyonları ile örneğin $\text{Ce}^{3+}/\text{Dy}^{+3}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{+3}$ ikili katkılarını yaptık ve fotoluminesans ölçümlerini gerçekleştirdik. Bu çalışma ile grubumuzda daha önce çalışılmış olan Dy^{3+} , Tb^{3+} gibi nadir toprak elementleri katkılanmış ortoborat bileşiklerinin fotoluminesans şiddetlerinin artırılmasını sağladık. Buna ek olarak, hazırlanan örneklerin fotoluminesans ölçümlerinden elde edilen spektraller kullanılarak CIE (Commission International de l'Enclairage) hesaplamaları yaptık ve emisyonlarının rengini tayin ettik. Farklı konsantrasyonlardaki katkılarının değişen emisyon şiddeti ve renk değişiklikleri özellikleri üzerine olan etkileri inceledik.

1. Literatür Özeti

Son zamanlarda, yüksek luminesans özellikleri, renk saflığı ve kimyasal kararlılıkları sebebiyle, nadir toprak elementi katkılanmış borat fosforları bir çok inorganik bileşik arasında fazlaca dikkat çekmektedir (Shang vd., 2014; Zheng vd., 2015a; Zheng vd., 2015b; Bedyal vd., 2014). Borat bileşikleri üzerine yapılacak her çalışma bor rezervi bakımından çok zengin olan ülkemize büyük katkıda bulunacaktır. Kullanım alanlarının çeşitliliği ile yeni endüstriyel gelişmelere olanak sağlayacaktır. Ülkemizde üretilen bor ürünlerinin %92 gibi büyük bir kısmı ihraç edilirken, sadece %8 lik bir bölümü endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Oysaki dünya genelinde bor bileşikleri 250 den fazla farklı uygulama alanı bulmuştur. Borat bileşiklerinin en önemli kullanım alanları içinde avantajlı optik özellikleri nedeniyle, ışık saçan diyot, LED, FED, katı hal lazerleri, termoluminesans dozimetreler ve yüksek enerjili radyasyon detektörleri yer almaktadır (Zheng vd., 2015a). Beyaz ışık saçan diyotlar, çevre ile uyumlulukları, düşük enerji tüketimleri, yüksek şiddette ve ayarlanabilir parlaklık ayrıcalıkları ile yeni nesil aydınlanma kaynağı olarak değerlendirilir. Bunun yanında, borat bileşikleri sıradışı kararlı kimyasal ve yapısal özellikleri ile en gözde ev sahibi matris bileşik olarak kabul edilir: Çünkü B-O bağı geniş spektral alanda ışığı geçirir, transparandır. Sözü edilen geniş bölge, ışığın dalga boyunun elektromanyetik spektrumda, vakum ultra viyole (VUV) bölgesinden başlayıp kızıl ötesi (IR) bölgesini de içine alan kısımdan oluşmaktadır. Bu özellik borat bileşiklerinin optoelektronik malzemeler olarak kullanılmasını sağlayan nedenlerden sadece biridir. Endüstriyel açıdan bakıldığında da cıva içeren floresan lambaların terkedilebilmesi için verimi yüksek vakum ultra viyole fosfor malzemelerine ihtiyaç artmaktadır. Borat bileşiklerinde, bor ve oksijen atomları, düzlem üçgen ve düzgün dört yüzlü

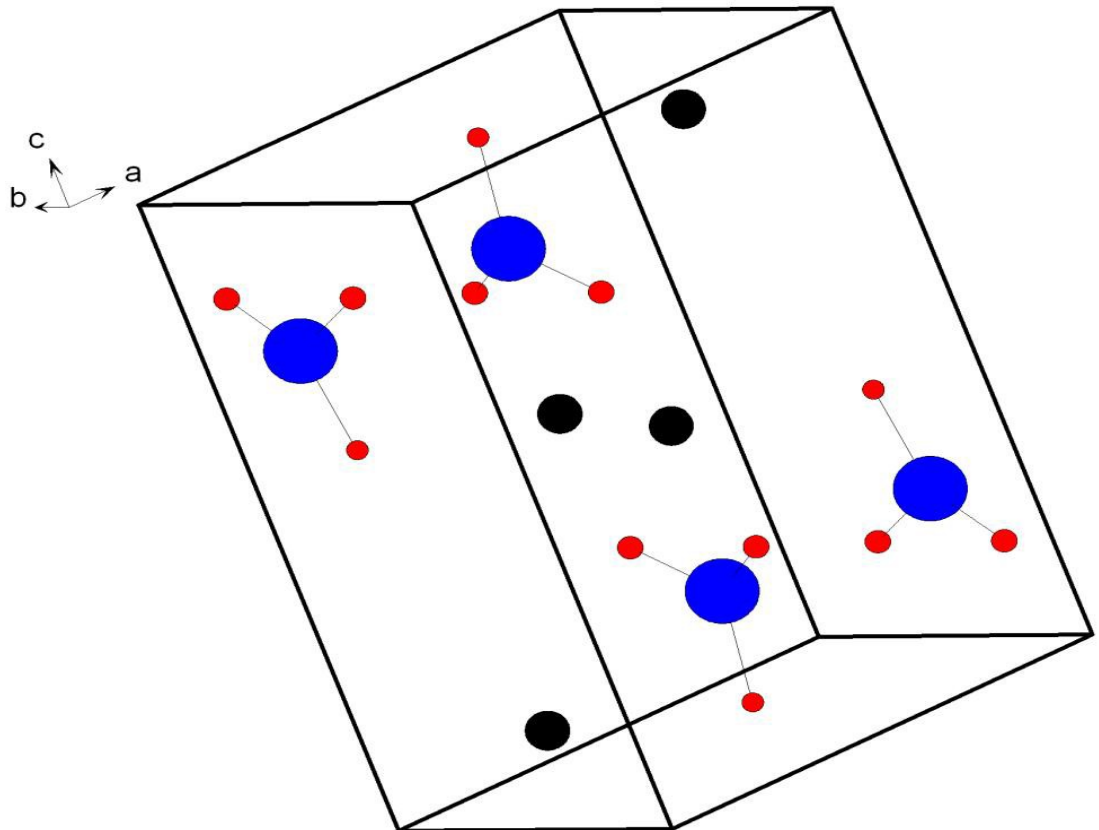
bağlanma çeşidi ile farklı anyon birimlerinin eldesine olanak sağlarlar. Ayrıca borat bileşiklerinin, bilinen diğer oksit, silikat, alüminat, vanadat ve fosfat gibi ev sahibi lüminesan bileşiklere göre daha pratik ve düşük maliyetli yöntemlerle sentezlenebilmeleri de ekonomik açıdan verimliliği yükseltmektedir (Cai vd., 2010).

Borat bileşikleri olarak grubumuzda LaBO_3 , GdBO_3 daha önce sentezlenmiştir (Seyyidoğlu, 2009). Lantanit ortoborat bileşiklerinin kristal yapıları incelendiğinde birbirinden çok farklı yapılar görülür. Örneğin, La, Gd, Y, Pr ve Nd ortoborat bileşikleri değişik sentez sıcaklıklarına göre aragonit, vaterit ve kalsit yapıları ile kristallenirken Sm ve Lu ortoborat psödovaterit yapısındadır. La, Y ortoboratlarda düşük sıcaklıkta sentezlendiklerinde aragonit yapısında kristallenirler (Şekil 1) ve optik açıdan en iyi özelliklere sahip kristal yapısı aragonittir.



Şekil 1.
kırmızı:ol
2009).

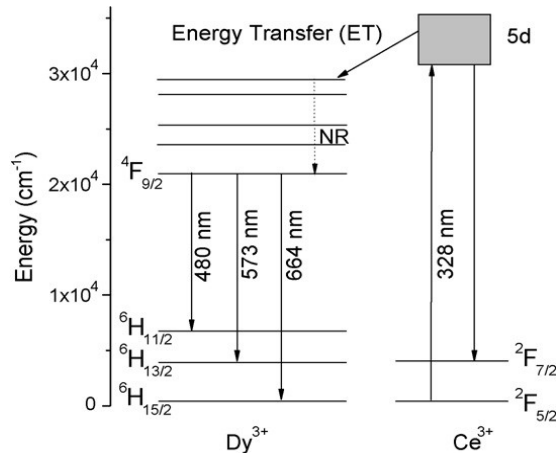
Yüksek
ömürleri
için uygu
olarak bir
iyonları k
katkılamaz



yapılır. Örneğin, yeşil renk için Tb^{+3} , mavi renk için Ce^{+3} , beyaz veya beyaza yakın renk için Dy^{+3} iyonları kullanılır (Wu vd., 2016; Yang vd., 2009).

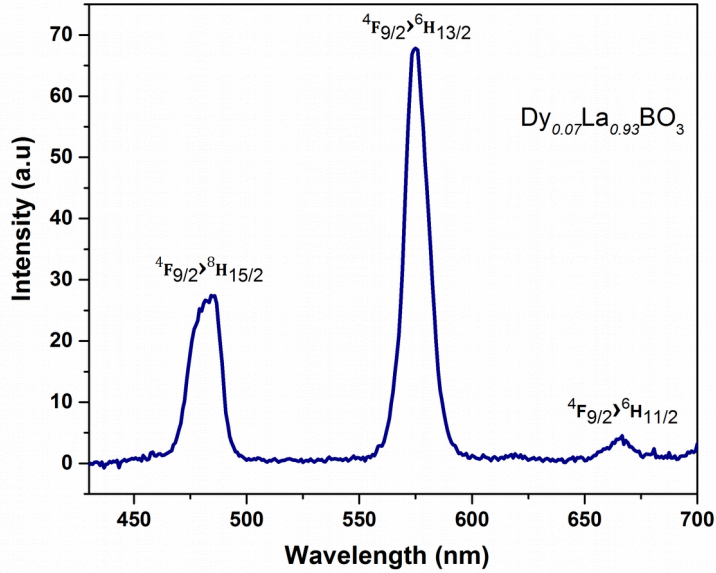
Genel olarak, X-ışınları, katot ışınları ve morötesi ışıklar gibi çeşitli uyarma kaynakları (excitation source) lüminesans oluşturur. Işık saçan malzemeler ışıma enerjisini (radiation energy) görünür ve kızılötesi ışığa çevirerek lüminesans olayını gerçekleştirmektedir. Bu ışık saçan maddeler üç grupta incelenebilir. İlk olarak, vanadat ve tungstat gibi bazı ev sahibi matrisler kendi ışıma merkezlerine (luminescent center) sahiptir. Bu merkezler ışıma enerjisini absorbe edip ışınımsal emisyon yaparlar. Bir diğer grup ise aktif olmayan ev sahibi matris ve ışık saçan iyonlar içerir ve bu iyonlar ışıma merkezleri gibi davrandığı için aktive ediciler olarak adlandırılır. Bu tarz ışık saçan maddeler 'ev sahibi matris + aktivatör' çeşidi olarak tanımlanır. Son olarak, bir diğer grup ise 'ev sahibi matris + aktivator + duyarlaştırıcı' olarak adlandırılır. Işık saçan malzemeler (luminescent materials) açısından duyarlaştırıcılar (sensitizer) uyarılma enerjisini absorbe ederek aktivatörlere transfer etmesi sebebiyle önemli bir rol oynamaktadır. Örneğin, nadir toprak elementi olan Ce^{+3} yakın morötesi ışınlarını verimli bir şekilde absorbe eder ve maviden kırmızıya geniş bir emisyon bandı verir. Bu özelliği sebebiyle, Ce^{+3} iyonu enerjisinin bir kısmını aktivatör iyonlara transfer ederek, iyi bir duyarlaştırıcı olarak davranabilir (Shang vd., 2014). Nadir toprak elementlerinden olan ve iyi bir aktivatör olan Dy^{+3} iyonları farklı ev sahibi matrislerde mavi ve sarı renk aralığında iyi lüminesans özellik gösterir. Beyaz ışık emisyonunu yakalamak için Dy^{+3} iyon konsantrasyonu değiştirilerek sarı/mavi emisyon şiddetleri oranları ayarlanabilir (Jeon vd., 2015).

Örneğin, aktivatör olarak Dy^{+3} ve duyarlaştırıcı olarak da Ce^{+3} kullanıldığında oluşabilecek enerji transferleri Şekil 2 de görülmektedir.

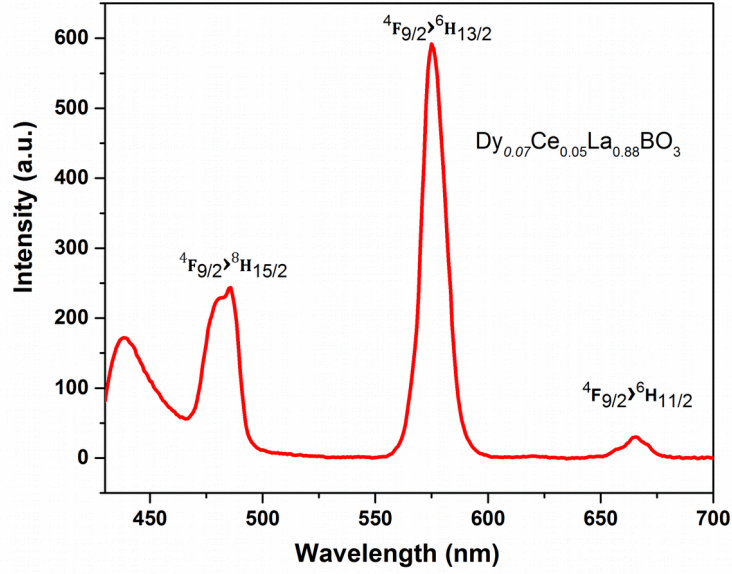


Şekil 2. Ce^{+3} ten Dy^{+3} e olası enerji transfer mekanizmaları (Yang vd., 2007).

Önerilen projeye ön çalışma olarak tek bir konsantrasyonda Ce^{+3}/ Dy^{+3} ikili katkılama ile sentezlenen $LaBO_3$ ürünlerinin lüminesans ölçümleri alınmıştır. Sadece Dy^{+3} katkılı $LaBO_3$ örneği ile karşılaştırıldığında Ce^{+3}/ Dy^{+3} ikili katkılama ile sentezlenen $LaBO_3$ ürünlerinin lüminesans şiddetinin ciddi oranda yükseldiği gözlemlenmiştir (Şekil 3 ve Şekil 4): Aynı koşullarda yapılan ölçümlerde tek başına Dy katkılı $LaBO_3$ 70 civarında ışımaya şiddeti verirken Dy yanına Ce katkılı $LaBO_3$ şiddeti neredeyse 10 kat artırmıştır. Ayrıca Ce^{+3} ve Tb^{+3} nadir toprak elementi iyonlarının aydınlatma ve ekran alanlarındaki pratik uygulamaları nedeniyle farklı ev sahibi matrislere katkılamalarının büyük bir önemi vardır (Wang vd., 2008; Chen ve Zhou, 2012; Guo vd., 2013; Cai vd., 2013; Kumar vd., 2013; Badan 2012; Jing vd., 2012; Goryunova 2003; Zeng vd.,2013; Xia vd., 2012).



Şekil 3. $Dy_{0.07}La_{0.93}BO_3$ ürününün emisyon grafiği ($\lambda_{ex} = 351$ nm).



Şekil 4. $Dy_{0.07}Ce_{0.05}La_{0.88}BO_3$ ürününün emisyon grafiği ($\lambda_{ex} = 331 \text{ nm}$)

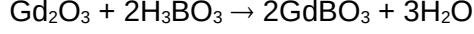
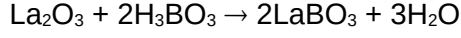
Projemizde sentezlenen farklı konsantrasyonlarda Ce^{+3}/ Dy^{+3} ve Ce^{+3}/ Tb^{+3} ikili katkılamaları ile Lantan ve Gadolinyum ortoboratlardan üretilip karakterize edildikten sonra, renk ve lüminesans şiddetleri optimize edildi. Araştırma sonuçlarımıza göre projemiz başarıyla tamamlanmıştır.

2. Gereç ve Yöntem

2.1 Metal iyonları ile katkılanmış La ve Gd ortoborat sentezi

Grubumuzca yapılmış ön çalışmalarda mikro dalga yardımı ile sentez yöntemi kullanılmış ve Dy^{+3} iyonları ile katkılanmış $LaBO_3$ ve $GdBO_3$ başarıyla sentezlenmiştir [6]. Ayrıca ön çalışma olarak tek bir konsantrasyon denemesinde $LaBO_3$ ve $GdBO_3$ içine Ce^{3+}/ Dy^{3+} ikili katkılamasında fotolüminesans şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Aynı yöntem kullanılarak elde edilen $LaBO_3$ ve $GdBO_3$ içine xCe^{+3}/ yDy^{+3} ve xCe^{+3}/ yTb^{+3} ($x = \%1.0, 3.0, 5.0, 7.0$ $y = \%7.0$ mol oranında) eklenip fotolüminesans ölçümleri yapılmıştır. Sentez sırasında izlenen basamaklar şöyledir: Stokiyometrik olarak gerekli mol miktarına karşılık gelen ev sahibi La ya da Gd ortoborat bileşiği ile eklenecek katkı iyonlarının oksitli ya da karbonatlı halleri hesaplanıp tartıldı. Mikrodalga yardımıyla yakma metoduyla üretilen yakıt olarak kullanıldı. Yöntemde metallerin oksit ya da karbonat tuzları ile stokiyometrik mol oranında borik asit ile karıştırıldıktan sonra agat havan ile iyice ezilip mikrodalga fırında 10 dakika ısıtılıp elde

edilen katı ürün 950 °C fırında 2 saat daha ısıtılıp kristal yapının oluşması sağlandı. Beklenen tepkimeler aşağıdaki gibidir:



Katkılama için Dy^{+3} ve Tb^{+3} oksitleri ve Ce^{+3} karbonatı değişen mol oranlarında eklendi. Sentez sırasında kullanılan başlangıç bileşikleri, marka ve saflık dereceleri Tablo 1' de, örnek bir Dy^{3+} katkılanmış LaBO_3 sentezi için yapılan hesaplamalar Tablo 2'de, $\text{Dy}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ ikili katkılanmış LaBO_3 sentezi için yapılan hesaplamalar Tablo 3' te ve $\text{Tb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ ikili katkılanmış LaBO_3 sentezi için yapılan hesaplamalar Tablo 4' te görülebilir. GdBO_3 örnekleri için LaBO_3 sentezlerinde kullanılan La_2O_3 ile aynı mol miktarına karşılık gelen ağırlıkta Gd_2O_3 kullanılarak tamamen aynı işlem ve tartımlar ile aynı sentez yöntemi izlenmiştir.

Tablo 1. Örneklerin sentezlenmesi sırasında kullanılan başlangıç bileşikleri, marka ve saflık dereceleri.

Bileşik	Kullanım Amacı	Marka
La_2O_3 (1)	LaBO_3 üretimi	Aldrich % 99.9
La_2O_3 (2)	LaBO_3 üretimi	abcr- % 99.9
Gd_2O_3		
H_3BO_3	Bor kaynağı	Merck
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Üre)	Mikro dalga fırında kullanılan yakıt	Merck
$\text{Dy}_2\text{O}_3, \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Katkılama	Aldrich % 99.9
Tb_4O_7	Katkılama	Alfa Aesar % 99.9

Tablo 2. Dy^{3+} katkılanmış LaBO_3 örneği için kullanılan başlangıç bileşiklerinin ağırlıkları

	La ₂ O ₃ (g)	Dy ₂ O ₃ (g)
LaBO ₃	1.69	-
Dy _{0.05} La _{0.95} BO ₃	1.60	0.097
Dy _{0.06} La _{0.94} BO ₃	1.59	0.116
Dy _{0.07} La _{0.93} BO ₃	1.57	0.135
Dy _{0.09} La _{0.91} BO ₃	1.53	0.174
Dy _{0.11} La _{0.89} BO ₃	1.50	0.212

Tablo 3. Dy³⁺/ Ce³⁺ ikili katkılanmış LaBO₃ örneği için kullanılan

başlangıç bileşiklerinin ağırlıkları

	La ₂ O ₃ (g)	Dy ₂ O ₃ (g)	(Ce ₂ (CO ₃) ₃ ·xH ₂ O)
LaBO ₃	1.69	-	-
Dy _{0.07} La _{0.93} BO ₃	1.57	0.135	-
Dy _{0.07} Ce _{0.01} La _{0.92} BO ₃	1.55	0.135	0.0238
Dy _{0.07} Ce _{0.03} La _{0.90} BO ₃	1.52	0.135	0.0175
Dy _{0.07} Ce _{0.05} La _{0.88} BO ₃	1.48	0.135	0.1192
Dy _{0.07} Ce _{0.07} La _{0.86} BO ₃	1.45	0.135	0.1669

Tablo 4. Dy³⁺/ Tb³⁺ ikili katkılanmış LaBO₃ örneği için kullanılan başlangıç bileşiklerinin ağırlıkları

	La ₂ O ₃ (g)	Tb ₄ O ₇ (g)	(Ce ₂ (CO ₃) ₃ ·xH ₂ O)
LaBO ₃	1.69	-	-
Tb _{0.07} La _{0.93} BO ₃	1.57	0.135	-
Tb _{0.07} Ce _{0.01} La _{0.92} BO ₃	1.55	0.135	0.024
Tb _{0.07} Ce _{0.03} La _{0.90} BO ₃	1.52	0.135	0.072

$Tb_{0.07}Ce_{0.05}La_{0.88}BO_3$	1.48	0.135	0.119
$Tb_{0.07}Ce_{0.07}La_{0.86}BO_3$	1.45	0.135	0.167

2.2 Örneklerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada, Örneklerin sentezlenmesi için 1300 °C'ye kadar ısıtılabilen Protherm PLF 1306 marka fırın kullanılmıştır.

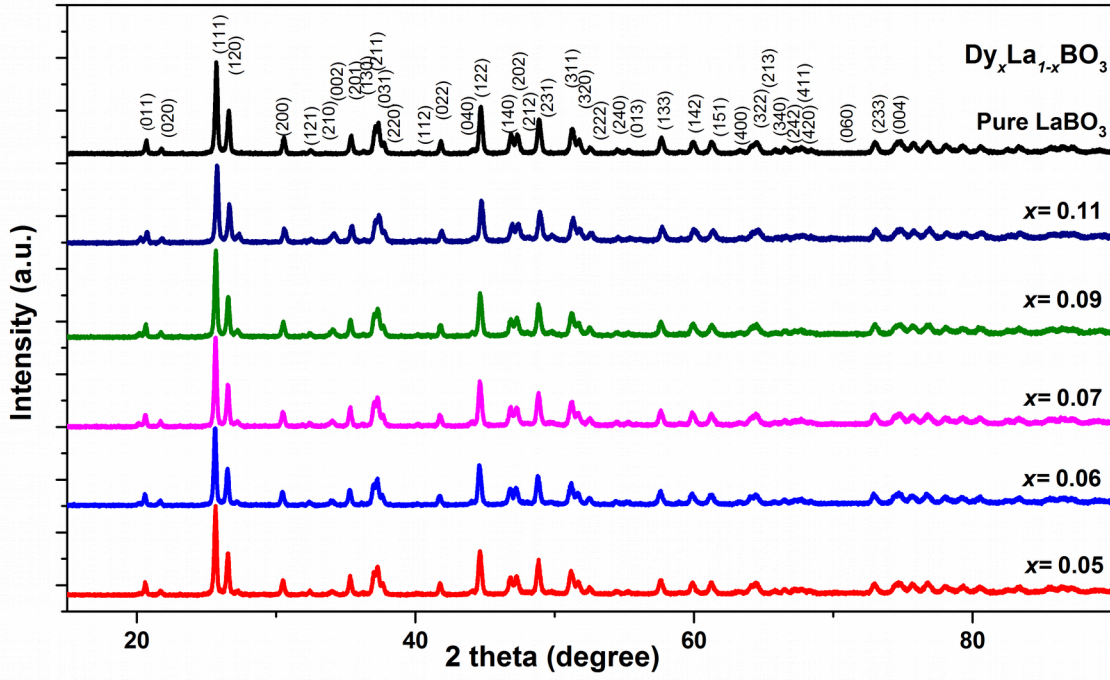
Katkılı ve katkısız $LnBO_3$ örneklerinin kristal yapılarının tayini için, toz X-ray kırınım ölçümleri yapılmıştır. Data, Rigaku X-Ray Difraktometre (Miniflex) $CuK\alpha$ (30kV, 15mA, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) ile toplanmıştır. 2 teta aralığı 5° ile 90° arasında ölçümler yapılmıştır. Tarama hızı 1 dakikada 1° olarak ayarlanmıştır. ATR ölçümleri Bruker IFS 66/S marka cihazla toplanmıştır. Data toplanırken ZnSe kristali ile geliş açısı 45° olarak ayarlanmış ve ölçüm aralığı 575–4000 cm^{-1} olup çözünürlük 4 cm^{-1} 'dir. Fotoluminesans ölçümlerinde Varian Cary Eclipse cihazı kullanılmıştır: Cihaz parametreleri, bütün örnekler için emisyon aralığı 450-700 nm arasında ve emisyon ve uyarılma slitleri 5 nm, toplama hızı dakika başına 100 nm olarak ayarlanmıştır. Emisyon spektrumları 430- 700 nm arasında 100 nm/ dk tarama hızında yapılmıştır. Malzemenin ışımaya bantlarında alınacak uyarılma spektrumlarında (PLE) gözlemlenen en yüksek şiddetteki bantlara bakılarak ışımaya spektrum (PL) ölçümü sırasında uyarılacağı dalga boyuna karar verilecektir. Her malzemeye uygun uyarılma dalga boyu belirlendikten sonra uygun ışımaya ve uyarılma filtreleri seçilecektir. Ayrıca, alınan ölçümlerin şiddetlerine uygun uyarılma ve ışımaya yarık (slit) aralıkları seçilecektir. Ölçümler alınırken toz halde örnekler kullanılmıştır. Uluslararası Aydınlatma Kurulunun belirlediği yöntemlere göre her türlü renk bileşimi üç temel renge göre (kırmızı-yeşil-mavi) tanımlanır. CIE kullanılarak elde edilen renklilik diyagramı ile maddelerin renk tayini yapılacaktır (Shang vd., 2014; Abacı, 2017).

3. Bulgular

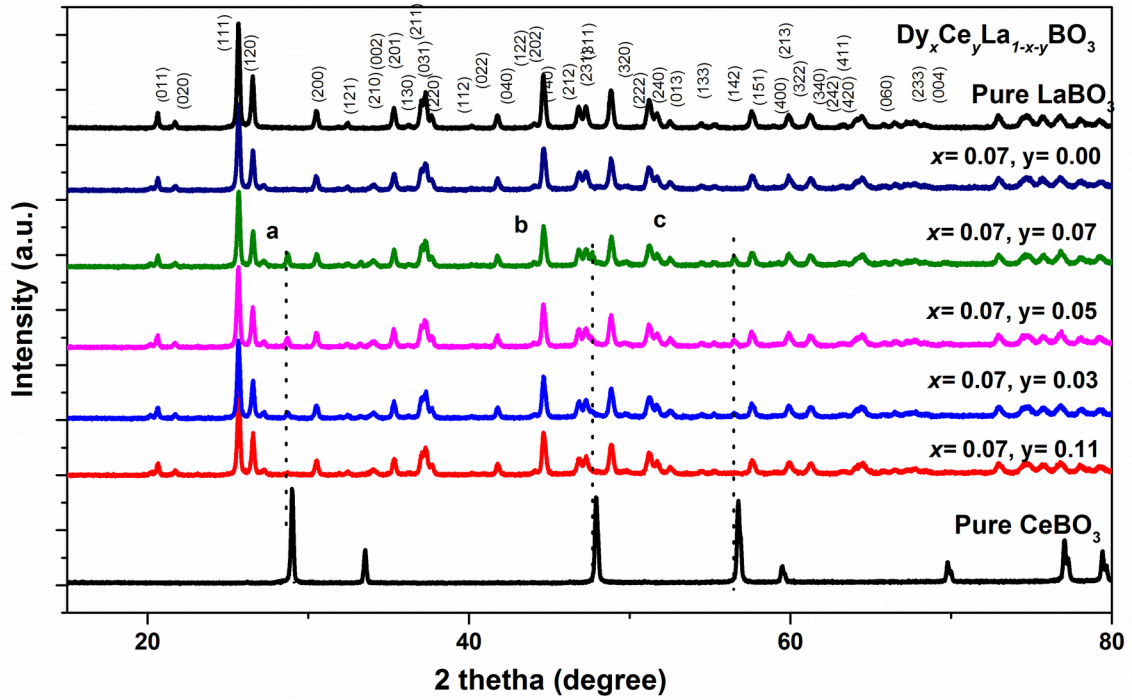
3.1 Katkısız, Katkılı ve İkili katkılı $LaBO_3$ Örneklerinin X-ışınları Difraksiyon Desenleri

Mikrodalga yardımcı katı hal sentezi yöntemiyle hazırlanan $Dy_xLa_{1-x}BO_3$, $Dy_xCe_yLa_{1-x-y}BO_3$, ve $Tb_xCe_yLa_{1-x-y}BO_3$ fosforlarının toz X-ışınları desenleri sırasıyla, Şekil 5, 6 ve 7' de görülebilir. Üretilen örneklerin X-ışınları desenleri, beklenen ürün olan Aragonit tipinde $LaBO_3$ kristal yapısının sağlandığını ve ürünlerde beklenmeyen başka herhangi bir bileşik üretilmediğini ve başlangıç maddelerinden herhangi bir kirlilik kalmadığını, örneklerin istenen kimyasal ve yapısal saflıkta elde edildiğini, bütün piklerin $LaBO_3$ pikleri ile eşleşmiş olmasıyla

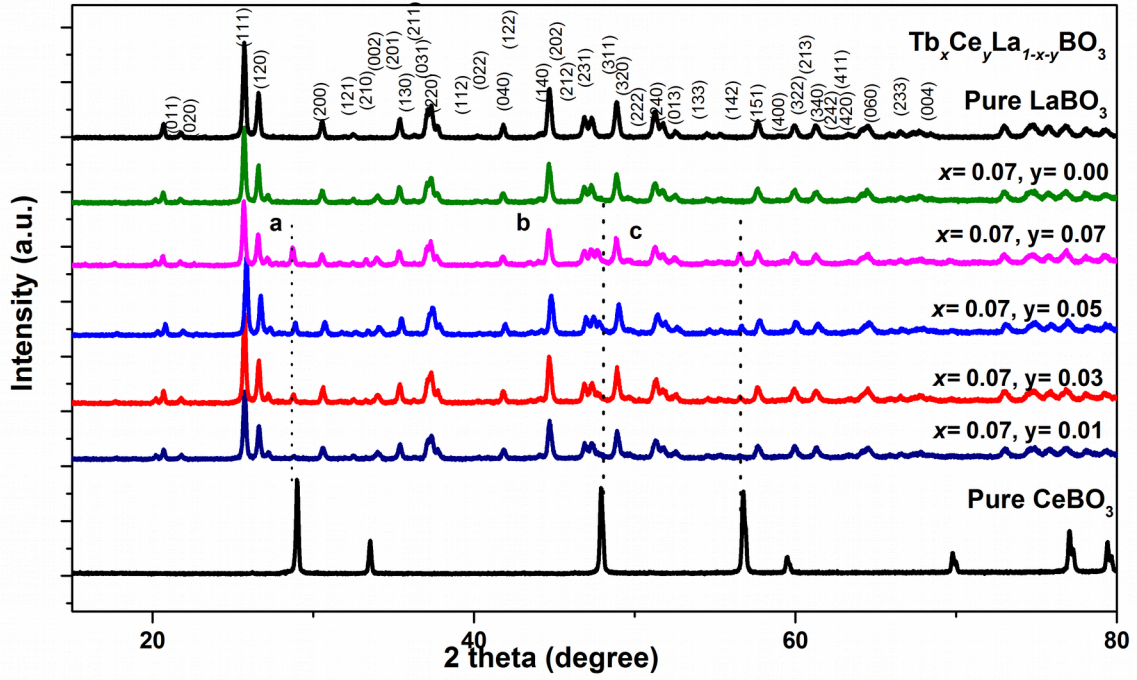
ispatlamaktadır. Katkılanan metal iyonları ve ev sahibi bileşiğin katyonu, La^{3+} , Dy^{3+} , Ce^{3+} ve Tb^{3+} aynı oksit ve birbirlerine çok yakın yarı çap değerlerinde (lantanit küçülmesi, La^{3+} : 1.045 Å, Dy^{3+} : 0.912 Å, Tb^{3+} : 0.923 Å, ve Ce^{3+} : 1.01 Å,) oldukları için katkılama sırasında katyonlar arasında yerdeğiştirme ya da boşluklara yerleşme türünde alaşım oluşumu meydana gelmiş olabilir (Encyclopædia Britannica, 2016; Shannon, 1974). Hangi tür alaşım oluştuğuna toz X-ışını deseni sonuçlarının karşılaştırılması ile karar vermek için yeterli bilgi edinilemez: Çünkü, X-ışını difraksiyonu sırasında elde edilen pik pozisyon ve şiddetleri örnek içindeki elementlerin atom numaraları ya da başka bir deyişle elektron sayıları ile doğrudan ilgilidir. Lantanitlerde aynı oksit değerinde ve aynı koordinasyon sayısında yani aynı kristal yapısında yarıçaplar kayda değer oranda değişmedikleri gibi atom numaraları da çok fazla değişmediği için katkılama ile alaşım çeşidinin farklılığını ortaya koyabilecek bilgi elde edilemez. Ancak yeni hazırlanan örneklerde eğer kristal yapısında farklılık olsaydı ya da ürün içinde birden fazla farklı fazda ürün elde edilseydi X-ışını deseninde birden fazla bileşiğe ait piklerin varlığı görülebilirdi. Bizim sentezlerimizde böyle bir durum söz konusu olmadığı için X-ışını desenleri sadece ortorombik kristal yapısındaki LaBO_3 ile eşleşmektedir. Elde edilen ürün ortorombik kristal yapısında, Pnma uzay grubunda ve $a= 5.87$ Å, $b=5.10$ Å, $c= 8.25$ Å birim hücre parametrelerine sahiptir. Katkılama ile üretilen örneklerin alaşım çeşidinin belirlenebilmesi için nötron difraksiyonu yapılabilir ancak sözü edilen yöntem çok pahalı ve dünyada çok az araştırma merkezinde bulunmaktadır. Örneklerin X-ışınları desenleri incelendiğinde katkılama oranı arttıkça pik pozisyonlarında kayma olduğu ancak bu kaymaların birim hücre parametrelerini değiştirebilecek kadar kayda değer olmadığı görülür. Yüksek oranda Ce katkılamasında CeBO_3 oluşumundan oluşan safsızlık pikleri de kaydedilmiştir (Badan vd.,2012; Lemanceau vd., 1999).



Şekil 5. Dy³⁺ katkılı LaBO₃ örneklerinin X-ışını desenleri.



Şekil 6. CeBO₃, katkısız ve Dy³⁺/Ce³⁺ ikili katkılı LaBO₃ örneklerinin X-ışını desenleri



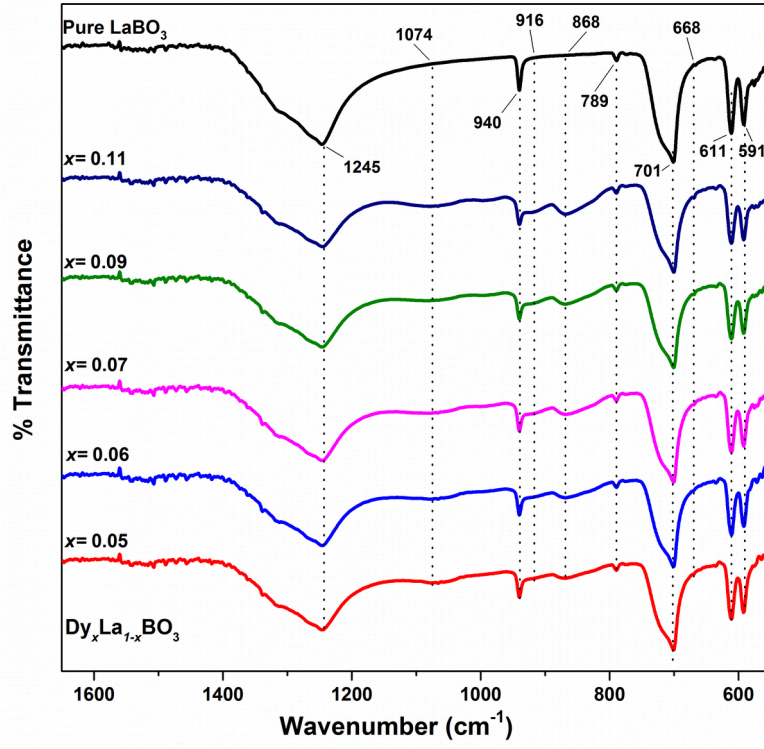
Şekil 7. CeBO₃, katkısız ve Tb³⁺/Ce³⁺ ikili katkılı LaBO₃ örneklerinin X-ışını desenleri.

3.2 Katkısız, Katkılı ve İkili katkılı LaBO₃ Örneklerinin ATR-FTIR Spektralleri

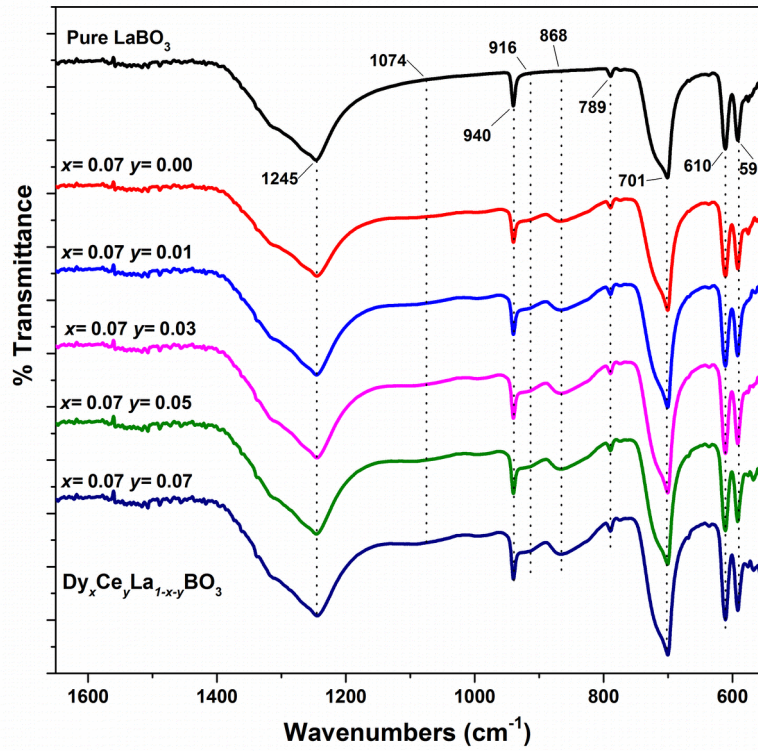
Dy_xLa_{1-x}BO₃, Dy_xCe_yLa_{1-x-y}BO₃, ve Tb_xCe_yLa_{1-x-y}BO₃ örneklerinin ATR-FTIR spektralleri sırasıyla Şekil 8, 9 ve 10 da görülebilir. Aragonit tipindeki LaBO₃ düzlemsel ve izole (BO₃³⁻) birimi içerir. (BO₃³⁻) biriminin titreşim modları 1650 ile 550 cm⁻¹ dalga boyları arasında görülür: ölçümlerinde 1245 cm⁻¹ dalga boyu dolaylarında asimetrik gerilme (ν₃), 940 cm⁻¹ dalga boyunda simetrik gerilme (ν₁); 708 cm⁻¹ 'te düzlem dışı bükülme (ν₂); ile 591 ve 611 cm⁻¹ düzlem içi bükülme (ν₄) modlarına ait bandlardır. Sözü edilen bütün bandlar hazırlanan örneklerin ölçümlerinde belirlenmiş ve başka tanımlamayan band görülmediği için örneklerin anyon gruplarının beklenen şekilde faz olarak temiz elde edildiği kaydedilmiştir (Severoglu, 2016).

Tablo 5. Katkılı ve katkısız LaBO₃ titreşim modları

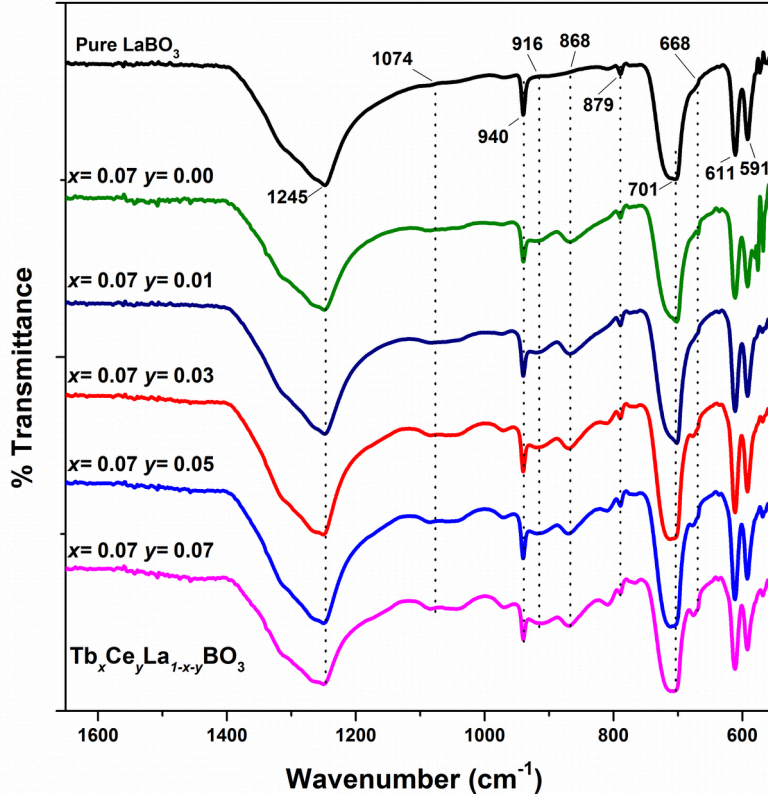
BO ₃ ³⁻ asimetrik gerilme	BO ₃ ³⁻ simetrik gerilme	BO ₃ ³⁻ düzlem dışı bükülme	BO ₃ ³⁻ düzlem içi bükülme
1255 cm ⁻¹	939 cm ⁻¹	698 cm ⁻¹	610, 590 cm ⁻¹



Şekil 8. Dy^{3+} katkılı LaBO_3 örneğın ATR spektrası.



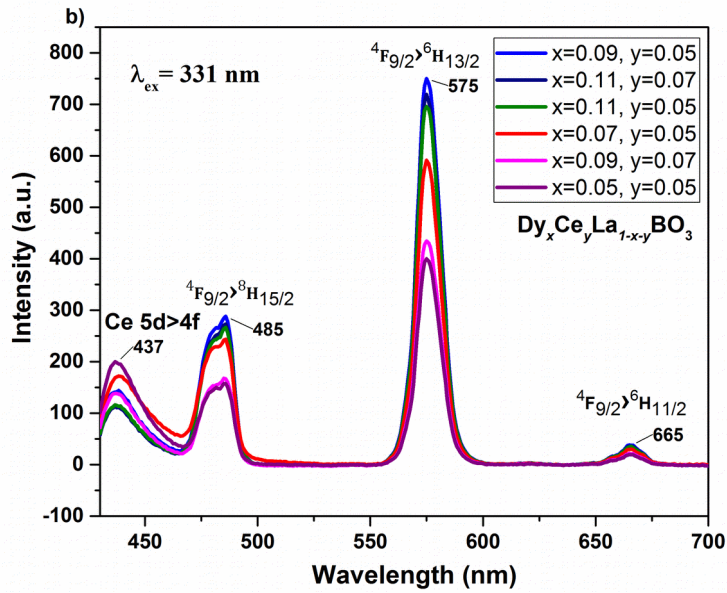
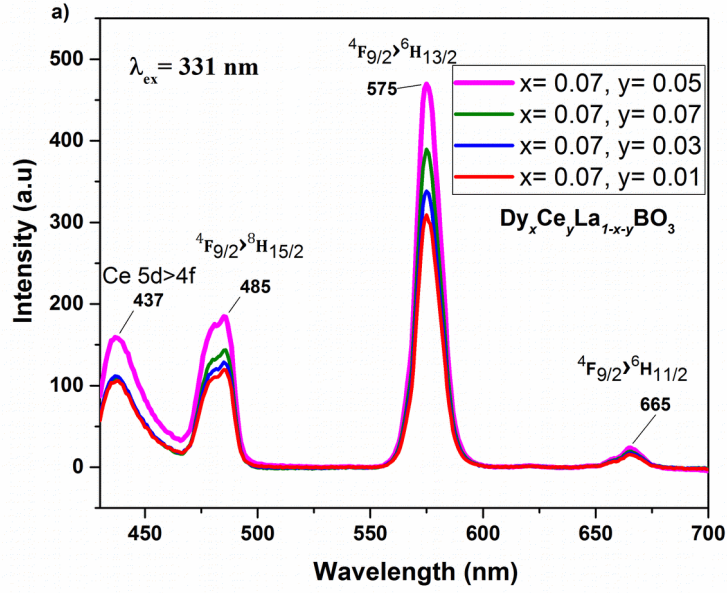
Şekil 9. $\text{Dy}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ ikili katkılı LaBO_3 örneğın ATR spektrası.



Şekil 10. Tb³⁺/Ce³⁺ ikili katkılı LaBO₃ örneğin ATR spektrası.

3.3 Katkısız, Katkılı ve İkili katkılı LaBO₃ Örneklerinin Fotoluminesan Ölçümleri

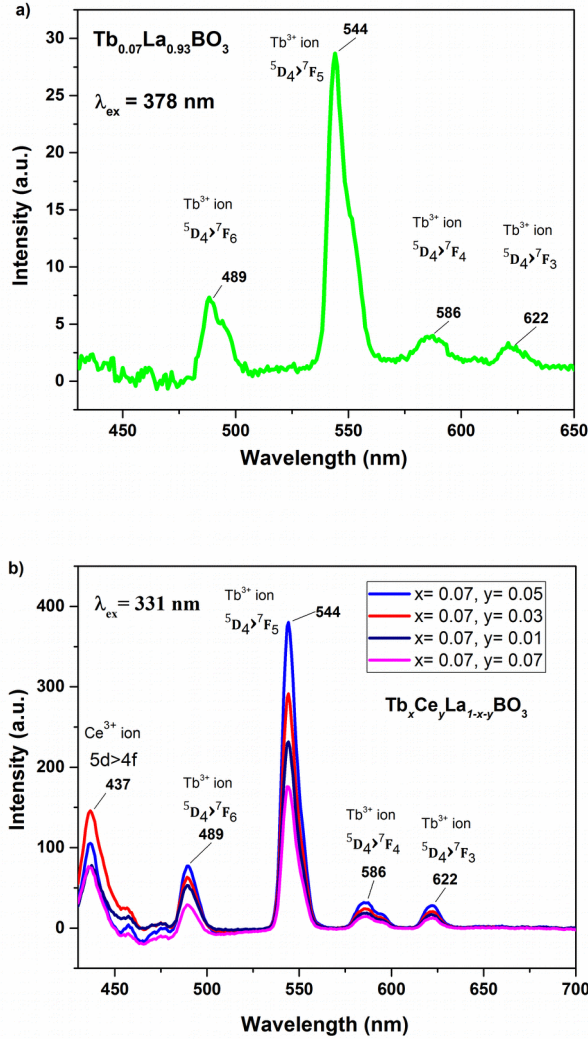
Fotoluminesans verileri için örneklerin katı halleriyle ölçüm alınmıştır; çözelti haline getirilmemiştir. Her ölçümden önce örneklerin uyarılma spektrumları 450-700 nm aralığında taranıp en yüksek şiddette ışımının görüldüğü dalga boyunda yeniden uyarma yapılarak emisyon spektrumları kayıt edilmiştir. Şekil 3'te görülebileceği gibi, Dy³⁺ katkılı LaBO₃ için en uygun uyarma bandı 351 nm dalga boyunda olduğu için Dy³⁺ içeren örnekler 351 nm de uyarılmıştır. Mavi renkte görülen ışımaya (485 nm) Dy³⁺ iyonu için ⁴F_{9/2} enerji düzeyinden ⁸H_{15/2} enerji düzeyine elektron geçişini temsil ederken sarı renkteki en yüksek şiddetteki (575 nm) ışımaya ⁴F_{9/2} enerji düzeyinden ⁶H_{13/2} enerji düzeyine ve zayıf şiddette (665 nm) ışımaya ⁴F_{9/2} enerji düzeyinden ⁶H_{11/2} enerji düzeyine geçişleri simgeler. Değişik oranda katılanan Ce³⁺ iyonunun Dy³⁺ iyonundan kaynaklanan ışımaya şiddetini artırdığı Şekil 11' de 331 nm de yapılan uyarma sonucunda elde edilen ışımaya spektralarında gözlemlenmiştir (Pawar vd., 2017; Shang vd., 2014).



Şekil 11. Dy³⁺/ Ce³⁺ ikili katkılanmış LaBO₃ örneğinin 331 nm uyarma emisyonu (a, b)

Spektralar dikkatli incelendiğinde Dy³⁺ iyonun emisyon bandları yanında 437 nm 'de geniş Ce³⁺ iyonuna ait 5d → 4f elektron geçişi de görülür. Tekli katkılanmış Dy³⁺ iyonu içeren örneğin emisyonu ile karşılaştırıldığında ⁴F_{9/2} → ⁸H_{13/2} geçişinin sinyalinde şiddet açısından çok

yüksek artış belirlenmiştir. Bu şiddet artışı Şekil 2'de açıklanan matris içinde bulunan Ce^{3+} iyonlarından Dy^{3+} iyonlarına enerji transferinin varlığını kanıtlar. Bu durumda Ce^{3+} iyonları $LaBO_3$ matris içinde Dy^{3+} iyonları aktivatörleri için çok iyi bir duyarlaştırıcıdır. Matris içinde değişen iyon konsantrasyon ve kombinasyonu ile ışımaya şiddetinin optimizasyonunun yapılabileceği ispatlanmıştır.



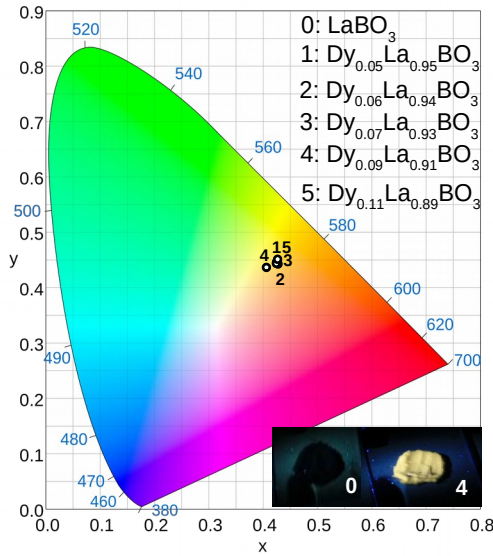
Şekil 12. a) Tb^{3+} katkılı (λ_{ex} 378 nm) ve b) Tb^{3+}/Ce^{3+} ikili katkılı (λ_{ex} 331 nm) $LaBO_3$ örneklerinin ışımaları.

Tb^{3+} katkılı ve Tb^{3+}/Ce^{3+} ikili katkılı $LaBO_3$ örnekleri için yapılan uyarma taraması sonucu en iyi ışımaya ölçümleri için sırasıyla 378 nm ve 331 nm dalga boylarında uyarmanın en uygun ölçüm koşulu olduğu bulunmuştur. Işıma spektralarında 437 nm'de $5d \rightarrow 4f$ Ce^{3+} iyonu geçişi ve bunun yanında Tb^{3+} iyonundan kaynaklanan $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) geçişleri sırasıyla 489, 544, 586, ve 622 nm'de yer almışlardır. Tek başına Tb^{3+} katkılı lantan ortoborat ile karşılaştırdığında 378 nm'de uyarılan örneklerde Tb^{3+} iyonunun 544 nm'deki ışımalarının

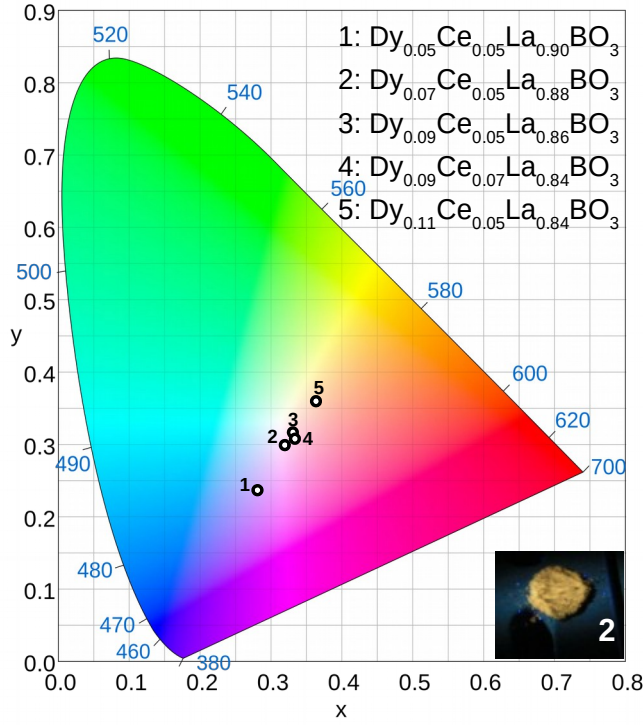
şiddetinin yüz kattan daha fazla arttığı görülmüştür. Ce^{3+} iyonu, $LaBO_3$ matris içinde Tb^{3+} ışması için de iyi bir duyarlaştırıcıdır (Wang vd., 2008).

3.4 Katkısız, Katkılı ve İkili katkılı $LaBO_3$ Örneklerinin CİE hesaplama Sonuç ve UV Işığında Fotoğrafları

Fosforların ışma renk değerlendirmesi fotoluminesan spektralarının kullanıldığı bir hesap ile CIE 1931 koordinatları ile tanımlanır. Hazırladığımız örneklerin ışma renk değerleri şekil 13, 14 ve 15'te sırasıyla sadece Dy^{3+} katkılı $LaBO_3$, Ce^{3+}/Dy^{3+} ikili katkılı $LaBO_3$ ve Ce^{3+}/Tb^{3+} katkılı $LaBO_3$ örnekleri için görülebilir. Bunun yanında grafiklerin içinde en yüksek ışma şiddetine sahip örneğin, 355 nm UV lambası altında uyarıldıktan sonra karanlıkta çekilmiş fotoğrafları da bulunmaktadır. Dy^{3+} katkılı örneklerin CIE koordinatları (0.425, 0.445) ile (0.427, 0.450) arasında değişmektedir ve sarı renk ışmaya karşılık gelir. Katkılanan iyonların konsantrasyonlarının artırılması renk değişime neden olmamıştır (Szczeszak vd., 2013).

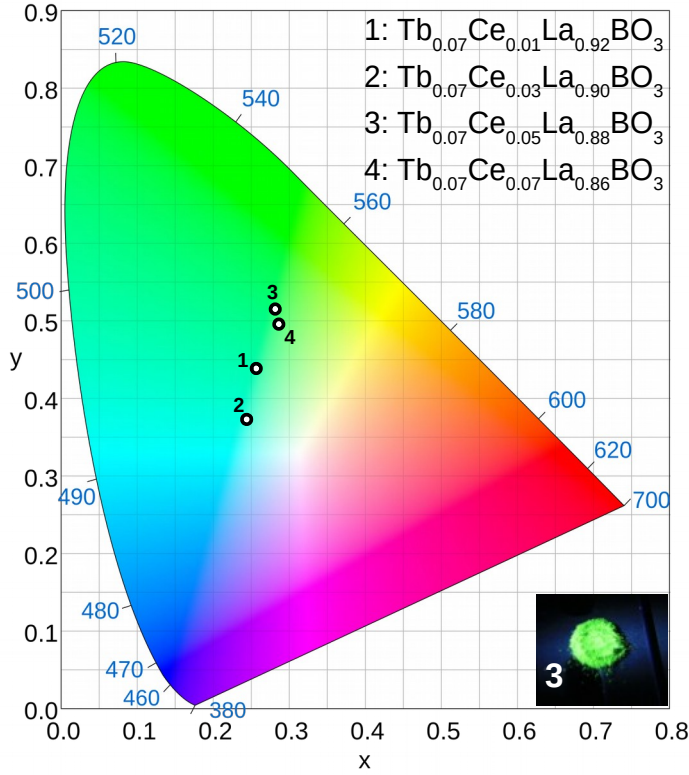


Şekil 13. Dy^{3+} katkılı $LaBO_3$ CIE renk değeri ve katkısız $LaBO_3$ ile % 9 mol oranında Dy^{3+} içeren katkılı $LaBO_3$ toz örneklerinin fotoğrafı.



Şekil 14. Dy^{3+}/Ce^{3+} ikili katkılı $LaBO_3$ toz örneğinin CIE değeri ve fotoğrafı.

Şekil 14 'te Ce^{3+} ile Dy^{3+} iyonları ile ikili katkılanmış $LaBO_3$ örneklerinin değişen konsantrasyon ve kombinasyona göre renk değişimi görülmektedir. 331 nm uyarma ile yapılan ışımaya ölçümü sonucu daha beyaz renk elde edilmiştir: Örneklerin CIE kordinatları sırasıyla $Dy_{0.05}Ce_{0.05}La_{0.90}BO_3$, $Dy_{0.07}Ce_{0.05}La_{0.88}BO_3$, $Dy_{0.09}Ce_{0.05}La_{0.86}BO_3$, $Dy_{0.09}Ce_{0.07}La_{0.84}BO_3$, $Dy_{0.11}Ce_{0.05}La_{0.84}BO_3$, ve $Dy_{0.11}Ce_{0.07}La_{0.82}BO_3$ için (0.280,0.235), (0.319,0.297), (0.330,0.315), (0.333,0.306), (0.363, 0.358), (0.340, 0.329) değerlerine sahiptir. Sonuç olarak Ce^{3+} duyarlaştırıcı eklenmesi ile örneklerin ışımaya renklerinin de ayarlanabildiği ispatlanmıştır. Grafik içindeki fotoğraf 355 nm uyarılma ile çekildiği için yine sarıya yakın çünkü sadece Dy^{3+} kaynaklı ışımaya görülmektedir. Ne yazık ki 331 nm UV lambası bulunamadığı için sadece 355 nm uyarılma ile fotoğraflar çekilmiştir.

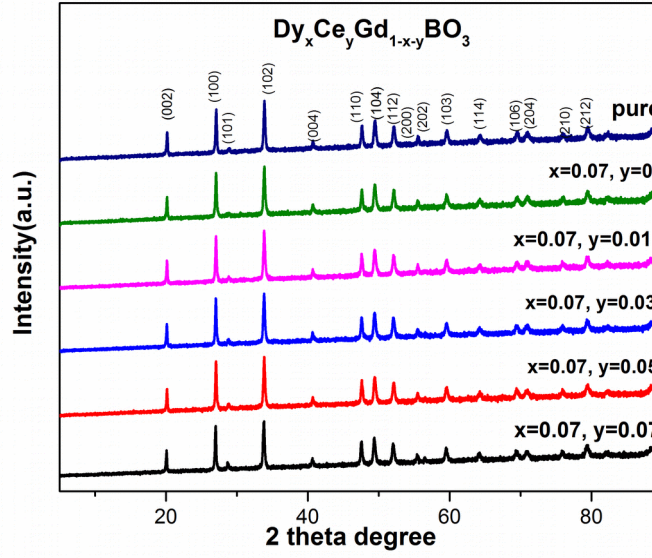


Şekil 15. Tb^{3+}/Ce^{3+} ikili katkılı $LaBO_3$ örneğinin CIE değeri ve fotoğrafı.

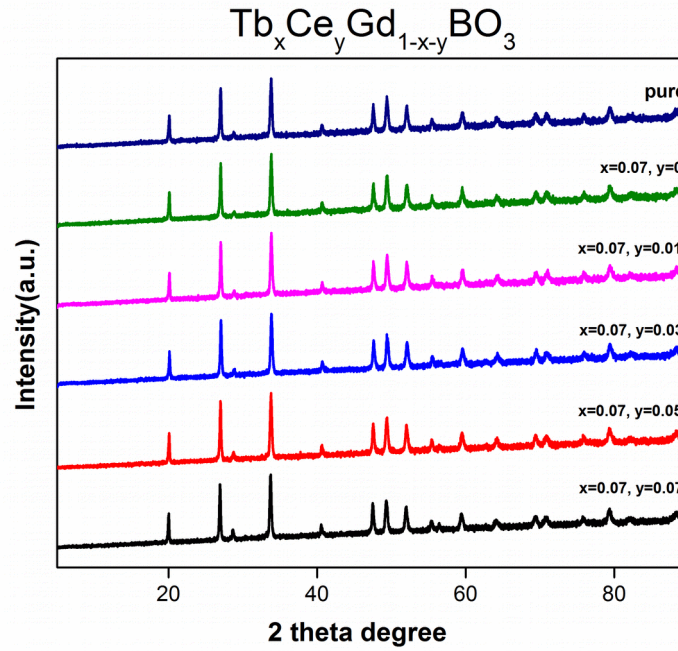
Tb^{3+} ve Ce^{3+} birlikte katkılanmış $LaBO_3$ kuvvetli yeşil renkte ışımaktadır (şekil 15) ve hesaplanan CIE koordinatları $Tb_xCe_yLa_{1-x-y}BO_3$ bileşiğinin $x=0.07$, $y=0.01$, 0.03 , 0.05 , 0.07 değerlerine sahip konsantrasyon ve kombinasyon örnekleri için sırasıyla $(0.256, 0.437)$, $(0.243, 0.371)$, $(0.281, 0.514)$, $(0.286, 0.494)$ bulunmuştur.

3.5 İkili katkılı $GdBO_3$ Örneklerinin X-ışınları Difraksiyon Desenleri

$GdBO_3$ için; uzay grubu $R3_2$ ve kristal sistemi rombohedral olup birim hücre parametreleri; $a=6.63899 \text{ \AA}$, $c=26.7219 \text{ \AA}$ 'dir. Şekil.1'de $GdBO_3$ Bileşiğinin birim hücresi görülmektedir [6]. Şekil 16 ve 17 de görülen X-ışını deseni pikleri Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) tanımladığı JCPDS no: 13-0483 kart ile h-k-l değerleri eşleşmiştir. Grafiklerde en üst sırada verilen "pure" olarak adlandırılan desen katkısız $GdBO_3$ örneğine aittir. Detaylı incelemeler sonucunda $GdBO_3$ içine yapılan katkılar sonucunda pik pozisyon ya da şiddetlerinde değişiklik olmadığı için birim hücre parametrelerinin değişmediği kabul edilmiştir.



Şekil 16. GdBO_3 ve $\text{Dy}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ ikili katkılı GdBO_3 örneklerinin X-ışını desenleri



Şekil 17. GdBO_3 ve $\text{Tb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ ikili katkılı GdBO_3 örneklerinin X-ışını desenleri

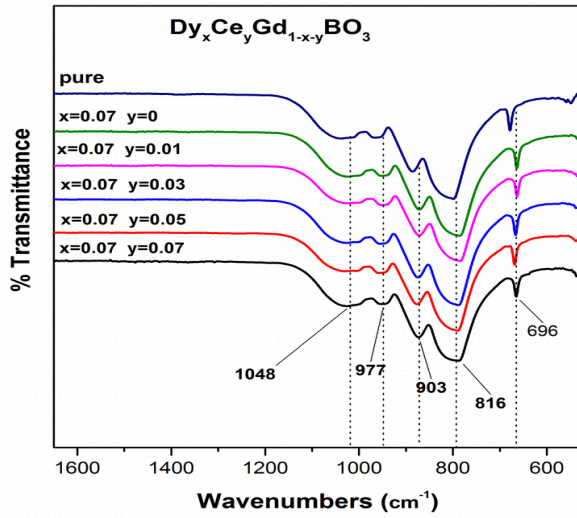
3.6 İkili katkılı GdBO_3 Örneklerinin ATR-FTIR Spektralleri

GdBO_3 ana yapılarında ise, tetrahedral borat birimi içeren $\text{B}_3\text{O}_9^{9-}$ olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple şekil 18 ve 19 da görülebileceği gibi spektrallerde, izole BO_3^{3-} birimleri içeren LaBO_3

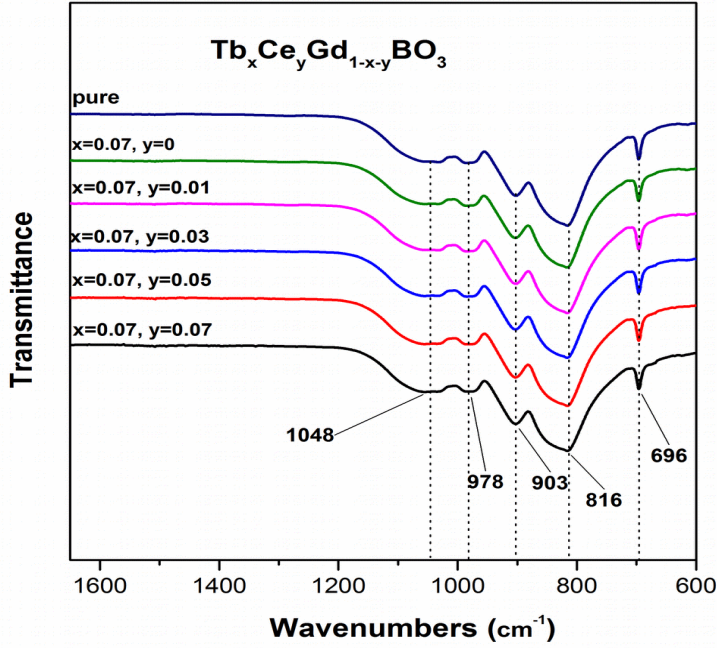
örneklerinin titreşim modlarından farklı bandlar gözlemlenmiştir. Farklı bandların sebebi BO_3 birimlerinin birbirine bağlayıp çember yapı oluşturmalarını sağlayan tetrahedral BO_4 birimlerinin GdBO_3 içinde oluşmasıdır. Lantan ve Gadolinyum ortoborat bileşikleri aynı kapalı kimyasal formüle sahip olmalarına karşın farklı kristal yapı ve anyon grubu içerir. Katkılama türü ve miktarı GdBO_3 anayapısında bulunan anyon grubunun salınım modlarında herhangi bir değişikliğe yol açmamıştır. 900 cm^{-1} ile 1050 cm^{-1} arasında görülen geniş band tetrahedral BO_4 birimlerinin varlığını gösterir (Ren vd., 1999). Katkısız ve katkılı GdBO_3 örneklerin ATR-IR analizinde $1050, 977, 903, 816 \text{ cm}^{-1}$ merkezli absorpsiyon bantları $\text{B}_3\text{O}_9^{9-}$ grubunun içindeki gerilme titreşimlere aittir. 696 ve 568 cm^{-1} de zirve yapan pikler $\text{B}_3\text{O}_9^{9-}$ içindeki bükülme titreşimlere atfedilebilir böylelikle üründe $\text{B}_3\text{O}_9^{9-}$ gruplarının varlığı tespit edilmiştir.

Tablo 6. Katkılı ve katkısız GdBO_3 titreşim modları

$\text{B}_3\text{O}_9^{3-}$ bükülme	$\text{B}_3\text{O}_9^{3-}$ gerilme
569 ve 705 cm^{-1}	$1105, 975, 905$ ve 818 cm^{-1}



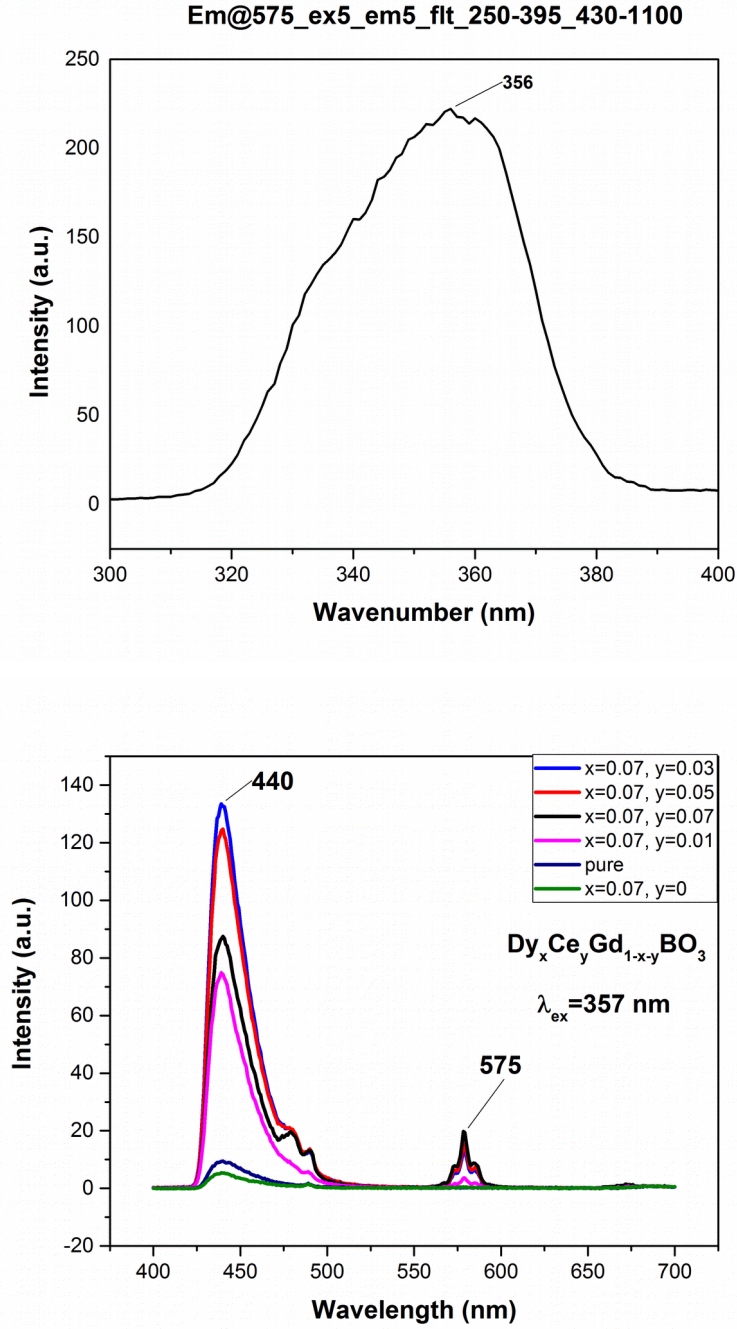
Şekil 18. $\text{Dy}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ ikili katkılı GdBO_3 örneğin ATR spektrasi.



Şekil 19. Tb^{3+}/Ce^{3+} ikili katkılı $GdBO_3$ örneğin ATR spektrası.

3.7 İkili katkılı $GdBO_3$ Örneklerinin Fotolüminesan Ölçümleri

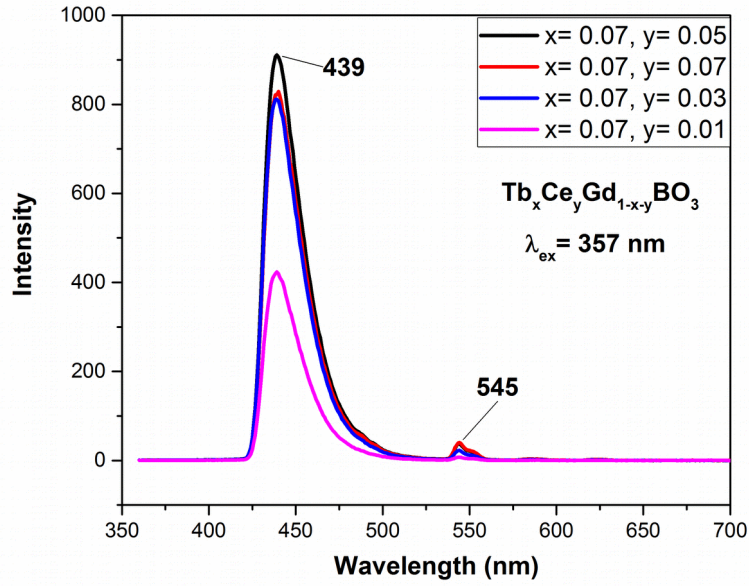
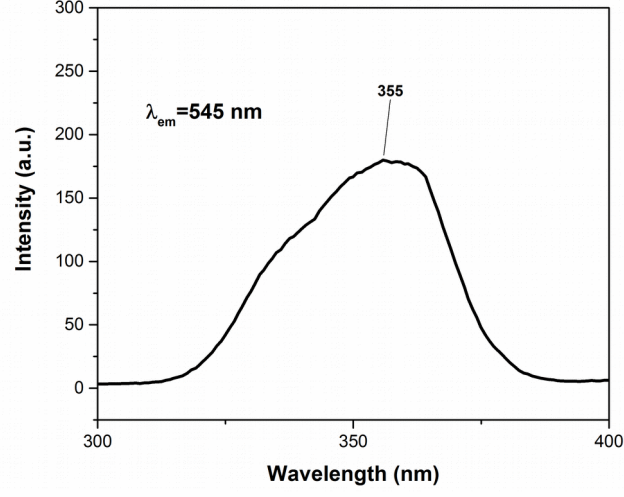
İkili nadir toprak elementi katkılı $GdBO_3$ örneklerinin fotolüminesans verileri Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrometer kullanılarak toplanmıştır. Lantan borat örneklerinde olduğu gibi yine katı halleriyle ölçüm alınmıştır; çözelti haline getirilmemiştir. Her ölçümden önce örneklerin uyarılma spektrumları 450-700 nm aralığında taranıp en yüksek şiddette ışımının görüldüğü dalga boyunda yeniden uyarma yapılarak emisyon spektrumları kayıt edilmiştir. Şekil 20'de görülebileceği gibi, Dy^{3+} ve Ce^{3+} birlikte katkılı $GdBO_3$ için en uygun uyarılma bandı 357 nm dalga boyunda olduğu için bu örnekler 357 nm de uyarılmıştır. Spektralar dikkatli incelendiğinde Dy^{3+} iyonun emisyon bandları yanında 440 nm 'de geniş Ce^{3+} iyonuna ait $5d \rightarrow 4f$ elektron geçişi de görülür. Tekli katkılanmış Dy^{3+} iyonu içeren örneğin emisyonu ile karşılaştırıldığında ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^8H_{13/2}$ geçişinin sinyalinde şiddet açısından herhangi bir artış belirlenmemiştir. Işıma şiddetinin artmayışı Şekil 2'de açıklanan matris içinde bulunan Ce^{3+} iyonlarından Dy^{3+} iyonlarına enerji transferinin $GdBO_3$ ev sahibi sistem içinde oluşmadığını kanıtlar. Bu durumda Ce^{3+} iyonları $GdBO_3$ matris içinde Dy^{3+} iyonları aktivatörleri için çok iyi bir duyarlaştırıcı değildir. Bu durum $LaBO_3$ sisteminin tam tersi bir durumdur, Ce^{3+} $LaBO_3$ içindeyken Dy^{3+} için çok iyi bir aktivatör iken $GdBO_3$ içinde aynı özelliği göstermemektedir. Işıma şiddetinin artırılması için uygun ev sahibi matris kullanılması önemli bir etkindir.



Şekil 20. Dy³⁺/ Ce³⁺ ikili katkılanmış GdBO₃ örneğinin tarama ve 357 nm uyarma emisyonu.

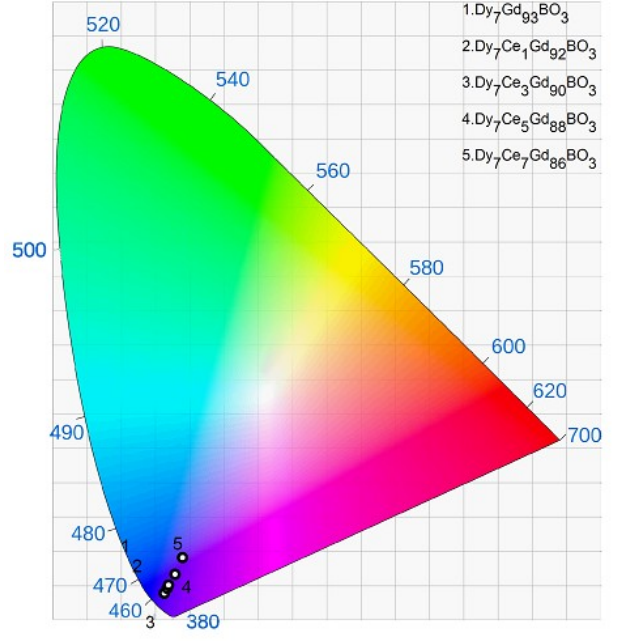
Tb³⁺/Ce³⁺ ikili katkı GdBO₃ örnekleri için yapılan uyarma taraması sonucu en iyi ışım ölçümleri için 357 nm dalga boyunda uyarmanın en uygun ölçüm koşulu olduğu bulunmuştur. Işıma spektralarında 439 nm'de 5d → 4f Ce³⁺ iyonu geçişi ve bunun yanında Tb³⁺ iyonundan kaynaklanan ⁵D₄ → ⁷F_J (J= 6, 5, 4, 3) geçişleri sırasıyla 489, 544, 586, ve 622 nm'de çok düşük şiddette yer almışlardır. Şiddet açısından değerlendirme yapıldığında Tb³⁺ iyonunun ışımının şiddetinin Ce³⁺ iyonunun ışım şiddetine göre çok az olduğu görülmüştür. Bu

durumda Ce^{3+} iyonu, $GdBO_3$ matris içinde Tb^{3+} ışması için de iyi bir duyarlaştırıcı değildir. İkili katkılama amacı ışma şiddetinin artırılması iken böyle bir sonuca ulaşamamıştır.

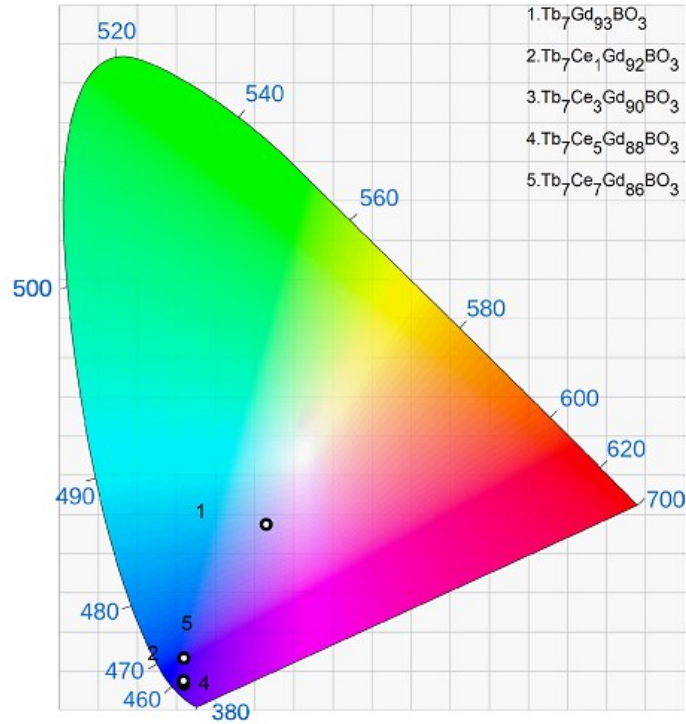


Şekil 21. Tb^{3+}/Ce^{3+} ikili katkılanmış $GdBO_3$ örneğinin tarama ve 357 nm uyarma emisyonu.

3.8 İkili katkılı GdBO₃ Örneklerinin CIE hesaplama Sonuçları



Şekil 22. Dy³⁺/ Ce³⁺ ikili katkılı GdBO₃ toz örneğinin CIE değeri.



Şekil 23. Tb³⁺/ Ce³⁺ ikili katkılı GdBO₃ toz örneğinin CIE değeri.

Şekil 22 ve 23 'te Ce³⁺ ile Dy³⁺ ve Tb³⁺ iyonları ile ikili katkılanmış GdBO₃ örneklerinin değişen konsantrasyon ve kombinasyona göre renk değişimi görülmektedir. 357 nm uyarma ile yapılan ışımaya ölçümü sonucu çoğunlukla mavi renk elde edilmiştir: Çünkü uyarılarda Ce³⁺

iyonunun ışınması elde edilmiş ve ne yazık ki Ce^{3+} iyonundan Dy^{3+} ve Tb^{3+} iyonlarına enerji transferi $LaBO_3$ matrisi içindeki gibi başarılı şekilde gerçekleşmemiştir. $GdBO_3$ içinde Ce^{3+} iyonu ile Dy^{3+} ve Tb^{3+} iyonlarının değişen konsantrasyondaki katkılarları kayda değer renk değişimine sebep olmamıştır. $GdBO_3$ ev sahibi matrisi içinde Dy^{3+} ve Tb^{3+} iyonlarının ışınma şiddetlerinin artırılması için oluşması gereken Ce^{3+} iyonundan enerji transferini sağlayacak üçüncü bir iyonun katkılanmasına ihtiyaç vardır. Kısa zaman önce literatürde yer alan Li ve arkadaşlarının raporunda $GdBO_3$ ev sahibi matris içinde Eu^{3+} iyonuna Ce^{3+} iyonundan enerji transferi yapabilmek için Tb^{3+} iyonu ile üçlü katkılama yaptıkları görülmüştür (Li vd., 2018).

4. Tartışma/Sonuç

Projemizde $LaBO_3$ ve $GdBO_3$ bileşikleri ve ikili nadir toprak elementi iyonları katkılı, Ce^{3+}/Dy^{3+} ve Ce^{3+}/Tb^{3+} katkılı halleri, mikro dalga yardımcı sentez yöntemi ile, tek örnek hazırlama basamağında ve kısa süreli yüksek sıcaklıkta ısıtma ile başarıyla hazırlanmıştır. Sentez yöntemimiz zaman ve enerji tasarrufu sağlamıştır. Ürettiğimiz örneklerin toz x-ışınları difraksiyonu ile kristal yapı karakterizasyonları ve infra red (kızıl ötesi) spektroskopisi ile anyon gruplarının titreşim modlarının tayinleri yapılmış ve örneklerimizin herhangi bir safsızlık içermedikleri belirlenmiştir. Fotolüminesan ölçümlerinde $LaBO_3$ ev sahibi matris içinde Ce^{3+} iyonundan başarıyla Dy^{3+} ve Tb^{3+} iyonlarına enerji geçişi sağlanıp ışınma şiddetinde kayda değer artış görülmüş ancak aynı katkılama sistemlerinde $GdBO_3$ içinde ışınma şiddeti artışı kaydedilmemiştir. Bu durumda Ce^{3+} iyonu $LaBO_3$ ev sahibi matris içinde çok iyi bir duyarlaştırıcı iken $GdBO_3$ ev sahibi matris içinde iyi bir duyarlaştırıcı olarak görev yapmamıştır. Sonuç olarak, ev sahibi matris bileşiğin kristal yapısının fotolüminesan özelliklerin belirlenmesinde çok önemli bir etken olduğu ispatlanmıştır. $GdBO_3$ ev sahibi matris içinde Ce^{3+} iyonunun duyarlaştırıcı olarak kullanılabilmesi için üçüncü bir iyonun katkılanması yararlı olabilir. CIE hesapları Ce^{3+}/Dy^{3+} katkılı $LaBO_3$ örneklerinin beyaz renk, Ce^{3+}/Tb^{3+} katkılı $LaBO_3$ örneklerinin yeşil, $GdBO_3$ örneklerinin mavi renk ışınma yaptıklarını ispatlamıştır.

Öneriler:

$GdBO_3$ ev sahibi matris içinde Ce^{3+} iyonunun duyarlaştırıcı olarak kullanılabilmesi için üçüncü bir iyonun katkılanması yararlı olabilir.

Kaynaklar:

Abacı, Ö. C. H. 2017. Tunable Optical Properties of Dy^{3+} ; Eu^{3+} Doped, Dy^{3+}/Bi^{3+} , Dy^{3+}/Ce^{3+} , Dy^{3+}/Eu^{3+} , Tb^{3+}/Ce^{3+} Codoped $LaBO_3$, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.

Badan C., Esenturk O., Yılmaz A. 2012. "Microwave-assisted synthesis of Eu^{3+} doped lanthanum orthoborates, their characterizations and luminescent properties" *Solid State Sciences*,14, 1710-1716.

Bedyal A. K., Kumar V., Ntwaeaborwa O. M., Swart H. C. 2014. "A Promising Orange-Red Emitting Nanocrystalline $NaCaBO_3:Sm^{3+}$ Phosphor for Solid State Lighting" *Material Research Express*, volume 1, issue 1, Article Number: UNSP 015006.

Cai G.M., Zheng F., Yi D.Q., Jin P., Chen X.L. 2010. "New promising phosphors $Ba_3InB_9O_{18}$ activated by Eu^{3+}/Tb^{3+} " *Journal of Luminescence* 130, 910–916.

Cai G.M., Fan J.J., Li H.K., Zhao Z., Su L.M., Jin Z.P. 2013. "Synthesis and relative optical properties of Eu^{3+}/Tb^{3+} -activated $Li_3InB_2O_6$ " *Journal of Alloys and Compounds*, 562 182–186.

Chen W., Zhou A. 2012. "Microemulsion-Solvothermal Synthesis and Tunable Emission of $YBO_3:Eu$ for White-Light-Emitting Diodes" *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 24748-24751.

Encyclopædia Britannica, "rare-earth element," 2016. [Online]. Available: <http://global.britannica.com/science/rare-earth-element>. [Accessed: 04-July-2017].

Goryunova A. 2003. Beitrag zur Kristallchemie und Kristallsynthese binärer Seltenerdborate vom Type SEB_3O_6 und $SEBO_3$. Thesis (PhD) Universität zu Köln.

Guo R., Tang S., Zheng F., Yang Z., Tan D. 2013. "Synthesis and luminescent properties of a new phosphor, $La_2CaB_8O_{16}:RE^{3+}$ (RE = Eu, Tb)" *Journal of Alloys and Compounds*, 550, 459-462.



Jeon Y., Bharat L.K., Yu J.S. 2015. "Synthesis and Luminescence Properties of $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ ions co-doped $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ Phosphors for White Light Applications" *Journal of Alloys and Compounds*, 620, 263-268.

Jing H., Guo C., Zhang G., Su X., Yang Z., Jeong J.H. 2012. "Photoluminescent properties of Ce^{3+} in compounds $\text{Ba}_2\text{Ln}(\text{BO}_3)_2\text{Cl}$ (Ln : Gd and Y)" *Journal of Materials Chemistry*, 22, 13612–13618 (2012).

Kumar V., Bedyal A.K., Pitale S.S., Ntwaeaborwa O.M., Swart H.C. 2013. "Synthesis, spectral and surface investigation of $\text{NaSrBO}_3:\text{Sm}^{3+}$ phosphor for full color down conversion in LEDs" *Journal of Alloys and Compounds*, 554, 214-220.

Lemanceau S., Mahiou R., Cousseins J.C., Con P., Vannier R.N. 1999. "Synthesis and Characterization of H- LnBO_3 Orthoborates (Ln : La , Nd , Sm , and Eu)," *Journal of Solid State Chemistry*, 148, 229–235.

Li J., Liang Q., Hong J-Y., Yan J., Dolgov L., Meng Y., Xu Y., Shi J., Wu M. 2018. "White Light Emission and Enhanced Color Stability in a Single- Component Host" *ACS Applied Materials Interfaces*, 10, 18066-18072.

Pawar P.P., Munishwar S.R., Gedam R.S. 2017. "Intense white light luminescent Dy^{3+} doped lithium borate glasses for W-LED : A correlation between physical thermal, structural and optical properties." *Solid State Sciences*, 64, 41–50.

Ren M., Lin J.H., Dong Y., Yang L.Q., Su M.Z., You L.P. 1999. "Structure and Phase Transition of GdBO_3 ," *Chemistry of Materials*, 11, 6, 1576–1580.

Seyyidoglu S. 2009. Synthesis and characterization of novel rare earth phosphates and Rietveld structural analysis of rare earth orthoborates, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.

Shang M., Li C., Lin J. 2014. " How to Produce White Light in a Single-Phase Host? " *Royal Society of Chemistry*, 43, 1372-1386.

Shannon, R. D., *Acta Crystallogr.* A32:751, 1974 (from Handbook of Chemistry and Physics, 74th Edition, CRC Press, Boca Raton, FL.



Szczeszak A., Kubasiewicz K., Lis S. 2013. "Photophysical characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$ nanopowders synthesized by sol-gel Pechini method," *Optical Materials*, 35, 6, 1297–1303.

Xia Z., Zhuang J., Liao L. 2012. "Novel Red-Emitting $\text{Ba}_2\text{Tb}(\text{BO}_3)_2\text{Cl}:\text{Eu}$ Phosphor with Efficient Energy Transfer for Potential Application in White Light-Emitting Diodes" *Inorganic Chemistry*, 51, 7202-7209.

Wang F., Song H., Pan G., Fan L., Dong B., Liu L., Bai X., Qin R., Ren X., Zheng Z., Lu S. 2008. "Luminescence properties of Ce^{3+} and Tb^{3+} ions codoped strontium borate phosphate phosphors" *Journal of Luminescence*, 128, 2013-2018.

Wu J., Zhang H., Du S. 2016. "Tunable Luminescence and White Light Emission of Mixed Lanthanide-Organic Frameworks based on polycarboxylate ligands" *Journal of Materials Chemistry C*, 4, 3364-3374.

Yang C.H., Pan Y.X., Zhang Q.Y. 2007. "Enhanced White Light Emission from $\text{Dy}^{+3}/\text{Ce}^{+3}$ codoped $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ Phosphors by combustion synthesis" *Materials Science and Engineering*, 137, 195-199.

Yang C.H., Yang G.F., Pan Y.X., Zhang Q.Y. 2009. "Synthesis and spectroscopic properties of $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ poly-crystals codoped with Yb^{3+} and Eu^{3+} ", *Journal of Fluorescence*, 19, 105-109.

Zheng J., Cheng Q., Chen W., Guo Z., Chen C. 2015a. "Luminescence Properties of an Orange-Red $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_5):\text{Sm}^{3+}$ Phosphor with High Color Purity" *Solid State Sciences*, 4, 72-77.

Zheng J., Cheng Q., Wu J., Jui X., Chen R., Chen W. 2015b. "A Novel Single Phase White Phosphor $\text{NaBaBO}_3:\text{Dy}^{3+},\text{K}^+$ for Near-UV White Light-emitting Diodes" *Materials Research Bulletin*, 73, 38-47.

Zeng Y., Li Z., Liang Y., Gan X., Zheng M. 2013. "A General Approach to Spindle-Assembled Lanthanide Borate Nanocrystals and Their Photoluminescence upon $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ Doping", *Inorganic Chemistry*, 52, 16, 9590-9596.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. AYŞEN YILMAZ
Proje No:	216Z038
Proje Başlığı:	İkili Nadir Toprak Element İyonları Katkılanmış Lantan Ve Gadolinyum Ortoborat Bileşiklerinin Lüminesans Özelliklerinin Araştırılması
Proje Türü:	1002 - Hızlı Destek
Proje Süresi:	12
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/10/2017 - 01/10/2018
Onaylanan Bütçe:	30000.0
Harcanan Bütçe:	29779.47
Öz:	<p>Projemizde LaBO₃ ve GdBO₃ bileşikleri ve ikili nadir toprak elementi iyonları katkılı, Ce³⁺/Dy³⁺ ve Ce³⁺/Tb³⁺ katkılı halleri, mikro dalga yardımcı sentez yöntemi ile, tek örnek hazırlama basamağında ve kısa süreli yüksek sıcaklıkta ısıtma ile başarıyla hazırlanmıştır. Sentez yöntemimiz zaman ve enerji tasarrufu sağlamıştır. Ürettiğimiz örneklerin toz x-ışınları difraksiyonu ile kristal yapı karakterizasyonları ve infra red (kızıl ötesi) spektroskopisi ile anyon gruplarının titreşim modlarının tayinleri yapılmış ve örneklerimizin herhangi bir safsızlık içermedikleri belirlenmiştir. Fotoluminesan ölçümlerinde LaBO₃ ev sahibi matris içinde Ce³⁺ iyonundan başarıyla Dy³⁺ ve Tb³⁺ iyonlarına enerji geçişi sağlanıp ışımaya şiddetinde kayda değer artış görülmüş ancak aynı katkılama sistemlerinde GdBO₃ içinde ışımaya şiddeti artışı kaydedilmemiştir. Bu durumda Ce³⁺ iyonu LaBO₃ ev sahibi matris içinde çok iyi bir duyarlaştırıcı iken GdBO₃ ev sahibi matris içinde iyi bir duyarlaştırıcı olarak görev yapmamıştır. Bunun sebebi her iki ev sahibi bileşiğin farklı kristal yapılarına ve anyonik gruplara sahip olmasıdır: LaBO₃ ortorombik ve Pnma uzay grubunda ve GdBO₃ rombohedral ve R32 uzay grubundadır. Ayrıca, infra red spektroskopisi verilerine göre LaBO₃ izole BO₃-birimi içerirken GdBO₃ anyon grubu olarak B₃O₉- birimine sahiptir. Sonuç olarak, ev sahibi matris bileşiğin kristal yapısının fotoluminesan özelliklerin belirlenmesinde çok önemli bir etken olduğu ispatlanmıştır. GdBO₃ ev sahibi matris içinde Ce³⁺ iyonunun duyarlaştırıcı olarak kullanılabilmesi için üçüncü bir iyonun katkılanması yararlı olabilir. CIE hesapları Ce³⁺/Dy³⁺ katkılı LaBO₃ örneklerinin beyaz renk, Ce³⁺/Tb³⁺ katkılı LaBO₃ örneklerinin yeşil, GdBO₃ örneklerinin mavi renk ışımaya yaptıklarını ispatlamıştır.</p>
Anahtar Kelimeler:	Nadir toprak elementleri, katkılı, ortoborat, lüminesans, optik, ışımaya, CIE renk hesabı
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır