



BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

<http://dergipark.gov.tr/boron>



Yanma yöntemi ile lantanit katkılı borat nano taneciklerin sentezi ve lüminesans özelliklerinin incelenmesi

Yusuf Ziya Halefoğlu¹, Serpil Işık²

¹Çukurova Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Bölümü, Adana, Türkiye; ORCID ID orcid.org/0000-0001-9871-0956

²Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Adana, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale geçmişi:

İlk gönderi 01 Kasım 2017
Revize gönderi 23 Şubat 2018
Kabul 28 Mart 2018
Online 05 Temmuz 2018

Araştırma Makalesi

DOI: [10.30728/boron.348553](https://doi.org/10.30728/boron.348553)

Anahtar kelimeler:

Lüminesans,
Borat,
Lantanit,
Yanma yöntemi

ÖZET

Bu çalışmada, farklı lantanitler (Eu, Dy, Nd) kullanılarak, lüminesans özellikli $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3: x\text{A1,A2}$ (A1:A2, Eu: Dy,Nd), ($x= 0,03, 0,05$ ve $0,07$) yapısında borat tanecikler sentezlenmiştir. Lantanit katkılı lüminesans maddelerin sentezlenmesi için, bugüne kadar bir çok çalışmada kullanılan katı hal yöntemi dışında, daha kolay, ucuz ve verimli olan yanma yöntemi kullanılmıştır. Sentezlenen maddelerde, fotolüminesans (PL) spektroskopisi yöntemi kullanılarak katılan lantanitlerin, tuzak derinliklerinin ve (aktivatör ve ko-aktivatörlerin) derişimlerinin emisyon şiddeti üzerine etkisi incelenmiştir. Çoğunlukla Eu^{2+} 'nin fosforesansının 4f-5d geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapısal analizler X ışını kırınımı (XRD), FTIR, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri ile yapılmıştır. Farklı aktivatörlerin katkı oranlarına göre, kristal yapı ve bileşiklerin sönüm süreleri incelendiğinde, her bir aktivatörün, farklı katkı oranlarının emisyon şiddeti ve sönüm sürelerini etkilediği ortaya konmuştur. En şiddetli ışımaya yapan Eu katkılı bileşiklerin, yapısal özellikleri ve emisyon şiddetleri ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen PL spektrumlarına göre, ko-aktivatör konsantrasyonlarının artırılmasının emisyon şiddetinin artırıcı yönün tam tersine, ışımaya şiddetinde azalmaya yol açtığı görülmüştür.

Synthesis of lantanit doped borate nano particles with combustion method and Investigation of luminescence properties

ARTICLE INFO

Article history:

Received 01 November 2017
Received in revised form 23 February 2018
Accepted 28 March 2018
Available online 05 July 2018

Research Article

DOI: [10.30728/boron.348553](https://doi.org/10.30728/boron.348553)

Keywords:

Luminescence,
Borate,
Lanthanide,
Combustion method

ABSTRACT

In this work, luminescent $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3: x\text{A1,A2}$ (A1:A2, Eu: Dy, Nd), ($x= 0.03, 0.05$ ve 0.07) structures borate particles were synthesized using different lanthanides (Eu, Dy, Nd). An easy, inexpensive and efficient combustion method has been used to synthesize lanthanide-doped luminescent materials. The effects of photoluminescence (PL) spectroscopy on the radiant intensities of lanthanides, trap depths and activators and co-activators were investigated in the synthesized materials. It is generally believed that the phosphorus of Eu^{2+} is due to the 4f to 5d transition. Structural analyzes were performed by X-ray diffraction (XRD), FTIR, Scanning Electron Microscopy (SEM) analyzes. When the damping times of the crystal structure and the compounds are examined according to the addition ratios of the different activators, it has been revealed that each activator influences the afterglow time and decay curve of the different additive ratios. Optimum ratios were determined for each compound. Structural properties and on light emission intensity of the Eu-doped compounds with the most intense luminescence were measured. According to the obtained PL spectra, it has been found that increasing the co-activator concentrations leads to a decrease in the intensity of radiation, contrary to the increasing direction of the emission intensity.

1. Giriş (Introduction)

Son yıllarda metal boratlar fiziksel ve optik doğası bakımından çok dikkat çeken bileşiklerdir [1-3]. Lüminesans malzemelerin önemli bir ailesi olan borat fosforların düşük sentez sıcaklığı, çeşitli yapıları ve iyi kimyasal ve fiziksel kararlılığından ötürü LED uygulaması büyük potansiyele sahiptir. Wu ve ark.

NaCaBO_3 'ün kristal yapısı verilerini bildirmiştir [4]. Son zamanlarda, çift emisyonlu $\text{NaCaBO}_3: \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ fosforların lüminesans özellikleri J. Sun ve ark. tarafından tartışılmıştır [5]. Bir başka açıdan bu bileşiklerin optik, elektro-optik ve magnetik özellikleri bakımından çok ilgi çekmektedir [6-8]. 1980'lerin sonlarından itibaren, yanma sentezi reaksiyonu, homojen, kristalin ve ince tane boyutuna sahip fosforların üretimi için, daha

*Sorumlu yazar: yhalefogl@gmail.com

uzun süreli katı hal yöntemi ve sol jel sürecine alternatif olarak keşfedilmiştir [9]. Bu yöntem, uygun oksitleyici (metal nitratlar, amonyum nitrat vb.) ve organik yakıtların (üre, karbohidraz veya gliserin) kullanılmasıyla oluşan hızlı, ekzotermik ve kendi kendini idame eden bir reaksiyon sağlar. Yanmanın gerçekleşmesinde, ürünlerin oluşumu sırasında yüksek miktarda ısı açığa çıkar. Alüminyum nitrat ve karbohidrazdan, alüminyum oksit eldesi negatif entropiye sahip oldukça yüksek ekzotermik reaksiyona bir örnektir. 1990'ların sonlarında, çeşitli araştırma grupları, oksit bazlı fosforların üretimi için yanma sentezi reaksiyonunu kullanmışlardır ve bu teknik birçok kişi için oldukça ilgi çekici hale gelmiştir. Oksit bazlı fosforlar için, yanma sentezi reaksiyonunun avantajı; geniş zamanlı yüksek sıcaklık tavlama ve mekanik ayrışma kademelerini gerektirmeyen kısa süreli bir süreçle iyi kristalize olmuş, ince boyutlu fosforların eldesine olanak sağlamasıdır [10].

Yeni borat malzemelerin, geniş bir kullanım alanı bulması araştırmacıları bu yöne sevk etmiştir. Borat bazlı malzemeler, UV yayıcı medikal lambalarda fosforesans kaynağı [Eu:SrB₄O₇] olarak, yüksek verimli floresan lambalarda yeşil ışık yayıcı bileşen [Ce,Tb:GdMgB₅O₁₀] olarak, televizyonda yüksek netlikte görüntü veren plazma ekran panellerinde kırmızı ışık yayıcı bileşen [Eu:(Y,Gd)BO₃] olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. β-BaB₂O₄ (BBO), LiB₃O₅ (LBO) ve CsLiB₃O₅ (CLBO) gibi borat kristalleri sayesinde bugün artık, daha önce katı-hal sistemleriyle elde edilemeyen dalga boylarında ve gücünde lazer ışığı üretilebilmektedir. Bu performans karakteristiklerinden dolayı söz konusu kristaller malzeme işlenmesinde, tıpta, araştırma/geliştirme alanlarında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Yapılan çalışmalarda, bazı borat fosforların, LiSr₄(BO₃)₃:Ce³⁺ (mavi) [11], Ca₂BO₃Cl:Eu²⁺ (sarı) [12], Li₆Y(BO₃)₃:Eu³⁺ (kırmızı) [13] renk verdikleri bildirilmiştir.

Temel bilgiye katkı düzeyinde ise boratlar üzerindeki araştırmalar, başka herhangi bir tipte malzeme ile ulaşılamayan, bazı fiziksel özelliklere sahip yeni bileşiklerin keşfi ve teşhisi için özel fırsatlar ortaya koymaktadır. Makro ölçekli bu özellikler, mikro ölçekte bakıldığında, çok küçük olan bor atomunun, bir oksit matriksi içine dağılması sonucu oluşan benzersiz kristal yapılardan ve elektronik özelliklerden ileri gelmektedir.

Az oranlarda Eu²⁺ eklenmiş oksitlerin çoğunda, uyarılma mor ötesi bölgesinde meydana gelir ve uyarılmanın hemen sonrasında mor ötesi, mor veya mavi dalga boylarında ışımaya emisyonu gerçekleşir. Oysaki Eu²⁺ katılanmış Ba₂LiB₅O₁₀ ve Ba₂Mg(BO₃)₂ bileşiklerinde, spektrumun kırmızı bölgesine kadar kayan uzun dalga boylu emisyon gözlenmiştir. Geçmişte, emisyonun dalga boyu, büyük ölçüde katılanan iyonun (burada Eu²⁺) çevresi temel alınarak açıklanmıştır. Yeni geliştirilen bir modelde ise emisyon mekanizması yeniden yorumlanmıştır [14]. Yeni modelde, mekanizma oksijenin koordinasyon sayılarına ve geometrilerine

bağlanmış ve böylece boratlarda gözlenen geniş uyarılma aralığı ile Eu²⁺ de görülen yaygın emisyon enerjileri açıklanabilmiştir. Bu modele göre, uzun dalga boylu (yeşil ve kırmızı) Eu²⁺ emisyonu, üç veya daha fazla sayıda ağır atom (Ba, Sr gibi) tarafından sarılmış O atomları içeren konukçularda gözlenirken, kısa dalga boylu emisyon, sadece bir veya iki Ba/Sr atomuyla koordine olmuş O atomları içeren bileşiklerde gözlenir. O koordinasyon çevrelerinin ideal geometrilerden sapması da daha uzun boylu emisyonuna neden olur.

Literatür çalışmaları özetle incelendiğinde fosforesans özellik gösterebilen madde grupları olarak belirlenen sülfür, oksit, silikat, alümina ve fosfatların yanı sıra, borat kristal yapıya sahip maddelerinde ışımaya özelliği gösterebileceği tespit edilmiştir [15,16].

Bu çalışmada, yanma yönteminin avantajları kullanılarak, farklı lantanit elementlerin katılanması ile, NaCa_{4-2x}(BO₃)₃:xA1,xA2 yapısında bileşiğin lüminesans özellikleri, kristal yapı ve lantanit element katkı miktarlarının emisyon şiddeti üzerine etkileri incelenmiştir. Yanma yöntemi, ucuz, ekipman gerektirmeyen, öğütme avantajı sağlayan ve çok kısa sürede reaksiyonun gerçekleşmesinden dolayı ekonomik bir yöntem olduğu için tercih edilmiştir.

3. Malzemeler ve yöntemler (Materials and methods)

Çalışmada, XRD için RigakuRadB-Dmax II bilgisayar kontrollü X-ışınları difraktometresi, SEM / EDX'ler için Bruker marka, FT-IR için Mattson 1000 cihazı Perkin Elmer Spektrum RXIFT-IR first marka satellite, Shimadzu RF-5301 PC spektrofotometre 8 A, 1200 °C'lik Protherm programlanabilir fırın, CAMAG marka kabinli UV lamba (254 nm/365 nm), agat havan, porcelen küvet kullanılmıştır. Kimyasal madde olarak; üre CO(NH₂)₂, borik asit (H₃BO₃), kalsiyum nitrat tetrahidrat (Ca(NO₃)₂·4H₂O), sodyum nitrat (NaNO₃), yüropyum (III) nitrat heksahidrat (Eu(NO₃)₃·6H₂O), neodmiyum (III) nitrat heksahidrat (Nd(NO₃)₃·6H₂O), disporsiyum (III) nitrat pentahidrat (Dy(NO₃)₃·5H₂O) kullanılmıştır.

Kullanılan kimyasal malzemeler Merck, Alfa Aesar firmalarından %99,5-100 saflıkta temin edilmiştir.

NaCa_{4-2x}(BO₃)₃:xA1, xA2 sentezi; ana kristal yapı NaCa₄(BO₃)₃ oluşturulacak şekilde 0,5 g NaNO₃, 6,54 g Ca(NO₃)₂·4H₂O, 1,625 g H₃BO₃ (%30 aşırısı) ve 3,33 g CO(NH₂)₂ reaksiyona giren madde miktarları stokiometrik olarak hesaplanmış ve tartılarak agat havanda öğütülmüştür. Öncelikle karışım çözelti oluşturana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılarak ısıtılmış ve daha sonra, ana kristal yapı NaCa₄(BO₃)₃ içerisine katılanacak olan farklı % değerleri (x₁,x₂,x₃...) ve farklı oranlarında (aktivatör/ko-aktivatörler (1/2, 1/3 ve 1/4, 2/1)), A1(NO₃)₃ ve A2(NO₃)₃ tartılıp, karışıma eklenerek katılma yapılmış (1), homojen şeffaf jel oluşana kadar karıştırmaya devam edilmiştir.



Hazırlanan örnek, seramik kroze içerisinde normal atmosferdeki kül fırınına yerleştirilmiştir. Fırın ısındıkça karışım kaynamaya başlamış ve reaksiyon ortamından N₂, CO₂ gibi, gazların uzaklaşması ile karışım dehidratasyona uğramıştır. Köpüren karışımdan yanıcı gazların tutuşması sonucu kırılğan kabarcıklı beyaz köpük görünümlü madde elde edilmiştir. Reaksiyon, 550 °C de 5 dakikada gerçekleşmiş ve bunun üzerine 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra elde edilen NaCa_{4-2x}(BO₃)₃: xA1, xA2 ürünü oda sıcaklığına kadar soğutulup tekrar öğütülerek 800 °C de 2 saat süre ile normal atmosferde kalsine edilmiştir.

Malzemelerin iç yapısının morfolojik özelliklerinin tanımlanması aşamasında ve kristal yapının incelenmesinde X-ışınları analizleri oldukça önemli bulgular sağlar. Ölçüm sonuçlarına göre yapısal analizler, Rietvelt yapısal analiz metodu temelli çalışan Match 2 programı aracılığıyla, Ortorombik yapı, Ama 2 uzay grubu referans alınarak ve PseudoVoigt fonksiyonu ile yapılmıştır [17].

Elde edilen maddelerin kristal boyutları, D, ise X ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen verilerden ve Debye-Scherrer formülü (2) yardımıyla hesaplanmıştır,

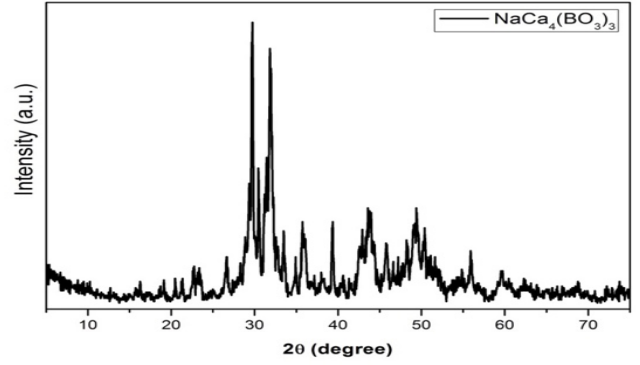
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Burada k, kristal faktörüdür (0,94 olarak kabul edilmiştir), λ , X-ışını dalga boyudur (Cu- K_α = 1,5406 Å), β , θ pik açısında gözlenen maksimum yüksekliğin yarı genişliğidir (radyan cinsinden).

3. Sonuçlar ve tartışma (Results and discussion)

Yanma yöntemi ile 550 °C sentezlenen katkısız NaCa₄(BO₃)₃, bileşiğinin 10° ≤ 2θ ≤ 70° aralığında alınan XRD kırınım deseni Şekil 1'de, örgü parametreleri ise Çizelge 1'de verilmiştir.

Şekil 1'de verilen NaCa₄(BO₃)₃ bileşiği için, ortorombik yapıya ait karakteristik keskin piklerin 2θ= 30° ve 2θ= 32° civarında oluştuğu dolayısıyla kristalleşmenin gerçekleştiği görülmektedir. Bileşiğın kristal yapısının belirlenmesi örgü parametreleri ve birim hücre hacminin hesaplanabilmesi için Panalytical X'Pert High



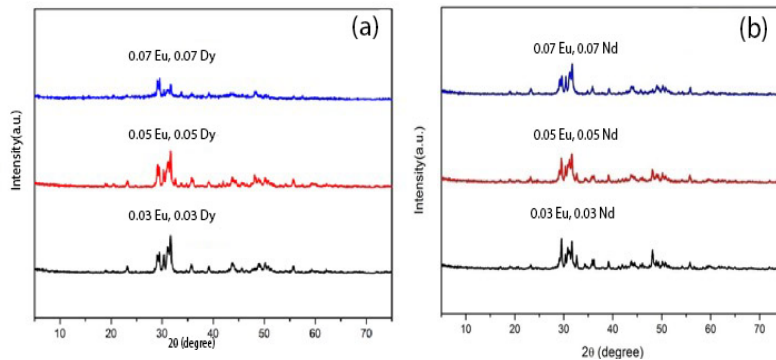
Şekil 1. Yanma yöntemi ile sentezlenen NaCa₄(BO₃)₃ yapısı XRD paterni (XRD pattern obtained for NaCa₄(BO₃)₃ prepared by combustion method).

Çizelge 1. NaCa₄(BO₃)₃ yapısına ait örgü parametreleri (The lattice parameters of NaCa₄(BO₃)₃).

Numune	a(Å)	b(Å)	c(Å)
NaCa ₄ (BO ₃) ₃	10,976	8,69	6,48

Score Plus ve Match 2 programları kullanılmıştır. Yapılan analiz sonucunda NaCa₄(BO₃)₃ bileşiğinin Ama 2 uzay grubunda ve ortorombik yapıda olduğu bulunmuştur. Çizelge 1'de verilen hesaplanmış örgü parametrelerinin literatürdeki ortorombik yapı için verilen değerler [17] ile uyumlu bulunmuştur. Debye-Scherrer formülü yardımıyla elde edilen kristal boyutu D, 36,75 nm olarak hesaplanmıştır.

Lantanit Katkılı NaCa_(4-2x)(BO₃)₃; xA1, xA2 (A1:Eu, A2:Dy, Nd), (x=0,03, 0,05 ve 0,07) Maddeleri için XRD Sonuçları; NaCa₄(BO₃)₃:xA1;xA2 bileşiğinin Na elementi bölgesinde belirli konsantrasyonlarda (x=0,03, 0,05 ve 0,07 için) lantanit elementleri (A1;A2) ile Na elementi yer değiştirecek şekilde yapılan katkıyla elde edilen bileşiklerin kristalleşmelerinin oluşup oluşmadığını belirlemek için XRD ölçümleri yapılmıştır. 2θ=10°-70° aralığında sabit tarama hızında oda sıcaklığında elde edilen XRD kırınım desenleri Şekil 2'de verilmiştir. Ayrıca XRD verilerinden hesaplanan örgü parametreleri Çizelge 2'de belirtilmiştir. Debye-Scherrer formülü yardımıyla elde edilen kristal boyutları ise Çizelge 3'te verilmiştir.



Şekil 2. (a) NaCa_{4-2x}(BO₃)₃:xEu,x(Dy) (x=0,03, 0,05 ve 0,07 için) (b) NaCa_{4-2x}(BO₃)₃:xEu,x(Nd) (x=0,03, 0,05 ve 0,07 için) yapısı için XRD desenleri (XRD patterns obtained for (a) NaCa_{4-2x}(BO₃)₃:xEu,x(Dy) (x=0.03, 0.05 ve 0.07) (b) NaCa_{4-2x}(BO₃)₃:xEu,x(Nd) (x=0.03, 0.05 ve 0.07)).

Çizelge 2. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3;x\text{Eu},x(\text{Dy-Nd})$ ($x=0,03, 0,05$ ve $0,07$) için örgü parametreleri (The lattice parameters of $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3;x\text{Eu},x(\text{Dy-Nd})$ ($x=0,03, 0,05$ and $0,07$)).

X	a(Å)	a(Å)	b(Å)	b(Å)	c(Å)	c(Å)	V(Å ³)	V(Å ³)
0,03	10,97	10,75	8,69	8,60	6,48	6,56	617,8	606,7
0,05	10,69	11,13	8,58	8,58	6,18	6,42	566,8	612,2
0,07	11,05	11,37	9,05	8,56	7,02	6,45	701,9	627,3

Çizelge 3. $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3; x\text{A1},x\text{A2}$ ($x=0,03, 0,05$ ve $0,07$) için kristal boyutlar D (nm) (The crystal dimensions D (nm) for $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3; x\text{A1},x\text{A2}$ ($x=0,03, 0,05$ ve $0,07$)).

X	A1;A2	
	Eu;Dy	Eu;Nd
0,03	25,53 nm	64,31 nm
0,05	30,46 nm	56,79 nm
0,07	34,06 nm	33,46 nm

Her bir XRD analizinde ana yapının yanında safsızlık piklerinin de bulunduğu görülmüştür. Bu safsızlık yapılarının tespit edilmesinde X' Pert High Score Plus programı kullanılmıştır. Bu program ile yapılan analiz sonucunda safsızlık piklerinin Şekil 3'de görüldüğü gibi ICDD- (01-070- 0868) $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ yapısına ait olduğu öne sürülebilir.

Yanma reaksiyonu ile düşük sıcaklıklarda başlangıçta daha kararsız diğer yan ürünlerin oluşmasına rağmen ana yapıya ait keskin referans piklerinin gözlenmesi, istenilen $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ ana yapısının oluştuğunun kanıtıdır [17].

Ana kristale yapılan lantanit katkılama miktarındaki artışa bağlı olarak çok az da olsa kaymalar ve şiddet değerlerinde değişimler gözlenmiştir. Piklerin şiddetindeki artma ve azalmaların yapılan katkı miktarlarına bağlı olarak daha önce oluşan bazı fazların bozularak yeni fazlar ortaya çıkışından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 2'de verilen piklerden görüldüğü üzere, bu bileşiklerde karakteristik piklerin, dar tabanlı keskin olma

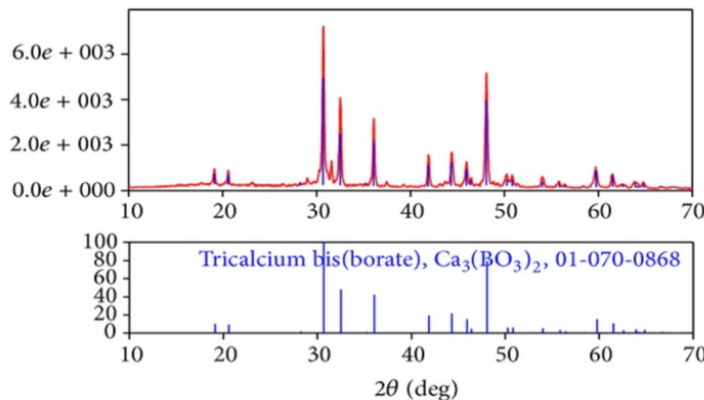
özelliğini genel anlamda korudukları söylenebilir. Bu durum da bileşiklerin yapısal özelliklerinin katkılama ile çok değişmediği şeklinde yorumlanabilir.

Tüm bileşikler için örgü parametreleri birlikte değerlendirildiğinde farklı konsantrasyonlarda yapılan katkılara bağlı olarak parametre ve birim hacimlerdeki değişimlerin yarıçap farkından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Yarıçap değerleri farklılığından da anlaşılacağı gibi Ca^{2+} iyonunun yarıçapı ile katkılama yapılan lantanit iyonlarının yarıçapı arasındaki büyüklük farkından dolayı, Ca iyonundan eksiltiyle, eksilen miktar kadar lantanit doplaması yapıldığından rahatlıkla iyonlar arasında yer değişiminin gerçekleştiği söylenebilir.

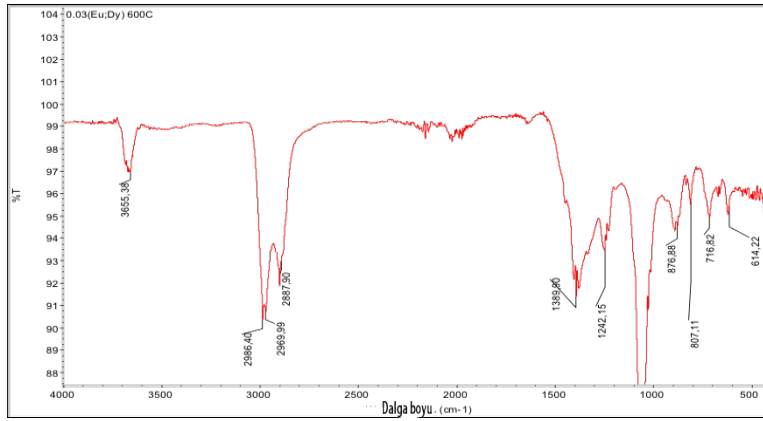
Şekil 4'te FTIR sonucu verilen $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3;\text{Eu},\text{Dy}$ yapısında yer alan spesifik B–O bağlarına ait pik değerleri Çizelge 4'te verilmiştir.

$\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ yapısındaki B–O koordinasyon çevresinin daha da iyi doğrulanabilmesi açısından oda sıcaklığında FT-IR spektrumları alınmıştır. Şekil 5'te FTIR sonucu verilen $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3;\text{Eu}, \text{Nd}$ yapısında yer alan spesifik B–O bağlarına ait pik değerleri Çizelge 5'te verilmiştir.

B–O titreşim frekansları bor koordinasyonuna bağlıdır. Koordine BO_n gruplarının gerilme frekansları koordinasyon sayısı, n arttıkça azalır [18]. Şekil 5'te verilen spektrum ve Çizelge 5'te FTIR veri sonuçlarına bakıldığında, BO_3 grubunda yer alan asimetric B–O bağ gerilim bantlarının $1150-1500 \text{ cm}^{-1}$ aralığında yer aldığı gözlenmiştir. BO_3 gruplarının kümeleşmesi ile ilkinin (oksijene bağlı tek B atomu olan) kısa B–O bağının olduğu diğerinin ise daha uzun olan –O–B bağının olduğu iki tür B–O bağı olduğu görülmüştür. B–O



Şekil 3. $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ yapısına ait ICDD-(01-070- 0868) kartı (ICDD-(01-070- 0868) card of $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ structure).



şekil 4. NaCa₄(BO₃)₃:Eu, Dy yapısı için FT-IR pikleri (FT-IR spectra of NaCa₄(BO₃)₃:Eu, Dy).

Çizelge 4. NaCa₄(BO₃)₃:Eu, Dy yapısına ait FTIR verileri (FTIR data for the structure NaCa₄(BO₃)₃:Eu, Dy).

Titreşimler	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)
v ₃ (BO ₃) ₃	1389, 1241
v ₁ (BO ₃) ₃	1100
v ₂ (BO ₃) ₃	876, 807, 716
v ₄ (BO ₃) ₃	614

Çizelge 5. NaCa₄(BO₃)₃:Eu, Nd yapısına ait FTIR verileri (FTIR data for the structure NaCa₄(BO₃)₃:Eu, Nd).

Titreşimler	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)
v ₃ (BO ₃) ₃	1392, 1219
v ₁ (BO ₃) ₃	1059, 1014
v ₂ (BO ₃) ₃	890, 833, 735
v ₄ (BO ₃) ₃	667, 660, 653, 616

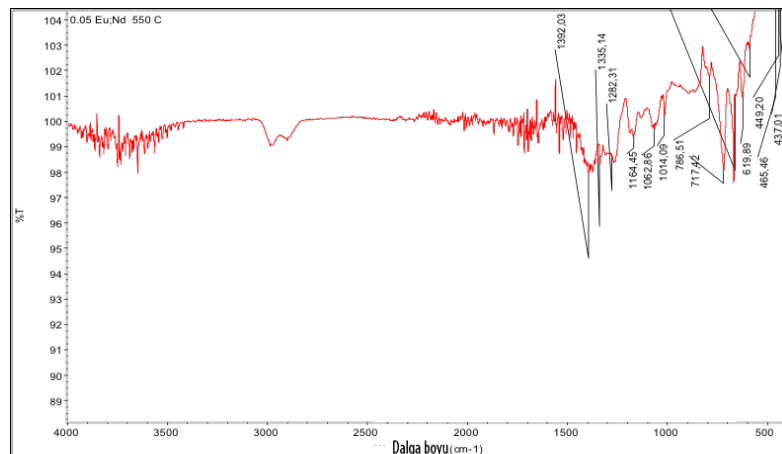
gerilme frekansları 1200–1450 cm⁻¹ civarında ikili bant ya da bant grupları halinde oluşmaktadır [17,18,19]. Örneklerin FT-IR sonuçlarından görüldüğü gibi [BO₃]³⁻ gruplarının varlığını doğrulayan düzlem dışı B–O bükülmeleri max. 700-800 cm⁻¹ aralığında gözlenirken, üçgensel [BO₃]³⁻ gruplarının B–O gerilimini gösteren güçlü bantlar ise 1100 cm⁻¹ üzerinde oluşmuştur [17,18,19]. 1500-2000 cm⁻¹ aralığındaki piklerin varlığı yapıdaki organik madde ve nitratların, 3300-3500 cm⁻¹

aralığındaki pikler ise yapıdaki O–H gerilmelerinin göstergesidir [20]. Ayrıca; farklı B–O bağ uzunluklarından kaynaklanan 1100 cm⁻¹ üzerinde birbirine çok yakın piklerin de varlığı gözlenmektedir.

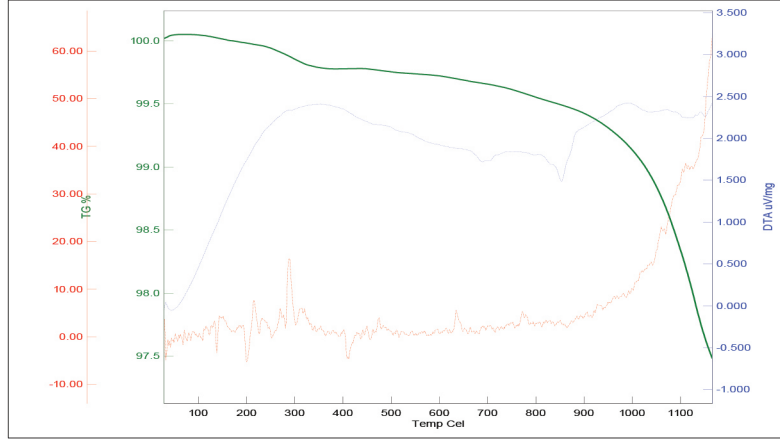
şekil 6'da termal analiz eğrisi verilen maddenin 20 °C/dk. hız ile ortalama 20 °C'den 1100 °C'ye artan sıcaklığa maruz kalarak analizi yapılmıştır. Borat kristal yapısındaki lüminesans maddelerin elde edilen termal grafiklerinden belirli noktalarda ayrışma, kopmaların olduğunu gözlenmiştir.

200 °C'den daha düşük sıcaklıktaki ilk kütle kaybı, yüze adsorbe olan su ya da kalan suyu moleküllerinin dehidratasyonundan kaynaklanabilir. Kütle kaybındaki ikinci ve üçüncü adımları ortalama 150 °C - 700 °C aralığında metal nitratların ve organik ligantların, ürenin ayrışması aşamasıdır. Son kütle kaybının gerçekteştiği aşama ortalama ise 750 °C sonrası ürünün kararlı hale geldiği kristalizasyon prosesinin gerçekteştiği kısımdır [21,22]. Sentezlenen NaCa₄(BO₃)₃ ana kristal yapısının termal analiz sonucundan yapıda çok küçük safsızlıklardan dolayı parçalanmalar görünmesine rağmen asıl yapı korunduğunu söyleyebiliriz.

şekil 7'de görüldüğü gibi fotolüminesans uyarılma ve emisyon spektrumları oda sıcaklığında kayıt edilmiştir. Tipik uyarılma spektrumu, λ_{em} 480 nm de



şekil 5. NaCa₄(BO₃)₃:Eu, Nd yapısı için FT-IR pikleri (FTIR spectra of NaCa₄(BO₃)₃:Eu, Nd).



şekil 6. NaCa₄(BO₃)₃ maddesine ait 20 °C/dk. ısıtma hızında alınan TG/ DTA eğrisi (TG/DTA curve of NaCa₄(BO₃)₃ material obtained at 20 °C/min heating rate).

300-400 nm aralığında tespit edilmiştir. Bu durumun Eu²⁺ fosforesansının genellikle 4f-5d geçişinden kaynaklandığı kabul edilmektedir. Eu²⁺'nin 4f elektronları, en dış kabuğun kalkan görevi görmesi dolayısıyla, yapıdaki değişikliklere karşı güçlü olmasına rağmen, 5d elektronları bu değişimlerle kolayca ayrılabilir [23,24]. Fakat fosforesans açısından Dy'nin NaCa_{4-2x}(BO₃)₃:Eu'da boşluk tutucu şeklinde davrandığı ve oda sıcaklığında ısıl boşalma oranıyla alakalı olarak uygun derinlikte ve yüksek yoğunlukta tutuculuk sağladığı düşünülmektedir [25]. Lüminesans şiddeti her zaman aktivatör lantanit elementin konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir (Çizelge 6). Bu emisyon spektrumu CIE kromatik nokta ve spektral aralıkta mavi ışımaya denk gelmektedir [26].

NaCa_{4-2x}(BO₃)₃:(0.03Eu-0.03Dy, 0.03Nd) bileşğinde göreceli ışıldama şiddetini arttırmak için Eu konsantrasyonu sabit tutularak, yardımcı aktivatör olarak kullandığımız Nd ve Dy konsantrasyonları değiştirilmiştir. Aktivatörlerin katkı oranlarına göre, bileşiklerin sönüm süreleri incelendiğinde, her bir aktivatörün, farklı katkı oranlarının ışıma ve sönüm sürelerini etkilediği ortaya konmuştur. Her bir bileşik için optimum oranlar belirlenmiştir. Sentezlenen maddeler arasında en iyi ışıma şiddetine sahip maddeler için yapılan sönüm süresi çalışmaları sonucundan, ışıma şiddetinin en yüksek değerleri için sönüm süresinin de buna bağlı olarak daha uzun olduğu görülmektedir [27]. Tuzağın enerji düzeyi ne kadar derinse, tuzaktan taşıyıcılara salınan

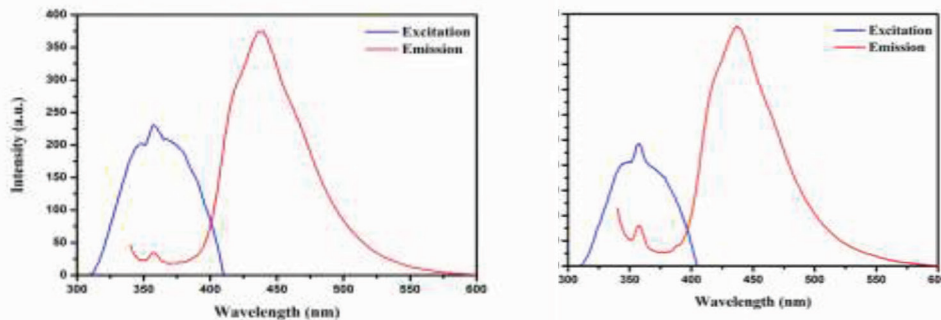
enerji de o kadar fazla olmaktadır, dolayısıyla ışıldama süresi de daha uzun gerçekleşebilmektedir.

Genellikle 3⁺ iyon formlarının kullanıldığı lantanitler, lüminesans özelliktedir ve f-f yayınım bandları spektrumun tamamını kapsar. Bu aralık mor ötesinden (UV; GdIII), görünür (VIS; PrIII, SmIII, EuIII, TbIII, DyIII, TmIII gibi) ve yakın kızılötesi (NIR; PrIII, NdIII, HoIII, ErIII, YbIII gibi) bölgeye kadar olabilmektedir [28].

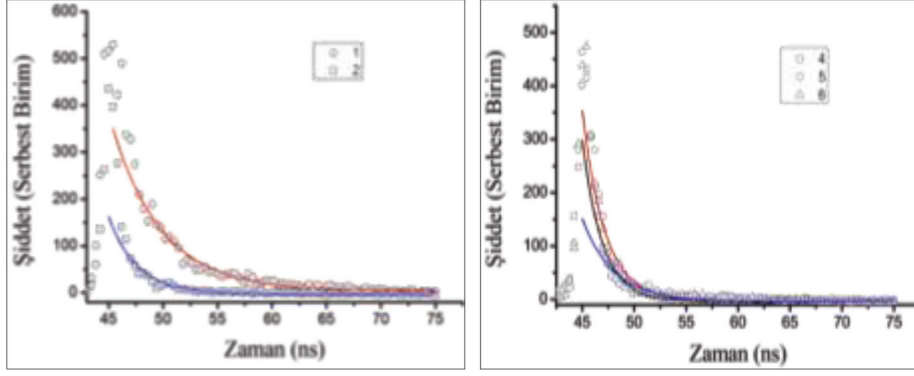
Çizelge 6. En iyi ışıma şiddetine sahip NaCa₄(BO₃)₃:xA1:xA2 maddelerinin sönüm süreleri (NaCa₄(BO₃)₃: xA1:xA2 that has the best glowing intensity: the decay curve of xA1:xA2 materials)

x	Eu;Dy	Eu;Nd
	(ns)	(ns)
0,03	3,30	1,21
0,05	2,03	1,45
0,07	1,80	1,54

Aktivatörlerin katkı oranlarına göre sönüm sürelerine bakıldığında; NaCa₄(BO₃)₃: Eu; Dy maddesine ait spektrumdan da gözlendiği gibi (şekil 8a), (1) nolu numune için x=0,03' de sönüm süresi 3,30 ns; (2)' nolu numune için x=0,05' de sönüm süresi 2,03 ns ve x=0,07 konsantrasyonu için 1,80 ns olarak ölçülmüştür. En yüksek ışıma şiddetine sahip (x=0,03 için) NaCa₄(BO₃)₃:0,03Eu;0,03Dy yapısında aynı yapının diğer katkılama konsantrasyonlarına göre ışıma şiddeti en yüksektir. Buna bağlı olarak sönüm süresi de



şekil 7. a) NaCa_{4-2x}(BO₃)₃:(0.03Eu,0.03Dy), b) NaCa_{4-2x}(BO₃)₃:(0.07Eu,0.07Nd) bileşiklerinin PL spektrumları (PL spectra of compounds a) NaCa_{4-2x}(BO₃)₃:(0.03Eu,0.03Dy) b) NaCa_{4-2x}(BO₃)₃:(0.07Eu,0.07Nd)).



Şekil 8 (a) $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$: Eu; Dy (b) $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$: Eu; Nd Sönüm süresi Spektrumlar (Decay curve spectra of the (a) $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$: Eu; Dy (b) $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$: Eu; Nd).

en uzun olmaktadır (3,30 ns). $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$: Eu;Nd maddesi için, Şekil 8b'de verilen (4)' nolu numune için $x=0,03$ ' de sönüm süresi 1,21 ns; (5)' nolu numune için $x=0,05$ ' de sönüm süresi 1,45 ns; (6)' nolu numune için $x=0,07$ konsantrasyonu için 1,54 ns olarak ölçülmüştür. $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$:0,07Eu; 0,07Nd maddesi en yüksek emisyon şiddeti gösteren $x=0,07$ değeri için, un uzun sönüm süresi sağlamıştır.

Lantanit katkılanarak elde edilen bileşiklerin konsantrasyon miktarının, mikro yapısı ile yüzey özelliklerine olan etkisinin, daha detaylı incelenmesi için bileşiklerin SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarından en iyi emisyon şiddetine sahip örneklerin 1.00, 2.50, 5.00, 10.00, 20.00 ve 40.00 K X büyütme oranlarındaki sonuçlar vermiştir (Şekil 9). Örneğin kristal morfolojisine bakıldığında belirli bölgelerde uniform yapıda üst üste yassılaştırmış şekiller gözlenmektedir [29]. Yüzey morfolojisi küçük taneli yapıda ve birbirleriyle birbirine bağlanmıştır, bu da daha büyük parçacıkların oluşmasına neden olmuştur. Ayrıca görüntüde bazı düzensiz agregasyonların olduğu tespit edilmiştir. Örneklerin bütün SEM mikro yapılarına bakıldığında tipik yanma reaksiyonunun doğasından kaynaklanan oluşumlar gözlenmiştir. Yanma alevinde kütle akışı ve sıcaklığın düzensiz dağılımına bağlı olarak, uniform olmayan partiküller ve yapının düzensiz şekillerde olduğu görülmüştür. Başlangıç reaksiyonunda kullanılan nitratlar ve yakıtların yanması sonucu, NO_x , NH_3 , CO_2 gibi yanma gazlarının çıkışı, gözenekli ve boşluklu bir yapının oluşumuna yol açmıştır. Ayrıca bu durum, yü-

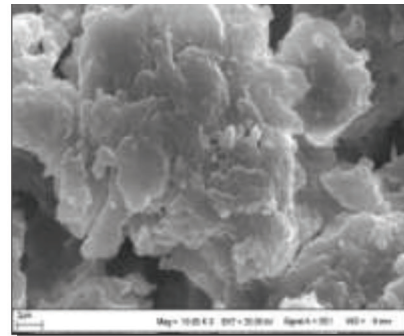
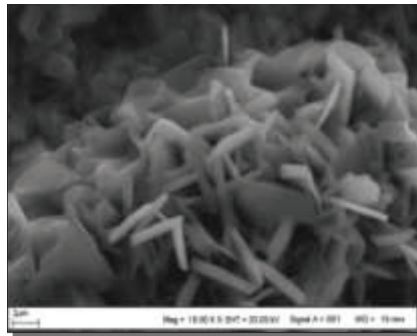
zeyde çatlaklara da neden olmuştur. Bu gözenekli toz yapısı, çok gevrek bir yapı oluşturduğundan öğütme açısından çok avantajlı bir durum sağlamıştır [30].

4. Sonuçlar (Conclusions)

$\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3 \cdot x\text{A}1, \text{A}2$ (A1:A2, Eu: Dy, Nd), ($x=0.03, 0.05$ ve 0.07) genel formülüne sahip borat bileşikler yanma yöntemi ile başarıyla sentezlenmiştir. Elde edilen örgü parametrelerinin literatürde verilen değerler ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin fotoluminesans, yapısal ve fiziksel özellikleri dikkatle araştırılmıştır. Lüminesans özellikli maddelerde ışımadan doğrudan lantanitlerin sorumlu olması sebebi ile elde edilen $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ yapısına birincil aktivatör olarak Eu kullanılmış ve bu lantanitin yanında tuzak olarak Nd ve Dy ko-aktivatörleri katkılanmıştır. Sentezlenen maddelerin UV ışığı altında 10'ar dakika süre ile ışımaya yaptığı gözlenmiştir. Fakat UV ışığı kesildikten sonra ışımaya sona ermesi nedeniyle sentezlenen maddelerin, amaçlanan fosforesans özelliğe değil, floresans özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen PL spektrumlarına göre, ko-aktivatör konsantrasyonlarının artırılmasının emisyon şiddetinin artırıcı yönün tam tersine, ışımaya şiddetinde azalmaya yol açtığı görülmüştür.

Teşekkürler (Acknowledgements)

Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) tarafından desteklenmiştir. Proje No: 2013.Ç0410.



Şekil 9. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3 \cdot x\text{Eu}, x\text{Dy-Nd}$ bileşiklerine ait SEM fotoğrafları (SEM micrographs of $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3 \cdot x\text{Eu}, x\text{Dy-Nd}$ compounds).

Kaynaklar (References)

- [1] Becker P., Borate materials in nonlinear optics, *Adv. Mater.*, 10, 979–992, 1998.
- [2] Chen C., Lin Z., Wang Z., The development of new borate-based UV nonlinear optical crystals, *Appl. Phys. B*, 80, 1–25, 2005.
- [3] Aka G., Brenier A., Self-frequency conversion in nonlinear laser crystals, *Optic Mater.*, 22, 89–94, 2003.
- [4] Wu L., Chen X., Dai Li L., Xu Y., Zhao M., Synthesis and ab initio X-ray powder diffraction structure of the new alkali and alkali earth metal borate $\text{NaCa}(\text{BO}_3)$, *Acta Cryst.*, C61 i32, 2005.
- [5] Sun J., Lian Z., Shena G., Shen D., Blue–white–orange color-tunable luminescence of $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ co-doped NaCaBO_3 via energy transfer: potential single-phase white-light-emitting phosphors, *RSC Adv.*, 3, 18395, 2013.
- [6] Chen C., Wu Y., Li R., Growth of large Mo O single 18 52 crystals by a vapor phase method, *J. Crys. Growth*, 99, 708–715, 1990.
- [7] Fan T. Y., Huang C. E., Hu B. Q., Eckhardt R. C., Fan Y. X., Bayer R. L., Feigelson R. S., Second harmonic generation and accurate index of refraction measurements in ux-grown KTiOPO_4 , *Appl. Optics*, 26, 2391–2394, 1987.
- [8] Harrison W. T. A., Gier T. E., Stucky G. D., The synthesis and Ab initio structure determination of $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$, a microporous, zinc borate constructed of “sused” sub-units, of three- and ve-membered rings, *Ange. Chem. Inter. Ed.*, 32, 724–761, 1993.
- [9] Yukihara E. G., Milliken E. D., Dull B. A., Thermally stimulated and recombination processes in MgB_4O_7 investigated by systematic lanthanide doping, *J. Luminescence*, 154, 251-259, 2014.
- [10] Shyichuk A., Lis S., Meinrath G., Structure modeling of terbium doped strantium-lanthanum borate, *J. Rare Earths*, 32,3, 248, 2014.
- [11] Guo C., Ding X., Seo H., Ren., Z, Bai J., Luminescent properties of UV excitable blue emitting phosphors $\text{MSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ (M= Li and Na), *J. Alloys Compd.*, 509, 4871, 2011.
- [12] Zhang, X. Zhang, J. Dong, Z. Shi, J. Gong M., Concentration quenching of Eu^{2+} in a thermal-stable yellow phosphor $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ for LED application, *J. Luminescence* 132, 914, 2012.
- [13] Ju G., Hu Y., Wu, H., Fu C., Mu Z., Kang F., A red-emitting heavy doped phosphor $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ for white light-emitting diodes, *Opt. Mater.*, 33, 1297, 2011.
- [14] Diaz, A., Keszler, D. A., Eu^{2+} Luminescence in the borates $\text{X}_2\text{Z}(\text{BO}_3)_2$ (X= Ba, Sr; Z= Mg, Ca) *Chem. Mater.*, 9 (10), 2071-2077, 1997.
- [15] Zhang X., Seo H. J., Luminescence properties of novel $\text{NaBa}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$, Eu^{3+} Phosphors, *Physica B*, 406, 77-79, 2011.
- [16] Yashashchandra D., Shyam Bahadur R., *J. Am. Ceram. Soc.* 93, 56, 2010.
- [17] Wu. L, Chen X. L., Xu Y. P., Sun Y. P., Structure determination and relative properties of novel noncentrosymmetric borates $\text{MM}'_4(\text{BO}_3)_3$ (M=Na, M'=Ca and M=K, M'=Ca, Sr) *Inorg. Chem.*, 45, 7., 2006.
- [18] Pekgozlu I., Erdogmus E., Cubuk E., Basak A.S. Synthesis and photoluminescence of $\text{LiCaBO}_3:\text{M}$ (M: Pb^{2+} and Bi^{3+}) phosphor, *J. Luminescence*, 132, 1394-1399, 2012.
- [19] Rulmont A., Almou A., *Spectrochim. Acta* 45A (5) 603, 1989.
- [20] Bhagat S. P., Gawande A. B., Omanwar S. K., Photoluminescence study of a novel UV emitting phosphor $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2:\text{Pb}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$, *Optic. Mater.*, 40, 36-40, 2015.
- [21] Martin O. O., Joseph O. O., Dejene F. B., Solution-combustion synthesis and photoluminescence properties of $\text{YBO}:\text{Tb}^{3+}$ phosphor powders, *P. B: Cond. Matter.*, Vol. 439, 133-136, 2014.
- [22] Bajaj N. S., Omanwar S. K., Combustion synthesis and luminescence characteristics of $\text{NaSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$, *J. Luminescence* 148, 169-173, 2014.
- [23] Blasse G., Wanmaker W. L., Tervrugt J. W., Brill A., *Philip. Res. Repts.*, 23, 189, 1968.
- [24] Yamzaki K., Nakabayashi H., Kotera Y., Ueno A. J., *Electrochem. Soc.*, 133, 657, 1986.
- [25] Matsuzawa, T., Takeuchi N., Aoki Y., Murayama Y., *Electrochem.*, 143. 8., 1996.
- [26] Ingle J. T., Sonekar R. P., Omavwar S. K., Wang Y., Zhao Y., Combustion synthesis and photoluminescence study of novel red phosphor $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{BaB}_9\text{O}_{16}$ for display and lighting, *J. Alloys Comp.*, 608, 235-240, 2014.
- [27] Gawande A. B., Sonekar R. P., Omavwar S. K., *J. Luminescence*, 149, 200-203, 2014.
- [28] Jiang L., Chang C., Mao D., Feng C., Luminescent properties of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ phosphor activated by Eu^{2+} , Dy^{3+} and Nd^{3+} , *Opt. Mat.*, 27, 51–55, 2004.
- [29] Qiao X., Cheng Y., Qin L., Qin C., Cai P., Kim Sun I., Seo H. J., Coprecipitation synthesis, structure and photoluminescence properties of Eu^{3+} doped sodium barium borate, *J. Alloys Comp.*, 617, 946-951, 2014.
- [30] Luitel H. M., Watari T., Torikai T., Yada M., Luminescent properties of Cr^{3+} doped $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}/\text{Dy}$ blue–green and red phosphor, *Opt. Mat.*, 31, 1200–1204, 2009.