

Araştırma Makalesi / Research Article

Üçdeğerlikli Erbiyum (Er^{+3}) Katkılı BaTa_2O_6 Fosforunun Üretimi, Yapısal Özellikleri ve Görünür–Yakın Kızılötesi FotoluminesansıMustafa İlhan¹¹ Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
e-posta: mustafa.ilhan@marmara.edu.tr

Geliş Tarihi: 17.11.2016 ; Kabul Tarihi: 18.07.2017

Özet

Er^{+3} (üç değerlikli erbiyum iyonu) katkı baryum tantalat fosforları katı hal reaksiyon metoduyla 1425 °C 'de 20 saat sinterlenerek üretilmiştir. Üretilen numuneler X-ışınları difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji dağılımı spektroskopisi (EDS) ve görünür–lazer fotoluminesans (FL) analizleri ile karakterize edilmiştir. XRD analizinde, Er^{+3} katkı BaTa_2O_6 yapısı %10 mol oranına kadar tek fazlı yapı özelliğini sürdürürken, %10 mol üzeri seviyelerde az oranda ErTaO_4 fazı ortaya çıkmıştır. SEM analizlerinde Er^{+3} katkı BaTa_2O_6 tanelerin boyutu katkı artışına bağlı olarak küçülme göstermiştir. Görünür FL analizlerinde, $\text{BaTa}_2\text{O}_6:\text{Er}^{+3}$ fosforunun emisyon spektrumları ise 500 ile 690 nm dalga boyları arasında olup, Er^{+3} iyonuna ait karakteristik emisyon pikleri gözlenmiştir. Ayrıca, Er^{+3} katkı artışına bağlı olarak emisyon azalması veya konsantrasyon sönümlenmesi meydana gelmemiştir. $\text{BaTa}_2\text{O}_6:\text{Er}^{+3}$ fosforlarının Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (CIE) renklilik koordinatları diyagramında sarımsı-yeşil bölgede bulunmuştur. Yakın kızılötesi FL analizinde $\text{BaTa}_2\text{O}_6:\text{Er}^{+3}$ fosforunun emisyon spektrumları 1450 ile 1650 nm arasında gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler

“XRD”; “SEM–EDS”;
“Nadir toprak iyonu”;
“Fotoluminesans”;
“Lazer”

Synthesis, Structural Properties and Visible–Near Infrared Photoluminescence of Trivalent Erbium (Er^{3+}) Doped BaTa_2O_6 Phosphor

Abstract

Er^{3+} (trivalent erbium ion) doped barium tantalate phosphors were produced by solid state reaction method at 1425 °C for 20 hrs. The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and visible–laser photoluminescence (PL) analyses. In XRD analysis, while Er^{3+} doped BaTa_2O_6 structure maintained single phase structure up to 10 mol%, small amount ErTaO_4 phase appeared doping levels above 10 mol%. SEM analysis showed that size of Er^{3+} doped BaTa_2O_6 grains decreased with increasing doping concentration. In the visible PL analysis, the emission spectra of $\text{BaTa}_2\text{O}_6:\text{Er}^{3+}$ phosphor were between 500 and 690 nm wavelengths, and characteristic emission peaks of Er^{3+} ion were observed. Furthermore, depending on the increase in Er^{3+} doping concentration, no emission decreasing or concentration quenching has occurred. The Commission Internationale d’Eclairage (CIE) chromaticity coordinates of the $\text{BaTa}_2\text{O}_6:\text{Er}^{3+}$ phosphors were found to be in the yellowish green region of the chromaticity diagram. In the near infrared PL analysis, the emission spectra of $\text{BaTa}_2\text{O}_6:\text{Er}^{3+}$ phosphors were observed between 1450 and 1650 nm.

Keywords

“XRD”; “SEM–EDS”;
“Rare earth ion”;
“Photoluminescence”;
“Laser”

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Son otuz yıldır uygulama alanlarının artması ile hızlı gelişim gösteren üç değerlikli nadir toprak iyonu (NT^{+3}) katkılı lüminesans malzemelerin üretimi ve uygulamaları bir hayli önem kazanmakta ve yapılan

çalışmalar yakından takip edilmektedir [1–3]. NT^{+3} iyon katkılı lüminesans malzemeler veya fosforlar mükemmel ışımaya özelliği, yüksek homojenliğe sahip olma, düşük termal iletkenlik, uzun kullanım ömrü, enerji tasarrufu ve düşük güç tüketimi nedeniyle

önemli kullanım alanına sahiptirler. NT⁺³ iyon katkılı fosforların başlıca kullanım alanları; LED 'ler (beyaz ışık yayan diyotlar), LED ekran teknolojisi, yeni nesil aydınlatma teknolojisi, elektrolüminesans cihazları, lazerler, optik fiber yükselticiler, optik depolama sistemleri, lazer spektroskopisi, lazer biomedikal spektroskopisi ve floresans cihazları sayılabilir [4–8].

NT⁺³ iyonları 5s²5p⁶4fⁿ dış elektronik düzeninde (Ce ile Yb arasında) n=1,2..13 değerleri olarak dolu olmayan 4f kabuğunun elektron sayısını belirtir, ve aynı zamanda 4f değerlik elektronları optik geçişleri kontrol eder. 4f elektronları 5s² ve 5p⁶ elektronları ile perdelenmesi sonucu NT⁺³ iyonlarının kristal kafesin bağ iyonları ile zayıf etkileşmesine yol açar. Dolayısıyla 4f–4f iç kabuk geçişlerinin oluşturduğu bu durum, nadir toprak iyonları enerji seviyelerinin kristal alan tarafından hafif etkileşmesine, iyonların kristal yapıda serbest iyon davranışı göstermesine ve güçlü lüminesans özellikler taşımasına neden olur [9]. Nadir toprak iyonlarından biri olan, üç değerlikli erbiyum iyonu (Er⁺³) görünür bölgede ve yakın kızılötesi bölgede karakteristik emisyon geçişlerine sahiptir. Bu emisyon bant geçişleri ²H_{11/2}→⁴I_{15/2} ile ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} yeşil bölgede (495–570 nm), ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} geçişi kırmızı bölgede (620–750 nm), ²I_{13/2}→⁴I_{15/2} geçişi yakın kızıl ötesi bölgededir (750–2500 nm).

BaO–Ta₂O₅ ikili faz sistemde oluşan BaTa₂O₆ yapısı dielektrik, fotokatalitik ve lüminesans özelliklerinden dolayı ilginç bileşiktir [10–15]. BaTa₂O₆ ortorombik, tetragonal ve hegzagonal olmak üzere 3 farklı kristal yapıya sahiptir. Düşük sıcaklık formu ortorombik 1150 °C altında oluşurken, yüksek sıcaklık formu hegzagonal 1300 °C üzerinde oluşur. Tetragonal formu 1150 °C üzeri sıcaklıkta oluşur ve tetragonal tungsten bronz (TTB) özelliğe sahip kristal yapıdadır [16]. TTB yapısı potasyum tungstat (K_{2.85}W₅O₁₅) yapı ile ilişkilidir [17]. TTB yapısı dört köşe paylaşımlı bir kare dörtgenin 45° dönmesiyle ve bir katyon eksikliği ile perovskite yapıdan türetilebilir. Perovskite yapı ile karşılaştırıldığında, TTB yapı 5/2 oranında daha fazla boşluk içerir ve NT⁺³ katkılı malzeme üretimi için avantaj sağlar [17–20].

BaTa₂O₆ bileşiğinin görünür fotolüminesansı Ho⁺³ [15] ve Eu⁺³ [21] katkılı çalışmalarla incelenmesine karşılık, yakın kızılötesi fotolüminesansı Er⁺³ katkılı bu

çalışma ile ilk kez rapor edilmektedir. Numunelerin kristal ve mikroyapı özellikleri, XRD ve SEM–EDS analizleri ile karakterize edilmiştir. Fotolüminesans özellikleri (görünür ve yakın kızıl ötesi) fluorometri ve lazer analizleri ile incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

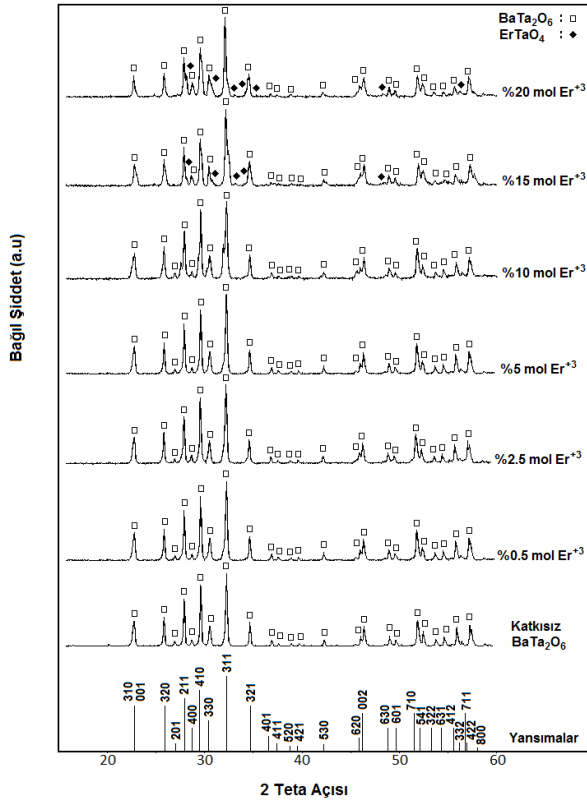
Katkısız ve Er⁺³ katkılı BaTa₂O₆ (%0.5, %2.5, %5, %10, %15 ve %20 mol) seramik tozları katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilmiştir. BaTa₂O₆ üretimi için %99.85 saflıkta Ta₂O₅ (Alfa Aesar), %99≤ saflıkta BaCO₃ (Sigma–Aldrich) kimyasalları kullanılmıştır. Katkı kimyasalı olarak %99.9 saflıkta Er₂O₃ (Alfa Aesar) kullanılmıştır. Tozların tane boyut aralığı Ta₂O₅, BaCO₃ ve Er₂O₃ için sırasıyla 0.2–1 µm, 0.3–6 µm ve 1–15 µm 'dur. BaTa₂O₆ stokiometrisine göre hazırlanmış BaCO₃ ve Ta₂O₅ toz karışımı bir agat havanda 15 dakika süresince homojenize edilmiştir. Daha sonra BaCO₃+Ta₂O₅ karışımından tartılan her eşit orandaki miktar, farklı oranlarda Er₂O₃ ile katkılanmış ve yine agat havanda homojenize edilmiştir. Hazırlanan nihai kimyasal tozlar alumina kayıkçıklara konularak bir elektrik fırında 20 saat süresince, 1425 °C sıcaklıkta sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterleme işleminde fırının ısıtma ve soğutma hızı 250 °C/saat olup, numuneler hava ortamında sinterlenmiştir.

Sinterlenen örnekler Cu–K_α radyasyonlu, 2θ=15–60° aralığında, 2°/dakika tarama hızında ve Ni filtreye sahip X–ray difraktometresi (XRD, Rigaku Corp., D–MAX 2200) kullanılarak kristal yapıları incelenmiştir. Sinterlenmiş numunelerin mikroyapı özellikleri ve elementel kompozisyonları SEM (JEOL Ltd., JSM–5910LV) ve EDS (OXFORD Industries INCAX–Sight 7274; 133–eV çözünürlükte 5.9 keV) kullanılarak araştırılmıştır. Seramik fosforların uyarma/ emisyon spektrumları uyarıcı ışın kaynağı 150 W gücünde Xe-lamba olan (SCINCO CO., FluoroMate FS–2) floresans spektrofotometresi gerçekleştirilmiştir. Yakın kızılötesi analizleri 1450 ile 1650 nm dalgaboyu aralığında ve 800 nm dalgaboyunda uyarmalı diod lazer kullanılarak, lazer spektroskopisi (cihaz modeli no: LDI 820) ile incelenmiştir. Yapısal ve lüminesans analizler oda sıcaklığında yapılmıştır.

3. Bulgular

3.1. X-Işınları Difraktometresi ve SEM-EDS Analizleri

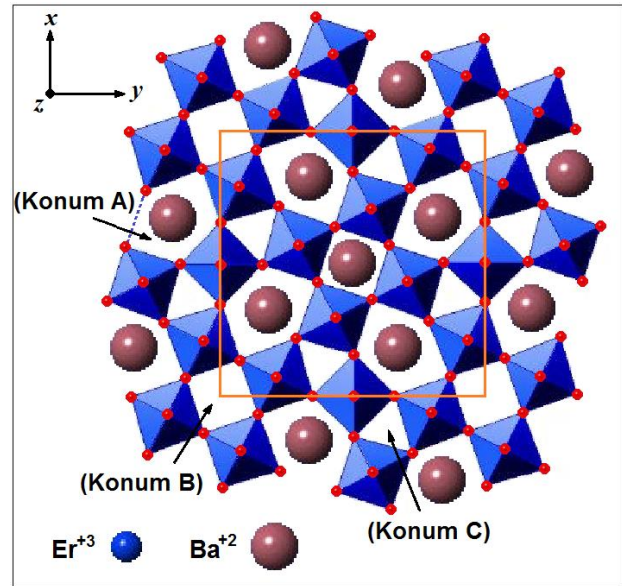
Katkısız BaTa₂O₆ ve Er⁺³ katkılı BaTa₂O₆ numunelerin XRD analiz sonuçları Şekil 1 'de verilmiştir. XRD sonuçlarında görüldüğü üzere %10 mol Er⁺³ katkı ilavesine kadar tek fazlı BaTa₂O₆ (JCPDS card No.17-0793) yapısı varlığını sürdürmüştür. XRD analizine göre numuneler TTB kafes yapıya sahip olup kristal düzeni tetragonal simetride ve *P4/mbm* space gruptadır. TTB-BaTa₂O₆ kafes parametreleri *a*=12.52 (Å), *c*=3.956 (Å) ve *V*=620.10 (Å)³ olarak rapor edilmiştir [16]. Ayrıca, X-ışını difraksiyonu piklerindeki farklılıklardan görüldüğü gibi %10 mol üzeri Er⁺³ katkılarda ErTaO₄ (JCPDS card No. 72-2015) [22] ikincil fazı gözlemlenmiştir.



Şekil 1. Katkısız ve Er⁺³ katkılı BaTa₂O₆ yapılarının XRD analiz sonuçları.

Oksit bileşikler için, TTB yapısı A₂BC₂M₅O₁₅ genel formülü ile ifade edilebilir. Beşgen şekilli 15 KN 'lı (koordinasyon numarası) A konumlarına ve dörtgen şekilli 12 KN 'lı B konumlarına, K⁺ ve Ba²⁺ gibi büyük katyonlar yerleşebilirken, üçgen şekilli ve 9 KN 'lı C konumlarına Li⁺ gibi küçük katyonlar yerleşebilir. Oktehdralin 6 KN 'lı M konumlarına (M=Nb,Ta,Mo,

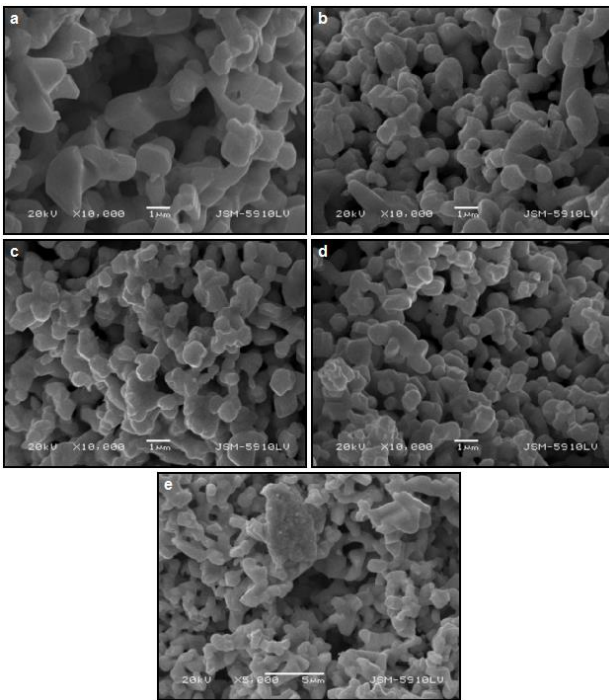
W) ise küçük ve yüksek yüklü katyonlar yerleşebilir [23]. TTB-BaTa₂O₆ kafes yapısı olarak ele alındığında; geniş beşgen A konumları tamamen dörtgen B konumları ise kısmen Ba⁺² iyonları ile dolu iken, küçük iyonlarının yerleşebileceği üçgen C konumları boş durumdadır. İyon yarıçapı ve valans durumu temelinde; 12 KN 'lu ve 1.61 (Å) iyon yarıçapına sahip Ba⁺² iyonlarının yerleştiği B konumlarına, 9 KN 'lu ve iyon yarıçapı 1.062 (Å) olan Er⁺³ katyonları yerleşebilir. Ayrıca, Er⁺³ iyonları Ba⁺² iyonlarının yerleşiminde daha büyük koordinasyona sahip 15 KN 'lu A konumlarına kolayca yerleşebilir. Diğer yandan, üçgen şekilli C konumları küçük hacimlerinden dolayı Er⁺³ iyonu yerleşimine uygun değildir. Şekil 2 'de TTB-BaTa₂O₆ yapısının z eksenı yönünde şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 2. TTB-BaTa₂O₆ kristal yapısının şematik gösterimi.

XRD iki teta piklerinde bir miktar sola kayma ve genişleme, %5 mol üzeri katkılarda kafes sabitinde artışı veya kafeste genleşmeyi işaret etmektedir. TTB kafeste kayma ve bükülmenin sonucu olarak Er⁺³ iyonlarının yapıya girdiği söylenebilir. XRD analizinde, Er⁺³ katkılı BaTa₂O₆ yapısı her ne kadar %10 mol katkı oranına kadar tek fazlı yapısını korumuş ise de, kafesteki gerilmelere bağlı olarak, elektronik yük dengesi kaçınılmaz olarak bir miktar etkilenecektir. TTB kristalin %10 mol Er⁺³ oranına kadar gerek tek fazlı yapısını koruması ve gerekse elektronik yük dengesini belirli ölçüde sağlaması bir miktar Ba⁺² iyonunun buharlaşma sonucu kaybıyla açıklanabilir. Ayrıca bazı Ba⁺² iyonlarının yapıdan ayrılması bir miktar TaO₆ oktahedral bozulmasına

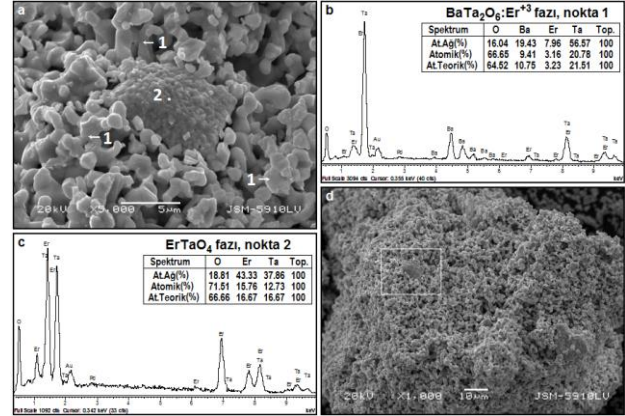
veya Ta⁺⁵ kaybına neden olsa da bu etki düşük düzeydedir [24,25]. Diğer yandan yapıya yerleşen Er⁺³ iyonları öncelikle Ba⁺² kaybıyla boşalan yüksek koordinasyonlu (15 KN) A konumlarına ve takiben 12 koordinasyonlu B konumlarının boş kısımlarına yerleşmesi daha olasıdır [24]. Katkı artışına bağlı olarak %10 mol Er⁺³ üzerinde tek fazlı yapı özelliği değişerek ErTaO₄ fazı oluşmuştur. TTB yapının, A ve B konumlarına her ne kadar Er⁺³ iyonları yerleşmiş ise de, yapıya girmeyen bir miktar Er⁺³ iyonu ErTaO₄ fazı oluşumuna yönelmiş olabilir. Ayrıca %10 mol üzerinde oktahedral bozulması ile artan Ta⁺⁵ iyon kaybıda minör faz oluşumunu teşvik etmiş olabilir.



Şekil 3. (a) Katkısız BaTa₂O₆, (b) %2.5 mol, (c) %5 mol, (d) %10 mol ve (e) %20 mol Er⁺³ iyonu katkılı BaTa₂O₆ yapılarının ×10.000 büyütmedeki SEM (ikincil elektron) mikroyapı fotoğrafları.

Katkısız, %2.5, %5, %10 ve %20 mol Er⁺³ katkılı BaTa₂O₆ numunelerin SEM mikroyapı fotoğrafları Şekil 3(a-e) 'de verilmiştir. SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi Er⁺³ katkı artışına bağlı olarak tane boyutu azalarak ve 0.5–5 µm aralığında değişmiştir. Konsantrasyon artışına bağlı olarak tane boyutunun azalması; kafes bozulması veya çarpılmasının aşırı tane büyümesini baskılaması ile açıklanabilir [26]. Ayrıca SEM incelemeleri katkı artışına bağlı olarak yuvarlakımsı tane şeklinin bir miktar köşeli tane şekle dönüştüğünü göstermiştir.

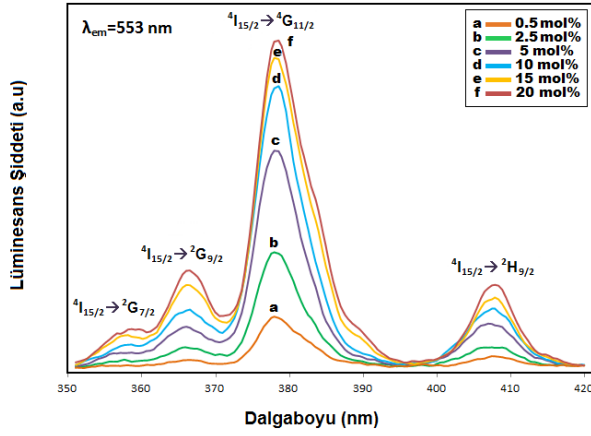
SEM-EDS analizleri gerçekleştirilen %15 mol Er⁺³ katkılı BaTa₂O₆ numunenin SEM fotoğrafları, x5000 büyütmede Şekil 4(a), x1000 büyütmede Şekil 4(d) ve EDS spektrumları Şekil 4(b,c) 'de verilmiştir. EDS sonuçlarında, Er⁺³ katkılı BaTa₂O₆ fazının (nokta 1) Şekil 4(b) 'de, ErTaO₄ fazının (nokta 2) Şekil 4(c) 'de verilen elementel kompozisyonları, teorik elementel kompozisyonlarıyla ve XRD sonuçlarıyla uyumludur.



Şekil 4. 15 mol Er⁺³ katkılı numunenin SEM fotoğrafları, (a) x5000 büyütmede Er⁺³ katkılı BaTa₂O₆ fazının küçük taneleri (nokta 1) ve ErTaO₄ fazı (nokta 2), (d) x1000 büyütmede gösterilen x5000 büyütmenin konumu, EDS analiz sonuçları (b) BaTa₂O₆:Er⁺³ fazı ve (c) ErTaO₄ fazı.

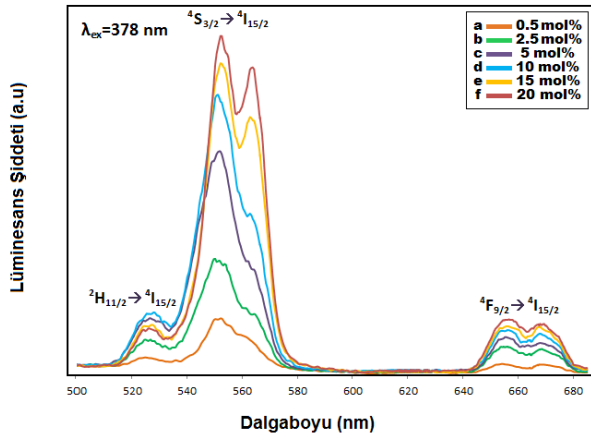
3.2. Fotolüminesans Analizleri

Tetragonal BaTa₂O₆ konak (host) yapısı 77 K 'de; 303 nm dalgaboyunda kaynak ile uyarılarak 450–600 nm aralığında geniş emisyon sergilemiştir [14]. Diğer taraftan, Eu⁺³ katkılı BaTa₂O₆ konak yapısının O²⁻–Eu⁺³ geçişleri veya O²⁻ anyonu 2P⁶ orbitalinden Eu⁺³ katyonu boş 4f⁶ haline yük transferi geçişi 260 nm civarındadır [21]. Ayrıca, tantalat yapılar benzer bileşikler niobatlarla göre; Ta–O bağ titreşiminin Nb–O bağ titreşiminden daha düşük frekanslarda oluşması nedeniyle, bu durum tantalatlara fonon yoğunluğu açısından daha çok negatif enerji sağlar [27]. Düşük fonon enerjisi, tantalat örgülü konak yapıdan NT⁺³ iyon merkezine olan enerji transferin de uyarılma verimini artıracaktır.



Şekil 5. BaTa₂O₆:Er⁺³ fosforlarının 553 nm dalgaboyunda emisyon kaynağı ile gözlenen uyarılma spektrumları.

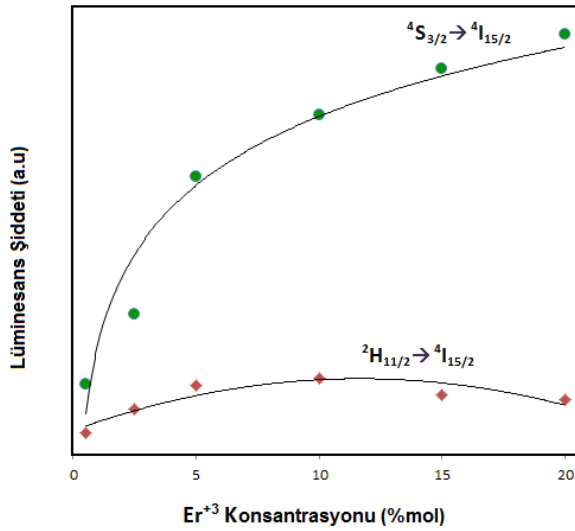
BaTa₂O₆:xEr⁺³ (%0.5≤x≤%20 mol katkı) fosforların uyarılma spektrumları için dalgaboyu 553 nm olan emisyon kullanılmış ve spektrumlar **Şekil 5** 'te verilmiştir. Spektrumlarda BaTa₂O₆:Er⁺³ fosforuna ait dört uyarılma piki $4I_{15/2} \rightarrow 2G_{7/2}$ (358 nm), $4I_{15/2} \rightarrow 2G_{9/2}$ (366 nm), $4I_{15/2} \rightarrow 2G_{11/2}$ (378 nm) ve $4I_{15/2} \rightarrow 2H_{9/2}$ (408 nm) geçişlerinden elde edilmiştir. Belirlenen uyarılma geçişleri Dieke diyagramında tanımlanmıştır [28].



Şekil 6. BaTa₂O₆:Er⁺³ fosforlarının 378 nm dalgaboyunda uyarılması ile gözlenen emisyon spektrumları.

BaTa₂O₆:xEr⁺³ (%0.5≤x≤%20 mol katkı) fosforların görünür bölge emisyonlarını belirlemek için, 378 nm dalgaboyunda şiddeti en yüksek uyarılma piki kullanılmış ve spektrumlar **Şekil 6** 'da verilmiştir. BaTa₂O₆:Er⁺³ fosforunun sergilemiş olduğu bu üç emisyon piki Er⁺³ iyonunun yeşil bölgede 527 nm ile 553 nm dalgaboylarında, kırmızı bölgede 657 nm dalgaboyunda, sırasıyla $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ ve $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ geçişlerine atfedilir.

Şekil 7 'de Er⁺³ konsantrasyon ile emisyon değişimi grafiği verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi en yüksek şiddete sahip $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ bant geçişinin emisyonu Er⁺³ katkı ilavesi ile sürekli artış göstermiş ve BaTa₂O₆:Er⁺³ fosforunun genel olarak emisyonunda azalma veya konsantrasyon sönümlenmesi meydana gelmemiştir. Konsantrasyon sönümlenmesi olgusu emisyonun belirli bir NT⁺³ iyon konsantrasyonu sonrası azalması veya uyarılma enerjisinin ışımasız enerji haline dönüşerek transfer edilmesi şeklinde tanımlanabilir. Genellikle iki nedene dayanır; (1) yapısal kusurlar (empüriteler, kafes kusurları vb), (2) NT⁺³ iyonları arasındaki mesafenin kısalması olarak sayılabilir [9]. BaTa₂O₆:Er⁺³ fosforunda her ne kadar emisyon azalması gelmemiş ise de bir miktar kafes bozulması, az oranda ErTaO₄ fazı ve katkı artışıyla Er⁺³-Er⁺³ mesafesinin kısalması fosforun ışımasız enerji transferi teşvik ederek, emisyon azalmasını kolaylaştıracaktır. Diğer taraftan, **Şekil 7** 'de verilen $2S_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ geçişinin emisyonunda %15 ve %20 mol katkılarda konsantrasyon sönümlenmesi meydana gelmesi bu şekilde yorumlanabilir. Zira, $2S_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ geçişi kristalde bölgesel değişimlere aşırı derecede duyarlı geçiştir ve bu nedenle özellikle Er⁺³ katkı iyonlarının çevresindeki değişimi algılamak için uygundur [29]. Er⁺³ artışı ile kristal yapıda değişen yük dengesi bölgesel simetrisinin değişmesine ve optiksel merkez uyumsuzluğuna sahip alanlar oluşmasına neden olmaktadır [29,30]. XRD analizinde değinildiği gibi %5 mol üzerinde artan kafes gerilmeleri ve meydana gelen kristal alan değişimi, optiksel aktif iyonun %10 mol Er⁺³ katkıdan sonra $2S_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ geçişinde ışımasız bir radyasyona veya emisyon sönümlenmesine neden olmuş olabilir. Diğer yandan $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ geçişinin emisyonu %15 ve %20 mol katkılarda büyük dalgaboyuna kayma göstermiş ve 564 nm emisyonu artmıştır. Dallanan ve genişleyen $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ bant geçişinin emisyonu, Er⁺³ iyonu kristal çevresinde meydana gelen değişimlere atfedilebilir [29,30]. Ayrıca, $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ geçişinin 564 nm 'de artan emisyonunu, değişen yük dengesi sonucu optiksel aktif simetri yansımaların bir miktar büyük dalga boyuna kayması şeklinde açıklamak da mümkündür.

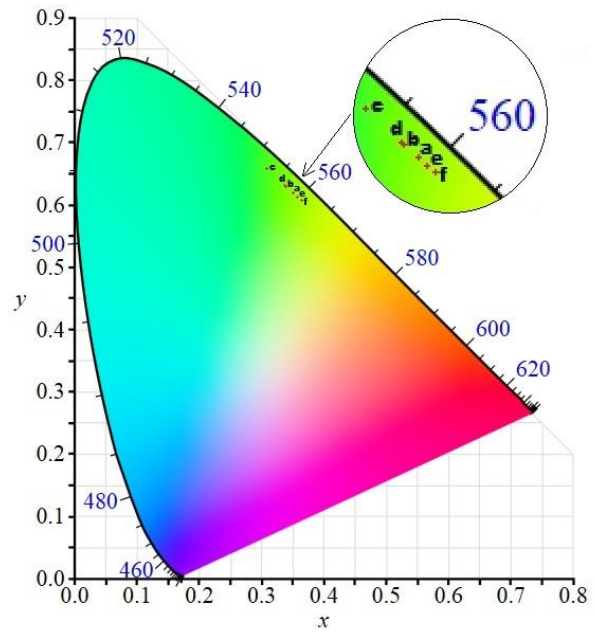


Şekil 7. $⁴S_{3/2} \rightarrow ⁴I_{15/2}$ ve $²H_{11/2} \rightarrow ⁴I_{15/2}$ geçişlerine ait emisyon şiddeti ile Er^{+3} konsantrasyonu değişimi.

$BaTa_2O_6:Er^{+3}$ fosforunun farklı konsantrasyonları için 378 nm uyarma dalgaboyuna ait renklilik kordinatları (x,y) Şekil 8 'de gösterilerek, Tablo 1 'de verilmiştir. Renk koordinatları CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) referans alınarak emisyon spektrumlarından belirlenmiştir ve CIE diyagramda gösterilmiştir. Şekil 8 'de $BaTa_2O_6:Er^{+3}$ fosforların yeşil bölgede yerleştiği fakat sarı bölgeye oldukça yakın olduğu veya sarımsı-yeşil kuşakta oldukları görülmektedir.

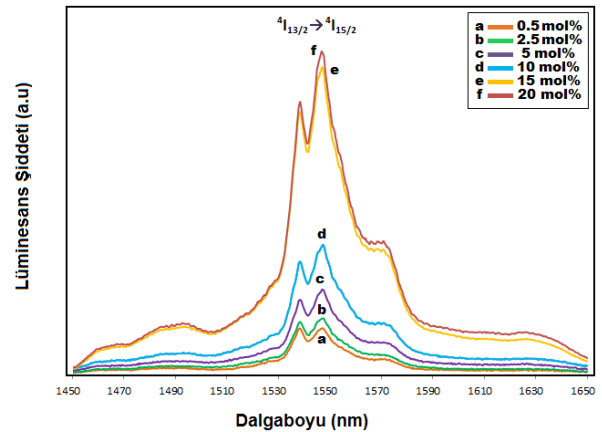
Tablo 1. $BaTa_2O_6:Er^{+3}$ fosforlarının konsantrasyona bağlı, 378 nm dalgaboyu uyarılarak elde edilen CIE renk koordinatları.

Numune	Er^{3+} konsantrasyonu (%mol)	CIE renk koordinatları	
		x	y
a	0.5	0.3508	0.6203
b	2.5	0.3390	0.6305
c	5	0.3085	0.6593
d	10	0.3373	0.6322
e	15	0.3576	0.6136
f	20	0.3644	0.6085



Şekil 8. $BaTa_2O_6:Er^{+3}$ fosforları renklilik koordinatlarının CIE diyagramında gösterimi ($\lambda_{ex}=378$ nm dalgaboyunda).

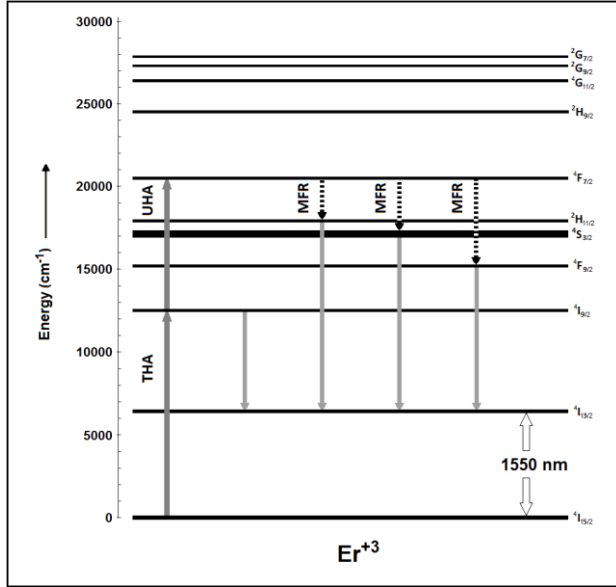
$BaTa_2O_6:Er^{+3}$ fosforunun lazer bölgesi lüminesans özellikleri yakın kızılötesi analizi ile incelenmiştir. Şekil 9 'da $BaTa_2O_6:Er^{+3}$ fosforunun $⁴I_{13/2} \rightarrow ⁴I_{15/2}$ bant geçişine (1450–1650 nm) ait karakteristik emisyon spektrumları verilmiştir. Yakın kızılötesi emisyonu, Er^{+3} katkı artışıyla %20 mol oranına kadar artış göstermiştir. Spektral profilden görüldüğü gibi katkı artışıyla emisyon %10 mol'e kadar değişmemesine karşılık %10 mol üzerinde dramatik bir şekilde artmıştır. Bu durum uyarılma enerjisinin kristalde optiksel aktif simetri merkez yansımalarının $⁴I_{13/2}$ seviyesine transfer edilerek emisyonda değişime yol açmasıyla açıklanabilir.



Şekil 9. $BaTa_2O_6:Er^{+3}$ fosforlarının 800 nm dalgaboyunda uyarma kaynağı ile gözlenen yakın kızılötesi emisyonları.

Şekil 10 'da $BaTa_2O_6:Er^{+3}$ fosforunun enerji transfer süreci verilmiştir. İlk olarak, Er^{+3} iyonunun elektron

enerji seviyeleri temel hal absorpsiyonu (THA) ile $^4I_{15/2}$ seviyesinden $^4I_{11/2}$ seviyesine uyarılmıştır. Daha sonra, uyarılma hali absorpsiyonu (UHA) ile $^4I_{11/2}$ seviyesinden $^4F_{7/2}$ seviyesine uyarılmıştır. Sonunda, multifonon rahatlaması (MFR) sürecini takiben $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ ve $^4F_{9/2}$ seviyelerinden uyarılarak $^4I_{13/2}$ seviyesinde yakın kızılötesi emisyonu vermiştir.



Şekil 10. BaTa₂O₆:Er³⁺ fosforunun yakın kızılötesi emisyonu oluşumunda muhtemel enerji transfer seviyelerinin diyagramda gösterimi.

Diğer yandan, Şekil 9 'da yakın kızılötesi emisyonunda %15 ve %20 mol katkılarda meydana gelen yüksek artış; görünür bölgede $^4S_{3/2}$ seviyesinde ortaya çıkan 564 nm emisyonuna bağlı olabilir. Zira %10 mol oranına kadar 553 nm 'deki yeşil emisyon ek olarak, %10 mol üzerinde 564 nm 'de diğer bir emisyon piki ortaya çıkması sonucu toplamda yeşil emisyon oranı artmıştır. Sonuç olarak, bu durum lazer kaynakla uyarılan BaTa₂O₆:Er³⁺ fosforunun $^4S_{3/2}$ seviyesinden $^4I_{13/2}$ seviyesine olan enerji transferini artırarak yakın kızılötesi emisyonunda benzer bir etkiyi yapmış olabilir.

Görünür ve lazer fotoluminesans analiz sonuçları Er³⁺ katkılanmış BaTa₂O₆ seramik fosforunun yeşil emisyon ve lazer uygulamaları için aday olabilme özelliğini ortaya koymuştur.

4. Tartışma ve Sonuç

Er³⁺ katkılı TTB-BaTa₂O₆ seramik fosforları katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilmiştir. XRD sonuçları Er³⁺ iyonlarının TTB yapı içerisine dağıldığını ve %0.5–10 mol aralığında tek fazlı yapı oluşumunu

doğrulamıştır. Yapının elektronik yük dengesi, kafes bozulması, Ba²⁺ kaybı ve ikincil ErTaO₄ fazı varlığına bağlanabilir. SEM analizinde Er³⁺ artışına bağlı olarak tane boyutunun azalması kafes sabitindeki çarpılma ile açıklanabilir. BaTa₂O₆:Er³⁺ fosforunun görünür ve yakın kızılötesi fotoluminesans katkı ilavesi artış göstermiştir. Fosforunun görünür bölge yeşil renk emisyonları $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ geçişlerinde, kırmızı renk emisyonu $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ geçişinde, yakın kızılötesi (lazer) emisyonu ise $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ geçişinde gözlenmiştir. Fosforların CIE renklilik kordinatları yeşil-sarı bölgeye yerleşmiştir. BaTa₂O₆:Er³⁺ fosforu, görünür ve yakın kızılötesi analiz sonuçlarına göre beyaz LED 'ler için üçlü renk (kırmızı/yeşil/mavi) bileşenleri olarak ve yakın kızılötesi lazer alanın da potansiyeli olan malzeme olarak değerlendirilebilir.

Kaynaklar

1. Marciniak, L., Stefanski, M., Tomala, R., Hreniak, D. and Strek, W., 2015. Synthesis and spectroscopic properties of RbLa_{1-x}Eu_xP₄O₁₂ nanocrystals, *J Alloy Compd*, **624**, 210–215.
2. Yang, H.M., Shi, J.X. and Gong, M.L., 2005. A novel red emitting phosphor Ca₂SnO₄:Eu³⁺, *J Solid State Chem*, **178**, 917–920.
3. Yang, Z., Wu, H., Li, J., Shao, B., Qiu, J. and Song, Z., 2015. Slow light enhanced near infrared luminescence in CeO₂: Er³⁺, Yb³⁺ inverse opal photonic crystals, *J Alloy Compd*, **641**, 127–131.
4. Tamrakar, R.K., Bisen, D.P., Brahme, N., Sahu, I.P. and Upadhyay, K., 2015. Structural and luminescence behavior of Gd₂O₃:Er³⁺ phosphor synthesized by solid state reaction method, *Optik*, **126**, 2654–2658.
5. Qiu, Z., Zhou, Y., Lu, M., Zhang, A. and Ma, Q., 2008. Combustion synthesis of three-dimensional reticular-structured luminescence SrAl₂O₄:Eu,Dy nanocrystals, *Solid State Sci*, **10**, 629–633.
6. Rasool, S.N., Moorthy, L.R. and Jayasankar, C.K., 2013. Optical and luminescence properties of Dy³⁺ ions in phosphate based glasses, *Solid State Sci*, **22**, 82–90.
7. Nakamura, S. and Fasol, G., 1997. The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Laser, Springer, Berlin, Germany,.
8. Levine, A.K., and Palilla, F.C., 1964. A new, highly efficient red-emitting cathode luminescent phosphor (YVO₄:Eu) for color television, *Appl Phys Lett*, **5**, 5118–120.

9. Solé, J.G., Bausá, L.E., and Jaque, D., 2005. An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, John Wiley & Sons Ltd, England.
10. Layden, G.K., 1968. Dielectric and structure studies of hexagonal BaTa₂O₆, *Mater Res Bull*, **3**, 349.
11. Kovba, L.M., Lykova, L.N., Paromova, M.V. and Lopato, L.M., 1977. Barium oxide–tantalum oxide system, *Russ J Inorg Chem*, **22**, 1544.
12. Ichinose, N. and Shimada, T., 2006. Effect of grain size and secondary phase on microwave dielectric properties of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ and Ba([Mg, Zn]_{1/3}Ta_{2/3})O₃ systems, *J Eur Ceram Soc*, **26**, 1755–1759.
13. Lee, Y.H., Kim, Y.S., Kim, D.H. and Oh, M.H., 2000. Conduction mechanisms in barium tantalates films and modification of interfacial barrier height, *IEEE T Electron Dev*, **47**, 71–76.
14. Kato, H. and Kudo, A., 1998. New tantalate photocatalysts for water decomposition into H₂ and O₂, *Chem Phys Lett*, **295**, 487–492.
15. İlhan, M., 2014. Synthesis, structure and photoluminescence properties of Ho³⁺ doped TTb–BaTa₂O₆ phosphors, *Solid State Sci*, **38**, 160–168.
16. Layden, G.K., 1967. Polymorphism of BaTa₂O₆, *Mater Res Bull*, **2**, 533–539.
17. Magneli, A., 1949. The crystal structure of tetragonal potassium tungsten bronze, *A Ark Kemi*, **1**, 213–221.
18. Hyde, B.G. and Keefe, M.O., 1973. Relations between the DO₉(ReO₃) structure type and some 'bronze' and 'tunnel' structures, *Acta Crystallogr A*, **29**, 243–248.
19. Roulland, F., Josse, M. and Castel, E., 2009. Influence of ceramic process and Eu content on the composite multiferroic properties of The Ba_{6–2x}Ln_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9–x}O₃₀ TTb system, *Solid State Sci*, **11**, 1709–1716.
20. Tressaud, A., 2011. Structural architecture and physical properties of some inorganic fluoride series: a review, *J Fluorine Chem*, **132**, 651–659.
21. İlhan, M., Ekmekçi, M.K., Mergen, A. and Yaman, C., 2016. Synthesis and optical characterization of red-emitting BaTa₂O₆:Eu³⁺ phosphors, *J Fluoresc*, **26**, 1671–1678.
22. Siqueira, K.P.F., Carmo, A.P., Bell, M.J.V. and Dias, A., 2016. Optical properties of undoped NdTaO₄, ErTaO₄ and YbTaO₄ ceramics, *J Lumin*, **179**, 146–153.
23. Simon, A. and Ravez, J., 2006. Solid–state chemistry and non–linear properties of tetragonal tungsten bronzes materials, *C R Chim*, **9**, 1268–1276.
24. İlhan, M., Mergen, A. and Yaman, C., 2013. Removal of iron from BaTa₂O₆ ceramic powder produced by high energy milling, *Ceram Int*, **39**, 5741–5750.
25. Zhu, G., Ci, Z., Ma, C., Shi, Y. and Wang, Y., 2013. A novel red emitting phosphor of Eu³⁺ doped TTb–type niobate NaSr₂Nb₅O₁₅ for white LEDs materials, *Mater Res Bull*, **48**, 1995–1998.
26. Sadiq, I., Khan, I., Aen, F., Islam, M.U. and Rana, M.U., 2012. Rana, M.U., (2012). Influence of rare earth Ce³⁺ on structural, electrical and magnetic properties of Sr²⁺ based W–type hexagonal ferrite, *Physica B*, **407**, 1256–1261.
27. Mumme, W.G., Grey, I.E., Roth, R.S. and Vanderah, T.A., 2007. Contrasting Oxide Crystal Chemistry of Nb and Ta: The Structures of the Hexagonal Bronzes BaTa₂O₆ and Ba_{0.93}Nb_{2.03}O₆, *J Solid State Chem*, **180**, 2429–2436.
28. Dieke, G.H., 1968. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, Interscience Publishers, New York.
29. Gonçalves, H.R., Messaddeq, Y., Chiasera, A., Jes, Y., Ferrari, M., and Ribeiro, S.J.L., 2008. Erbium–activated silica–zirconia planar waveguides prepared by sol–gel route, *Thin Solid Films*, **516**, 3094–3097.
30. Mortier, M., 2002. Between glass and crystal: Glass–ceramics, a new way for optical materials, *J Solid State Chem*, **62**, 207–211.