

## La<sub>1.90</sub>Eu<sub>0.10</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Sisteminin Sentezi ve Fotoluminesans Özelliklerinin İncelenmesi

Esra ÖZTÜRK<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 70200, Karaman

(Alınış / Received: 23.09.2016, Kabul / Accepted: 08.12.2016, Online Yayınlanma / Published Online: 27.12.2016)

### Anahtar Kelimeler

Fotoluminesans,  
XRD,  
Eu<sup>3+</sup>

**Özet:** A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> tipindeki La<sub>1.90</sub>Eu<sub>0.10</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sistemi yüksek sıcaklık katı hal yöntemlerinden seramik metot ile sentezlendi. Malzemenin sentez sıcaklığının belirlenmesi ve termal davranışlarının incelenmesi amacıyla termogravimetri-diferansiyel termal analiz (TG/DTA) sistemi kullanıldı ve belirlenen sıcaklıklarda kül/tüp fırınında reaksiyon gerçekleştirildi. Malzemenin kristal yapısı x-ışınları toz kırınım difraktometresiyle (XRD) kontrol edildi, yüzey morfolojisi ve elementel analizi taramalı elektron mikroskop (SEM) ile yapıldı. Fotoluminesans özellikler olan ışımaya ve uyarma dalga boyu ile ışımaya süresi fotoluminesans spektrofotometre (PL) ile belirlendi.

## Synthesis and Investigation Photoluminescence Properties Of La<sub>1.90</sub>Eu<sub>0.10</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> System

### Keywords

Photoluminescence,  
XRD,  
Eu<sup>3+</sup>

**Abstract:** A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> type La<sub>1.90</sub>Eu<sub>0.10</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> system was synthesized via ceramic method which is one of the high temperature solid-state reaction methods. To determine the materials sintering temperatures and investigate thermal properties, thermogravimetric and differential thermal analysis (TG/DTA) system were used and the reaction was done in furnace/tube furnace. The crystal structure of material was checked by x-rays powder diffractometer (XRD) and the surface morphology and elemental analysis were carried out with a scanning-electron microscope (SEM). Photoluminescence properties, the decay time, excitation and emission wavelengths were defined with photoluminescence spectrophotometer (PL).

### 1. Giriş

Fotoluminesans özellik, UV ve görünür bölgede uyarılan bir maddenin soğurduğu enerjiyi uyarma etkisi ortadan kalktıktan sonra bile yayabilmesi yani ışımaya yapabilesidir. Bu tür maddelere "ışıldar" veya "fosfor" denilir. Uyarılmış halden temel hale doğrudan geçiş olarak tanımlanan ve uyarma süresince devam eden ışımaya "floresans", uyarıcı etki ortadan kalktıktan sonra da ışımaya devam etmesi olayına "fosforesans" adı verilmektedir. Gecikme süresine göre,  $\tau_c < 10^{-8}$  s ise ışımaya floresans ve  $\tau_c > 10^{-8}$  s ise fosforesans olarak tanımlanır. Fosforesans ise kısa ( $\tau_c < 10^{-4}$  s) ve uzun ( $\tau_c > 10^{-4}$  s) süreli olmak üzere kendi arasında ikiye ayrılır. Bazen de ışımaya sürelerine göre ( $\tau$ ) göre, çok kısa süreli ( $\tau < 10^{-3}$  s), kısa süreli ( $\tau \approx s$ ), uzun süreli ( $\tau \approx$  dakika), çok uzun süreli ( $\tau \approx$  saat) ışıldarlar ve süper ışıldarlar ( $\tau > 10$  saat) olarak sınıflandırılırlar. Fotoluminesans olgusu floresans ve fosforesans terimlerini kapsar. Fotoluminesans özelliğın gözlemlendiği anorganik kristal yapıdaki ışıldar

maddeler genelde oksit, oksisülfür, sülfür, selenür, borat, fosfat, gallat, germanat, vanadat, sülfat, molibdat, alüminat, silikat ve alüminasilikat türü bileşiklerdir [1-5].

Doğal olarak fotoluminesans özelliğe sahip maddeler olduğu gibi, istenen amaca yönelik malzemeler de geliştirilebilir. Bunun için bir kristale (konut kristal), safsızlık atomları katkılanabilir, bu atomlar "aktivatör" atomlar olarak adlandırılırlar. Bu aktivatör atomlar dar bir enerji bandı oluşturmaları için çok az miktarlarda (% 1-10 mol) katkılanırlar. Katkılanırları kristalde ışımaya ve kusur merkezleri oluşturmaları dolaylı luminesans özellikler bakımından bir takım farklılıklara sebep olurlar. Bu amaç için en uygun katkı atomları kısmen dolu 4f alt kabuklarına sahip olmaları sebebi ile nadir toprak elementleridir. Konut kristalin kristal alanı içinde korunan ve ek enerji seviyeleri oluşturan katkı atomlarının kısmen dolu olan 4f alt kabukları arasındaki geçişler ışımaya neden olur [6].

Bu çalışma da, Eu<sup>3+</sup> katkılanmış La<sub>(2-x)</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>' nin sentezlenmesi, yapısal karakterizasyonu ve fotoluminesans özellikleri araştırıldı.

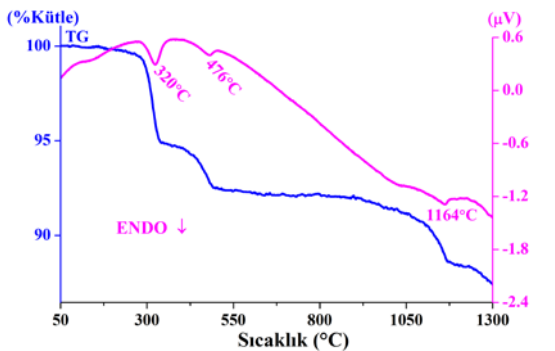
## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada sentez yöntemi olarak yüksek sıcaklık katı hal yöntemi kullanıldı. La<sub>1.90</sub>Eu<sub>0.10</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sistemini oluşturmak için La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% 99.99), Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% 99.99) ve RuO<sub>2</sub> (%99.9) başlangıç maddeleri stokiyometrik oranlarda (0.95:0.05:2.0) tartılarak agat havanda öğütüldü. Hazırlanan homojen başlangıç maddeleri karışımının reaksiyon optimumlarını belirlemek için Seiko Instruments Inc./Exstar TG/DTA 6200 marka TG/DTA sistemi ile 10°C/dk ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 1300 °C'ye kadar termal davranışları incelendi.

Termal analiz çalışmalarına göre, başlangıç maddeleri karışımına kül fırın içerisinde 800°C' de 20 saat ön ısıtma işlemi, 1200 °C, 1300 °C ve 1400 °C' de 72 saat ısıtma işlemi uygulandı ve yavaşça oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Isıtma işlemi uygulanan karışımın kristal yapısı, BRUKER AXS D8 ADVANCE model (40 kV, 30 mA, Cu-Kα, 0.02°/2θ) XRD ile belirlendi. Fotoluminesans özellikleri zenon lambalı 200-900 nm aralığında çalışan PTI marka QuantaMaster™ 30 model fotoluminesans spektrofotometre ile incelendi.

## 3. Bulgular

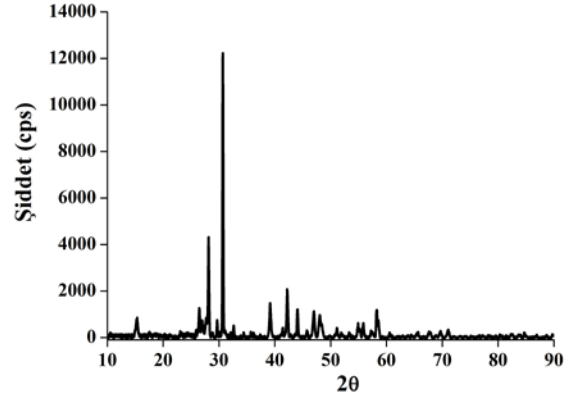
La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RuO<sub>2</sub> ve Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> başlangıç maddelerinden stokiyometrik oranlarda alınan katılar agat havanda 2 saat öğütüldükten sonra elde edilen karışımın TG/DTA sistemi ile termal davranışları incelendi. TG/DTA termal analiz sonuçları Şekil 1' deki grafikte görülmektedir. 50-1300 °C sıcaklıkları arasında gözlenen üç ayrı endoterm eşlik eden kütle kaybı oransal olarak miktarı fazla olan La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in saf haldeki TG/DTA eğrisi ile aynıdır [7]. Ancak faz oluşumuna ait bir endoterm gözlenmemektedir.



**Şekil 1.** Stokiyometrik oranlardaki (0.95:0.05:2.0) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RuO<sub>2</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> başlangıç maddelerinin ısıtma işlemi uygulanmadan önceki TG/DTA termogramı.

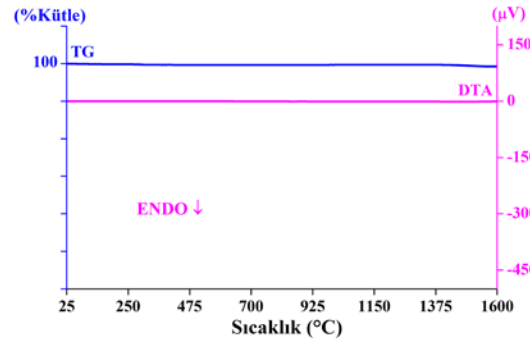
2 saat mekanik öğütme uygulanan karışıma, TG/DTA eğrilerinden elde edilen bilgilere göre ön ısıtma işlemi uygulandıktan sonra, 1200 °C, 1300 °C ve 1400 °C'de ısıtma işlemi uygulanması uygun görüldü. Başlangıç maddelerinden oluşan karışıma kül fırında, alumina

kreze içerisinde 800 °C'de 20 saat ön ısıtma işlemi uygulandıktan sonra 1200 °C, 1300 °C ve 1400 °C'de 72 saat ısıtma işlemi uygulandı. Elde edilen katı karışımın toz deseni Şekil 2' de görülmektedir.



**Şekil 2.** 1400 °C'de ısıtma işlemi uygulanan La<sub>1.90</sub>Eu<sub>0.10</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sisteminin XRD toz deseni.

1400 °C'de 72 saat gerçekleştirilen katı hal tepkimesi sonucunda bile tek fazlı bir kristal sistemi elde edilemedi. Bu defa 1400 °C'de 72 saat ısıtma işlemi uygulanan katı karışımın TG/DTA termogramı 1600 °C'ye kadar kaydedildi (Şekil 3). XRD sonuçlarını destekler nitelikte, 25-1600 °C sıcaklıkları arasında herhangi bir kütle ve faz oluşumuna ait endoterm gözlenmemektedir. Çünkü TG/DTA analizi uygulanan toz, artık başlangıç maddelerinden oluşmayan ancak tek fazlı kristal sisteme sahip olmayan bir yapıdır ve termal analizde uygulanan sıcaklık karşısında stabil olması beklenmektedir. Bu sebeple başka bir ısıtma işlemi uygulanmadı.

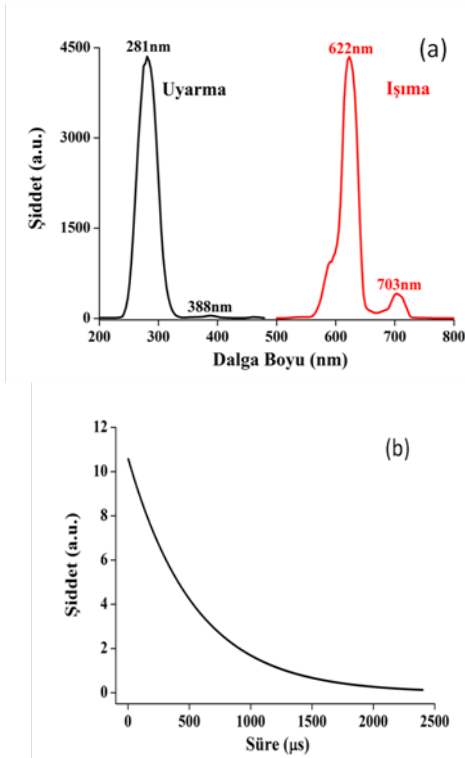


**Şekil 3.** 1400 °C'de ısıtma işlemi uygulanan La<sub>1.90</sub>Eu<sub>0.10</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sisteminin TG/DTA eğrisi.

1400 °C ısıtma işlemi uygulanan La<sub>1.90</sub>Eu<sub>0.10</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sistemi 200 nm ile 900 nm aralığında fotoluminesans spektrofotometre ile tarandı. Uyarılma ve ışınım spektrumu ile ışınım süresi eğrisi Şekil 4 'de görülmektedir. Eu<sup>3+</sup> iyonlarının 281 nm' de yük transfer geçişi ve 388 nm' de <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>L<sub>6</sub> geçişi ile uyarılan sistem, 622 nm' de (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>) ve 703 nm' de (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>) Eu<sup>3+</sup> iyonlarının karakteristik geçişlerinden kaynaklanan ışınım bantlarına sahiptir [8-13]. Malzemenin ışınım süresi, Eşitlik 1. kullanılarak 544.4 μs olarak hesaplandı.

$$I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + C \quad (1)$$

I: ışıma şiddeti, A<sub>1</sub>, C: sabit, t: zaman ve τ<sub>1</sub>: ışıma süresidir.



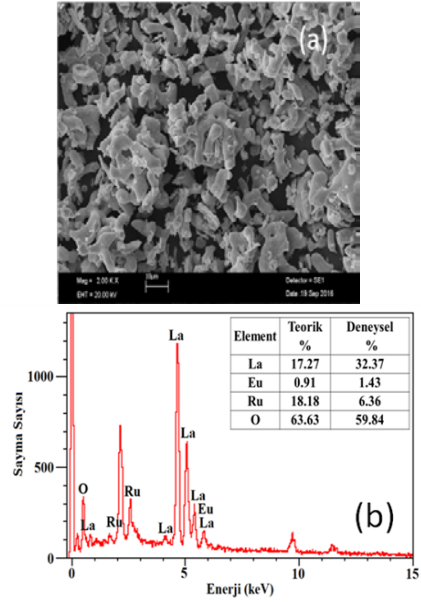
**Şekil 4.** La<sub>1.90</sub>Eu<sub>0.10</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sisteminin (a) uyarma ve ışıma spektrumu, (b) ışıma süresi.

La<sub>1.90</sub>Eu<sub>0.10</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>' in 1400 °C ısıl işlem sonunda elde edilen toz formdaki fazının SEM ile yüzey analizi yapıldı ve sistemi oluşturan taneciklerin 2.000 kat büyütülmüş görüntüsü kaydedildi. La<sub>1.90</sub>Eu<sub>0.10</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sisteminin 2.000 kat büyütülmüş görüntüsü ve EDX analizi Şekil 5' de görülmektedir. SEM görüntüsüne göre tanecik boyutlarının 10.0 μm' ye ulaşabildiği görülmektedir. Safsızlık atomu içermeyen sistemin noktasal element analizine göre teorik ve deneysel atom yüzdeleri, tek fazlı sistem elde edilemediğinden tam bir uyum içerisinde değildir. Element analizi noktasal yapıldığından ve oluşan yapı homojen bir katı çözelti olmadığından, analiz yapılan noktada elementlerin kullanılan oranlara göre homojen dağılım göstermemesi ve beklenen teorik değerden sapması beklenen bir sonuçtur.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> tipindeki La<sub>1.90</sub>Eu<sub>0.10</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sistemi yüksek sıcaklık katı hal yöntemlerinden seramik metot ile sentezlendi. Malzemenin sentez sıcaklığı, başlangıç maddelerinden oluşan karışıma uygulanan TG/DTA ile belirlendi. Ancak XRD verilerine göre tek fazlı sistem oluşmadığı tespit edildi. Katı hal reaksiyonundan sonra tekrarlanan TG/DTA verilerine göre de yeni bir faz oluşumu olmadığı teyit edildi. Fotoluminesans spektrofotometre ile yapılan analizler sonucunda 544.4 μs ışıma süresine sahip olan La<sub>1.90</sub>Eu<sub>0.10</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sistemi, Eu<sup>3+</sup> iyonlarının 281 nm' de yük transfer geçişi ve 388 nm' de <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>L<sub>6</sub>

geçiş ile uyarılmakta, 622 nm' de (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>) ve 703 nm' de (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>) Eu<sup>3+</sup> iyonlarının karakteristik geçişlerinden kaynaklanan ışıma yapmaktadır [8-13]. La<sub>1.90</sub>Eu<sub>0.10</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, baskın olan kırmızı bölge ışıması sebebi ile opto-elektronik uygulamalar için aday olabilir.



**Şekil 5.** La<sub>1.90</sub>Eu<sub>0.10</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sisteminin (a) SEM görüntüsü, (b) EDX analizi.

#### Kaynakça

- [1] Nakazawa, E., Mochida, T. 1997. Traps in SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor with rare earth ion doping. Journal of Luminescence, 72 (2011), 236-237.
- [2] Katsumata, T., Nabaie, T., Sasajima, K., Komuro, S. And Morikawa, T. 1997. Effects of composition on the long phosphorescent SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup> phosphor Crystals. Journal of Electrochemical Society, 28 (1997), 243-247.
- [3] Shen, C., Yang, Y., Jin, S., Feng, H. 2008. Synthesis and luminous characteristics of 0.1 Mn<sup>2+</sup> phosphor for WLED. International Journal of Light Electronic, 121 (2008),1-4.
- [4] Matsuzawa, T., Aoki, Y., Takeuchi, N., Murayama, Y. 1996. New long phosphorescent phosphor with high brightness, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>. Journal of Electrochemistry Society, 143 (1996), 26-70.
- [5] Yamamoto, H., Matsuzawa, T. 1997. Mechanism of long phosphorescence of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup> and SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Nd<sup>3+</sup>. Journal of Luminescence, 72 (1997), 287-292.
- [6] David M. Hercules, D.M. 1966. Fluorescence and Phosphorescence Analysis Principle and Application. New York Interscience Publishers, 258s.
- [7] Çırcır, E. 2011. Aluminasilikat Bazlı Yeni Işıldarların Sentezi ve Karakterizasyonu. Erciyes

Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 195 s, Kayseri.

- [8] Li, Y.C., Chang, Y.H., Lin Y.F., Chang, Y.S., Lin Y.J. 2007. Synthesis and luminescent properties of Ln<sup>3+</sup>(Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>)-doped lanthanum aluminum germanate LaAlGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 439 (2007), 367–375.
- [9] Zhang, F., Wang Y., Tao Y. 2013. VUV spectroscopic properties of Ba<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>13</sub>:Re<sup>3+</sup> (Re<sup>3+</sup>= Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>). *Materials Research Bulletin*, 48 (2013), 1952–1956.
- [10] Lojpur, V., Čulubrk S., Dramićanin, M. 2016. Ratiometric luminescence thermometry with different combinations of emissions from Eu<sup>3+</sup> doped Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 169 (2016), 534-538.
- [11] Sils, J., Hausfeld, S., Clauß, W., Pahl, U., Lindner, R., Reichling, M. 2009. Impurities in synthetic fluorite for deep ultraviolet optical applications. *Journal of Applied Physics*, 106 (2006), 063109.
- [12] Öztürk, E., Karacaoglu, E. 2015. Luminescence properties of M<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup> (M:Mg, Ca) and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:RE<sup>3+</sup> (RE<sup>3+</sup>:Ho<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, and Yb<sup>3+</sup>). *J Therm Anal Calorim*, 119 (2015), 1063–1071.
- [13] Öztürk, E., Karacaoglu, E. 2015. Investigation of phase formation dependency of photoluminescence properties of Eu<sup>3+</sup> in Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup>,Dy<sup>3+</sup>and Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup>,Dy<sup>3+</sup> red-emitting phosphors. *J Therm Anal Calorim*, 120 (2015), 1139–1143.