

## Dy<sup>3+</sup> Katkılı BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Bileşiğinin Sentezlenmesi ve Optiksel Özelliklerinin Araştırılması

Sera İFLAZOĞLU<sup>1,2</sup>,

<sup>1</sup>Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Ankara, 06800, Türkiye

<sup>2</sup>TÜBİTAK Uzay Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, Ankara, 06800, Türkiye

e-posta: sera@metu.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6729-3184>

Geliş Tarihi: 19.10.2021

Kabul Tarihi: 22.02.2022

### Öz

Bu çalışmada disprosyum (Dy<sup>3+</sup>) katkı baryum tetraborat (BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) bileşikler katı hal sentez, mikrodalga yardımcı ve yüksek sıcaklık katı hal sentez metotları kullanılarak üretildiler. Bileşiklerin kristal yapısı, morfolojisi, kimyasal bağ oluşumları, Fotoluminesans (PL) ve Radyoluminesans (RL) özellikleri sırasıyla X ışınları toz kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), flüoresans ve X-ışını Lüminesans spektrometreler yardımıyla araştırılmıştır. Termal davranışın karakterize edilmesinde Diferansiyel-Termogravimetrik (DTA/TGA) termal analiz kullanılmıştır. XRD desenleri katkısız ve Dy<sup>3+</sup> katkı BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiklerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. FTIR sonuçları baryum tetraboratın sahip olduğu düzlemsel borat yapısını desteklemiştir. Dy<sup>3+</sup> katkı BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiklerinin fotoluminesans ışımaya spektrumu 351 nm'de uyarılarak 430-700 nm bölgesinde üç ışımaya bandı kaydedilmiştir. Dy<sup>3+</sup> metal iyonunun muhtemel olan mavi ışımaya <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> (463 nm), sarı ışımaya <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> (575 nm) ve zayıf pik <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>11/2</sub> (683 nm) enerji geçişleri gözlenmiştir. Radyoluminesans spektrumları Dy<sup>3+</sup> metal iyonuna ait enerji geçişlerini ve fotoluminesans spektrum sonuçlarını desteklemiştir.

### Anahtar kelimeler

Sentezleme Teknikleri;  
Disprosyum; Baryum  
Tetraborat;  
Fotoluminesans;  
Radyoluminesans.

## Synthesis and Investigation of Optical Properties of Dy<sup>3+</sup> Doped BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Compound

### Abstract

In this study, dysprosium (Dy<sup>3+</sup>) doped barium tetraborate (BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) compounds produced using solid-state synthesis, microwave-assisted, and high-temperature solid-state synthesis methods. The crystal structure, morphology, chemical bond formation, Photoluminescence (PL), and Radioluminescence (RL) properties of all synthesized compounds were investigated by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Fluorescence, and X-Ray Luminescence spectrometers respectively. Differential-Thermogravimetric (DTA/TGA) thermal analysis was used to characterize the thermal behavior. XRD patterns show that undoped and Dy<sup>3+</sup> doped BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> compounds were successfully synthesized. FTIR spectra of the barium tetraborate support the formation of planar borate units. Results shows emission spectra of Dy<sup>3+</sup> doped BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> compounds upon 351 nm excitation. The phosphors emitted three bands in 430-700 nm region at this excitation wavelength. The blue emission (463nm) corresponds to <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> transition, the yellow emission (575 nm) is associated with <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> transition, and the weak peak (683 nm) is related to the transition from <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>11/2</sub> (665 nm). Radioluminescence spectra supported the energy transitions of Dy<sup>3+</sup> metal ion and photoluminescence spectrum results.

### Keywords

Synthesis Techniques;  
Dysprosium; Barium  
Tetraborate;  
Photoluminescence;  
Radioluminescence.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Son zamanlarda kapsamlı bir şekilde araştırılan fosforlar, geniş uygulama alanlarına sahiptir (Jamalaiah *et al.* 2020, Jamalaiah and Rasool 2016).

Özellikle, nadir toprak iyonu katkılanmış fosforların, parlaklık, ayarlanabilir ışımaya, uzun floresan ömrü, büyük Stokes kayması, yüksek Lüminesans verimliliği ve fotokimyasal kararlılık gibi umut verici

spektroskopik özellikleri vardır (Pandey and Rai 2014). Bu özellikler, nadir toprak iyonu ile aktive edilmiş fosforları; amplifikatörlerde, ışık yayan diyotlarda (LED'ler), lazerlerde, floresan lambalarda, gizli parmak izi algılamada, X-ışını algılamada, optik sıcaklık algılamada, katot ışın tüplerinde, optik iletişimde, ekran panellerinde, enerji depolama cihazlarında, Lüminesans dozimetrelerinde, foto dinamik terapilerde, biyomedikal teşhislerde ve güneş pillerinde kullanışlı hale getirmektedir (Dey *et al.* 2014, Som *et al.* 2016, Pandey *et al.* 2015, Kumar *et al.* 2018, Dey *et al.* 2014).

Fosforların sentezlenmesinde ev sahibi bileşiğin ve içerisine katılacak için kullanılacak olan nadir toprak metal iyonunun seçimi ve aynı zamanda sentez yöntemi de oldukça önemlidir (Kellerman *et al.* 2018). Nadir toprak iyonu ile katılanmış fosforların ev sahibi matrislere bağlı olarak aktivatör veya duyarlılaştırıcı olarak görev yapan nadir toprak iyonları ile birçok ayrı enerji seviyesi arasındaki f-f geçişleri nedeniyle geniş bir spektral aralıkta belirgin ışımalar gösterir (Pathak *et al.* 2019). Çeşitli yaklaşımlar kullanarak nadir toprak iyonu katılanmış fosforların ışıltama şiddetini ve davranışını geliştirmek için çok sayıda araştırma yürütülmüştür (Som *et al.* 2016, Yousif *et al.* 2018, Pandey *et al.* 2017, Gül and Kurtuluş 2017, Yen *et al.* 2007, Feldmann *et al.* 2003, Blasse 1988, Höpfe 2009, Xie and Hirosaki 2007, Nikl 2006). Renk, yoğunluk ve ışıltama verimliliği gibi özellikler fosforların ışıltama merkezlerine, kristal yapılarına ve bileşimlerine bağlıdır (Pathak *et al.* 2019, Pandey *et al.* 2017). Fosforların eşsiz bileşimleri onları daha kullanışlı hale getirdiği için, uygun ev sahibi matrisleri ve katılacak nadir toprak iyonları seçerken kristal yapı, iyon yarıçapı, termal iletkenlik, kırılma indisi ve fonon frekansı göz önünde bulundurulması gereken temel faktörler olduğu belirtilmiştir (Pandey and Rai 2014).

Son zamanlarda, yüksek lüminesans özellikleri (ışık şiddeti ve parlaklık), renk saflığı ve kimyasal kararlılıkları sebebiyle, nadir toprak elementi katılanmış borat tabanlı fosforlar birçok inorganik bileşik arasında fazlaca dikkat çekmektedir (Zheng *et al.* 2015, Jeon *et al.* 2015). Borat bileşiklerinin en önemli kullanım alanları içinde avantajlı optik

özellikleri nedeniyle, ışık saçan diyot (LED), alan ışımaya diyotu (FED), katı hal lazerleri, termolüminesans dozimetreler ve yüksek enerjili radyasyon detektörleri yer almaktadır (Zheng *et al.* 2015).

Nadir toprak elementlerinin üç değerlikli iyonları arasında olan ve iyi bir aktivatör olan Dy<sup>3+</sup> iyonu farklı ev sahibi matrislerde mavi ve sarı renk aralığında iyi lüminesans özellik gösterir. Aynı zamanda, beyaz ışık gereksinimi olan cihazlar içinde çok önemlidir. Beyaz ışık ışımalarını yakalamak için Dy<sup>3+</sup> iyon konsantrasyonu değiştirilerek sarı/mavi ışımaya şiddet oranları ayarlanabilir (Jeon *et al.* 2015). Dy<sup>3+</sup> ışımaya spektrumu hem güçlü mavi <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> bant geçişini ve sarı <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> bant geçişini içerir. Manyetik dipol geçişlerinden kaynaklanan <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> geçişi ortamdan etkilenmezken, elektriksel dipol geçişleri sonucunda meydana gelen <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> geçişi, ortamın özelliğine duyarlıdır (Hussin *et al.* 2010). N. Wazir ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, Dy<sup>3+</sup> katkılı lityum kalsiyum borat bileşiğinin 349 nm'de uyarılmasıyla ışımaya bantlarının 490, 578, 674 nm'de olduğu rapor edilmiştir (Wazir *et al.* 2016). Dy<sup>3+</sup> iyonun 349 nm'de uyarılması üzerine lityum kalsiyum borat ev sahibi materyali içinde muhtemel geçişleri <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> (490 nm), <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> (578 nm) ve <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>11/2</sub> (674 nm) olduğu ve bu geçişlere bağlı olarak sırasıyla mavi, sarı ve kırmızı ışımalara karşılık geldiği belirtilmiştir (Yang *et al.* 2007). Fawad ve arkadaşlarının beyaz ışık emisyonu veren Li<sub>6</sub>Y(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup> bileşiğinin fotolüminesans özelliklerini incelemişlerdir. Li<sub>6</sub>Y(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup> bileşiğinin fotolüminesans ölçümünü, 300-400 nm aralığında yakın-UV ışığı ile almışlardır. Fotolüminesans ışımaya bantlarını, görünür bölgede 480 nm (mavi) ve 577 nm (sarı) olarak bulmuşlardır (Fawad *et al.* 2016). Dy<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> ve Sm<sup>3+</sup> nadir toprak metal iyonlarıyla katılanan SrWO<sub>4</sub> nanofosforları Poliol (Polyol) yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Nanofosforların 354 nm'de UV ışığı altında uyarılarak, ekranlar ve LED'ler üzerinde potansiyel uygulamaları incelenmiştir. SrWO<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup> bileşiğinin Dy<sup>3+</sup> olası karakteristik geçişleri olan ~572 nm'deki <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub>, ve ~484 nm <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> yeşil ve mavi ışımaları gözlenmiştir (Maheshwary *et al.* 2016).

Bu çalışmada Dy<sup>3+</sup> katkılı baryum tetraborat (BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) bileşikler sentezlendi. Bileşiklerin sentezi için katihal sentez metodu (KSM), mikrodalga yardımcı katihal sentez metodu (MDM) ve yüksek sıcaklık katihal sentez metodu (YSM) kullanıldı. Aynı sentez metodu ile Dy<sup>3+</sup> metal iyon konsantrasyon çalışması ve farklı sentez metotları ile aynı oranda Dy<sup>3+</sup> metal iyon katkılanması yapılarak hem katkılanmanın hem de Dy<sup>3+</sup> metal iyonunun konsantrasyonunun farklı sentez metotları üzerine etkisi araştırıldı.

Baryum tetraborat bileşiklerinin sentezlenmesi ve Dy<sup>3+</sup> metal iyon katkılanmasının yapılmasından sonra bileşiklerin kristal yapılarının ve birim hücre parametrelerinin tayin edilmesi için X-ışını Toz Kırınım (XRD) ölçümü yapıldı. XRD deseninden katkılanma öncesi ve sonrası yapıda oluşabilecek farklılıklar gözlemlendi. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ölçümünde bileşiklerin bağ yapıları, katkılanma öncesi ve sonrası yapıda farklı bağların oluşup oluşmadığına dair spektrumdaki pikler incelendi. Termal analizde (Diferansiyel Termal Analiz (DTA)-Termogravimetrik Analiz (TGA)) bileşiklerin sıcaklığa bağlı olarak yapıda oluşabilecek fiziksel özellikleri tayin edildi. Sıcaklığa bağlı olarak bileşiğin kütlesindeki değişimi gözlemlendi. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) görüntülerinden farklı sentez metotları ile sentezlenen ve Dy<sup>3+</sup> metal iyon katkılanması yapılan baryum tetraborat bileşiklerinin morfolojik özellikleri belirlendi. Fotoluminesans ve X-ışını Lüminesans (XL) spektrum sonuçlarından baryum tetraborat bileşiklerine ve yapılan Dy<sup>3+</sup> metal iyon katkılanmasına göre hangi dalga boyu aralıklarında pik oluştuğu ve oluşan pike göre enerji geçişleri ile ilgili bilgi edinildi.

## **2. Materyal ve Metot**

### **2.1 Katihal Sentez Metodu (KSM)**

BaCO<sub>3</sub> (%98.5 saflıkta, Merck), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (%99.5 saflıkta, Merck) ve Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%99.9 saflıkta, Aldrich) sitokiyometrik oranda alınarak agat havanda homojen bir karışım elde edinceye kadar karıştırıldı. Beklenen tepkime aşağıdaki şekilde gerçekleşmiştir.

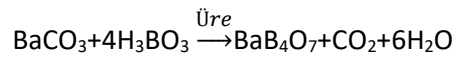


Daha sonra karışım behere aktarılarak üstüne 15 ml distile su eklendi. Homojen bir karışım elde etmek

için beher ısıtıcılara yerleştirildi. Karışım çamursu hale gelene kadar yaklaşık olarak 1-2 saat ısıtılarak karıştırıldı. Çamursu hale gelen karışım beherden porselen krozeeye aktarıldı. İlk aşamada ön ısıtma için fırın baryum tetraborat için 400 °C sıcaklıkta 4 °C/dk ısıtma hızı ile 4 saate ayarlandı. Bu aşamada oluşan tepkime sonucu sistemden ayrılması gereken CO<sub>2</sub> gazı ve su buharı çıkışına izin verildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulan baryum tetraborat bileşiği agat havan içinde öğütülerek başlangıç maddelerinin birbiri içine daha kolay difüzyonu sağlandı. Ara öğütme işleminden sonra bileşik, tekrar porselen krozeeye aktarıldı. İkinci aşama için fırın 800 °C sıcaklıkta 2 °C/dk ısıtma hızı ile 12 saate ayarlandı. Oda sıcaklığına soğutulan baryum tetraborat bileşiğine son olarak öğütme işlemi uygulandı ve bileşiğin sentezi sağlandı.

### **2.2 Mikrodalga Yardımlı Katihal Sentez Metodu (MDM)**

Mikrodalga yardımcı katihal sentez yöntemi için yakıt olarak üre kullanılmıştır. BaCO<sub>3</sub> (%98.5 saflıkta, Merck), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (%99.5 saflıkta, Merck), CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (%99.5 saflıkta, Merck) ve Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%99.9 saflıkta, Aldrich) sitokiyometrik oranda alınarak agat havanda homojen bir karışım elde edinceye kadar karıştırıldı. Daha sonra karışım porselen krozeeye konuldu ve mikrodalga fırına yerleştirildi. Bileşik mikrodalga fırında 800 Watt sıcaklıkta 5 dakika fırımlandı. Mikrodalga fırından alınan bileşik 800 °C sıcaklıkta 2 saat ayarlanmış konvansiyonel fırına konulup ısıtıldı. Isıtma işleminden sonra oda sıcaklığına kadar soğuyan bileşik fırından alındı ve agat havanda öğütme işlemi yapıldı. Beklenen tepkime aşağıdaki şekilde gerçekleşmiştir.



### **2.3 Yüksek Sıcaklık Katihal Sentez Metodu (YSM)**

Yüksek sıcaklık katihal sentez yönteminde yakıt olarak üre kullanılmıştır. BaCO<sub>3</sub> (%98.5 saflıkta, Merck), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (%99.5 saflıkta, Merck), CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (%99.5 saflıkta, Merck) ve Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%99.9 saflıkta, Aldrich) sitokiyometrik oranda alınarak agat havanda homojen bir karışım elde edinceye kadar karıştırıldı. Daha sonra karışım porselen krozelere alındı ve konvansiyonel fırına yerleştirildi. Bileşik

800 °C sıcaklıkta 2 saat fırınladı. Isıtma işleminden sonra oda sıcaklığına kadar soğuyan bileşik fırından alındı ve agat havanda öğütme işlemi yapıldı.

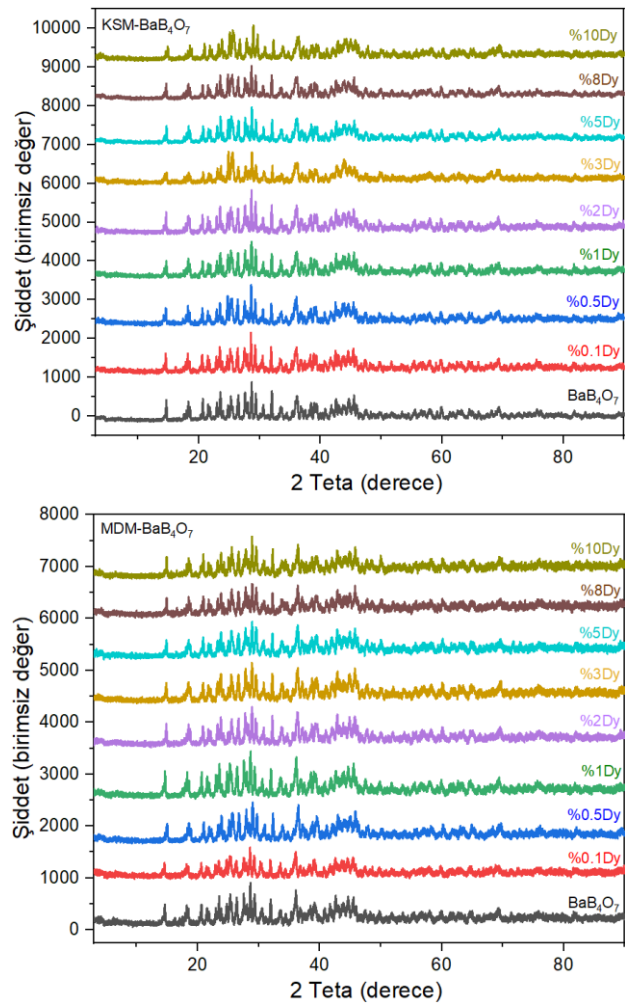
## 2.4 Karakterizasyon

Baryum tetraborat bileşik sentezi ve Dy<sup>3+</sup> metal iyon katkılmasından sonra X-ışını Toz Kırınım (XRD) karakterizasyon çalışması yapıldı. Radyasyon kaynağı Cu-K $\alpha$  line ( $\lambda=1,54056$  Å) olan Rigaku MiniFlex X-ray powder Diffractometer (XRD) cihazı kullanıldı. Tarama hızı 2°/dk ve 2 $\theta$  aralığı ise 3° ile 90° arasında yapıldı. FTIR analizi için VARIAN 1000 FTIR spektrometre kullanılarak 600 cm<sup>-1</sup> ve 2000 cm<sup>-1</sup> aralığı taranarak sentezlenen maddenin bağ oluşumları ve anyon gruplarının titreşim modları belirlendi. Baryum tetraborat bileşiklerinin fotolüminesans özellikleri Varian Cary Eclipse Floresans Spektrometre cihazı ile belirlendi. Bileşikler cihazın katı örnek haznesi ile toz formunda ölçüldü. Örnek haznesinin pozisyonu optimum sinyal toplayacak şekilde ayarlandı. Işıma spektrumu dakikada 100 nm tarama hızı ile 430-700 nm dalga boyu aralığında ölçüldü. Tüm ölçümler için hem uyarılma hem de ışına yarığı (sliti) 5 nm olacak şekilde ayarlandı. Buna ek olarak, uyarılma filtresi 240-395 nm bant geçiren filtre ve ışına filtresi 430-1100 nm bant geçiren filtre olarak seçildi. Bileşiklerin radyolüminesans spektrum ölçümleri el yapımı X-ışını lüminesans (XL) cihazı ile kaydedildi (Kurt and Çavdar 2017). Cihazda ~40 kV X-ışını kaynağı bulunmaktadır. Cihaz 200-1100 nm spektrum dalga boylarını tarayabilmektedir. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik analiz (TGA) ölçümleri Pyris 1 Perkin Elmer DTA-TGA Analyzer cihazı ile azot ortamında 30 °C ve 800 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dk ısıtma hızı ile yapıldı. SEM görüntüleri için Quanta 400F Field Emission yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. Cihaz 1.2 nm çözünürlükte ve 1.000.000 büyütme gücüne sahiptir.

## 3. Bulgular

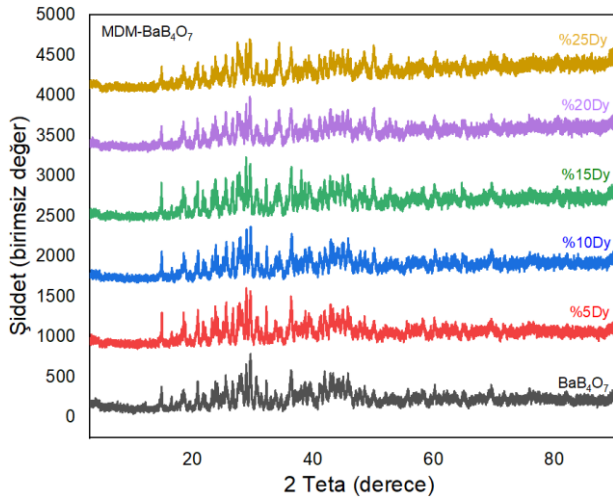
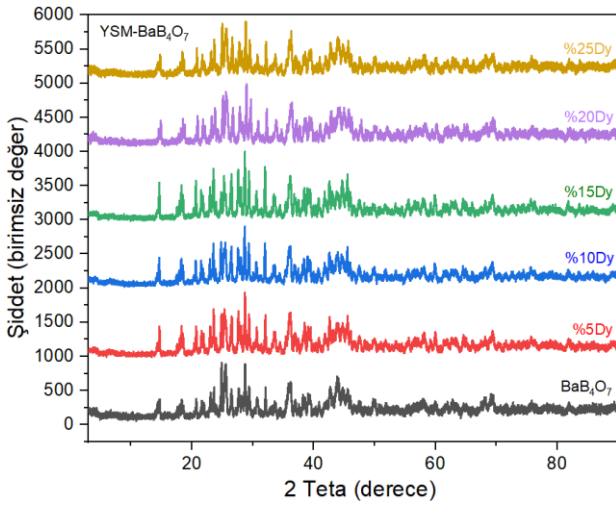
Kristal yapıları ve birim hücre parametreleri JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction System) kart numaralarına göre belirlendi. XRD desenlerine göre difraktogramdaki piklerin büyük bir kısmının

JCPDS kartları ile örtüştüğü görüldü. Baryum tetraborat bileşikler monoclinic yapıda kristalleşir ve birim hücre parametreleri a=10.560 Å, b=8.200 Å ve c=13.010 Å olarak belirlendi. Şekil 1 ve Şekil 2' deki XRD desenlerine göre difraktogramdaki piklerin büyük bir kısmının JCPDS (Card No: 15-0860) kartı ile örtüştüğü görülmüştür (İflazoğlu *et al.* 2020). Başlangıç maddelerine Dy<sup>3+</sup> metal iyonu eklenerek katkılama yapılan baryum tetraborat örneklerinin XRD pikleri ayrıntılı bir şekilde incelendiğinde katkılama sonrasında baryum tetraborat yapısında herhangi bir değişikliğe neden olmadığı Şekil 1 ve Şekil 2' de görülmektedir.



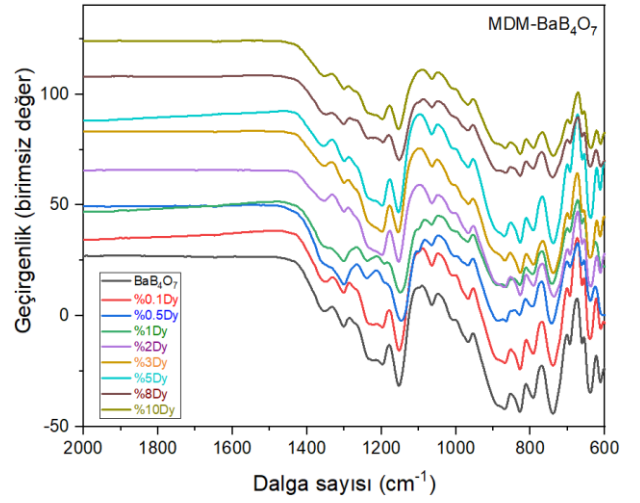
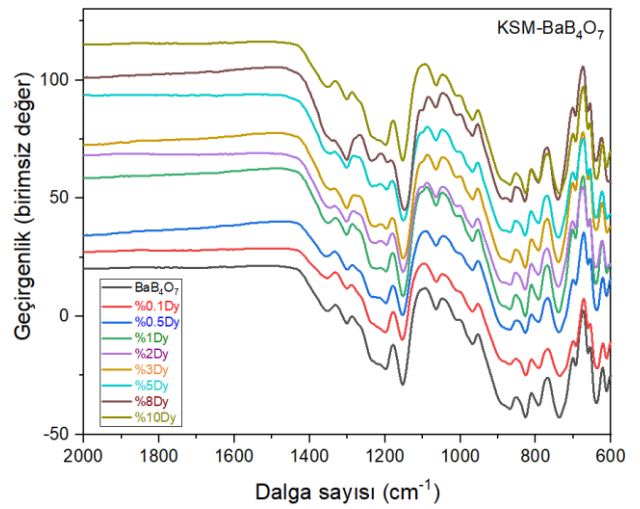
**Şekil 1.** KSM ve MDM ile Dy<sup>3+</sup> katkılı BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiklerinin XRD deseni

XRD sonuçları, JCPDS kartı ile uyumlu olduğundan, Dy<sup>3+</sup> metal iyon katkılı BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiğinin farklı yöntemlerle başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir.



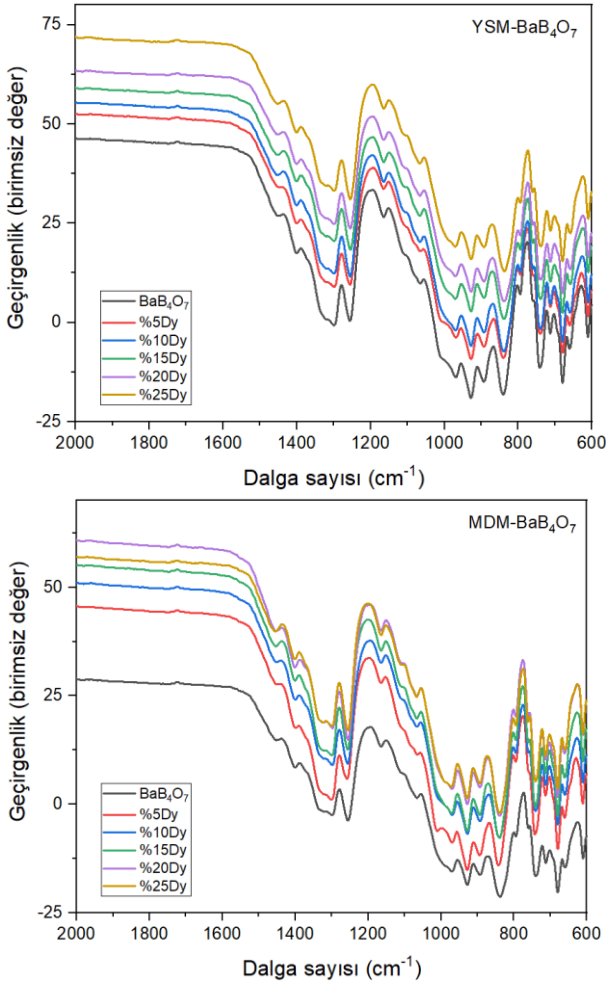
**Şekil 2.** YSM ve MDM ile Dy<sup>3+</sup> katkılı BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiklerinin XRD deseni

FTIR spektrometre yardımıyla titreşim modlarına göre saf ve Dy<sup>3+</sup> katkılı baryum tetraborat içerisindeki kimyasal bağ oluşumları belirlendi. Şekil 3 ve Şekil 4'te görüldüğü gibi yapı içerisindeki BO<sub>3</sub> ve BO<sub>4</sub> yapılarının titreşim modlarına göre spektrum elde edildi.



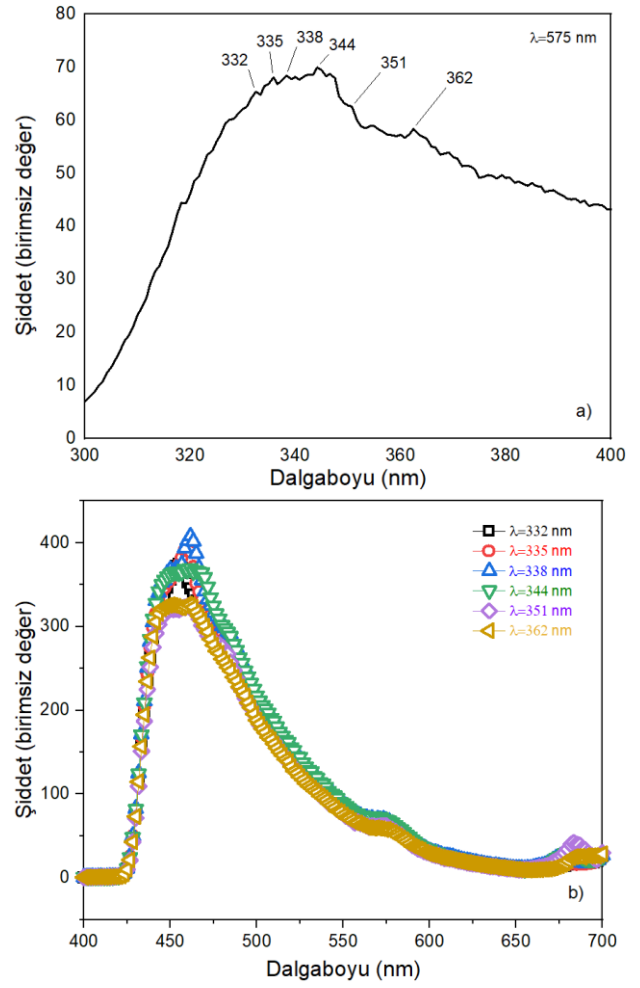
**Şekil 3.** KSM ve MDM ile Dy<sup>3+</sup> katkılı BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiklerine ait FTIR spektrum

1450 cm<sup>-1</sup> ve 1300 cm<sup>-1</sup> band aralığı içindeki pikler asimetrik BO<sub>3</sub> titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1200 cm<sup>-1</sup> ve 1000 cm<sup>-1</sup> aralığında tespit edilmiş pikler asimetrik BO<sub>4</sub> titreşimlerini göstermektedir. 960 cm<sup>-1</sup> ve cm<sup>-1</sup> band aralığında kaydedilmiş olan pikler simetrik BO<sub>3</sub> titreşimleridir. 890 cm<sup>-1</sup> ve 740 cm<sup>-1</sup> arasındaki bölge BO<sub>4</sub> simetrik gerilimlerinden oluşan pikleri içerir. 750 cm<sup>-1</sup> ve 620 cm<sup>-1</sup> band aralığı düzlem dışı BO<sub>3</sub> bükülmelerini gösterir (Rojas *et al.* 2006, Depçi *et al.* 2010, Özdemir *et al.* 2007, Manam and Sharma 2005, Pekpak *et al.* 2011).



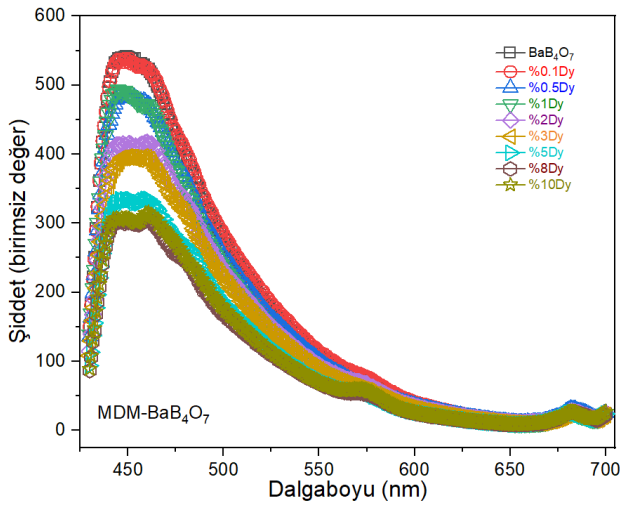
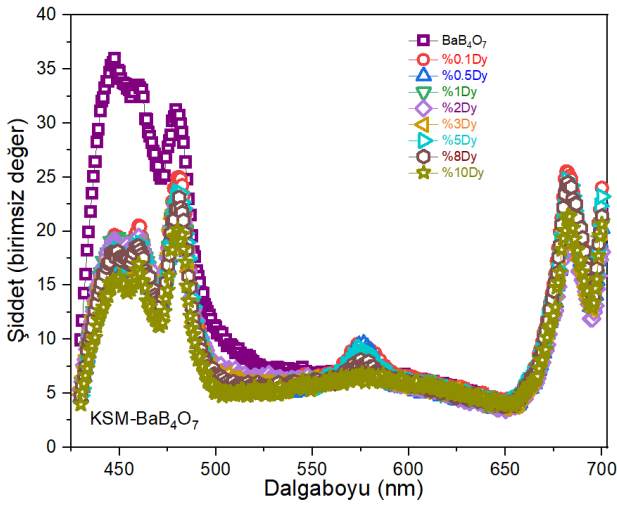
**Şekil 4.** YSM ve MDM ile  $Dy^{3+}$  katkılı  $BaB_4O_7$  bileşiklerine ait FTIR spektrum

Baryum tetraborat bileşiklerinin fotoluminesans ölçümleri alınırken ilk olarak uyarılma için dalga boyu değeri belirlendi. MDM kullanılarak sentezlenen %5 $Dy^{3+}$  katkılı  $BaB_4O_7$  bileşiğinin 575 nm’de emisyonu alınarak 300-400 nm aralığında elde edilen uyarılma spektrumu Şekil 5a’da verilmektedir. Uyarılma spektrumunun geniş bir banda sahip olduğu belirlendi. Bileşiğin Şekil 5a’ da uyarılma spektrumu üzerinden belirlenen dalga boyları ile ışımaya spektrumu ölçüldü. Buradaki amaç farklı dalga boylarında uyarılarak elde edilen ışımaya eğrilerini karşılaştırmaktır. Şekil 5b’de verilen ışımaya spektrumdan uyarılan her dalga boyunda birbirine yakın şiddet değerinde ışımalar olduğu belirlendi. Literatür taraması yapıldığında  $Dy^{3+}$  metal iyonu katkılı bileşiklerin 351 nm’de uyarıldığı görülmektedir (Hussin *et al.* 2010, Wazir *et al.* 2016, Yang *et al.* 2007). Buna bağlı olarak baryum tetraborat bileşiklerinin uyarılma dalga boyu değeri 351 nm olarak belirlendi.



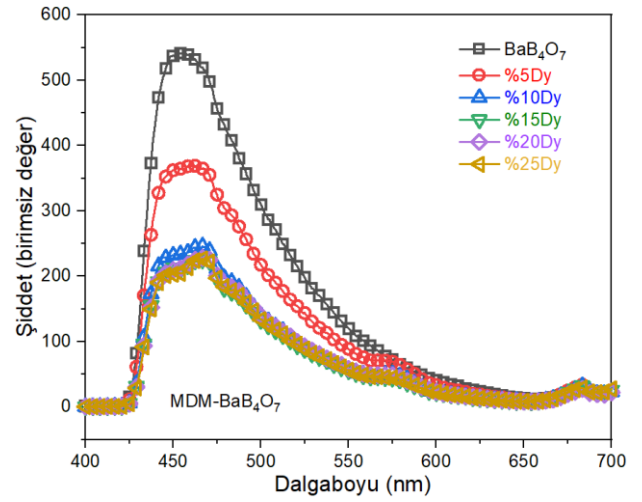
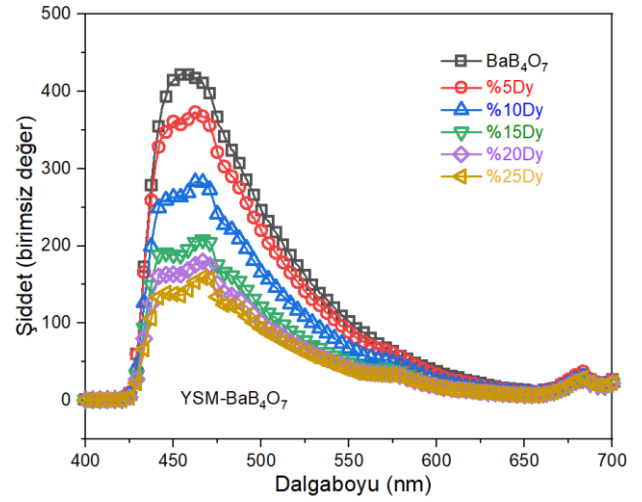
**Şekil 5.** MDM ile %5 $Dy^{3+}$  katkılı  $BaB_4O_7$  bileşiği a) 575 nm’deki uyarılma spektrumu b) Farklı dalga boylarındaki ışımaya spektrumu

Saf baryum tetraborat bileşiği için farklı filtrelerle (uyarılma filtresi 250-395 nm ve emisyon filtresi 360-1100 nm) emisyon spektrumu alınarak, bileşiğin yaklaşık olarak 350 nm yani mor ötesi (UV) tarafında ışımaya verdiği belirlenmiştir. Deneysel sebeplerden, uyarılma ve emisyon bantlarının üst üste çakışmasından dolayı uyarılma filtresi 240-395 nm ve emisyon filtresi 430-1100 nm seçilerek ölçümler alınmıştır (İflazoğlu *et al.* 2020).



**Şekil 6.** Dy<sup>3+</sup> katkılı BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiklerinin 351 nm’de uyarılması ile elde edilen PL ışımaları

Farklı sentez yöntemleri kullanılarak düşük ve yüksek konsantrasyonlarda Dy<sup>3+</sup> metal iyon katkı baryum tetraborat bileşiklerinin 351 nm’de alınan emisyon spektrumları Şekil 6 ve Şekil 7’de verilmektedir. Şekil 6’da KSM ve MDM ile düşük konsantrasyonlarda Dy<sup>3+</sup> metal iyonu katkılanan bileşiklerin 351 nm’de uyarılarak elde edilen ışımaları verilmektedir. Bileşiklerin ışımaları kıyaslandığında, KSM ile üretilen bileşiklerin ışımalarının çok daha düşük olduğu görülmektedir. MDM ile düşük konsantrasyonda Dy<sup>3+</sup> katkılaması yapılarak üretilen bileşiklerin yüksek şiddette ışımaları yapıldığı belirlendi.



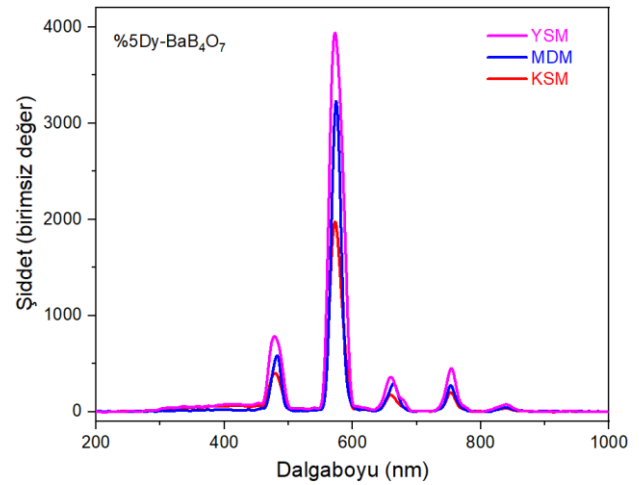
**Şekil 7.** Dy<sup>3+</sup> katkılı BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiklerinin 351 nm’de uyarılması ile elde edilen PL ışımaları

Şekil 7’de YSM ve MDM kullanılarak üretilen bileşiklerin 351 nm’deki ışımaları verilmektedir. Işıma spektrumları incelendiğinde iki farklı sentez metodu ile üretilen ve yüksek konsantrasyonlarda Dy<sup>3+</sup> metal iyon katkılaması yapılan bileşiklerin ışımalarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. YSM ve MDM ile sentezlenen bileşiklerin emisyon spektrumlarında yüksek ışımaya şiddetine ve geniş bir emisyon bandına sahip oldukları görülmektedir. KSM ile sentezlenen bileşiklerde aynı sonuçlar elde edilememiştir. Bu sentez metotları kıyaslandığında, mikrodalga ve yüksek sıcaklık sentez metotları, katıhal sentez metoduna göre çok daha kısa sürede yüksek sıcaklıkta ısıtma ile daha kolay şekilde sentezlenmektedir. Katıhal sentez metoduna göre bu iki sentez yöntemi ile zaman ve enerji tasarrufu sağlanmıştır.

Baryum tetraborat bileşiklerinin ışımaya spektrumlarında Dy<sup>3+</sup> metal iyonuna ait  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  (463 nm) ve  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  (575 nm) ve  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$  (683) enerji geçişlerinin olduğu belirlendi. Bileşiklerin elde edilen ışımaya spektrumları ve enerji geçişleri literatür ile uyumludur (Pawar *et al.* 2017). Ev sahibi bileşik içine Dy<sup>3+</sup> metal iyonu katkıladıkça fotoluminesans şiddet değerinin düştüğü ışımaya spektrumlarından belirlendi. Tüm sentez metotları ile üretilen bileşiklerde Dy<sup>3+</sup> metal iyon konsantrasyonu arttıkça ışımaya şiddet değeri düşmüştür. Bu durum ev sahibi bileşik ile katılanan iyon arasında enerji geçişinin görünür bölgede olmadığı yani 430-700 nm dışında bir yerde ışımaya olabileceği ihtimalini vermektedir. Saf baryum tetraborat bileşiğinin yüksek şiddet değerinde ışımaya yaptığı daha önceki çalışmalarda belirlenmişti (İflazoğlu *et al.* 2020). Saf ve katkılı baryum tetraborat bileşiğinin geniş bir spektruma sahip olması yapı içerisinde bazı kusurların ya da safsızlıkların olduğunu ve yapı içerisinde enerji geçişlerinin olabileceğini göstermektedir. Farklı yöntemlerle sentezlenen saf ve Dy<sup>3+</sup> katkılı baryum tetraborat bileşiklerinde gözlenen geniş emisyon spektrumları, bileşiklerde çeşitli kristal kusurların veya safsızlıkların olabileceğini göstermektedir (Santiago *et al.* 2011, Gou *et al.* 2008, Lavat *et al.* 2004). Bu olası kristal kusurlar ve safsızlıklar için sağlam bir kanıtımız olmamasına rağmen, bunlar anyon, katyon veya oksijen boşluğu olabilmektedir. Ancak bu konuda kesin bir sonuca varmak için daha detaylı deneyler/gözlemler gereklidir. Literatür çalışmalarında, lüminesans materyallerin geniş bir band boşluğuna sahip olduğu ve band boşluğu içerisinde lüminesans merkezlerini oluşturan küçük miktarlarda safsızlıklar olduğu belirtilmektedir. Genellikle, nadir toprak elementleri ve geçiş metal elementleri, ev sahibi materyal içerisinde lüminesans merkezlerinin oluşturabilmek için kullanılmaktadır (Malik *et al.* 2020, Blasse and Grabmaier, 1994).

Katkısız baryum tetraborate bileşiklerinin emisyon pik şiddetinin yüksek olmasından kaynaklı, yasaklı geçiş durumuna sahip yapısal kusurlardan bahsedilebilir. Literatürde bu durumlar ile ilgili çalışmalar vardır. Karbon katkılı Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'te lüminesans

emisyonun, oksijen anyon eksikliklerinden (F merkezlerinden) kaynaklandığı belirtilmektedir (Engelsen *et al.* 2020, Zhou *et al.* 2021, Akselrod *et al.* 1998, Lee and Crawford, 1979). Baryum tetraborat bileşiği nominal olarak katkısız olduğundan, gözlemlenen parlak ışımaya (emisyon merkezi) için olası aday olarak oksijen boşluğu kabul edilebilir. Bunun yanında, Dy<sup>3+</sup> konsantrasyonunun artmasıyla ışımaya şiddetlerinin azalmasına yani sönmeye (Quenching), enerji transferi ve sistemin radyoaktif olmayan ışımaları neden olabilir. Zhang ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada sönmeye işlemini YBO<sub>3</sub> bileşiğinde Bi<sup>3+</sup>'tan Dy<sup>3+</sup>'a bir enerji geçişi olarak açıklamışlardır. Lüminesans şiddetinin sönmeye bir duyarlılaştırıcıdan başka bir aktivatöre enerji transferi olarak belirtmişlerdir (Zhang *et al.* 2014). Tek kristalli beta baryum tetraborat nanoçubukları oda sıcaklığında 250 nm'de uyararak fotoluminesans spektrumu elde edilmiştir. Yaklaşık olarak 382 nm'de (yaklaşık 3.25 eV) geniş güçlü bir emisyon bandı gözlemlenmesi ile yapı içerisindeki kristal kusurların boşluklardan kaynaklı olabileceğini belirtmişlerdir (Zhang *et al.* 2010).



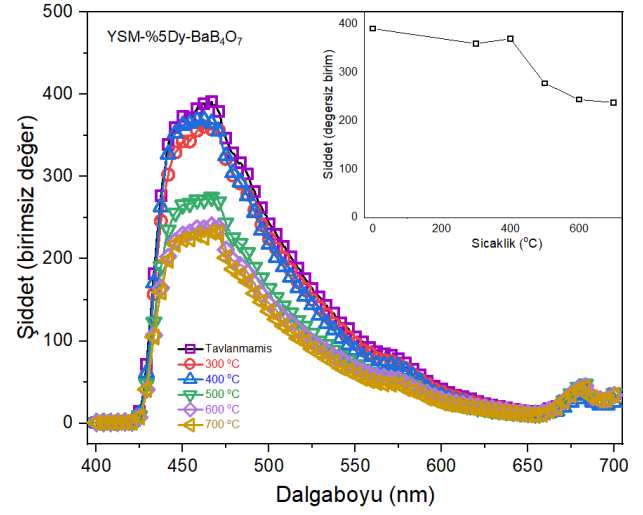
Şekil 8. Farklı sentez metotları ile üretilen %5Dy<sup>3+</sup> katkılı BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiklerinin XL spektrumu

Şekil 8, farklı sentez metotları ile üretilen %5Dy<sup>3+</sup> katkılı BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiklerinin oda sıcaklığında 1 nm aralıklarda 200-800 nm arasında kaydedilen XL spektrumunu göstermektedir.  $4f^9-4f^9$  geçişlerinden kaynaklı Dy<sup>3+</sup> emisyonuna ait  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  (463 nm),  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  (575 nm) ve  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$  (683 nm) enerji geçişleri XL ışımaya spektrumunda görülmektedir



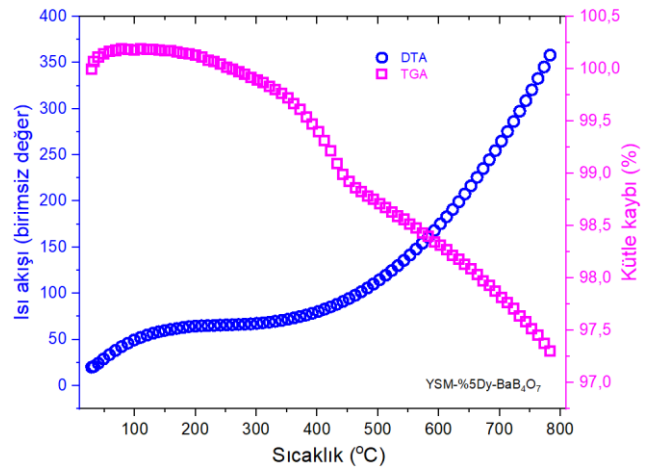
(Rajagukguk *et al.* 2021, Saha *et al.* 2021, Sahu, 2016). XL spektrumuna göre, %5Dy<sup>3+</sup> katkılı BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiğinde maksimum pik değeri 575 nm'de belirlendi (Kumamoto *et al.* 2018). Radyolüminesans spektrumu ve uyarım kaynağı farklı olan fotolüminesans spektrumdaki ışımaya aralığı ve enerji geçişleri birbirini desteklemektedir.

Farklı sentez metotları ile üretilen bileşiklerde Dy<sup>3+</sup> konsantrasyonu arttıkça ışımaya şiddeti azaldığından dolayı enerji tasarruflu ve sentez işlemleri daha kolay olan mikrodalga ve yüksek sıcaklık sentez yöntemleri karşılaştırılması yapılmıştır. Şekil 7'de verilen iki sentez metodu ile üretilen bileşiklerde ışımaya şiddetlerinden en yüksek değeri %5Dy<sup>3+</sup> katkılı bileşik vermektedir. Yüksek sıcaklık metodu ile mikro dalga yardımcı sentez metodunun %5Dy<sup>3+</sup> ile üretilen bileşik şiddeti kıyaslandığında birbirine yakın değerler olduğu belirlendi. Termal (DTA/TGA) ve morfolojik (SEM) analizler için mikro dalga yardımcı sentez metoduna göre daha pratik olan yüksek sıcaklık sentezi ile üretilen bileşiğin analizleri yapıldı. Şekil 9'da yüksek sıcaklık metodu ile sentezlenen %5Dy<sup>3+</sup> katkılı BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiğinin farklı tavlama sıcaklıklarının ışımaya şiddeti üzerindeki etkisi verilmektedir. 300 °C ve 400 °C sıcaklıkta yapılan tavlama sonucunda ışımaya şiddet değerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. 500 °C'de ışımaya şiddetinde düşme olduğu ve 600 °C ve 700 °C sıcaklıkta şiddet değerinin sabit kaldığı belirlendi. Şekil 10'da yüksek sıcaklık metodu ile sentezlenen %5Dy<sup>3+</sup> katkılı BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiğinin DTA/TGA analiz sonuçları verilmektedir. Bileşiğin TGA eğrisi incelendiğinde yaklaşık olarak %2,97'lik bir kütle kaybı olduğu görülmektedir. DTA eğrisinde 30 °C ve 800 °C sıcaklık aralığında pik oluşumu gözlenmediğinden dolayı termal olarak dengede olduğu belirlendi. Sonuç olarak bileşiğin termal olarak kararlı olduğu gözlenmiştir.

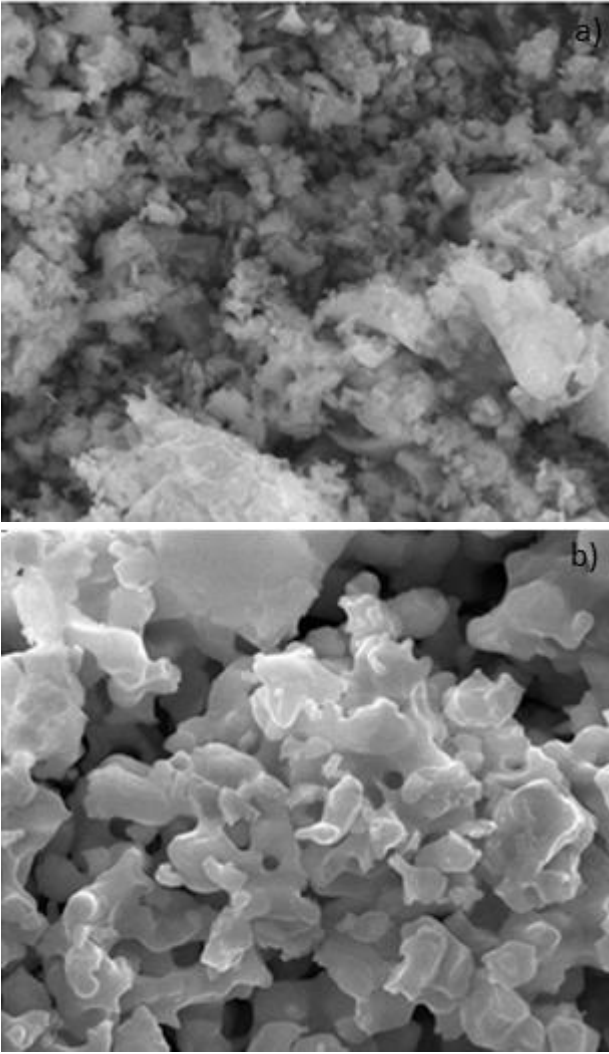


Şekil 9. %5Dy<sup>3+</sup> katkılı BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiğinin farklı tavlama sıcaklıklarına göre PL ışımaya spektrumu

Şekil 11'de verilen baryum borat bileşiklerinin SEM görüntüleri 5µm büyüklüğünde incelenmiştir. Şekil 11a'da mikrodalga sentez metodu kullanılarak %5Dy<sup>3+</sup> katkılanması yapılan baryum tetraborat bileşiğinin SEM görüntüsü parçacıkların küçük boyutlarda topaklanmış olduğu birbirine yapıştığını göstermektedir. Şekil 11b'de yüksek sıcaklık metodu kullanılarak sentezlenen bileşiğin SEM görüntüsünden parçacıkların daha büyük ve yüzeye homojen dağıldığı aynı zamanda ergimiş (aglomere) olduğu belirlenmiştir.



Şekil 10. %5Dy<sup>3+</sup> katkılı BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiğinin DTA-TGA spektrumu



Şekil 11. %5Dy<sup>3+</sup> katkılı BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiğinin SEM görüntüsü  
a) MDM b) YSM

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Dy<sup>3+</sup> katkılı BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiklerin sentezi için katihal sentez metodu, mikrodalga yardımcı katihal sentez metodu ve yüksek sıcaklık katihal sentez metodu kullanıldı. Dy<sup>3+</sup> katkılı BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiğinin kristal yapısı ve birim hücre parametreleri JCPDS (15-0860) kart numarasına göre belirlendi. XRD desenlerine göre difraktogramdaki piklerin büyük bir kısmının JCPDS kartı ile örtüştüğü görüldü. XRD desenlerine göre Dy<sup>3+</sup> katkılı BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiklerinin sentezleri başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir. Kimyasal bağ oluşumları ve titreşim bantlarının belirlenmesi için FTIR ölçümü alındı. FTIR spektrometre sonuçlarına göre BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiklerinde beklenen BO<sub>3</sub> ve BO<sub>4</sub> titreşim bantları gözlenmiştir. Termal analizde (DTA/TGA) 30 °C'den 800 °C sıcaklık aralığında BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşiklerinin termal olarak kararlı oldukları görülmüştür. Bileşiklerin SEM görüntülerinden sentez metoduna göre morfolojik

özellikleri belirlenmiştir. BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> bileşikleri 351 nm'de uyarılarak 430-700 nm bölgesindeki ışımaları elde edildi. Fotoluminesans spektrum sonuçlarından Dy<sup>3+</sup> metal iyonuna ait olan <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> (463 nm) ve <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> (575 nm) ve <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>11/2</sub> (683) enerji geçişleri gözlenmiştir. YSM ve MDM ile üretilen bileşiklerin yüksek ışımaya yaptığı fakat Dy<sup>3+</sup> metal iyonu konsantrasyonu arttıkça ışımaya şiddetinin değerinin düştüğü belirlendi. Bu durum yapı içerisinde Dy<sup>3+</sup> metal iyonu miktarı arttıkça ev sahibi matris ile enerji geçişlerinin olduğunu ve ışımaya 430-700 nm dışında bir bölgede olduğu olasılığını vermektedir. Fotoluminesans spektrumunda gözlenen enerji geçişleri ve ışımaları X-ışını Lüminesans (XL) tekniği ile doğrulandı. Ülkemizde var olan bor ve bor türevlerinden, borat bileşiklerinin sentezlenmesi, optiksel ve dozimetrik özelliklerini araştırma çalışmalarına devam edilmektedir.

#### Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK 2218 Yurt İçi Doktora Sonrası Araştırma Burs Programı kapsamında desteklenmiştir. Bu çalışmayı gerçekleştirirken her türlü imkân ve desteği sağlayan Prof. Dr. Enver BULUR ve Prof. Dr. Ayşen YILMAZ hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

#### 5. Kaynaklar

- Akselrod, M. S., Larsen, N.A., Whitley, V., McKeever, S.W.S., 1998. Thermal quenching of F-center luminescence in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C. *Journal of Applied Physics*, **84**, 6, 3364-3373.
- Blasse, G., 1988. Luminescence of inorganic solids: From isolated centres to concentrated systems. *Progress in Solid State Chemistry*, **18**, 2, 79 – 171.
- Blasse, G., Grabmaier, B.C., 1994. Luminescent Materials. Springer. VerJag Berlin.
- Depci, T., Ozbayoglu, G., Yilmaz, A., 2010. Comparison of Different Synthesis Methods to Produce Lithium Triborate and Their Effects on Its Thermoluminescent Property. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **41**, 2584–2594.
- Dey, R., Pandey, A., Rai, V.K., 2014. The Er<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup> codoped La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphor in finger print detection and optical heating. *Spectrochimica Acta Part A*, **128**, 508-513.

- Dey, R., Pandey, A., Rai, V.K., 2014. Er<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup>–Er<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup> codoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphors as optical heater. *Sensors and Actuators B*, **190**, 512-515.
- Engelsen, D.D., Fern, G.R., Ireland, T.G., Yang, F., Silver, J., 2020. Photoluminescence and cathodoluminescence of BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> and undoped BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: evidence for F-centres. *Optical Materials Express*, **10**, 8/1, 1962-1980.
- Fawad, U., Kim, H.J., Khan, S., Khan, M., Ali, L., 2016. Photoluminescent properties of white-light-emitting Li<sub>6</sub>Y(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup> phosphor. *Solid State Sciences*, **62**, 1-5.
- Feldmann, C., Jüstel, T., Ronda, C.R., Schmidt, P.J., 2003. Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application. *Advanced Functional Materials*, **13**, 7, 511–516.
- Gou, J., Wang, Y., Li, F., 2008. The luminescence properties of Dy<sup>3+</sup>-activated SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> under VUV excitation. *Journal of Luminescence*, **128**, 728–731.
- Gul, G.C., Kurtuluş, F., 2017. RE (Y, Er, Gd, La, Nd, Sm, Dy)-doped SrBPO<sub>5</sub> colorful phosphors: definition of structural unit cell parameters and optical properties. *Optik*, **139**, 265-271.
- Höppe, H.A., 2009. Recent Developments in the Field of Inorganic Phosphors. *Angewandte Chemie International Edition*, **48**, 20, 3572-3582.
- Hussin, R., Hamdan, S., Halim, D.N.F.A., Husin, M.S., 2010. The origin of emission in strontium magnesium pyrophosphate doped with Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Materials Chemistry and Physics*, **121**, 1–2, 37–41.
- İflazoğlu, S., Yılmaz, A, Bulur, E., 2020. Structural, photo, optical and thermal luminescent properties of beta barium metaborate. *Journal of Alloys and Compounds*, **829**, 154430.
- Jamalaiah, B.C. and Rasool, S.N., 2016. Luminescence properties of GdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: Dy<sup>3+</sup> phosphors for white-LEDs. *Materials Today: Proceedings*, **3**, 4019-4022.
- Jamalaiah, B.C., Venkatramaiah, N., Rao T.S., Rasool, S.N., Rao, B.N., Ram, D.V.R., Reddy A.S.N., 2020. UV excited SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> nanophosphors for photonic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **105**, 104722-104726.
- Jeon, Y., Bharat, L.K., Yu J.S., 2015. Synthesis and Luminescence Properties of Eu<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup> ions co-doped Ca<sub>2</sub>La<sub>8</sub>(GeO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> Phosphors for White Light Applications. *Journal of Alloys and Compounds*, **620**, 263-268.
- Kellerman, D.G., Medvedeva, N.I., Kalinkin, M.O., Syurdo, A.I., Zubkov, V.G., 2018. Theoretical and experimental evidences of defects in LiMgPO<sub>4</sub>. *Journal Alloys Compounds*, **766**, 626–636.
- Kumamoto, N., Nakauchi, D., Kato, T., Kawano, N., Okada, G., Kawaguchi, N., Yanagida T., 2018. Radioluminescence and photoluminescence properties of Dy-doped 12CaO"7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals synthesized by the floating zone methods. *Japanese Journal of Applied Physics*, **57**, 02CB12.
- Kumar, V., Pandey, A., Swami, S.K., Ntwaeaborwa, O.M., Swart, H.C., Dutta V., 2018. Synthesis and characterization of Er<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup> doped ZnO upconversion nanoparticles for solar cell application. *Journal of Alloys and Compounds*, **766**, 429-435.
- Kurt, K. and Çavdar, T., 2017. The Equipment Setup for Luminescence Spectrum with X-Ray Excitation. *OMEE Materials for quantum and optoelectronics and detectors of radiation*. Section 5.
- Lavat, A., Graselli C., Santiago, M., Pomarico, J., Caselli, E., 2004. Influence of the preparation route on the optical properties of dosimetric phosphors based on rare-earth doped polycrystalline strontium borates. *Crystal Research and Technology*, **39**, 10, 840 – 848.
- Lee, K.H., Crawford, J.H., 1979. Luminescence of the F center in sapphire. *Physical Review*, **19**,6, 3217-3221.
- Maheshwary, B.P., Singh, R.A., 2016. Effect of annealing on the structural, optical and emissive properties of SrWO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Dy<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup>) nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **152**, 199–207.
- Malik, C., Kaur, N., Singh, B., Pandey, A., 2020. Luminescence properties of tricalcium phosphate doped with dysprosium. *Applied Radiation and Isotopes*, **158**,109062.
- Manam, J., Sharma, S.K., 2005. Evaluation of trapping parameters of thermally stimulated luminescence glow curves in Cu-doped Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> phosphor. *Journal Radiation Physics and Chemistry*, **72**, 423–427.
- Nikl, M., 2006. Scintillation detectors for X-rays. *Measurement Science and Technology*, **17**, 4, R37-R54.
- Ozdemir, Z., Ozbayoglu, G., Aysen, Y., 2007. Investigation of thermoluminescence properties of metal oxide doped lithium triborate. *Journal Material Science*, **42**, 8501–8508.

- Pandey, A., Rai, V.K., 2014. Pr<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup> codoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphor for display devices. *Materials Research Bulletin*, **57**, 156-161.
- Pandey, A. Rai, V.K., Kumar, V., Swart, H.C., 2015. Upconversion based temperature-sensing ability of Er<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup> codoped SrWO<sub>4</sub>: an optical heating phosphor. *Sensors and Actuators B*, **209**, 352-358.
- Pandey, A., Kumar, Som, S., Yousif, A., Kroon, R.E., Coetsee, E., Swart, H.C., 2017. Photon and electron beam pumped luminescence of Ho<sup>3+</sup> activated CaMoO<sub>4</sub> phosphor. *Applied Surface Science*, **423**, 1169-1175.
- Pathak, T.K., Kumar, A., Erasmus, L.J.B., Pandey, A., Coetsee, E., Swart, H.C., Kroon R.E., 2019. Highly efficient infrared to visible up-conversion emission tuning from red to white in Eu/Yb co-doped NaYF<sub>4</sub> phosphor. *Spectrochimica Acta Part A*, **207**, 23-30.
- Pawar, P.P., Munishwar, S.R., Gedam, R.S., 2017. Intense white light luminescent Dy<sup>3+</sup> doped lithium borate glasses for W-LED: A correlation between physical, thermal, structural and optical properties. *Solid State Sciences*, **64**, 41–50.
- Pekpak, E., Yilmaz, A., Ozbayoglu, G., 2011. The effect of synthesis and doping procedures on thermoluminescent response of lithium tetraborate. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 2466–2472.
- Rajagukguk, J., Sarumaha, C.S., Chanthima, N., Wantana, N., Kothan, S., Wongdamnern, N., Kaewkhao, J., 2021. Radio and photo luminescence of Dy<sup>3+</sup> doped lithium fluorophosphate scintillating glass. *Radiation Physics and Chemistry*, **185**, 109520.
- Rojas, S.S., Yukimitu, K., de Camargo, A.S.S., Nunes, L.A.O., Hernandez, A.C., 2006. Undoped and calcium doped borate glass system for thermoluminescent dosimeter. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, 3608–3612.
- Saha, S., Kim, H.J., Khan, A., Cho, J., Kang, S., Ntarisa, A.V., 2021. Synthesis and luminescence studies of Dy<sup>3+</sup> doped Li<sub>3</sub>Sc(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> polycrystalline powder for warm white light. *Ceramics International*, Available online 11 January 2022.
- Sahu, I.P., 2016. Studies on the luminescence properties of dysprosium doped strontium metasilicate phosphor by solid state reaction methods. *Journal Material Science: Mater Electron*, **27**, 9094–9106.
- Santiago, M., Marcazzó, J., Grasselli, C., Lavat, A., Molina, P., Spano, F., Caselli, E., 2011. Thermo- and radioluminescence of undoped and Dy-doped strontium borates prepared by sol-gel methods. *Radiation Measurements*, **46**, 1488-1491.
- Som, S., Kumar, V., Gohain, M., Pandey, A., Duvenhage, M.M., Terblans, J.J., Bezuidenhoud, B.C.B., Swart, H.C., 2016. Dopant distribution and influence of sonication temperature on the pure red light emission of mixed oxide phosphor for solid-state lighting. *Ultrasonics Sonochemistry*, **28**, 79-89.
- Wazir, N., Kumar, V., Sharma, J., Ntwaeaborwa, O.M., Swart, H.C., 2016. Synthesis and photoluminescence study of a single dopant near white light emitting Li<sub>4</sub>CaB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: Dy<sup>3+</sup> nanophosphor. *Journal of Alloys and Compounds*, **688**, 939-945.
- Xie, R.J., Hirotsaki N., 2007. Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs. *Science and Technology of Advanced Materials*, **8**, 7–8, 588-600.
- Yang, C.H., Pan, Y.X., Zhang, Q.Y., 2007. Enhanced White Light Emission from Dy<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup> codoped GdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> Phosphors by combustion synthesis. *Materials Science and Engineering*, **137**, 195-199.
- Yen, W.M., Shionova, S., Yamamoto, H., 2007. Phosphor Handbook, CRC Press, Boca Raton.
- Yousif, A., Abbas, B.H., Kumar, V., Pandey, A., Swart, H.C., 2018. Luminescence properties of Eu<sup>3+</sup> activated Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> red phosphor with incorporation of Ga<sup>3+</sup> and Bi<sup>3+</sup> trace hetero-cations in the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lattice. *Vacuum*, **155**, 73-75.
- Zhang, J., He, G., Li, R., Chen, X., 2010. Fabrication and optical properties of single-crystalline beta barium borate nanorods. *Journal of Alloys and Compounds*, **489**, 504–508.
- Zhang, W., Liu, S., Hu, Z., Liang, Y., Feng, Z., Sheng X., 2014. Preparation of YBO<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup>,Bi<sup>3+</sup> phosphors and enhanced photoluminescence. *Materials Science and Engineering B*, **187**, 108–112.
- Zheng, J., Cheng, Q., Chen W., Guo Z., Chena C., 2015. Luminescence Properties of an Orange-Red Ba<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>): Sm<sup>3+</sup> Phosphor with High Color Purity. *Solid State Sciences*, **4**, R72-R77.
- Zheng, J., Cheng, Q., Wu, J., Jui, X., Chen, R., Chen, W., 2015. A Novel Single Phase White Phosphor NaBaBO<sub>3</sub>: Dy<sup>3+</sup> K<sup>+</sup> for Near-UV White Light-emitting Diodes. *Materials Research Bulletin*, **73**, 38-47.
- Zhou, Q., Zhu, S., Ma, Z., Liu, Y., Liu, L., Gao L., 2021. Experimental and first-principles study on the effect of oxygen vacancy on infrared emissivity of CeO<sub>2</sub>. *Ceramics International*. Available online 1 January 2022.