

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI



**Dy⁺³ ve Tb⁺³ KATKILI SnO₂'nin YAPISAL
ve LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ŞENNUR ÇOLAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri: **Prof. Dr. Remziye TÜLEK** **(Tez Danışmanı)**
 Prof. Dr. Mustafa Burak ÇOBAN
 Prof. Dr. Zikriye ÖZBEK

BALIKESİR, Temmuz -2026

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “ Dy^{+3} ve Tb^{+3} KATKILI SnO_2 ’nin YAPISAL ve LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Şennur ÇOLAK

ÖZET

**Dy⁺³ ve Tb⁺³ KATKILI SnO₂'nin YAPISAL
ve LÜMINESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ŞENNUR ÇOLAK
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF.DR. REMZİYE TÜLEK)
BALIKESİR, TEMMUZ - 2026

Bu tez çalışmasında, çöktürme yöntemi tekniği kullanılarak saf SnO₂, SnO₂:Dy³⁺ (%5 ağırlık), SnO₂:Tb³⁺ (%5 ağırlık) ve SnO₂:Dy³⁺ (%2,5 ağırlık): Tb³⁺ (%2,5 ağırlık) nano parçacıkların yapısal ve lüminesans özellikleri incelenmiştir. Bu örneklerin yapısal ve optik özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektroskopi (EDS), X-ışını kırınımı (XRD), termogravimetrik analiz (TGA), ve fotolüminesans (PL) teknikleri ile incelenmiştir. 30-600 °C sıcaklık aralığında sadece %1-3 ağırlık kaybının gözlemlendiği TG analizleri, numunelerin yüksek termal kararlılığını doğrulamıştır. EDS analizi, Dy ve Tb iyonlarının SnO₂ ana matrisine başarılı bir şekilde dahil edildiğini ortaya koymuştur. Dy ve Tb katkılı numunelerin PL spektrumlarından, Dy³⁺ ve Tb³⁺ iyonlarının uyarılmış hallerinden temel hallerine geçişlerine karşılık gelen karakteristik keskin pikler gözlemlendi. Çift katkılı SnO₂'de Tb³⁺ iyonuyla ilişkili geçişlerin PL yoğunluklarının, tek katkılı numunelere kıyasla önemli ölçüde arttığı görüldü. Bu, Dy³⁺'dan Tb³⁺ 'a daha verimli enerji transferinin gerçekleştiği anlamına gelir. Çift katkılı SnO₂'nin emisyon özelliklerinin sıcaklık davranışı da analiz edildi. Tek ve çift katkılı SnO₂ numunelerinin renk koordinatlarının, 6600-6800 K renk sıcaklığı aralıklarına karşılık gelen yaklaşık x=0,31 ve y=0,32'de olduğu bulundu.

ANAHTAR KELİMELEER: Dy⁺³/Tb⁺³, lüminesans, SnO₂

Bilim Kod / Kodları : 20217, 20218, 20226

Sayfa Sayısı :31

ABSTRACT

INVESTIGATION of STRUCTURAL and LUMINESCENCE PROPERTIES of Dy^{+3} and Tb^{+3} DOPED SnO_2

MSC THESIS

ŞENNUR ÇOLAK

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: PROF. DR. REMZİYE TÜLEK)

BALIKESİR, JULY - 2026

In this thesis, structural and the luminescence properties of pure SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{Dy}^{3+}$ (5%wt.), $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ (5%wt.) and $\text{SnO}_2:\text{Dy}^{3+}$ (2.5%wt.): Tb^{3+} (2.5%wt.) nanoparticles by co-precipitation approach solution casting technique were investigated. The structural and optical properties of these samples were examined by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and photoluminescence (PL) techniques. TG analyses, where only 1-3% weight losses were observed in the 30-600 C temperature range, confirmed the high thermal stability of the samples. EDS analysis revealed successful incorporation of Dy^{+3} and Tb^{+3} ions into SnO_2 host matrix. From the PL spectra of the Dy^{+3} - and Tb^{+3} -doped samples, characteristic sharp peaks were observed corresponding to the transition from the excited states to ground states of Dy^{+3} and Tb^{+3} ions. It was observed that the PL intensities of the transitions associated with Tb^{+3} ion in co-doped SnO_2 increased significantly compared to the single-doped samples. This means that more efficient energy transfer occurs from Dy^{3+} to Tb^{3+} . The temperature behaviour of the emission properties of co-doped SnO_2 was also analysed. The colour coordinates of single and co-doped SnO_2 samples were found to be at about $x=0.31$ and $y=0.32$ corresponding to 6600-6800 K colour temperature ranges.

KEYWORDS: $\text{Dy}^{+3}/\text{Tb}^{+3}$, luminescence, SnO_2

Science Code / Codes : 20217, 20218, 20226

Page Number :31

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ.....	v
SEMBOL LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1 SnO ₂ 'in Temel Özellikleri	3
2.2 Nadir Toprak Elementleri	4
2.3 Dy ve Tb Elementinin Yapısı ve Özellikleri.....	6
3. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	9
3.1 Çöktürme Yöntemi Tekniği	9
3.2 Fotoluminesans Tekniği (PL)	10
3.3 SEM Tekniği.....	11
4. DENEYSEL SONUÇLAR.....	13
4.1 Malzemelerin Sentezlenmesi	13
4.2 XRD Analizi	13
4.3 Termogravimetrik Analiz.....	15
4.4 SEM Analizi.....	16
4.5 PL Analizi	19
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	25
6. KAYNAKLAR	27
ÖZGEÇMİŞ	31

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: SnO ₂ 'in kristal yapısı	3
Şekil 2.2: Nadir toprak (RE) elementlerin kullanım alanları.	6
Şekil 3.1: Çöktürme yöntemi tekniği deney düzeneği.	9
Şekil 3.2: (a) Fotoluminesans deney düzeneği ve (b) şematik gösterimi.....	11
Şekil 3.3: SEM deney Düzeneği.	12
Şekil 4.1: Saf SnO ₂ , SnO ₂ :Dy ³⁺ , SnO ₂ :Tb ³⁺ ve SnO ₂ :Dy ³⁺ : Tb ³⁺ nano parçacıkların XRD spektrumları.	14
Şekil 4.2: Saf SnO ₂ , SnO ₂ :Dy ³⁺ , SnO ₂ :Tb ³⁺ ve SnO ₂ :Dy ³⁺ : Tb ³⁺ nano parçacıkların TG profilleri.	16
Şekil 4.3: a- Saf SnO ₂ , b- SnO ₂ :Tb ³⁺ , c- SnO ₂ :Dy ³⁺ , d- SnO ₂ :Dy ³⁺ :Tb ³⁺ nano parçacıkların SEM görüntüleri ve enerji dağılımlı spektroskopi (EDS).	18
Şekil 4.4: Saf SnO ₂ PL spektrumu.	19
Şekil 4.5: SnO ₂ :Tb ³⁺ , SnO ₂ :Dy ³⁺ and SnO ₂ :Dy ³⁺ :Tb ³⁺ nano parçacıkların PL spektrumu.	21
Şekil 4.6: Dy ³⁺ and Tb ³⁺ nano parçacıkları şematik enerji seviyeleri ve enerji geçiş diyagramları.	21
Şekil 4.7: SnO ₂ :Dy ³⁺ :Tb ³⁺ nanoparçacığın sıcaklığa bağlı (10-300 K) FL spektrumu.....	22
Şekil 4.8: a-Bütün örneklerin oda sıcaklığında CIE renk koordinat diyagramları b- SnO ₂ :Dy ³⁺ : Tb ³⁺ örneğinin sıcaklığa bağlı CIE koordinat diyagramı.	24

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: SnO ₂ 'e ait bazı fiziksel parametreleri.....	4
Tablo 2.2: Dy elementine ait bazı önemli parametreler	7
Tablo 2.3: Tb elementine ait bazı önemli parametreler.....	8

SEMBOL LİSTESİ

SnO₂	: Kalay dioksit
RE	: Nadir toprak
Dy	: Disprozyum
Tb	: Terbiyum
PL	: Fotolüminesans
XRD	: X-ışını kırınımı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDS	: Enerji dağılımlı spektroskopi
TGA	: Termogravimetrik analiz
K	: Kelvin
CIE	: Renk koordinatları
CCT	: Renk Sıcaklığı

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında bana her konuda yardım ve desteklerini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Remziye TÜLEK’e sonsuz teşekkür ederim.

Tez deney aşamasında bilgi ve tecrübesinden yararlanma imkân sağlayan ve her konuda yardımlarını esirgemeyen hocam Prof. Dr. Mustafa Burak ÇOBAN a teşekkürlerimi sunarım.

Balıkesir, 2026

ŞENNUR ÇOLAK

1. GİRİŞ

Kalay dioksit (SnO_2), periyodik tablonun IV-VI grubunda yer alan ve tetragonal kristal yapıya sahip inorganik bir malzemedir. SnO_2 , %80 gibi yüksek şeffaflığı ile şeffaf iletken oksit (TCO: hem elektrik iletebilen hem de görünür ışığı büyük oranda geçirebilen özel yarı iletken malzemeler) ailesine ait bir malzemedir ve 343 nm'lik temel absorpsiyondan başlayarak yaklaşık 2000 nm dalga boylarına kadar olan bölgeyi taramaktadır (Henkel et. al.,2019). SnO_2 , görünür bölgede optik olarak şeffaf olmasının yanında, oda sıcaklığında iyi elektrik iletkenliği, yüksek kimyasal kararlılığı, geniş kristal büyütme teknolojisi ve düşük hazırlama maliyeti gibi bazı benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle, ince film transistörleri, düz panel ekranlar, güneş pilleri, ışık yayan diyotlar, gaz sensör uygulamalarında ve lityum-ion bataryaları gibi çeşitli uygulamalar için büyük bir potansiyele sahiptir (Galazka et. al.,2013; Batzill and Diebold, 2005; Kim and Pique, 2004; Zhang et. al.,2023; Gao et. al.,2018; Prathyusha et. al.,2016; Joseph et. al.,2006; Sengwa and Dhatarwal, 2021; Arif et. al.,2022; Elamin et. al., 2023). SnO_2 ince filmleri, gaz algılama uygulamalarında (Yin et. al., 2023; Göpel et. al., 1995), lityum iyon pil uygulamaları (Tian et. al., 2014) ve termoelektrik malzeme (Lee et. al., 2018) için en çok çalışılan malzemeler arasındadır.

Genel olarak, oksijen boşluklarının varlığı nedeniyle SnO_2 , oda sıcaklığında yaklaşık 3,6 eV'lik doğrudan bant aralığı enerjisine sahip doğal bir n-tipi yarı iletken özellikler sergiler (Akkera et al.,2022). SnO_2 kristal yapısındaki oksijen boşlukları genel olarak SnO_2 'nin elektriksel iletkenliğini ve optik iletimini doğrudan etkiler (Sambasivam et. al., 2020). Bununla birlikte, saf SnO_2 ince filmleri, düşük taşıyıcı yoğunluğu, düşük mobilitesi ve yavaş anahtarlama kinetiği prosesi nedeniyle birçok optoelektronik cihaz uygulamasında sınırlı kullanıma sahiptir (Akkera et al.,2022). Oksijen boşluklarının fazla miktarda olması, kristal yapıda düzensizlik oluşturarak elektronların saçılmasına neden olabilir ve bu da taşıyıcı hareketliliğini düşürerek elektriksel iletkenliği azaltabilir. Ayrıca optoelektronik uygulamalarda da bu durum ciddi bir sorun oluşturur. Bu kusurlar, bant aralığı içinde istenmeyen ara enerji seviyeleri oluşturarak yeniden birleşme (recombination) süreçlerinin arttırarak optik soğurmayı artırabilir, malzemenin şeffaflığını azaltabilir ve cihaz performansının düşürebilir.

Saf SnO₂ kristal yapısındaki oksijen boşluklarını kontrol etmek veya oluşturmak çok zordur. SnO₂ kristaline farklı elementler eklenerek yani katkılama yapılarak SnO₂ kristal yapısındaki oksijen boşlukları kontrol edilebilir ve istenilen elektriksel ve optiksel özellikler elde edilebilir. SnO₂'de kullanılan katkı elementleri oldukça çeşitlidir. Alüminyum (Al), tungsten (W), nadir toprak elementleri (Tb, Dy, Eu) ve kalkojen elementleri (S, Se, Te) en çok kullanılan katkı elementleridir.

Nadir toprak (Rare Earth, RE) elementleri geniş bant aralığına ve yüksek geçirgenlik katsayısına sahiptir (Li et. al., 2022). Elektronik yapıları nedeniyle büyük iyon yarıçaplı, 4f-metalik nadir toprak elementleri (örn. Dy, Eu, Ce, Gd, La, Tb, Nd, Sm..) SnO₂ nanopartiküllerine katkılanarak kristal kusurları ve oksijen boşlukları yaratarak optik ve elektriksel iyileştirmeler için birçok çalışmada kullanılmıştır (Li et. al., 2022; Tran et. al., 2022; Sankar et. al., 2015; Shkir et. al., 2018).

Nadir toprak elementlerinin çeşitli özellikleri nedeniyle sürdürülebilir enerji çözümleri üretmede, çevre güvenliğini ve ekonomik ilerlemeyi sağlamada temel bileşenler olduğu kanıtlanmıştır (Faustino et. al., 2019, Zhu et. al., 2022). RE'ların olağanüstü optik, termodinamik ve kimyasal özellikleri, onları elektrikli araç bataryaları, rüzgâr türbinlerindeki kalıcı mıknatısları, taşınabilir enerji cihazları, yakıt hücresi katalizörleri, radyasyon kalkanı, tıbbi görüntüleme alanları gibi çeşitli karmaşık teknolojilerde vazgeçilmez hale getirmiştir. Bu nedenle, nadir toprak elementlerinin kontrollü konsantrasyonlarda ana malzemelere başarılı bir şekilde dahil edilmesi, taşınabilir enerji cihazları, radyasyon sensörleri ve radyasyon koruyucu camların üretilmesinde ve aynı zamanda mevcut fotovoltaik hücrelerin performansının iyileştirilmesinde rekabet avantajları sunması hem araştırmacıların hem de endüstrinin büyük ilgisini çekmektedir.

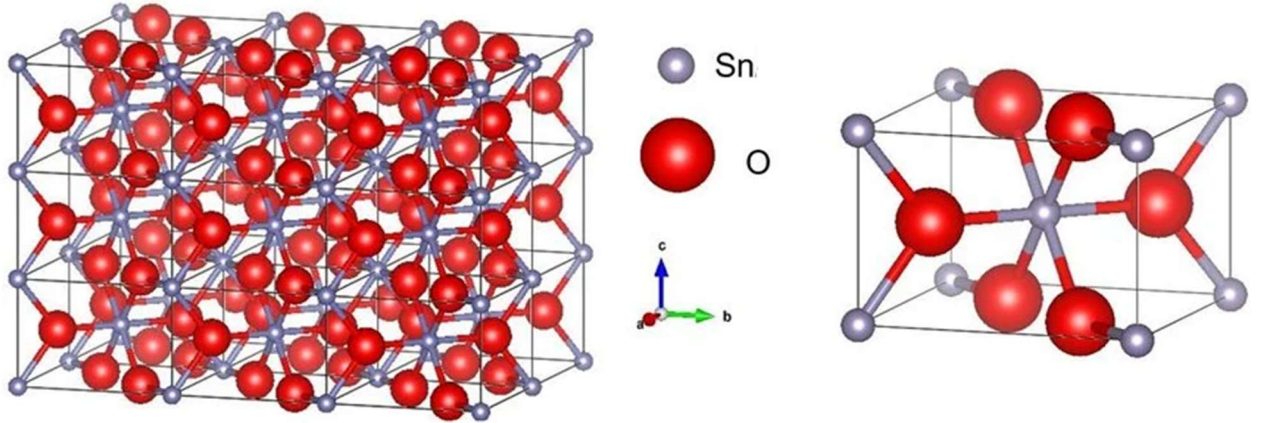
Bu tez çalışmasında, çöktürme yöntemi tekniği kullanılarak elde edilen saf ve nadir toprak elementlerinden Dy⁺³ ve Tb⁺³ katkılanarak elde edilen SnO₂ nano parçacıkların yapısal ve lüminesans özellikleri incelenmiştir. Bu nano parçacıkların yapısal ve optik özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektroskopi (EDS), X-ışını kırınımı (XRD), termogravimetrik analiz (TGA), ve fotolüminesans (PL) teknikleri ile incelenmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 SnO₂'in Temel Özellikleri

Periyodik tabloda IV-VIA grubunda yer olan kalay dioksit, geniş ve doğrudan bant aralığına (3.6 eV) sahip ve doğal n-tipi bileşik bir yarı iletkenidir. Doğada yaygın olarak bulunabilen bu inorganik malzeme genelde beyaz toz görünümlü ve kokusudur. SnO₂'nin toz formu, boya ve gıda endüstrilerinde, seramik, plastik, cam, çimento gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir. Optiksel olarak yüksek geçirgenliğe sahip olan SnO₂, sahip olduğu fiziksel özelliklerinden dolayı, bilimsel ve teknolojik açıdan önemli bir yarıiletkenidir.

Kalay dioksit, kristal yapısı bakımından tetragonal kristal sistemine sahiptir. Bu yapıda kalay (Sn) atomları, altı adet oksijen (O) atomu ile çevrilidir ve bu düzenleme oktahedral koordinasyon olarak adlandırılır. Her bir kalay atomu, üç boyutlu düzenli bir kafes içinde oksijen atomlarıyla bağ yaparak sağlam ve kararlı bir yapı oluşturur. Oksijen atomları ise her biri üç kalay atomuna bağlanacak şekilde konumlanır. Bu düzenli ve simetrik yapı, SnO₂'nin yüksek kimyasal kararlılığını ve yarı iletken özelliklerini belirleyen temel faktördür. Şekil 2.1'de SnO₂ kristal yapısı göstermektedir.



Şekil 2.1: SnO₂'in kristal yapısı

SnO₂ bileşiğine ait önemli bazı fiziksel parametreleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1: SnO₂'e ait bazı fiziksel parametreleri

<i>Özellik</i>	<i>Değer</i>
<i>Kristal yapısı</i>	Tetragonal
<i>Örgü parametresi</i>	
<i>a (Å)</i>	4.737
<i>c (Å)</i>	3.185
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	6.95
<i>Erime noktası (°C)</i>	1630
<i>Yasak enerji bant aralığı (eV)</i>	3.6 (300 K)
<i>Molekül ağırlığı (g/mol)</i>	150.709
<i>Eksiton bağlanma enerjisi (meV)</i>	30-50
<i>Optik geçirgenlik</i>	%80-%90

2.2 Nadir Toprak Elementleri

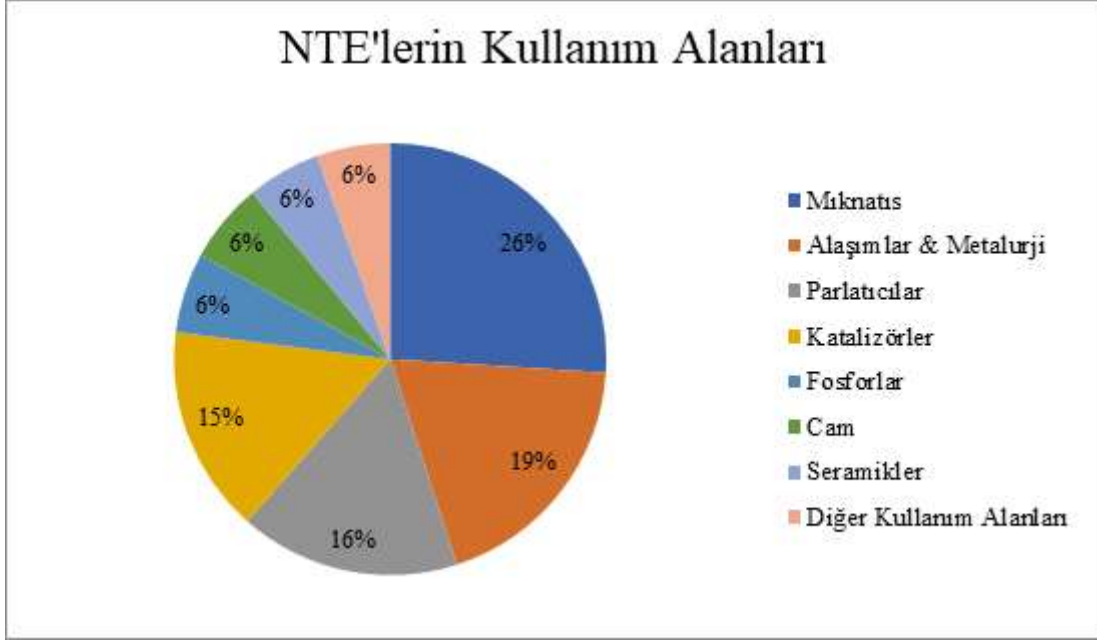
Nadir toprak elementleri (RE), periyodik tabloda lantanitler serisi olarak bilinen ve atom numaraları 57 ile 71 arasında değişen elementler ile birlikte skandiyum (Sc atom numarası 21) ve itriyum (Y atom numarası 39)'u da kapsayan 17 elementten oluşan bir element grubudur. Bu elementler; lantan (La), seryum (Ce), praseodimyum (Pr), neodimyum (Nd), prometyum (Pm), samaryum (Sm), europyum (Eu), gadolinyum (Gd), terbiyum (Tb), disprosiyum (Dy), holmiyum (Ho), erbiyum (Er), tülyum (Tm), iterbiyum (Yb), lutesyum (Lu) skandiyum (Sc) ve itriyum (Y) olarak sıralanır. “Nadir” olarak adlandırılmalarına rağmen yer kabuğunda tamamen az bulunmazlar; ancak genellikle ekonomik olarak çıkarılabilir yoğunlukta bir araya gelmeleri zor olduğu için bu şekilde isimlendirilmişlerdir (TENMAK, 2026).

Nadir toprak elementleri sahip oldukları yumuşak yapılarından dolayı kolay şekillendirilebilir ve bu özellikleriyle tepkimeye girebilme özelliğine sahiptir. Parlak, gümüş ve demir gri rengine olan bu elementlerin kendilerine özgü optik ve manyetik özellikleri bulunmaktadır. Nadir toprak elementlerinden, atom numaraları 57-64 (Lantan, seryum, praseodim, neodimyum, prometyum, samaryum) aralığında yer alan elementler ve skandiyum hafif lantanit kategorisinde yer alırken, atom numaraları 65-71 (İtriyum, evropiyum, gadolinyum, terbiyum, disprosyum, holmiyum, erbiyum, tulyum, iterbiyum,

lutesyum) aralığındaki elementler ile itriyum ise ağır nadir toprak elementleri olarak sınıflandırılmaktadır. Bu gruplandırma elementlerin atom numaraları ile doğada bulunma sıklıklarına göre yapılmıştır. Ağır nadir toprak elementleri, hafif nadir toprak elementlerine kıyasla doğada daha az bulunur. (Enerji ve Tabi kaynaklar Bakanlığı, 2026).

Elektron değişimleri sadece 4f yörüngesinde gerçekleşen nadir toprak elementleri, +3 değerlikli oldukları durumda, birbirleriyle benzer özellikler gösterirler. En önemli özellikleri arasında benzer kimyasal davranışlar göstermeleri, yüksek manyetik özelliklere sahip olmaları ve optik uygulamalarda etkin rol oynamaları yer alır. Bu elementler, elektronik, enerji ve savunma sanayilerinde kritik öneme sahiptirler. Örneğin neodimyum güçlü mıknatısların üretiminde, europyum ve terbiyum ekran teknolojilerinde, seryum ise katalizörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Malzeme biliminde ise nadir toprak elementleri, özellikle yarı iletken oksitlere katkılanarak (doping) elektriksel ve optik özelliklerin iyileştirilmesinde önemli bir rol oynar. RE^{3+} ışıldayan malzemeler birçok alanda yaygın olarak kullanılmakta ve RE uygulamalarının en önemli alanlarından biri haline gelmiştir. Bu nedenle, RE^{3+} ışıldayan malzemelerin PL özellikleri birçok uygulama için önemli bilgiler içermektedir (Çoban, 2022). Bilgisayarlar, elektrikli araçlar, akıllı telefonlar, güneş panelleri ve yenilenebilir enerji gibi sürdürülebilir yüksek teknoloji üretim için büyük önem taşırlar.

Şekil 2.2’de Enerji ve Tabi kaynaklar Bakanlığının 2026 yılına ait, RE elementlerin kullanım alanlarını vermiştir



Şekil 2.2: Nadir toprak (RE) elementlerin kullanım alanları

2.3 Dy ve Tb Elementinin Yapısı ve Özellikleri

Disprosiyum (Dy), atom numarası 66, atom ağırlığı 162.5 g/mol olan ağır nadir toprak elementlerindendir. Doğada serbest halde bulunmaz, genellikle bastnazit, monazit ve ksenotim minerallerinden elde edilir. Dy, parlak gümüş renktedir. Oda sıcaklığında nispeten kararlı, ancak yüksek sıcaklıklarda ve özellikle oksijenli ortamlarda kolayca oksitlenebilen bir yapıya sahiptir. Kimyasal olarak oldukça reaktiftir ve özellikle asitlerle kolayca tepkimeye girer. Güçlü manyetik davranışı, Dy nin en önemli özelliklerinden biridir. Bu özellik, onu güçlü kalıcı mıknatısların üretiminde önemli hale getirir. Özellikle neodimyum-demir-bor (Nd-Fe-B) mıknatıslarına küçük oranlarda katıldığında, bu mıknatısların yüksek sıcaklıklarda performansını artırır. Yüksek nötron soğurma kesitine sahip olan Dy, nükleer reaktörlerde kontrol çubuklarında kullanılır. Ayrıca sahip olduğu optik özelliklerden dolayı, lazer malzemelerinde ve bazı aydınlatma uygulamalarında da yer alır. Dy bileşikleri, özellikle fosfor malzemelerinde ve optoelektronik sistemlerde ışık yayılımını düzenlemede kullanılabilir. Elektronik ve malzeme biliminde Dy katkılama elementi olarak da önemlidir. Özellikle yarı iletken oksitlerde (örneğin SnO_2) kullanıldığında, kristal yapıdaki kusurları (örneğin oksijen boşlukları) etkileyerek malzemenin elektriksel ve optik özelliklerini iyileştirebilir. Bu tür katkılama işlemleri, malzemenin iletkenliğini, kararlılığını ve performansını artırmak için yapılır.

Dy oda sıcaklığında hekzagonal sıkı paket kristal yapıya sahiptir. Bu kristal yapı, Dy nin özellikle manyetik ve mekanik özelliklerini belirler. Atomların bu düzenli ve sıkı yerleşimi, malzemenin yüksek sıcaklıkta bile manyetik kararlılığını korumasına katkı sağlar. Bu nedenle Dy, güçlü mıknatıslar ve ileri malzemelerde yaygın olarak kullanılır. Dy elementine ait önemli bazı fiziksel parametreleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2: Dy elementine ait bazı önemli parametreler

Özellik	Değer
<i>Kristal yapısı</i>	Hegzagonal
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	8.37
<i>Erime noktası (°C)</i>	1407
<i>Atom ağırlığı (g/mol)</i>	162.5
<i>Elektriksel iletkenliği (Ω·m)</i>	926
<i>Isıl iletkenlik (Wm⁻¹K⁻¹)</i>	10.7

Ender bulunan nadir toprak elementlerinden biri olan Terbiyumun (Tb) atom numarası 65, atom ağırlığı yaklaşık 159 g/mol’dür. Metalik terbiyum gümüş beyazı renktedir. Ancak havada oksitlenerek kararır. Nâdir toprak metalleri minerallerinde bulunur fakat toryum kaynağı olan monazit kumlarından yan ürün olarak elde edilir. Ağır RE grubunda yer alması ve nadirliği nedeniyle, terbiyum "stratejik" ve yüksek değere sahip bir element olarak kabul edilir. Terbiyum, yüksek sıcaklıklarda mıknatısın performansını korumasına (koersivite) yardımcı olan en kritik elementlerden biridir. Yeşil fosforlar, aydınlatma cihazları ve ekranlar, enerji tasarruflu lambalar, yüksek sıcaklık mıknatısları ve savunma sanayi uygulamalarında kritik rol oynayan terbiyum, özellikle yüksek sıcaklıklara dayanıklı mıknatıslarda disprosyum (Dy) ile birlikte kullanılır. Tb elementine ait önemli bazı fiziksel parametreleri Tablo 2.3’de verilmiştir.

Tablo 2.3: Tb elementine ait bazı önemli parametreler

Özellik	Değer
<i>Kristal yapısı</i>	Hegzagonal
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	8.23
<i>Erime noktası (°C)</i>	1356
<i>Atom ağırlığı (g/mol)</i>	159
<i>Elektriksel iletkenliği (Ω·m)</i>	926
<i>Isıl iletkenlik (Wm⁻¹K⁻¹)</i>	11.1

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1 Çöktürme Yöntemi Tekniği

Çöktürme yöntemi tekniği, nano parçacık üretiminde kullanılan yöntemlerden biridir. Bu tekniğin, düşük maliyetli olması, basit ve çevresel olması gibi birçok avantajı vardır. Bu teknik ile üretilen malzemeler, transistörler, düz panel ekranlar, güneş pilleri, ışık yayan diyotlar, gaz sensörlerinde, lityum-ion bataryaları gibi çeşitli uygulamalar için kullanılabilir. Bu tez kapsamında sentezlenen nanoparçacıklar, Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi bünyesinde bulunan laboratuvarında hazırlanmıştır. Nanoparçacıkların hazırlanması ve sentezlenmesi aşamalı olarak tek tek belirtilmiş olup, Şekil 3.1’de gösterilen cihazlar kullanılarak hazırlanmıştır.



Şekil 3.1: Çöktürme yöntemi tekniği deney düzeneği

Öncelikle sentezlenecek malzeme hassas terazi ile tartılır, sonra beherlere konulur, üzerine çözücü olarak saf su kullanılır, yarım ile bir saat arasında karıştırıldıktan sonra pH değeri ayarlamak için NaOH kullanılır, daha sonra ısıtıcı manyetik karıştırıcıda 2-3 saat

karıştırılır. Beherde karıştırılan malzemeler falkon tüplere yerleştirilir. Falkon tüplere yerleştirilen sulu çözeltiler, santrifüjün içine yerleştirilir, burada her biri 10’ar dakika olacak şekilde 3 tur attırılır, ilk turda önce kendi çözeltisinde, ikinci turda saf su ile ve son turda da kurumayı kolaylaştırmak amacıyla etanol içerisinde toplam 30 dakikalık periyodu tamamlanır. Daha sonra, çözelti içindeki sıvılar dökülür ve kalan katı parçacıkları tamamen kurutmak için ısıtıcılı fırına koyarak 80-100 derece arasında bir veya iki gün boyunca kurutma işlemine tabi tutulur. Kurutma sonrasına falkon tüpünde topak şeklinde ki malzeme havana alınarak öğütülür, malzeme öğütme işleminden sonra porselen krozelere konulur ve 600-1300 derecelere çıkabilen kül fırınında uygun zaman ve sıcaklık aralığında ısıtılma işlemine tabi tutularak kristallenmesi sağlanır ve örnekler diğer analizler için hazır duruma gelmiş olur.

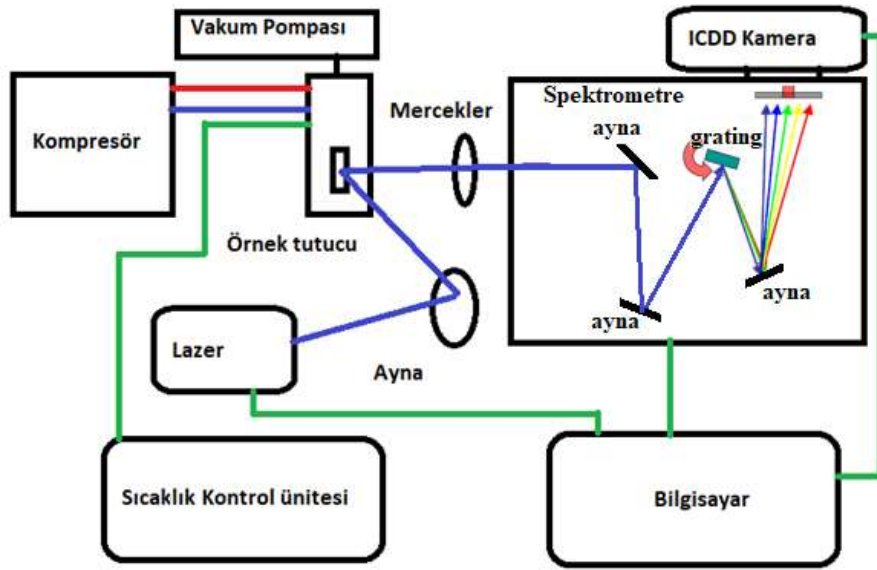
3.2 Fotolüminesans Tekniği (PL)

Bu çalışmada çöktürme yöntemi tekniği ile üretilen nanoparçacıkların optiksel özelliklerinin belirlenmesi için Balıkesir Üniversitesi bünyesinde bulunan fotolüminesans sistemi kullanılmıştır. Bu sistem ile oda sıcaklığında ölçümler alınabildiği gibi 10-300K sıcaklık aralığında sıcaklığa bağlı PL ölçümleri alınmaktadır. 349 nm dalga boyunda uyarma kaynağı olarak kullanılan lazer tarafından uyarılan nano parçacıklardan yayılan ışımalı geçişler, spektrometrenin girişine mercekler ile yönlendirilerek odaklanır. Spektrometreye gelen sinyaller bir dağıtıcı yardımıyla (600/1200/2400 çizgi/mm) ile dedektörün üzerine düşürülür. Daha sonra bilgisayar tarafından özel bir yazılım ile kontrol edilen dedektör ile elde edilen optik sinyaller elektriksel sinyallere dönüştürülerek, bu sinyallerin şiddet-dalgaboyu grafiği çizilir ve PL spektrumu elde edilmiş olur. PL sisteminin şematik gösterimi ve fotoğrafı Şekil 2.5’te verilmektedir.

(a)



(b)



Şekil 3.2: (a) Fotolüminesans deney düzeneği ve (b) şematik gösterimi

3.3 SEM Tekniği

Malzemelerin yüzey yapılarını ve elementel bileşimlerini nanometre düzeyine kadar incelemek için kullanılan, odaklanmış bir elektron demetinin malzemenin yüzeyi taramasıyla yüksek çözünürlüklü ve üç boyutlu görüntüler elde edilebilen gelişmiş bir mikroskopi tekniğidir (Scanning Electron Microscope: Taramalı Elektron Mikroskobu).

Örneklerin yüzey morfolojisi, Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat fakültesi bünyesinde bulunan, ZEISS EVO LS10 taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. SEM analizleri sırasında SE dedektörü kullanılmış ve görüntüler farklı büyütme oranlarında elde edilerek mikroyapısal özellikler ayrıntılı olarak 10 KX–25 KX büyütme aralığında incelenmiştir. Analiz öncesinde numune yüzeyleri, yük birikimini önlemek ve yüzey iletkenliğini artırmak amacıyla 20 mA akım altında 60 s süreyle Au–Pd alaşımı ile kaplanmıştır. SEM deney düzeneği Şekil 3.3’de verilmektedir.



Şekil 3.3: SEM deney düzeneği

4. DENEYSEL SONUÇLAR

Tezin bu bölümünde, ilk olarak çöktürme yöntemi tekniği kullanılarak elde edilen saf ve nadir toprak elementlerinden Dy^{+3} ve Tb^{+3} katkılanarak elde edilen SnO_2 nano parçacıkların sentezlenmesi ve daha sonra bu örneklerin yapısal ve optik özelliklerinin, XRD, TGA, SEM, enerji EDS ve PL teknikleri ile incelenmesi yer almaktadır.

4.1 Malzemelerin Sentezlenmesi

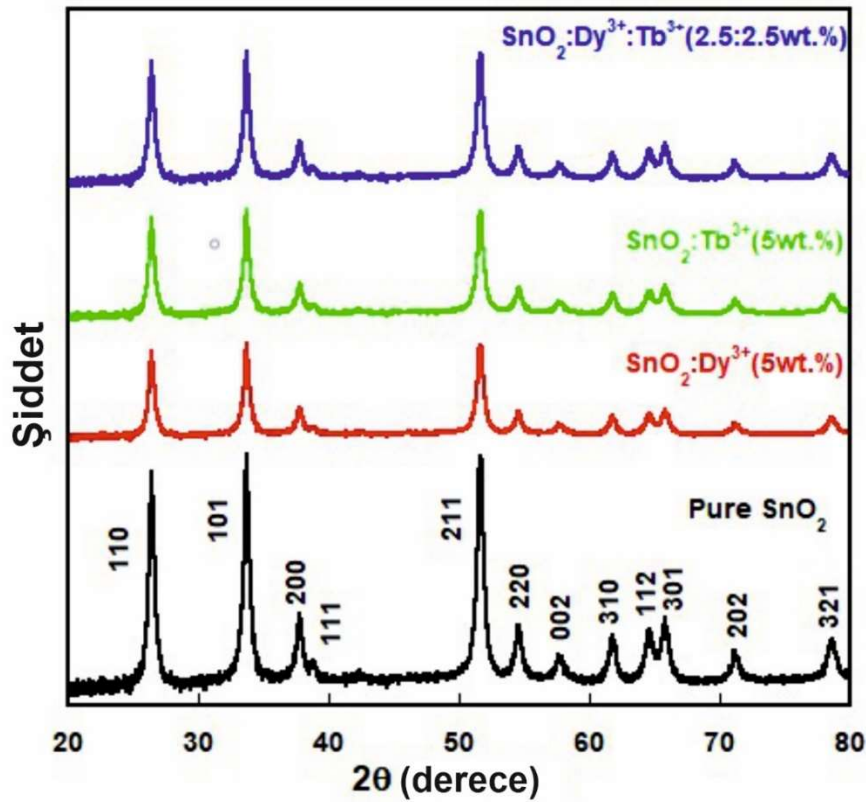
SnO_2 , $SnO_2:Dy^{3+}$, $SnO_2:Tb^{3+}$ ve $SnO_2:Dy^{3+}:Tb^{3+}$ nano parçacıklar çöktürme yöntemi tekniği kullanılarak sentezlendi. Tin(IV) chloride pentahydrate ($(SnCl_4 \cdot 5H_2O)$, Sigma&Aldrich; 98% saflıkta), Dysprosium(III) chloride hexahydrate ($(DyCl_3 \cdot 6H_2O)$, Sigma&Aldrich; 99.9% saflıkta), Terbium(III) chloride hexahydrate ($(TbCl_3 \cdot 6H_2O)$, Sigma&Aldrich; 99.9% saflıkta), Methanol (Sigma&Aldrich; $\geq 99.9\%$ saflıkta) and Acetone (Sigma&Aldrich; $\geq 99.9\%$ saflıkta) malzemeler kullanıldı. Saf ve katkılanmış SnO_2 nano parçacıkları elde etmek için birlikte çöktürme yöntemi kullanıldı. Damıtılmış su/metanol oranı, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 'nun 0.1 M çözeltisini üretmek için 1:1 sabit tutuldu. Saf ve katkılanmış SnO_2 nano parçacıkları elde etmek için birlikte çöktürme yöntemi kullanıldı. Damıtılmış su/metanol oranı, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 'nun 0.1 M çözeltisini üretmek için 1:1 sabit tutuldu. Dopant konsantrasyonunu ağırlıkça %2,5'ten %5'e çıkarmak için çözeltiye, $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ ve $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ çözeltisinden sabit bir oranda eklendi. Çözeltilerin pH'ı NaOH eklenerek 9'da tutuldu. Çözeltiler, beyaz bir çözelti elde edilene kadar manyetik karıştırma ile iki saat boyunca sürekli karıştırıldı. Elde edilen çözeltiler $80^\circ C$ 'de 1 saat ultrasonik işleme tabi tutuldu. Çözeltinin kuruması için 10 saat beklendi. Kurutma ve deiyonize su ve aseton ile birkaç kez yıkamanın ardından çökeltiler toplandı. Numuneler daha sonra $100^\circ C$ 'de 12 saat kurutuldu. Bir havanda ince bir toz haline getirildiler ve ardından son olarak $600^\circ C$ 'de 2 saat boyunca ısı işleme tabi tutuldu.

4.2 XRD Analizi

SnO_2 ve Dy^{3+} (%5 ağı.), Tb^{3+} (%5 ağı.) ile birlikte Dy^{3+} (%2,5 ağı.): Tb^{3+} (%2,5 ağı.) eş-katkılı SnO_2 nanoparçacıklarının XRD spektrumları, Cu-K α radyasyon kaynağı ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) kullanan Philips PW-1710/00 difraktometresi ile, 2θ aralığı 20° - 80° olacak şekilde ve 2° /dak tarama hızı kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1, örneklere ait XRD spektrumlarını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi kırınım pikleri $26,41^\circ$, $33,75^\circ$, $37,81^\circ$, $51,74^\circ$, $54,56^\circ$, $57,73^\circ$, $61,74^\circ$, $64,64^\circ$, $65,87^\circ$, $71,26^\circ$ ve $78,76^\circ$ değerlerinde açıkça gözlenmiş

olup, bunlar tetragonal rutil tip SnO_2 yapısının (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202) ve (321) kafes düzlemlerine atanabilir (JCPDS kart no. 00-003-1114)

Örneklerin XRD spektrumları karşılaştırıldığında, katkılama ile birlikte kırınım pik konumlarının değişmediği gözlenmektedir; bu durum hem tetragonal rutil tip SnO_2 yapısının bozulmadığını, hem de Dy^{3+} ve Tb^{3+} katkı atomlarının herhangi bir ikincil faz oluşturmada SnO_2 ana matrisi içerisine başarıyla dahil edildiğini göstermektedir. Dy^{3+} , Tb^{3+} ve Dy^{3+} - Tb^{3+} eş katkılı numunelerde kırınım pik şiddetlerinin saf SnO_2 'ye kıyasla azaldığı görülmektedir. Referans [30]'da belirtildiği gibi, örgüdeki Sn^{4+} ve O^{2-} iyonlarının Dy^{3+} ve Tb^{3+} iyonları ile yer değiştirmesi sonucu kristal kalitesinde bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Bu süreç, ana örgü iyonlarının arayer (interstisyel) konumlara kaymasına neden olarak amorf fazın artmasına yol açmış olabilir (Joseph, 2006).

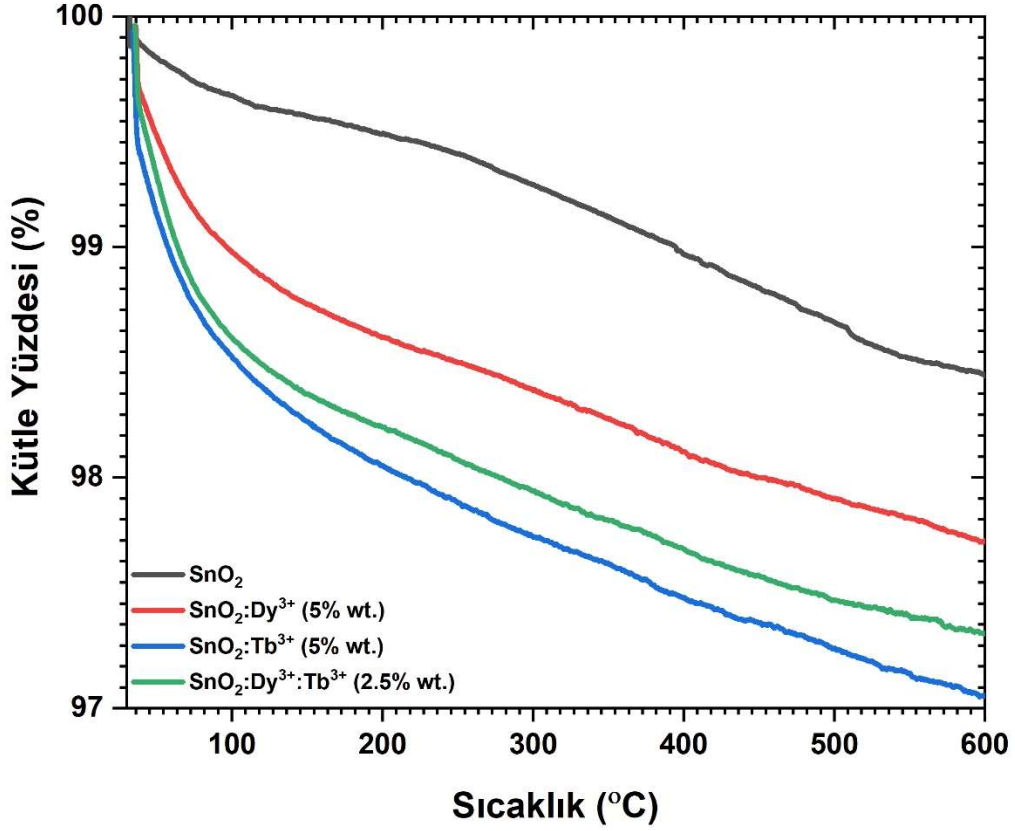


Şekil 4.1: Saf SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{Dy}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ ve $\text{SnO}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ nano parçacıkların XRD spektrumları

4.3 Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analiz yöntemi ile malzemelerin termal kararlılığı hakkında bilgi elde edilmiştir. Örneklerin termogravimetrik analizi, kontrollü bir azot atmosferi altında 30°C ile 600°C arasındaki sıcaklık aralığında, dakikada 20°C ısıtma hızıyla Perkin Elmer Diamond eşzamanlı DT/TGA kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2, örneklerin TG profillerini göstermektedir. TG profilleri ile incelenen örneklerin kütle kaybı iki aşamada değerlendirilebilir. 30°C ile 80°C sıcaklık aralığında gözlenen ilk kayıplar, büyütme ve kurutma koşullarından kaynaklanan nemin uzaklaşmasından ileri gelmektedir. Bu sıcaklık aralığında kütle kayıpları sırasıyla saf SnO₂ için %0.35, SnO₂:Dy⁺³ için %0.92, SnO₂:Tb⁺³ için %1.3 ve SnO₂:Dy⁺³:Tb⁺³ için %1.1 olarak gözlenmiştir. Katkılı numunelerdeki başlangıç kütle kaybı oranlarının saf SnO₂'ye göre daha hızlı olduğu görülmektedir. Özellikle Tb katkısının, büyütme sırasında daha fazla nem tutmasına neden olduğu düşünülebilir.

80°C ile 600°C sıcaklık aralığında tüm numuneler için kütle kaybında nispeten yavaş bir azalma kaydedilmiştir. Bu aralıktaki toplam kütle kaybı yaklaşık olarak saf SnO₂ için %1.2, Dy katkılı için %1.4, Tb katkılı için %1.7 ve Dy-Tb eş katkılı numuneler için %1.6 olarak hesaplanmıştır. 100°C'nin üzerinde gerçekleşen kütle kaybının oksijen bağlarının kırılmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Önceki sıcaklık aralığında gözleendiği gibi, kütle kaybı oranı Tb katkılı numunelerde nispeten daha yüksektir. Ancak tüm numunelerde toplam kütle kaybının yalnızca %1.5–3 aralığında olması, tüm numunelerin iyi yapısal ve termal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.



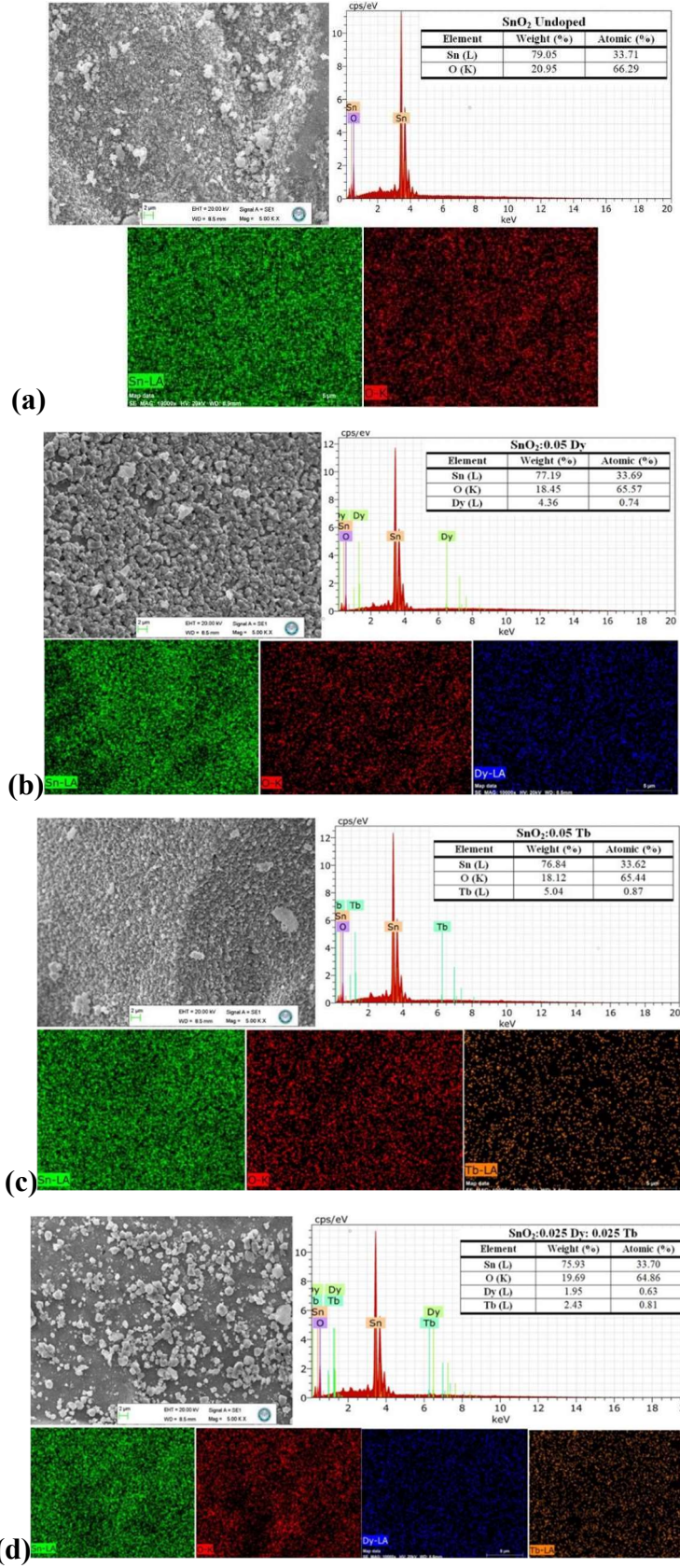
Şekil 4.2: Saf SnO₂, SnO₂:Dy³⁺, SnO₂:Tb³⁺ ve SnO₂:Dy³⁺: Tb³⁺ nano parçacıkların TG profilleri

4.4 SEM Analizi

Nanoparçacıkların yüzey morfolojisi SEM tekniği kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.3, numunelerin SEM görüntülerini ve enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) sonuçlarını göstermektedir. SEM görüntülerinden görüldüğü üzere, saf SnO₂'nin yüzey morfolojisi genel olarak düzensiz şekilli, aglomere olmuş ve mikron altı boyutta dağılmış parçacıklarla kaplıdır. Ayrıca, yüzeyin bazı bölgelerinde daha büyük boyutlu aglomere parçacıklar da gözlenmektedir. Buna karşılık, Dy³⁺ ve Tb³⁺ katkılı numunelerde ise daha küçük parçacıkların birleşmesiyle mikron boyutlu parçacıklarla süslenmiş daha düzgün yüzeyler oluşmuştur. Parçacık boyutlarının Tb katkılı numunelerde, Dy katkılı numunelere göre daha büyük olduğu görülmektedir. Parçacık boyutlarının Tb katkılı numunelerde, Dy katkılı numunelere göre daha büyük olduğu görülmektedir. Nanoparçacıkların ortalama çapı ve boyut dağılımı, SEM görüntülerinden ImageJ yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. 100 ayrı parçacıktan alınan ölçümlerin ortalamasına dayanan ImageJ analizine göre,

nanoparçacıkların ortalama boyutları sırasıyla SnO₂ için yaklaşık $0.317 \pm 0.306 \mu\text{m}$, SnO₂:Dy³⁺(%5 ağı.) için $0.444 \pm 0.425 \mu\text{m}$, SnO₂:Tb³⁺(%5 ağı.) için $0.624 \pm 0.452 \mu\text{m}$ ve SnO₂:Dy³⁺(%2.5 ağı.):Tb³⁺(%2.5 ağı.) için $0.561 \pm 0.444 \mu\text{m}$ olarak bulunmuştur. Dy-Tb eş katkılı numunede aglomerasyon derecesi yeniden artmış ve yüzey morfolojisinin tekrar saf SnO₂'ye benzemeye başladığı gözlemlenmiştir.

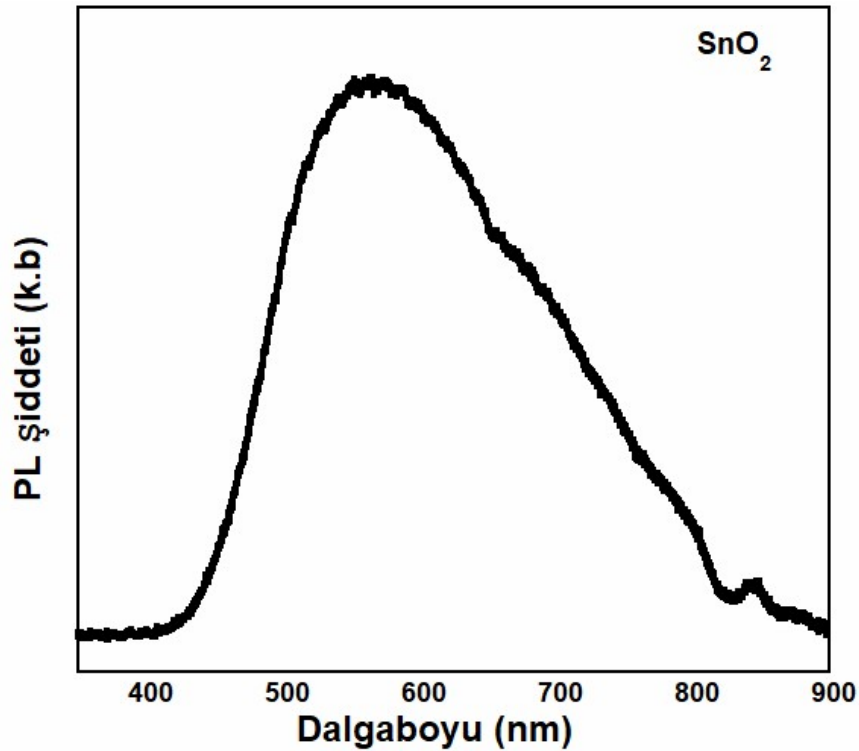
EDS analizi, sentezlenen numunelerdeki elementleri belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Her bir elementin ağırlıkça ve atomik yüzde değerleri Şekil 2'de verilmiştir. Ölçülen bu yüzde değerleri, tasarlanan değerlere oldukça yakındır. EDS spektrumlarında gözlenen Sn, O, Dy ve Tb elementlerine ait pikler, bu elementlerin matris içerisindeki varlığını güçlü şekilde doğrulamaktadır. Elde edilen EDS sonuçları, Dy³⁺ ve Tb³⁺ iyonlarının SnO₂ yapısına başarılı bir şekilde dahil edildiğini gösteren XRD sonuçlarını desteklemektedir. Ayrıca elementel haritalama sonuçlarından, katkılamanın yüzey boyunca homojen bir şekilde gerçekleştiği de görülmektedir.



Şekil 4.3: a- Saf SnO₂, b- SnO₂:Tb³⁺, c- SnO₂:Dy³⁺, d- SnO₂:Dy³⁺:Tb³⁺ nano parçacıkların SEM görüntüleri ve enerji dağılımlı spektroskopi (EDS)

4.5 PL Analizi

Saf SnO₂ örneğine ait PL spektrumları Şekil 4.4'te ve katkılı SnO₂:Tb³⁺, SnO₂:Dy³⁺ ve SnO₂:Dy³⁺:Tb³⁺ nano parçacıklara ait PL spektrumları Şekil 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.4. görüldüğü gibi saf SnO₂'nin oda sıcaklığındaki PL spektrumu, yaklaşık 525 nm merkezli geniş bir pik göstermektedir. SnO₂ ışık yaydığına (özellikle nanoparçacıklar veya ince filmler olarak), görünür aralık boyunca (maviden kırmızıya) geniş ve sürekli bir spektrum üretir. SnO₂, geniş bant özelliklerini yapısal kusurları ve temel elektronik bant yapısı nedeniyle sergilemektedir [ref]. Bu geniş bant davranışının kökenleri, optik veya titreşimsel spektruma bağlı olarak değişir. Oksijen Boşlukları doğal olarak yüksek bir yerel kusur konsantrasyonuna sahiptir. Oksijen boşluklarının yanında kalay arayer atomları yapısal kusurlarda önemli rol oynar. Bu kusurlar, geniş (3.6 eV) bant aralığı içinde birden fazla ayrık enerji seviyesi oluşturur. Elektronların iletkenlik bandından veya sıkı donörlerden bu derin kusur seviyelerine geçişi, tek bir keskin tepe yerine geniş ve yayılmış bir ışık emisyonuna neden olur [ref].



Şekil 4.4: Saf SnO₂ PL spektrumu

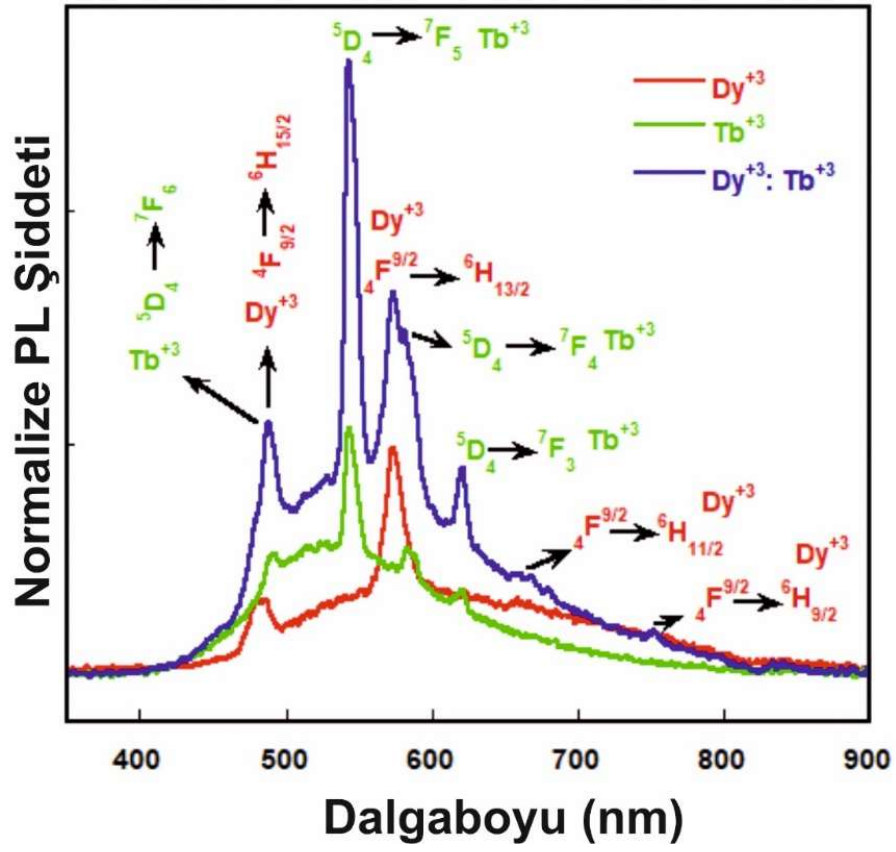
Katkılı numunelerin PL spektrumlarının ise belirgin şekilde değiştiği gözlenmiştir. Dy, Tb ve Dy-Tb eş katkılı SnO₂ örneklerine ait spektrumların karşılaştırması Şekil 4.5'te verilmiştir. Katkılı numunelerin spektrumları, Dy³⁺ ve Tb³⁺ iyonlarının uyarılmış durumlarından temel durumlarına geçişlerine karşılık gelen karakteristik keskin pikler tarafından domine edilmektedir. Şekil 4.5 ve 4.6, sırasıyla SnO₂:Tb³⁺, SnO₂:Dy³⁺ and SnO₂:Dy³⁺:Tb³⁺ nano parçacıkların oda sıcaklığındaki emisyon spektrumunu ve Dy³⁺ ve Tb³⁺ RE iyonlarının olası ışımalı geçişlerinin enerji seviye diyagramlarını göstermektedir.

Dy katkılı SnO₂ için 482 nm (2.57 eV) ve 574 nm (2.16 eV)'de gözlenen iki pik sırasıyla ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2} ve ⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2} geçişleri ile ilişkilidir. Ayrıca 664 nm (1.86 eV) ve 752 nm (1.65 eV)'de gözlenen daha düşük şiddetli iki zayıf geniş piki, ⁴F_{9/2} → ⁶H_{11/2} ve ⁴F_{9/2} → ⁶H_{9/2} geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bu geçişler literatürle uyumlu olarak Dy³⁺ iyonunun karakteristik geçişleridir (Beyaz et. al.,2020; Dabboussi et. al., 2006; Hild et. al., 2015; Madkhali et. al., 2023a; 2023b; Çoban, 2019)

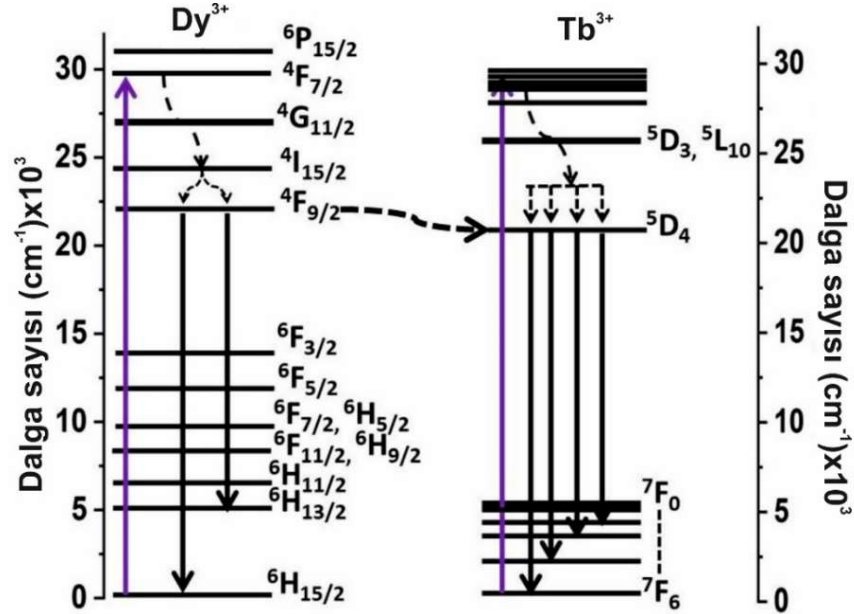
Tb katkılı SnO₂ için ise 490 nm (2.52 eV), 543 nm (2.28 eV), 585 nm (2.11 eV) ve 621 nm (2.0 eV)'de gözlenen pikler sırasıyla ⁵D₄ → ⁷F₆, ⁵D₄ → ⁷F₅, ⁵D₄ → ⁷F₄ ve ⁵D₄ → ⁷F₃ geçişlerine karşılık gelmektedir. Bunlar da literatürle uyumlu olarak Tb³⁺ iyonunun tipik geçişleridir (Faustino et. al.,2019; Beyaz et. al.,2020; Çoban, 2019; Madkhali et. al., 2023b; Gopal et. al., 2021; Oylumluoğlu et. al., 2017).

SnO₂:Dy³⁺ (%2.5 ağı.):Tb³⁺ (%2.5 ağı.) eş katkılı örnekte, 488, 543 ve 621 nm'de gözlenen ana pikler yukarıda belirtildiği gibi Tb³⁺ iyonunun karakteristik geçişlerine karşılık gelmektedir. Ancak 574 nm'de gözlenen pik Dy³⁺ iyonuna aittir. Bu pikin düşük enerji tarafında omuz şeklinde görülen yapı ise Tb³⁺ iyonundan kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, eş katkılı SnO₂ örneğin FL spektrumunda her iki iyondan kaynaklanan geçişler farklı şiddetlerde gözlenmekle birlikte, Tb³⁺ iyonuna ait karakteristik geçişlerin şiddeti Dy³⁺ iyonunkinden daha yüksektir.

Bu durum, Şekil 4.6'te verilen enerji diyagramı dikkate alınarak açıklanabilir. Şekilden görüldüğü üzere, Dy³⁺ ve Tb³⁺ iyonlarında optik geçişlerin gerçekleştiği ⁴F_{9/2} ve ⁵D₄ enerji seviyeleri birbirine oldukça yakındır. Bu durum, iki iyon arasında enerji transferine olanak sağlar. Mevcut durumda, Tb³⁺ iyonuna ait geçişlerin PL şiddetinin yalnızca Tb katkılı SnO₂'ye kıyasla yaklaşık 1.5 kat artması, Dy³⁺ iyonundan Tb³⁺ iyonuna enerji transferinin daha etkin olduğunu göstermektedir.

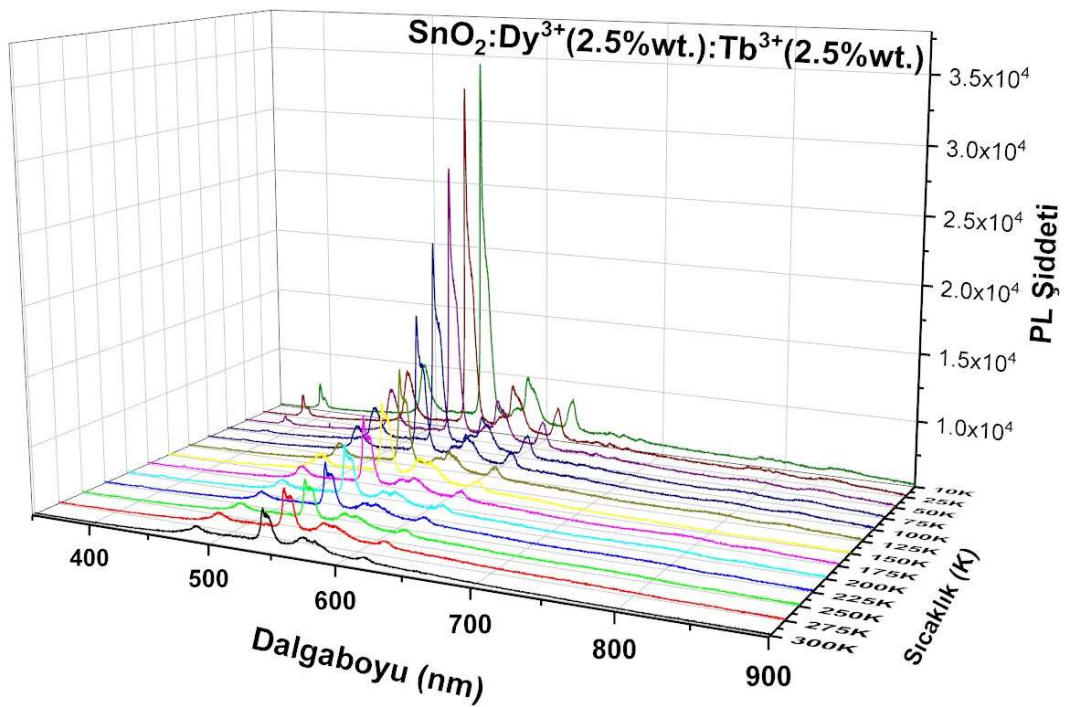


Şekil 4.5: $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Dy}^{3+}$ and $\text{SnO}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ nano parçacıkların PL spektrumu



Şekil 4.6: Dy^{3+} and Tb^{3+} nano parçacıkları şematik enerji seviyeleri ve enerji geçiş diyagramları

Sıcaklığın lüminesans mekanizması üzerindeki etkisinin ayrıntılı incelenmesi için, $\text{SnO}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ nano parçacığının 10-300 K sıcaklık aralığında 25 K aralıklarla sıcaklığa bağlı PL spektrumu Şekil 4.7 verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, sıcaklık arttıkça pik konumlarında herhangi bir değişiklik olmamakla birlikte pik şiddetleri azalmaktadır; bu durum termal sönmüleme ile açıklanabilir. Bu azalma, değiş-tokuş etkileşimi, radyasyonun yeniden soğurulması, dipol-dipol etkileşimleri ve alaşım dalgalanmaları gibi nedenlerle oluşabilen termal olarak aktive olmuş ışımasız merkezlerin artışından kaynaklanabilir (Dabboussi et. al., 2006).



Şekil 4.7: $\text{SnO}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ nanoparçacığının sıcaklığa bağlı (10-300 K) FL spektrumu

Sıcaklık arttıkça, fotonların etkileşimi yoğunlaşır ve en düşük uyarılmış durumda bulunan serbest elektronlar, uyarılmış ve temel durumların birleştiği noktada ışımasız süreçler yoluyla temel duruma geri döner; bu da foton enerjisinden enerji kaybına yol açar. Sıcaklığın daha da artması, termal enerjinin yükselmesine neden olur. Buna karşılık, termal enerjinin artmasıyla birlikte daha çok ışımasız geçişler gözlenir ve bu durum emisyon yoğunluğunda belirgin bir azalma ile sonuçlanır (Lv et. al., 2023). Şekilde görüldüğü gibi, sıcaklığın 10 K'den 150 K'ye geçişi, termal sönmüleme nedeniyle PL yoğunluğunda dramatik bir azalmaya yol açmıştır. Buna karşılık, sıcaklık 150 K'nin üzerine kademeli olarak

yükseltildiğinde, azalma hızı önemli ölçüde yavaşlamıştır. Bu gözlem, lüminesans malzemelerin yüksek sıcaklıklarda termal kararlılık kazanabileceğini ve bu nedenle optoelektronik cihaz uygulamaları için ilgi çekici bir aday olabileceğini göstermektedir.

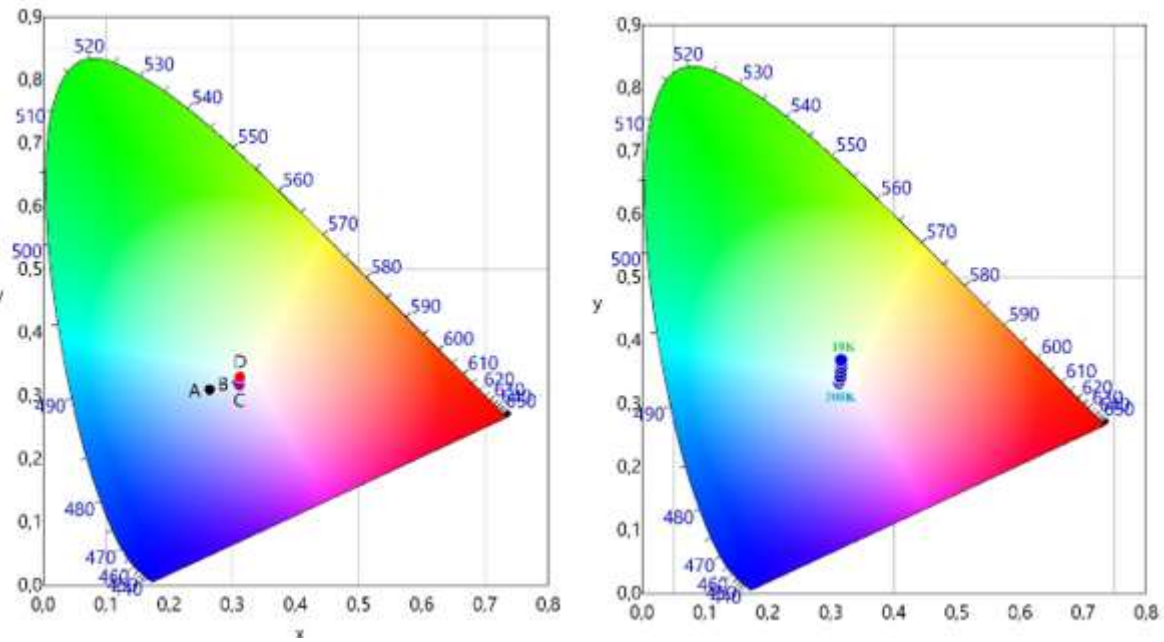
Uluslararası Aydınlatma Komisyonu CIE renk koordinatları ve ilişkili renk sıcaklığı (CCT) değerleri, endüstriyel ürünlerin/ekipmanların ve katı hâl aydınlatma sistemlerinin performansını belirlemek için kullanılan önemli parametrelerdir. Aydınlatma özellikleri 1931 CIE renk koordinatlarına uygundur ve herhangi bir ışık kaynağının rengi bu renk uzayındaki (x, y) koordinatlarında işaretlenip temsil edilebilir; bu, ışık yayan malzemelerin ışık renk seviyesini ölçmek ve temsil etmek için kullanılabilir (Gu et. al.,2010; Souadi et. al., 2024). Genel olarak, renk sıcaklığı (CCT) aşağıdaki formül verilerinden elde edilebilir (Kavas et. al.,2025).

$$CCT = -437n^3 + 3601n^2 - 6861n + 5524.31 \quad (4.1)$$

$$n = \frac{x-0.3320}{y-0.1858} \quad (4.2)$$

n parametreyi temsil ederken, x ve y renk koordinatlarını temsil eder. CCT değerleri, farklı katkı maddesi türleri ve konsantrasyonlarına sahip uyarma dalga boylarında hesaplanmıştır.

Oda sıcaklığında alınan PL spektrumlarından hesaplanan CIE renk koordinat değerleri; saf SnO₂, SnO₂:Tb³⁺, SnO₂:Dy³⁺ ve SnO₂:Dy³⁺-Tb³⁺ örnekleri için sırasıyla A, B, C ve D olarak Şekil 4.8.a’da gösterilmiştir. Katkılanmış örneklerin CIE koordinatlarının ve buna karşılık gelen renk sıcaklıklarının neredeyse aynı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8: a-Bütün örneklerin oda sıcaklığında CIE renk koordinat diyagramları b-SnO₂:Dy³⁺: Tb³⁺ örneğinin sıcaklığa bağlı CIE koordinat diyagramı

Şekil 4.8.b, ortak katkılı numunenin sıcaklığa bağlı PL ölçümlerinden elde edilen CIE renk diyagramını göstermektedir. Sıcaklık azaldıkça özellikle y-koordinatının arttığı ve buna bağlı olarak renk sıcaklığının düştüğü görülmektedir; bunun sonucunda toplam emisyon sarımsı-yeşil bölgeye doğru kaymaktadır.

Katkısız SnO₂ ile karşılaştırıldığında, 349 nm uyarma dalga boyunda Dy³⁺, Tb³⁺ ve Dy³⁺/Tb³⁺ nano-fosforlarının (x) ve (y) renk koordinatları sırasıyla (0.311, 0.316), (0.308, 0.319) ve (0.312, 0.329) olup, nötr beyaz ışık yayımını temsil etmektedir. Ayrıca, düşük sıcaklık ölçümleri CIE koordinatlarında belirgin bir değişime neden olmaktadır. Eşit katkılı numune için sıcaklığa bağlı CIE koordinatları belirlenmiştir. Tb³⁺ ve Dy³⁺ arasındaki önemli fark, eşit katkılı nano-fosforun (%2.5 ağırlıkça Dy³⁺/ %2.5 ağırlıkça Tb³⁺) yayım rengi, oda sıcaklığında beyaz spektral bölgeden (0.312,0.329), sıcaklık 10K'ya doğru düştükçe sarımsı-yeşil spektral bölgeye (0.310, 0.368) kaymaktadır. Hem Tb³⁺ hem de Dy³⁺ ile katkılanmış fosfor yapılarında, genel yayım renkleri sıcak beyazdan sarımsı-yeşil spektral bölgeye kaydırılabilir ve bu da daha fazla uygulama seçeneği sunar (Lakshminarayana et. al., 2017, Coban et. al., 2026).

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında, çöktürme yöntemi tekniği kullanılarak hazırlanan, saf ve Dy, Tb katkılı SnO₂ nanoparçacıklar (SnO₂:Tb³⁺ (%5 ağırlıkça Tb), SnO₂:Dy³⁺ (%5 ağırlıkça Dy) ve SnO₂:Dy³⁺:Tb³⁺ (%2.5 ağırlıkça Dy:%2.5 ağırlıkça Tb)) XRD, TGA, SEM, EDS ve PL ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Örneklerin XRD spektrumları karşılaştırıldığında, katkılama ile birlikte kırınım pik konumlarının değişmediği gözlenmektedir; bu durum hem tetragonal rutil tip SnO₂ yapısının bozulmadığını, hem de Dy³⁺ ve Tb³⁺ katkı atomlarının herhangi bir ikincil faz oluşturmada SnO₂ ana matrisi içerisine başarıyla dahil edildiğini göstermektedir. EDS analizleri, Dy ve Tb elementlerinin SnO₂ ana matrisi içine başarılı bir şekilde katıldığını göstermiştir ve XRD sonuçlarını desteklemiştir.

Nanoparçacıkların termal kararlılığını test etmek için 30–600 °C sıcaklık aralığında TGA analizi yapılmıştır. Yapılan analiz ile elde edilen TG profili iki ayrı aşamada değerlendirilmiş olup, ilk aşama. 30°C ile 80°C sıcaklık aralığında gözlenen kayıplar, büyütme ve kurutma koşullarından kaynaklanan nemin uzaklaşmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Katkılı numunelerdeki başlangıç kütle kaybı oranlarının saf SnO₂'ye göre daha hızlı olduğu görülmektedir. 80°C ile 600°C sıcaklık aralığında tüm numuneler için kütle kaybında nispeten yavaş bir azalma kaydedilmiştir. 100°C'nin üzerinde gerçekleşen kütle kaybının oksijen bağlarının kırılmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Tüm örneklerde toplam kütle kaybının yalnızca %1–3 aralığında olması, tüm numunelerin iyi yapısal ve termal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

349 nm dalga boyunda bir lazer kullanılarak nanoparçacıkların optik özellikleri incelenmiştir. Dy ve Tb katkılı örneklerin PL spektrumları, Dy³⁺ ve Tb³⁺ iyonlarının uyarılmış durumdan temel duruma geçişlerine karşılık gelen karakteristik keskin pikler göstermiştir. Eş katkılı SnO₂'de Tb³⁺ iyonuna ait geçişlerle ilişkili PL şiddetinin, tek katkılı örneklerle kıyasla belirgin şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, Dy³⁺'den Tb³⁺'ye daha verimli bir enerji aktarımının gerçekleştiğini göstermektedir.

Sıcaklığın lüminesans mekanizması üzerindeki etkisinin ayrıntılı incelenmesi için, eş katkılı nano parçacığın 25 K aralıklarla, 10-300 K sıcaklık aralığında sıcaklığa bağlı PL spektrumu

alınmıştır. Sıcaklık artışı ile pik konumlarında herhangi bir değişiklik olmamakla birlikte pik şiddetleri termal sönümlerden dolayı azalmıştır.

Oda sıcaklığında PL spektrumlarından öncelikle CIE renk koordinat değerleri hesaplanmış ve bu değerlerden renk sıcaklıkları CCT değerleri hesaplanmıştır. Katkılanmış örneklerin CIE koordinatlarının ve buna karşılık gelen renk sıcaklıklarının neredeyse aynı olduğu görölmüştür. Sıcaklığa bağlı eş katkılı örneğin PL ölçümlerinden elde edilen CIE renk diyagramında sıcaklık azaldıkça özellikle y-koordinatının arttığı ve buna bağlı olarak renk sıcaklığının düştüğü görölmektedir Renk koordinatlarından, katkılı SnO₂'nin emisyon spektrumlarının sarımsı-yeşil bölgede yer aldığı görölmüştür. Bu çalışma, üretilen numunelerin yeşil LED'ler için kabul edilebilir renk saflığı özellikleri sergilediğini göstermiştir.

6. KAYNAKLAR

- Henkel, K., Haeberle, J., Müller, K., Janowitz, C., Shmeiber, D.,** (2019). Preparation Properties and electronic structure SnO₂, *Single Crystals of Electronic Materials Book*, Germany, 547-572.
- Galazka, Z., Uecker, R., Klimm, D., Irmscher, K., Pietsch, M., Schewski, R., Albrecht, M., Kwasniewski, A., Ganschow, S., Schulz, D., Gugushev C., Bertram, R., Bickermann, M., Fornari, R.,** (2014). Growth, characterization, and properties of bulk SnO₂ single crystals, *Phys. Status Solidi A*, 211(1), 66-73.
- Batzill M., Diebold U.,** (2005). The surface and materials science of tin oxide, *Prog. Surf. Sci.* 79, 47-154.
- Kim, H., Pique, A.,** (2004). Transparent conducting Sb-doped SnO₂ thin films grown by pulsed-laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2), 218-220.
- Zhang, J. Q., Zhu B. L., Xiong H., Wu J.,** (2023). Regulation of structural, electrical and optical properties of Sb-doped SnO₂ films prepared with different O₂ flow rates by rapid thermal annealing, *Ceramics International*. 49, 18153-18166.
- Gao, M., Yang, H., Guo, M., Hu, X., Tian, H., Liang, Z., Han, P.,** (2018). Enhanced photoelectric performance of rutile SnO₂ by charge compensation effects modulated by Sb and N, *J. Alloys Compd.* 764, 364-370.
- Prathyusha, T., Srikanth, T., Reddy, A.S., Reddy, P.S., Reddy, C.S.,** (2016). Effect of substrate bias voltage and substrate temperature on the physical properties of dc magnetron sputtered SnO₂ thin films, *Optik* 127, 9457–9463.
- Joseph, J. Mathew, V., Abraham K. E.,** (2006). Physical properties of Dy and La doped SnO₂ thin films prepared by a cost effective vapour deposition technique, *Cryst. Res. Technol.* 41, 1020-1026.
- Sengwa R. J., Dhatarwal, P.,** (2021). Nanofiller concentration-dependent appreciably tailorable and multifunctional properties of (PVP/PVA)/ SnO₂ nanocomposites for advanced flexible device, *Technologies J Mater Sci: Mater Electron* 32, 9661–9674.
- Arif, M., Shah, M. Z. U., Ahmad, S. A., Shah, M. S., Ali Z., Ullah, A., M. Idrees, J. Zeb, P. Song, T. Huang, J. Yi,** (2022). High photocatalytic performance of copper doped SnO₂ nanoparticles in degradation of Rhodamine B dye, *Optical Materials* 134, 113135.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Elamin, N. Y., Indumathi, T., Kumar, E. R.,** (2023). Evaluation of physicochemical and biological properties of SnO₂ and Fe doped SnO₂ nanoparticles, *Ceramics International* 49, 2388–2393.
- Yin, X. T., Dastan, D., Gity, F., Li J., Z. Shi, et all.** (2023). Gas sensing selectivity of SnO₂-xNiO sensors homogeneous gases and its selectivity mechanism: Experimental and theoretical studies, *Sensors and Actuators A: Physical*, 354, 114273.
- Gopel, W., Schierbaum, K.D.,** (1995). SnO₂ sensors: current status and future prospects, *Sensors Actuators B* 26e27 1-12.
- Tian, Q., Tian, Y., Zhang, Z., Yang, L., Hirano, S,** (2014). Facile synthesis of ultrasmall tin oxide nanoparticles embedded in carbon as high-performance anode for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 269 479-485 (2014).
- Lee, S.-H., Choi, J.-M., Lim, J.-H., Park, J., Park, J.-S.,** (2018). A study on the thermoelectric properties of ALD-grown aluminum-doped tin oxide with respect to nanostructure modulations, *Ceramics International* 44 1978-1983.
- Akera, H. S., Kumar, Y., Kumar, M. D., Reddy, G. S., Ravi. Kumar, B., Pasha, U. M., Bitla, Y., Ganesh, V.,** (2022). Structural, electrical, and optical properties of rare-earth Sm³⁺ doped SnO₂ transparent conducting oxide thin films for optoelectronic device applications: Synthesized by the spin coating method, *Optical Materials* 133 112993.
- Sambasivam, S., Maram, P.S., Gopi, C.V.V., Obaidat, I.M.,** (2020). Effect of erbium on the structural, morphological, and optical properties of SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis, *Optik* 202, 163596.
- Li, Z., Sun, M., Dong, B., Liu, J.,** (2022). High infrared insulation and high visible light transmittance Sb/Yb co-doped SnO₂ film prepared with the sol-gel method, *Chem. Phys. Lett.* 787, 139238.
- Tran, T.N.L., Szczurek, A., Lukowiak, A., Chiasera, A.,** (2022). A review on rare-earth activated SnO₂-based photonic structures: synthesis, fabrication and photoluminescence properties, *Opt. Mater. X* 13, 100140.
- Sankara, C., Ponnuswamy, V., Manickam, M., Mariappan, R., Suresh, R.,** (2015). Structural, morphological, optical and gas sensing properties of pure and Ru doped SnO₂ thin films by nebulizer spray pyrolysis technique, *Appl. Surf. Sci.* 349, 931–939.
- Faustino, B. M. M., Foot, P. J. S., Kresinski, R. A.,** (2019). Lanthanide luminescence sensitization via SnO₂ nanoparticle host energy transfer, *J. Lum.* 206, 205-210.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Shkir, M., Khan, M.T., Ganesh, V., Yahia, I.S., Haq, B.U., Almohammed, A., P.S. Patil, Shivaraj R. Maidur, AlFaify, S.,** (2018). Influence of Dy doping on key linear, nonlinear and optical limiting characteristics of SnO₂ films for optoelectronic and laser Applications, *Opt Laser. Technol.* 108, 609–618.
- Zhu, B. L., Peng, H., Wu, J., Shi, X. W.,** (2022). Highly transparent F- doped SnO₂ films prepared on polymer substrate by radio frequency reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 756, 139360.
- TENMAK,** “Nadir Toprak Elementleri” <https://www.tenmak.gov.tr/nadir-toprak-elementleri-arastirma-enstitusu> (Erişim tarihi: 18.05.2026)
- Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı,** “Nadir Toprak Elementleri”, <https://enerji.gov.tr/bilgimerkezi-tabiikaynaklar-nadirtoprakelementleri> (Erişim tarihi: 18.05.2026)
- Coban, M. B., Diken, M. E., Dogan, S., Subasat, H.K.,** (2023). Structural, Thermal, Optical and Antibacterial Properties of Co-doped (Dy³⁺/Eu³⁺): PEG + PVA Novel Transparent Hybrid Films, *J. Inorg. And Organ. Polym. Mat.*, 1177, 331-337.
- Beyaz, S., Bulbul, B., Tulek, R., Teke, A.,** (2020). Synthesis and characterization of well-dispersed amorphous LnBO₃ ·3H₂O (Ln: Dy, Tb) nanoparticles, *Chem. Paper*, 74, 2449-2459.
- Dabboussia, S., Elhouicheta, H., Ajlania, H., Moadhena, A., Oueslatia, M., Rogerb, J.A.,** (2006). Excitation process and photoluminescence properties of Tb³⁺ and Eu³⁺ ions in SnO₂ and in SnO₂: Porous silicon hosts, *J. Lum.*, 121, 507-516.
- Hild, F., Eichenberger, L., Bouché, A., Devaux, X., Stoffel, M., H. Rinnert, Vergnat, M.,** (2015). Structural and photoluminescence properties of evaporated SnO₂ thin films doped with rare earths, *Energy Procedia*, 84, 141-148.
- Madkhali, O., Kaynar, Ü. H., Alajlani, Y., Coban M.B., Guinea, J. G., Ayvacikli, M., J.F. Pierson, Can, N.,** (2023). Structural and temperature dependence luminescence characteristics of RE (RE=Eu³⁺, Dy³⁺, Sm³⁺ and Tb³⁺) in the new gadolinium aluminate borate phosphor, *Ceramics International*, 49, 19982–19995.
- Madkhali, O., Kaynar, Ü. H., Kaynar, S. C., Ayvacikli, M., Can, N.,** (2023). Dy³⁺ and Eu³⁺ co-activated gadolinium aluminate borate phosphor: Synthesis, enhanced luminescence, energy transfer and tunable color, *Materials Research Bulletin*, 164, 112282.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Coban, M. B.**, (2019). Magnetic and photophysical properties of new Tb^{III} - based two-dimensional hydrogen-bonded polymer, *J. Mol. Struc.*, 1177, 331-337.
- Gopal R., Kumar A., Manam, J.**, (2021). Enhanced photoluminescence and abnormal temperature dependent photoluminescence property of SrWO₄:Dy³⁺ phosphor by the incorporation of Li⁺ ion, *Materials Chemistry and Physics*, 272, 124960.
- Oylumluoglu, G., Coban, M. B., Kocak, C., Aygun, M., Kara,H.**, (2017). 2-and 1-D coordination polymers of Dy(III) and Ho(III) with near infrared and visible luminescence by efficient charge-transfer antenna ligand, *J. Mol. Struc.*, 1146, 356-364.
- Dabboussi, S., Elhouchet, H., Moadhen, A.**, (2006). Excitation process and photoluminescence properties of Tb³⁺ and Eu³⁺ ions in SnO₂ and in SnO₂: Porous silicon hosts, *Journal of Luminescence*, 121 (2), 507-516.
- Gu M, Jin X, Huang S, Liu X, Liu B, Ni C.** (2010) The effects of GeO₂ adulterant on the luminescence properties of Tb-doped silicate glasses. *Opt Mater*, 32, 1022–1029.
- Souadi G, Amri N, Kaynar ÜH, Coban MB, Madkhali O, Ayvacikli M, et al.** (2024). Novel Sm³⁺ doped YCa₄O(BO₃)₃ phosphors: Structural and, low and room temperature luminescent insights. *Appl Radiat Isot*, 203.
- Kavas KN, Gungor E, Acar Y, Unal F, Eroglu O, Diken ME, et al.** (2025). Fabrication of novel Li⁺ and Sm³⁺ doped CeO₂@PVP orangish-red luminescent hybrid nanofiber for investigation of structural, optical and antibacterial activity: Unusual electronic transition modification by Li⁺ doping. *Ceram Int.*, 51, 49517–49540.
- Lakshminarayana G, Kaky KM, Baki SO, Lira A, Caldiño U, Kityk IV, et al.** (2017). Optical absorption, luminescence, and energy transfer processes studies for Dy³⁺/Tb³⁺-codoped borate glasses for solid-state lighting applications. *Opt Mater.*, 72, 380–391.
- Coban M. B., Pekel O. O., Tulek R., Teke A., Erdemir G. Y. ,Babacan O., Unal F.,Kızılduman B. K., Dogan M.**, (2026). Optical and Antibacterial Performance of Dy³⁺/Tb³⁺ co-doped SnO₂ Nanoparticles Synthesized From the Green Synthesis of *Laurus nobilis* L. Extract, *Springer Nature*, 117, 3131-3137.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Şennur ÇOLAK

Doğum tarihi ve yeri :

e-posta :

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Fizik	2026
Lisans	Atatürk Üniversitesi/Fizik	2005
Lise	Rize Ardeşen Lisesi	1995