

**AYDINLATMADA KULLANILAN IŞILDAR
MADDELERİN SENTEZİ VE İNCELENMESİ**

SEVDA SÖNMEZ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANA BİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

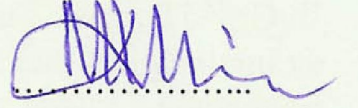
**Danışman
Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ**

**MERSİN
KASIM – 2011**

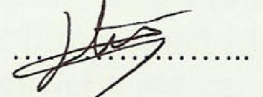
Sevda SÖNMEZ tarafından Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ danışmanlığında hazırlanan “Aydınlatmada Kullanılan Işıldar Maddelerin Sentezi ve İncelenmesi” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

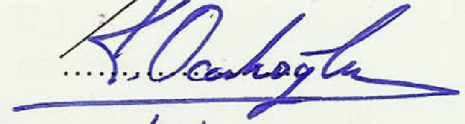
Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ



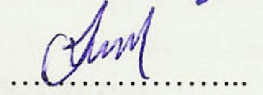
Doç. Dr. Hülya METİN



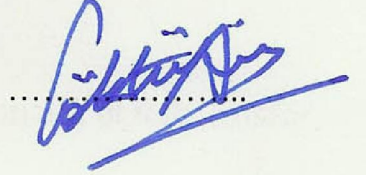
Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU



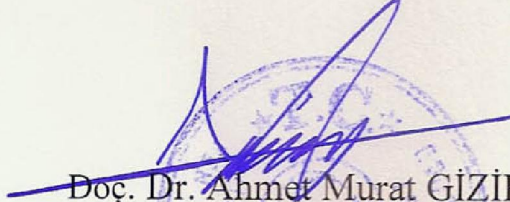
Yrd. Doç. Dr. Fatih Mehmet EMEN



Yrd. Doç. Dr. Göktürk AVŞAR



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.../01/2012 tarih ve 2012.2.../...71... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Doç. Dr. Ahmet Murat GİZİR
Enstitü Müdürü



AYDINLATMADA KULLANILAN IŞILDAR MADDELERİN SENTEZİ VE İNCELENMESİ

Sevda SÖNMEZ

ÖZ

Bu çalışma da aydınlatma amaçlı olarak kullanılan yeni ışıldar maddeleri sentezlendi. $BaMgAl_{10}O_{17}$, $CeMgAl_{11}O_{19}$ ve Y_2O_3 konut fazlarına lantan grupları katkılı. Konut yapılarına lantanit serisi iyonlarından Sm^{3+} , Eu^{3+} , Eu^{2+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} iyonları değişik oranlarda katkılı. Işıldar fazların sentezi için Katı Hal yöntemi ve Hidrotermal Yöntem kullanıldı. Sentez şartları termal analiz yöntemleri (DTA/TG/DTG) ile belirlendi. Farklı katı karışımları 1300 °C, 1350 °C ve 1450 °C' de olmak üzere farklı sıcaklıklarda 4 saat süre ile yüksek sıcaklık fırınında ısı işleme tabi tutularak katıhal tepkimesi gerçekleştirildi. Yeni ışıldar maddelerin sentezi açık atmosferde ya da indirgen atmosferde (%90 N_2 + %10 H_2) platin kayıkçıklar içerisinde gerçekleştirildi. Elde edilen ürünlerin kristal sistemleri x-ışını toz difraksiyonu (XRD) yöntemi ile araştırıldı. Birbirinden farklı kristal sisteminde kristallendiği belirlenen ışıldar fazların hücre parametreleri belirlendi. Oluşan ürünlerin ışımaya özellikleri fotoluminesans spektrofotometresi ile araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Katı Hal Tepkimesi, Lüminesans , Hidrotermal Yöntem, Fosfor

Danışman: Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ, Mersin Üniversitesi, Kimya Ana Bilim Dalı

SYNTHESIS AND STUDY OF LUMINESANS MATERIALS USED FOR LIGHTING

Sevda SÖNMEZ

ABSTRACT

In this study, new phosphors synthesized which were used for lighting purposes. The lanthanide group ions were doped to BaMgAl₁₀O₁₇, CeMgAl₁₁O₁₉ and Y₂O₃ host crystals. The Sm³⁺, Eu³⁺, Eu²⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ ions were doped to host crystals in different ratios. New phosphors were synthesized by solid state and hydrothermal methods. The optimization of reaction conditions was carried out by differential thermal analysis and thermal gravimetry (DTA/TG/DTG) methods. The mixtures to achieve a solid state reaction were heated in high temperaturer oven at different temperatures, 1300 °C, 1350 °C ve 1450 °C, for 4 hours. New phosphors were sythnesized in air or in a reductive atmosphere %90 N₂ + %10 H₂ in the platinum crucibles. Crystal system of the reaction products were characterized by x-ray powder diffraction techique (XRD). Photoluminescence spectrophotometer instrument was used for the observation of the excitation and emission spectras.

Keywords: Solid State Method, Luminescence, Hydrothermal Methods, Phosphor.

Advisor: Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ, Department of Chemistry, University of Mersin

TEŞEKKÜR

“Aydınlatmada Kullanılan Işıldar Maddelerin Sentezi ve İncelenmesi” adlı yüksek lisans tez çalışmam esnasında bilimsel desteklerini esirgemeyen, her zaman hoşgörülü davranan, her konuda rahatlıkla ulaşıp danıştığım, büyük desteklerini gördüğüm ve engin deneyimlerimden yararlandığım danışman Hocam ; Sayın Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ’ye teşekkürlerimi ve saygılarımı sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmaların yapılmasında bilimsel olarak katkıda bulunan ve imkanlarını kullanmamda kolaylık sağlayan değerli Hocamlarım, Sayın Prof. Dr. Fatih KÖLELİ’ye ve Sayın Doç.Dr. Kasım OCAKOĞLU’na teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Bilgilerini benden esirgemeyen değerli Hocalarım, Sayın Doç. Dr. Hakan ARSLAN, Yrd. Doç. Dr. Göktürk AVŞAR, Yrd. Doç. Dr. M. Fatih EMEN’e ve tüm Kimya Anabilim Dalı hocalarına teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

İş hayatımı benim için güzelleştiren ve her konuda yardımlarını esirgemeyen Ramazan ALTINKAYA’ya, Tülay ÇETİN’e, Duygu GÜLER’e ayrıca benim için çalışma hayatımı güzel kılan tüm çalışma arkadaşlarıma ve aileme teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. LÜMİNESANS OLAYI.....	7
2.1.1. Lüminesans Tanımı ve Çeşitleri	7
2.1.2. Floresans ve Fosforesans	9
2.2. IŞIMA MODELLERİ	10
2.2.1. Enerji Konfigürasyon Diyagramı.....	10
2.2.2. Enerji Band Modeli	12
2.3. IŞILDAR MADDELERİN KULLANIM ALANLARI	15
2.3.1. Aydınlatmada	15
2.3.1.1. Lambaların Genel Yapısı.....	15
2.3.1.2. Lambaların Çalışma Prensibi	16
2.3.1.3. Floresan Lambalar	18
<i>Halo fosfat Bazlı Işıldarlar</i>	18
<i>Fosfat Bazlı Işıldarlar</i>	21
<i>Silikat Bazlı Işıldarlar</i>	24
<i>Alüminat Bazlı Işıldarlar</i>	26
<i>Tungstat Bazlı Işıldarlar</i>	28
<i>Borat Bazlı Işıldarlar</i>	29
<i>Diğer Bileşik Grupları</i>	29
2.3.1.4. Yüksek Basınçlı Civa Lambaları	30
2.3.1.5. UV Lambaları	32
2.3.1.6. Yüksek Voltajlı Reklam Işıklandırma Tüpleri.....	32
2.3.2. X-Işınları ile Görüntüleme Tekniklerinde	33
2.3.3. Katot-Işımı Tüpleri.....	33
2.3.4. Optoelektronik Görüntü Dönüştürücü.....	33
2.3.5. Ürün Kodlama.....	34

İÇİNDEKİLER (DEVAMI)

	<u>Sayfa</u>
2.3.6. Güvenlik ve Kaza Önleme.....	35
2.3.7. Dişçilikte.....	35
3. MATERYAL VE METOT	36
3.1. MATERYAL	36
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	36
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	37
3.2. METOT	38
3.2.1. Sentez Yöntemleri.....	38
3.2.1.1. Katıhal Sentez Yöntemi.....	38
3.2.1.2. Hidrotermal Sentez Yöntemi	38
3.2.2. Yapısal Tanımlama Yöntemi.....	39
3.2.3. Optik Özelliklerin İncelenmesi.....	39
3.2.3.1. Fotoluminesans Spektrometresi	39
3.2.4. Işıldar Fazların Sentezi.....	40
3.2.4.1. BAM (Eu^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) Işıldarlarının Sentezlenmesi.....	40
<i>BAM:Eu²⁺ Işıldarının Katıhal Sentez Koşullarının Optimizasyonu</i>	<i>40</i>
<i>BAM (Eu²⁺, Eu³⁺, Tb³⁺) Işıldarlarının Katıhal Yöntemi ile Hazırlanması.....</i>	<i>41</i>
<i>BAM:Eu²⁺ Işıldarının Hidrotermal Sentez Yöntemi ile Hazırlanması....</i>	<i>41</i>
3.2.4.2. CMA:Re ³⁺ (Re:Tb ³⁺ , Dy ³⁺) Işıldarlarının Sentezlenmesi.....	42
<i>CMA:Tb³⁺ Işıldarının Katıhal Sentez Koşullarının Optimizasyonu</i>	<i>42</i>
<i>CMA:Re³⁺ Işıldarlarının Katıhal Yöntemi ile Hazırlanması.....</i>	<i>43</i>
<i>CMA:Tb³⁺ Işıldarının Hidrotermal Sentez Yöntemi ile Hazırlanması....</i>	<i>43</i>
3.2.4.3. Y ₂ O ₃ :Re ³⁺ (Re:Eu ³⁺ , Tb ³⁺ , Sm ³⁺ , Dy ³⁺) Işıldarlarının Sentezlenmesi.....	44
<i>Y₂O₃:Re³⁺ Işıldarlarının Katıhal Yöntemi ile Hazırlanması</i>	<i>44</i>
<i>Y₂O₃:Eu³⁺ Işıldarının Hidrotermal Yöntemi ile Hazırlanması</i>	<i>44</i>
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	45
4.1. YAPISAL TANIMLAMA ÇALIŞMALARI	46
4.1.1. BAM Işıldarının Tanımlama Çalışmaları.....	46
4.1.1.1. BAM:Eu ²⁺ Işıldarının Faz Analizleri.....	46
4.1.1.2. BAM:Eu ²⁺ Işıldarının Uyarma ve Işıma Özelliklerinin İncelenmesi	47
4.1.1.3. BAM:Eu ³⁺ Işıldarının Uyarma ve Işıma Özelliklerinin İncelenmesi.....	48
4.1.1.4. BAM: Tb ³⁺ Işıldarının Uyarma ve Işıma Özelliklerinin İncelenmesi	50

İÇİNDEKİLER (DEVAMI)

	<u>Sayfa</u>
4.1.1.5. BAM: Re (Re: Eu ²⁺ , Eu ³⁺ , Tb ³⁺) Işıldarlarının Lüminesans Sönüm Süreleri.....	52
4.1.2. CMA:Tb ³⁺ Işıldarının Tanımlama Çalışmaları.....	53
4.1.2.1. CMA:Tb ³⁺ Işıldarının Faz Analizi	53
4.1.2.2. CMA:Tb ³⁺ Işıldarının Uyarma ve Işıma Özellikleri	54
4.1.2.3. CMA:Dy ³⁺ Işıldarının Uyarma ve Işıma Özellikleri.....	55
4.1.2.4. CMA:Re (Re: Tb ³⁺ , Dy ³⁺) Işıldarlarının Lüminesans Sönüm Süreleri	57
4.1.2.5. Hidrotermal Yöntemle ve Katihal Yöntemiyle Sentezlenen CMA:Tb ³⁺ Işıldarının Işıma Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	58
<i>CMA:Tb³⁺ Işıldarının Uyarma ve Işıma Spektrumlarının Karşılaştırılması.....</i>	<i>58</i>
<i>CMA:Tb³⁺ Işıldarının Sönüm Eğrilerinin Karşılaştırılması</i>	<i>59</i>
4.1.3. Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ Işıldarının Tanımlama Çalışmaları	60
4.1.3.1. Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ Işıldarının Faz Analizleri	60
4.1.3.2. Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ Işıldarının Uyarma ve Işıma Özellikleri.....	61
4.1.3.3. Y ₂ O ₃ :Tb ³⁺ Işıldarının Uyarma ve Işıma Özellikleri.....	62
4.1.3.4. Y ₂ O ₃ :Dy ³⁺ Işıldarının Uyarma ve Işıma Özellikleri	64
4.1.3.5. Y ₂ O ₃ :Sm ³⁺ Işıldarının Uyarma ve Işıma Özellikleri	65
4.1.3.6. Y ₂ O ₃ :Re (Eu ³⁺ , Tb ³⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺) Işıldarlarının Lüminesans Sönüm Süreleri	67
4.1.3.7. Hidrotermal Yöntemle ve Katı Hal Yöntemiyle Sentezlenen Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ Işıldarının Işıma Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	68
<i>Y₂O₃:Eu³⁺ Işıldarının Uyarma ve Işıma Spektrumlarının Karşılaştırılması.....</i>	<i>68</i>
<i>Y₂O₃:Eu³⁺ Işıldarının Sönüm Eğrilerinin Karşılaştırılması</i>	<i>69</i>
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Floresan lambalarda kullanılan halofosfat bazlı ışıldarlar	20
Çizelge 2.2. Floresan lambalarda kullanılan fosfat bazlı ışıldarlar	23
Çizelge 2.3. Floresan lambalarda kullanılan silikat bazlı ışıldarlar	25
Çizelge 2.4. Floresan lambalarda kullanılan alüminat bazlı ışıldarlar	27
Çizelge 2.5. Floresan lambalarda kullanılan tungstat bazlı ışıldarlar	28
Çizelge 2.6. Floresan lambalarda kullanılan borat bazlı ışıldarlar	29
Çizelge 2.7. Floresan lambalarda kullanılan diğer ışıldarlar	30
Çizelge 2.8. Yüksek basınçlı civa buhar lambalarında kullanılan bazı ışıldarlar ..	31
Çizelge 2.9. Yüksek voltaj reklam ışıklandırma tüplerinde kullanılan ışıldarlar ..	32
Çizelge 2.10. Görüntü dönüştürücülerde kullanılan ışıldarlar	34
Çizelge 4.1. Sentezlenen BaMgAl ₁₀ O ₁₉ , CeMgAl ₁₁ O ₁₉ ve Y ₂ O ₃ ışıldarlar	45
Çizelge 4.2. BAM: Re (Re: Eu ²⁺ , Eu ³⁺ , Tb ³⁺) Işıldarlarının lüminesans sönüm süreleri	53
Çizelge 4.3. CMA:Re (Re: Tb ³⁺ , Dy ³⁺) Işıldarlarının lüminesans sönüm süreleri	58
Çizelge 4.4. Katıhal ve Hidrotermal yöntemle sentezlenen CMA:Tb ³⁺ ışıldarının sönüm süresi değerleri	60
Çizelge 4.5. Y ₂ O ₃ :Re (Eu ³⁺ , Tb ³⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺) ışıldarlarının lüminesans sönüm süreleri	68
Çizelge 4.6. Katıhal ve Hidrotermal yöntemle sentezlenen Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ ışıldarının sönüm süresi değerleri	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Termoluminesans eğrisinin klasik gösterimi	8
Şekil 2.2. Molekül içerisinde spinlerin olası konumları	10
Şekil 2.3. Enerji konfigürasyon diyagramı.....	11
Şekil 2.4. Enerji band modeli (Jablonski diyagramı).....	13
Şekil 2.5. Floresan lamba	15
Şekil 2.6. Floresan lamba çalışma mekanizması	17
Şekil 2.7. Kalsiyum halofosfatın ışımaya spektrumu, a) Sb^{3+} ışımaya; b) Mn^{2+} ışımaya; c) Sb^{3+} ve Mn^{2+} katkılı beyaz halofosfatlar	21
Şekil 2.8. $CaWO_4$ ve $MgWO_4$ ' ün ışımaya spektrumu	28
Şekil 3.1. Katıhal sentez düzeneği görüntüsü.....	38
Şekil 3.2. Başlangıç karışımlarının DTA/TG eğrileri ($BaCO_3:4MgCO_3.Mg(OH)_2.5H_2O:Al(OH)_3:H_3BO_3:Eu_2O_3$ 1:0,2:7,5:0,1:0,01).....	40
Şekil 3.3. Başlangıç karışımlarının DTA/TG eğrileri ($Ce(NO_3)_3.6H_2O:4MgCO_3.Mg(OH)_2.5H_2O:Al(OH)_3:H_3BO_3:Tb_4O_7$ 1:0,2:7,5:0,1:0,01).....	42
Şekil 4.1. BAM: Eu^{2+} ışıldarının indislenmiş x-ışını toz deseni	46
Şekil 4.2. BAM: Eu^{2+} ışıldarının uyarma spektrumu.....	47
Şekil 4.3. BAM: Eu^{2+} ışıldarının ışımaya spektrumu	48
Şekil 4.4. BAM: Eu^{3+} ışıldarının uyarma spektrumu	49
Şekil 4.5. BAM: Eu^{3+} ışıldarının ışımaya spektrumu	50
Şekil 4.6. BAM: Tb^{3+} ışıldarının uyarma spektrumu.....	51
Şekil 4.7. BAM: Tb^{3+} ışıldarının ışımaya spektrumu.....	51
Şekil 4.8. BAM: Re (Re: Eu^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) Işıldarlarının lüminesans sönüm süresi grafiği.....	52
Şekil 4.9. CMA: Tb^{3+} ışıldarının indislenmiş x-ışını toz deseni	53
Şekil 4.10. CMA: Tb^{3+} ışıldar fazının uyarma spektrumu	54
Şekil 4.11. CMA: Tb^{3+} ışıldar fazının ışımaya spektrumu	55
Şekil 4.12. CMA: Dy^{3+} ışıldar fazının uyarma spektrumu	56
Şekil 4.13. CMA: Dy^{3+} ışıldar fazının ışımaya spektrumu	56
Şekil 4.14. CMA: Re (Re: Tb^{3+} , Dy^{3+}) Işıldarlarının lüminesans sönüm süreleri	57
Şekil 4.15. CMA: Tb^{3+} Işıldarının uyarma ve ışımaya spektrumlarının karşılaştırılması.....	58
Şekil 4.16. CMA: Tb^{3+} Işıldarının sönüm eğrilerinin karşılaştırılması	59
Şekil 4.17. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ışıldarının indislenmiş x-ışını toz deseni	60
Şekil 4.18. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ışıldar fazının uyarma spektrumu	61
Şekil 4.19. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ışıldar fazının ışımaya spektrumu	62
Şekil 4.20. $Y_2O_3:Tb^{3+}$ ışıldar fazının uyarma spektrumu	63
Şekil 4.21. $Y_2O_3:Tb^{3+}$ ışıldar fazının ışımaya spektrumu	63
Şekil 4.22. $Y_2O_3:Dy^{3+}$ ışıldar fazının uyarma spektrumu	64
Şekil 4.23. $Y_2O_3:Dy^{3+}$ ışıldar fazının ışımaya spektrumu.....	65
Şekil 4.24. $Y_2O_3:Sm^{3+}$ ışıldar fazının uyarma spektrumu	66

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAMI)

	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.25. $Y_2O_3:Sm^{3+}$ ışıldar fazının ışımaya spektrumu	66
Şekil 4.26. $Y_2O_3:Re$ (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+}) Işıldarlarının lüminesans sönüm süresi grafiği	67
Şekil 4.27. Katıhal ve hidrotermal yöntemle sentezlenen $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ışıldarının uyarma ve ışımaya spektrumlarının karşılaştırılması	69
Şekil 4.28. Katı hal ve hidrotermal yöntemle sentezlenen $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ışıldarının sönüm eğrilerinin karşılaştırılması	70

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

PDP	Plazma Ekranı
UV	Mor ötesi
AC	Doğru akım
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
EDX	Enerji dağılımlı x-ışınları floresans spektrometresi
ESEM	Çevresel taramalı elektron mikroskop
FT –IR	İnfrared Spektrofotometresi
SDM	Yüzey difüzyon yöntemi
XRD	X-Işını Kırınımı
TG /DTA	Termal analiz cihazı
TGA	Termal gravimetrik analiz
DTA	Diferansiyal termal analiz
Dr TGA	Termal gravimetrik analizin birinci türevi
YPYG	Yarıpik Yüksekliği Genişliği
JCPDS	Toz kırınım standartları ortak komitesi
BAM	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ ışıldar konut fazı
CMA	CeMgAl ₁₁ O ₁₉ ışıldar konut fazı
τ_c	Gecikme süresi
ms	Mili saniye
τ_1	Sönüm süresi (ms)
A ₁	Sabit
I	Lüminesans şiddeti
t	Zaman

1.GİRİŞ

Fosfor kelimesi ilk olarak 17. yüz yılın başlarında ortaya atılmıştır. Bologna’lı kimyacı Vincentinus Casciarolo, karanlık ortamda kırmızı ışımaya yapan bir taş elde etmiştir. Bugün barit olarak bilinen bu taş baryum sülfattır ($BaSO_4$). $BaSO_4$ ısı ile işleme tabi tutulduğunda BaS oluşturmakta ve ışıldar katkıları için konut faz olarak kullanılmaktadır. Bu keşiften sonra Avrupa’da birçok yerde benzerleri de bulunmuş ve ışımaya yapan bu taşlara “*fosforlar*”, yani ışıldarlar adı verilmiştir.

Lüminesans terimi ise, 1888 yılında Alman fizikçi E. Wiedemann tarafından kullanılmaya başlanmıştır. Lüminesans özelliği gösteren malzemeler soğurdukları enerjini ısı üretmeksizin ışık olarak yaymakta ve uyarıcı kaynaklarına göre, fotolüminesans, katodolüminesans, iyonolüminesans, tribolüminesans, kimyasal lüminesans ve biyolüminesans şeklinde sınıflandırılmaktadırlar. Lüminesans malzemeler ışımaya süresine göre floresans (gecikme süresi $\tau_c \leq 10^{-8}$ s) ve fosforesans ($\tau_c \geq 10^{-8}$ s) olarak iki alt gruba ayrılırlar.

Floresans, uyarma süresince devam eden ışımaya sürecidir ve floresans sönme süresi sıcaklığa bağlı değildir; uyarılmış halden temel hale doğrudan geçiş olarak tanımlanır. Fosforesans, uyarıcı kaynak kapatıldıktan sonra da belirli bir süre devam eden bir ışımadır ve sönme süresi sıcaklığa bağlıdır [1].

Işıldar maddeler, genelde sülfür, selenür, oksisülfür, borat, alüminat, gallat, arsenat, niobat, fosfat, silikat, alüminosilikat, sülfat, halojenür gibi iyonları içeren çok sayıda anorganik tuzları kapsayan kristalin maddelerdir. Kristalin katı içerisinde yasak enerji aralığında kalan ek enerji seviyeleri oluşturmak için düşük derişimlerde aktivatör atomları yerleştirilir. Uyarma ve ışımaya süreçlerine aktivatör atomları katılır. Etkili bir ışımaya için, konut kristal içine çok düşük derişimlerde aktivatör iyonları katılır ve bunların örgü içinde mümkün olduğunca düzenli dağılması sağlanır. Yüksek derişimlerde katılan aktivatör atomları söndürücü gibi davranır ve ışımaya söndürmeye yönelik bir rol de üstlenirler [1].

Uzun süreli ışıldarların elde edilebilmesi için aktivatörün yanında, birlikte katkı atomları da (co-aktivatör) kullanılmaktadır. Genelde bu atomlar “verici”, aktivatörler ise “alıcılar” olarak tanımlanır. Yapıya bir veya üç değerlikli safsızlık iyonlarının eklenmesiyle konut kristalde oluşan pozitif yük eksikliği sodyum tiyosülfat, borik asit gibi ergitici (flux) bileşikler tarafından denkleştirilir. Ergitici, fırınlama esnasında aktivatörün konut kristal içerisinde dağılmasını kolaylaştırır. Ergitici iyonları her zaman kristal hücrelerine girmese de, birlikte katkılama atomunun yük denkliliğini sağlamakta ve aynı zamanda tuzaklama merkezlerinin oluşmasına neden olmaktadır [2].

Etkili bir ışığa için konut kristalin kimyasal bileşimi, aktivatörün ve birlikte katkı iyonunun cinsi ve katkı oranı, sıcaklık ve kristalleşme süreci ve süresi önemli parametrelerdir [1].

Aydınlatma amaçlı olarak 1970’lerden itibaren $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $Ce_{0.65}Tb_{0.35}MgAl_{11}O_{19}$ ve $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ ışıldarlarının karışımları kullanılmaktadır [3]. Ancak bunların karşım oranları ve katkı iyonları üzerinde yapılan çalışmalar yeterince ayrıntılı değildir. Son yıllarda birçok ışıldar maddenin geliştirilmesine karşın, yalnızca onlardan bazıları görünür doğal bir ışıkla uyarılabilmektedir. Gün ışığı ile uyarılabilen uzun süreli ışıldarlar $ZnS:Cu^+$ [4]; $ZnS:Cu^+,Co^{2+}$ [5]; $Zn_{1-x}Cd_xS:Mn^{2+}$ [6]; $CaS:Bi^{3+}$ [7]; $CaS:Eu^{2+}$ [8]; $CaS:Ce^{3+}$ [9]; $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ [10]; $Ca_{12}Al_{14}O_{33}:Eu^{2+},Nd^{3+}$ [11] gibi fazlardır. Yine gün ışığı ile uyarılabilen süper ışıldarlar ise; $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$; $CaAl_2O_4:Eu^{2+},Nd^{3+}$ [12]; $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$ [13]; $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$ [14] türü fazlardan meydana gelmektedir.

Bu çalışmada ise, Y_2O_3 , $Ce_{0.65}Tb_{0.35}MgAl_{11}O_{19}$ ve $BaMgAl_{10}O_{17}$ konut yapıları lantanoid iyonları ile katkılanarak ultraviyole (UV) ışığı ile uyarılabilen yeni ışıldar maddelerin sentezlenmesi, ışıldama mekanizmaları, tanecik boyutunun ışığa üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ yapısı Kwang-Bok Kim ve ark. tarafından katı hal tepkimesiyle sentezlenmiştir. Yapılan çalışmada BAM yapısının %50'sinin 1 saat 800°C'de fırınlanma işlemiyle elde edildiği ve lüminesans spektrumunda mavi ışımaya bant şiddetinin (450 nm'de ki) tavlama sıcaklığı arttıkça düştüğü belirlenmiştir [15].

Ping Yang ve ark. tarafından yapılan çalışmada, BaMgAl₁₀O₁₇ (BAM) konut fazına Eu²⁺ ve Mn²⁺ iyonları katıhal tepkimesi ile katkılanmıştır. Çalışmada elde edilen yapılarda Eu²⁺ ve Mn²⁺ derişiminin ışımaya üzerine etkisi incelenmiştir. BAM yapısının içerisindeki Eu²⁺ ve Mn²⁺ derişimlerinin etkisi, X-ışını kırınımı ve lüminesans spektrofotometresi ile de görülmektedir. BAM yapısına Eu²⁺ ve Mn²⁺ katkısının sonucunda sırasıyla mavi (450 nm) ve yeşil (515 nm) şiddetli ışımaya bantları gözlenmiştir [16].

G. Bizarri ve ark. diğer çalışmalardan farklı olarak BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ ışıldar yapısının ışımaya mekanizması üzerine tuzakların rolü ele alınmıştır. Yapılan çalışma sonucunda ışımaya şiddetinin uyarma dalga boyuna ve sıcaklığa bağlı olduğu belirlenmiş ve farklı prosesler öne sürmüştür [17].

BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ (BAM) yapısı görünür bölgede mavi renkte ışımaya yapması nedeniyle plazma ekranlarında (PDP) geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Ancak bu ışıldar maddenin tanecik büyüklüğü, morfolojisi ve çözünürlük gibi özellikleri geliştirilerek PDP'de kullanılacak üstün özelliklere sahip ışıldar madde haline getirilebilmiştir. Bu fikirden yola çıkılarak Zhisen Wu diğer çalışmalardan farklı olarak başlangıç malzemesi olarak α -Al₂O₃ tozunu çöktürme yöntemiyle elde ederek kullanmıştır. Yapının sentezi işleminde faz geçişleri, kristal büyüme prosesi üzerine çalışmalar yapılmış ve α -Al₂O₃ yüzeyine kaplama ile 1000°C'de ara ürün olan BaAl₂O₄ fazı sentezlenmiştir. Sıcaklığın 1300°C'ye çıkarılmasıyla BaMgAl₁₀O₁₇ fazı oluşmuştur. Yapılan ölçümler sonucunda homojen bir faz elde edilmiştir. Yapının tanecik boyutu yaklaşık 2 μ m olarak belirlenmiş, çözünürlüğünün iyi olduğu ve lüminesans özelliklerinin de iyileştirildiği belirlenmiştir [18].

BaMgAl₁₀O₁₇ (BAM), göze çarpan lüminesans özellikleri ve plazma ekranlarında kullanılacak kadar saf olması nedeniyle çok araştırılan ve mavi renkte ışımaya yapan ışıldar bir malzemedir. Kuan-Ting Kuo bu çalışmasında BAM yapısının morfolojisini ve kristal yapısına mikrodalga ışınlarının etkisini incelemiştir [19].

Görünür bölgede ışımaya yapması nedeniyle BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ (BAM) LED'lerde ve ACPDP'lerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Seong Min Lee ise sentezlenmiş BAM yapısı yüzeyini gümüş ile kaplayarak ışımaya şiddetindeki değişimleri incelemiştir. Kaplama işlemi için döndürmeyle kaplama yöntemi kullanmış ve sonuç olarak yapının gümüşle kaplanması ışımaya şiddetini %36 oranında artırdığı belirlenmiştir [20].

R. Tuross-Matysiak ve ark yaptıkları deneysel çalışmalar sonucunda katkı iyon olarak kullanılan Eu²⁺'nin yapı içerisinde 3 farklı konuma girebildiğini belirlemişlerdir. Ancak yapılan çalışmanın asıl amacı hazırlanan yapının UV ile uyarılması sırasında belirli basınç değerleri uygulanarak ışımaya üzerine basıncın etkisinin incelenmesidir. Sonuçta mavi renkte ışımaya yapan yapıya basınç uygulandığında mavi-yeşil renkte bir ışımaya gözlenmiştir [21].

Ba_{0.85}MgAl₁₀O_{16.94}:Eu_{0.09}²⁺ ışıldar yapısı Deng Chao-Yong ve ark tarafından yüksek sıcaklıkta klasik katı hal yöntemi ile sentezlenmiştir. Ancak Deng Chao-Yong ve ark. bu çalışmada farklı olarak yapının sentezi sırasında farklı ergitici malzemeler (BaF₂, MgF₂, AlF₃, BaCl₂, MgCl₂, AlCl₃, H₃BO₃) kullanmışlardır. Sonuçta klorürlerin, florürlerden ve borik asitten çok daha iyi bir ergitici malzeme olduğu belirlenmiştir [22].

Zhan Hui Zhang ve ark; BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ yapısına Si⁴⁺ ve B³⁺ katkılanması üzerine bir çalışma yapmışlardır. Sentezlenen yapıların termal kararlılık ve lüminesans özellikleri incelenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda Si⁴⁺ ve B³⁺ ile katkılanmış yapıların ışımaya şiddetinin arttığı, termal kararlılıklarının ise katkılanmamış hallerine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir [23].

BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ ışıldar yapısının 2 farklı lüminesans merkezi bulunmaktadır. Bu çalışmada da Ying-Liang Liu ve ark. farklı ergitici malzemeler kullanarak yapı içerisinde lüminesans merkezin olan Eu²⁺ üzerine ergiticilerin etkisi incelenmiştir. Ayrıca Eu²⁺ derişiminin değişimiyle ışımının nasıl değiştiiği belirlenmiştir. Sonuçta BaMgAl₁₀O₁₇ konut fazında Eu²⁺'nın yeni lüminesans merkezleri oluşturduğu ancak konut fazın mol başına 0.20 mol'den daha büyük Eu²⁺ derişiminin sönümleyici bir etkiye yol açtığını belirlenmişlerdir [24].

Aydınlatma amaçlı olarak kullanılan lambaların içerisinde Y₂O₃:Eu³⁺, Ce_{0.65}Tb_{0.35}MgAl₁₁O₁₉ ve BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ fazlarından oluşan bir karışımının kullanıldığı bilinmektedir. Bu bilgilerden yola çıkılarak Martin Zachau bu yapılara ek olarak LaPO₄:Ce,Tb ve GdMgB₅O₁₀:Ce,Tb fazlarının 254 nm'de uyarılması sırasında olası kuantum etkilerini ölçmek için *kolorimetrik* bir yöntem geliştirmiştir. Geliştirilen bu yöntemle göre yapılan ölçümler sonucunda Y₂O₃:Eu, LaPO₄:Ce,Tb, CeMgAl₁₁O₁₉:Tb, GdMgB₅O₁₀:Ce,Tb ve BaMgAl₁₀O₁₇:Eu yapılarının kuantum verimleri sırasıyla 91%, 80%, 80%, 84% ve 91% olarak belirlenmiştir [25].

Feng Zongyu ve ark.; yeşil renkte ışımaya yapan CTMA (CeMgAl₁₁O₁₉:Tb) ışıldarını yüksek sıcaklıkta katıhal tepkimesi ile sentezlemiştir. Yapılan çalışmada ergitici olarak kullanılan fazların kristal yapısı, tanecik morfolojisi ve büyüklüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Deneysel işlemlerde ergitici olarak MgF₂ ve H₃BO₃ birlikte kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, ergitici olarak kullanılan bu malzemelerin birlikte kullanılması sonucunda ışımaya özelliklerin, bunların ayrı ayrı MgF₂ ve H₃BO₃ olarak kullanılmasına göre çok daha şiddetli olduğu gözlemlenmiştir [26].

Byoung-Kyu Park ve ark. CeMgAl₁₁O₁₉:Tb (CMAT) fazını katı hal tepkimesiyle 1200°C'de fırınlarak sentezlemiştir ve sentezlenen bu fazın yeşil ışımaya yaptığı gözlenmiştir. Tepkime sırasında AlF₃ ergitici olarak kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada H₃BO₃ ve AlF₃ arasında bir fark olmadığı ve iki malzemenin de morfolojik ve lüminesans özelliklerin belirlenmesinde kullanılabileceğini belirlemişlerdir [27].

Kırmızı ışık kaynağı olarak kullanılan $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ışıldarı WU Yanli ve ark. tarafından hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Ancak çalışma sırasında saf su ortamında kübik Y_2O_3 fazının, hekzagonal fazına $Y(OH)_3$ geçiş yapamadığı belirlenmiştir. Bu sebepten dolayı saf hekzagonal yapıdaki $Y(OH)_3$ fazı 2 M 15 ml'lik NaOH çözeltisi içerisinde 150 °C'de 12 saat kalması sonucunda nanotüp olarak Y_2O_3 fazının sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen $Y(OH)_3:Eu$ ve $Y_2O_3:Eu$ nanotüplerinin lüminesans özellikleri incelenmiştir [28].

Zhilong Liu ve ark. yapılmış diğer çalışmalara ek olarak $Y_2O_3:Eu^{3+}$ fazında Mg ve Ca iyonlarını ikincil katkı olarak kullanmış ve sentezi hidrotermal yöntemle gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmada Eu^{3+} dışında Ca ve Mg iyonlarının katılanması ile lüminesans özelliklerin değiştiği belirlenmiştir. Ancak konut fazın kübik yapısında herhangi bir değişim olmamıştır. Sentezlenen fazların yapısal karakterizasyonu XRD ile yapılmış ve SEM-TEM görüntülerine göre fazın tanecik boyutlarının 1-2 µm uzunluğunda ve 30-50 nm genişliğinde nanoçubuk şeklinde olduğu belirlenmiştir [29].

Peter A. Tanner ve ark. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ fazını farklı şartlarda hidrotermal yöntemle sentezlemiştir. Sentezlenen yapıların XRD, FT-IR ve lüminesans spektrumları incelenmiştir. Tanecik morfolojisi ESEM'le incelenmiş ve sentezlenen bütün yapıların kübik sistemde olduğu belirlenmiştir. Nanoçubuk ve nano lif yapılarının sentezi için gerekli olan optimum sentez koşulların çözelti pH'sı ve başlangıç malzemelerin nitratlarının kullanılmasıyla gerçekleşebildiği belirlenmiştir [30].

Zhang Ming ve ark. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ışıldar yapısının sentezini yüzey difüzyon yöntemiyle (SDM) gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmada XRD, SEM ve EDX yöntemleri ile $Y_2O_3:Eu^{3+}$ yapısının bileşenleri, morfolojisi ve yapısal analizi gerçekleştirilmiş; fotolüminesans özellikleri üzerine incelemeler yapılmıştır. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ yapısının fotolüminesans özellikleri birlikte çöktürme yöntemiyle karşılaştırıldığında SDM yönteminde şiddetin çok daha yüksek olduğu belirlenmiştir [31].

2.1. LÜMİNESANS OLAYI

2.1.1. Lüminesansın Tanımı ve Çeşitleri

Işıma denilince; katı, sıvı ve gazlar üzerine herhangi bir enerji verildiğinde maddenin görünür-, UV- ve IR- bölgelerinde ışıma yapması ile anlaşılır. Ancak burada, ısıtma sonucu kızarmadan kaynaklanan ışıma ile optik bir uyarı halinde gözlenen koherent saçılma olayını bunun dışında tutmak gerekir.

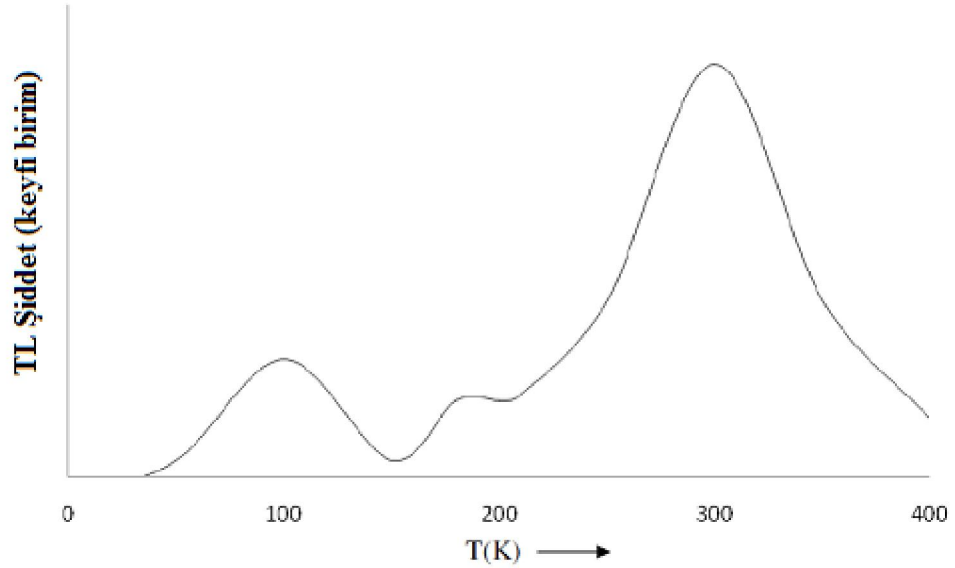
Işıma olayı her zaman bir üst enerji düzeyindeki uyarılmış elektronun, enerjisi daha düşük boş bir düzeye geçişi sonucu ortaya çıkar. Işıma aynı zamanda pozitif bir delik olarak düşünülen boş elektron konumlarının bir elektronla birleşmesi olarak da düşünülebilir. Bu elektron-pozitif delik çiftinin birleşmesi sırasında açığa çıkan enerjinin bir kısmı ışık kuantları (fotonlar) yayılarak kullanılır.

Bu üst ışıma kavramı, bazı bilimsel disiplinlerde floresans ışıma ve fosforesans ışıma diye ikiye ayrılır. Ayrıca ışıma olayı, uyarıcı enerjinin verilmiş şekline bağlı olarak da aşağıdaki şekillerde gruplandırılabilir:

Optik Işıma (foto-lüminesans): Elektronların optik ışınlarla bir üst enerji seviyesine yükseltilmesiyle gerçekleşmektedir. Bu uyarma, ara enerji düzeyleri üzerinden geçerek bir, iki veya çok kademeli olarak da gerçekleşebilir. Uyarılan elektronun pozitif delikle birleşmesi faz içi çarpışmalar ve muhtemel enerji kayıpları yüzünden gecikmeli olarak yürüyebilir. Uyarıcı ışınla koherent (aynı dalga boyu) olan ve /veya birkaç kademe üzerinden gerçekleşen emisyonlar ışıma sayılmazlar; örneğin Raman-, Brillouin- ve Rayleigh saçılmaları, üst dalga üretimleri (overtones) gibi. Stokes kuralına göre, genelde emisyon ışınlarının dalga boyu uyarıcı kaynağinkinden daha uzun boyludur; iki veya çok kuantlı ya da kademeli uyarmalar buna dahil değildir.

Kimyasal Işıma (Chemical luminescence): Kimyasal bir tepkime sırasında molekül uyarılmış hale geçebilir. Bu molekül uyarılmış halden temel hale geçerken bünyesinde bulundurduğu fazla enerjiyi ışık olarak geri verebilir. Eğer bu olay ateş böcekleri ve algler gibi bazı deniz bitkilerinde gözlemlenirse olay *biyo-ışım*a olarak isimlendirilir. Ayrıca bitkiler de fotosentez işlemi sırasında kızıl ötesi veya yakın IR-bölgesinde ışımaya yaparlar.

*Isıl ışım*a (Termoluminesans): Uyarılmış, uzun ömürlü kararsız bir yük taşıyıcı, madde sıcaklığının arttırılması ile uyarılabilir (örneğin bir yalıtkan veya yarı iletkenin iletkenlik bandına taşınabilir) ve ışımaya yaparak bir merkezle birleşebilir. Işıma eşliğinde gerçekleşen birleşme süreçleri, taşıyıcı yükün tutunduğu merkezler hakkında sıcaklığa bağlı olarak bir grafiğe geçirilir. Bu grafik ışımaya spektrumunu olarak isimlendirmektedir. Şekil 2.1. de şiddetin sıcaklığa karşı bir grafiği bulunmaktadır ve bu grafik termoluminesans işlemi sonucunda elde edilen ışımaya spektrumunu göstermektedir.



Şekil 2.1. Termoluminesans eğrisinin klasik bir gösterimi [32]

Işın Işıması (Radyo-luminesans: katodo- iyono-, x-ray-luminesans v.s.): Madde, elektronlar, α -tanecikleri, özellikle de iyonlar veya γ -kuantları gibi ışınlar ile ışınlanır.

Diğer taraftan bir yarıiletken veya yalıtıkana elektrik akımı verildiğinde (elektroluminesans), bazı kristaller mekanik olarak öğütülür veya ezilirken (triboluminesans), (örneğin NaOH veya As_2O_3 gibi) eriyikler kristallendirilirken (kristalo-luminesans), kristalleri çözerken (aquo-luminesans), elektroliz sırasında (galvano-luminesans) ışımalar da gözlenebilir.

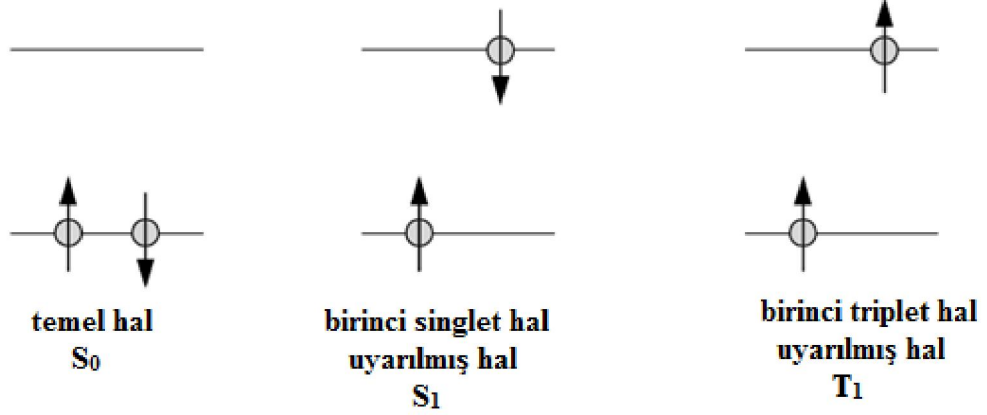
2.1.2. Floresans ve Fosforesans:

Floresans olayı, sönüm süresi sıcaklıktan bağımsız olan ve molekül uyarıldığı süre boyunca devam eden ışımaya olayıdır. Floresans olayında elektronlar uyarılma boyunca bir üst enerji seviyesinde bulunurlar ve uyarılma kesildikten sonra görünür bölge ışığı yayarak tekrar temel seviyeye geçiş yaparlar. Floresans ışımada elektronlar temel seviyede ters spinli olarak yerleşmiş olan elektronlar uyarılma sırasında singlet konumuna geçerler (örneğin antiparalel) ve uyarılma kesildikten sonra tekrar temel duruma geçerler [32].

Floresans olayında yayılan ışığın dalga boyu uyarılma ışığının dalga boyundan daha büyüktür. Enerjinin bir kısmının ısı enerjisine dönüştüğü için yayılan ışığın enerjisi daha küçüktür [33].

Uyarılmış bir elektronun enerjisini kaybetmesi fosforesans olayıyla da gerçekleşir. Fosforesans olayında elektronlar herhangi bir ışın kaynağı ile uyarılmanın ardından uyarılma kesilince dahi ışımaya devam edebilmektedir. Çünkü fosforesans olayında elektronlar uyarılmış singlet durumunda uyarılmış triplet durumuna geçebilirler. Bir triplet \rightarrow singlet geçişi, singlet \rightarrow singlet dönüşümüne göre çok daha az olasıdır; bu nedenle, uyarılmış triplet halin ortalama ömrü, emisyonla göre 10^{-4} s'den daha fazla sürebilir. Bu yüzden fosforesans ışımaya, floresans ışımaya

göre çok daha uzun sürelidir. Şekil 2.2’de ise organik moleküllerde floresans ve fosforesans olayında gerçekleşen singlet ve triplet durumları gösterilmektedir [32].

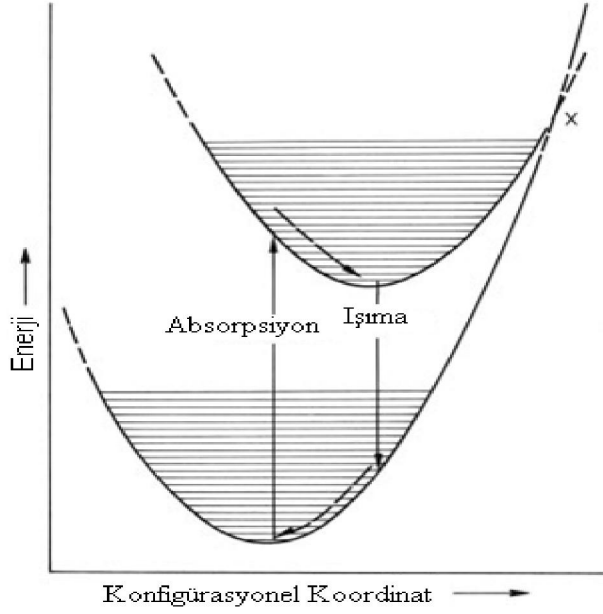


Şekil 2.2. Molekül içerisinde spinlerin olası konumları [32]

2.2. IŞIMA MODELLERİ

2.2.1. Enerji Konfigürasyon Diyagramları

Bu modelde, atom ve moleküllerin enerji seviye diyagramları temel alınmıştır. Bu model, gazlar ve organik moleküllere uygulanabileceği gibi, uyarma ve ışıma süreçlerinin, aynı ışıma merkezinde meydana geldiği kristalin fazlara da uygulanabilir. Bu ışıma işleminde, enerji bağıntısı aşağıdaki gibi bir konfigürasyonel koordinat diyagramında gösterilebilir (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Enerji konfigürasyon diyagramı [34]

Bu model, ışınım merkezinin potansiyel enerjisi (E) ile uzay koordinatı arasındaki ilişkiyi gösterir. Altta eğri titreşim seviyeleri ile ışınım merkezinin temel halini, üstteki eğri ise titreşim seviyeleri ile uyarılmış hali temsil eder. Uyarıcı ışığı soğuran elektronlar temel halden uyarılmış hale geçer. Bu geçişler oldukça hızlıdır (10^{-9} s) ve atom çekirdeklerinden tamamen bağımsız olarak gerçekleşir (Fank-Condon İlkesi) [35]. Uzay koordinatı bu yüzden sabit kalır ve geçişler dikey çizgilerle temsil edilir. Uyarılmış sistem enerji soğurmasından sonra çabucak denge konumuna dönemez. İlk hareket hücrede iç durulma ile en düşük titreşim seviyesine doğrudur. Buradan elektronlar ışık yayarak temel halin titreşim seviyelerinden birine geri döner ve sonuçta denge konumuna gelirler. Model, ışınmasız durulma süreci ile Stoke kayması, soğurma ve ışınım bandı oluşumunu açıklar.

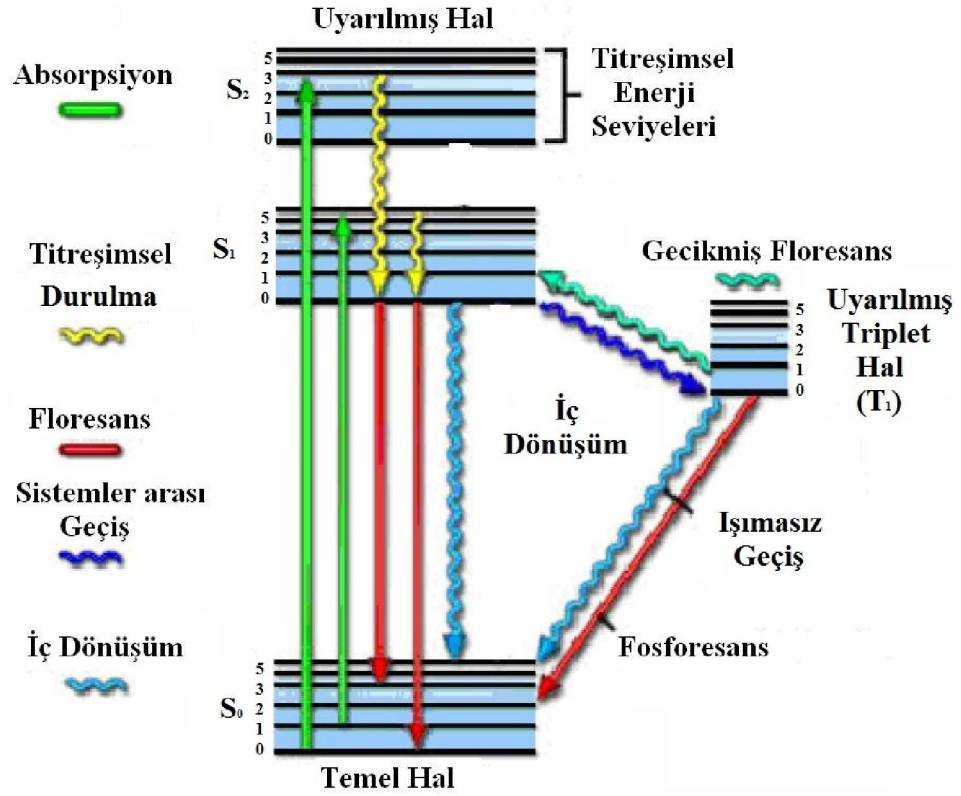
Bir elektron, termal aktivasyon ve soğurmaya karşılık gelen, uyarılmış ve temel hal eğrilerinin kesişme noktası x'e uygun bir enerji ile uyarılırsa, temel haldeki aynı enerji seviyesine geçebilir ve durulma ışınmasız olur. Bundan dolayı daha yüksek sıcaklıklarda ışınımın kuantum verimi azalır.

2.2.2. Enerji-Band Modeli

Bir ışıldar maddede gözlenen uyarma ve ışımaya olayları sadece bir merkez ya da atomda meydana gelmediği için ışımaya mekanizması oldukça karışıktır. Işıma mekanizmasının açıklamasını basitleştirebilmek için modeller kullanılmıştır ve bu modellerden bir tanesi de “**Enerji Band Modeli**” olarak bilinen *Jablonski diyagramıdır*.

Jablonski diyagramında; S_0 singlet temel hali, S_1 uyarılmış 1. singlet elektronik enerji seviyesini, S_2 ikinci singlet uyarılmış hali ve T_1 ise uyarılmış triplet hali temsil etmektedir. Temel ve uyarılmış hallerde 0, 1, 2, 3,... ile tanımlanan çizgiler titreşim kuantum sayılarını ve enerji seviyelerini göstermektedir.

Bu diyagrama göre; soğurma olayı sırasında, singlet temel halden (1S_0) singlet herhangi bir uyarılmış hale ($^1S_1^*$ veya $^1S_2^*$) 10^{-15} saniye kadar kısa bir süre içerisinde elektronik bir geçiş meydana gelmektedir. Meydana gelen bu singlet→singlet geçişi spektroskopik olarak izinli bir geçiştir. Singlet → triplet geçişi ise fotofiziksel olarak yasaklı bir geçiştir. Sistemin triplet uyarılmış hale geçiş yapabilmesi için ancak singlet uyarılmış halden geçiş yapması gerekmektedir.



Şekil 2.4. Enerji band modeli [36] (Jablonski diyagramı)

İç Dönüşüm: İç dönüşüm prosesi ışımasız bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu işlem uyarılmış enerji seviyeleri ile titreşim enerji seviyeleri arasında olabileceği gibi, sistem uyarılmış halden temel hale geçerken de gerçekleşebilir. Sistem almış olduğu uyarma enerjisini dışarıya ısı enerjisi şeklinde verdiği için sistemin sıcaklığı yerine sadece moleküllerin kinetik enerjilerinde bir artış gözlenir. Çünkü bu uyarma enerjisi sistemin sıcaklığını arttıracak kadar fazla değildir. İç dönüşüm olayı yaklaşık 10^{-12} s'lik bir zamanda meydana gelir. Bu olaya izomerleşme özelliği olan veya rezonans halleri bulunan bileşikler de rastlanır.

Titreşimsel Durulma: Elektronik enerji seviyeleri titreşim enerji seviyelerine, bunlar da dönme enerji seviyelerine yarılmıştır. Sistem uyarıldığı zaman molekül uyarılmış enerji seviyesindeki herhangi bir titreşimsel enerji seviyesine çıkar. Temel

hale dönmek için uyarılmış enerji seviyesindeki en düşük titreşim enerji seviyesine gelmek zorundadır. Bu olay ışımsız meydana gelmekte olup sistem enerjisini etrafındaki diğer moleküllerle veya çözücü molekülleriyle çarpışarak harcar.

Sistemler Arası Geçiş: Singlet uyarılmış halden triplet uyarılmış hale ya da triplet uyarılmış halden singlet uyarılmış hale geçiş olayıdır. Bu olayın olabilmesi için her iki halin titreşim enerji seviyelerinin çakışması gerekmektedir.

Gecikmiş Floresans: Gecikmiş floresans normal floresansa göre daha uzun zamanda meydana gelir ve oluşum sekline göre kendi arasında ikiye ayrılır.

a) *E-Türü Gecikmiş Floresans:* Temel halden singlet uyarılmış hale çıkan molekül, sistemler arası geçişle triplet uyarılmış hale geçer. Ancak sistemin sıcaklığı arttırıldığında triplet uyarılmış haldeki molekül tekrar singlet uyarılmış hale geri döner. Bu durumun gözlenebilmesi için sadece sıcaklığın arttırılması değil aynı zamanda uyarılmış singlet ve triplet hallerinin titreşim enerji seviyelerinin de çakışmış olması gerekir. Bu geri dönüşümle singlet uyarılmış haldeki molekül tekrar singlet uyarılmış hale döner ve bu dönüşüm ışımali olarak gerçekleşir. Bu olaya E-türü gecikmiş floresans denir.

b) *P-Türü Gecikmiş Floresans:* Bu tür floresansta molekül singlet uyarılmış halden sistemler arası geçişle triplet uyarılmış hale geçer. Bu geçişten sonra triplet uyarılmış haldeki moleküllerin birbirinden etkilenmesiyle enerjilerini birbirlerine aktarırlar ve triplet uyarılmış haldeki moleküllerin bazıları singlet uyarılmış hale ışımsız olarak geri dönerler. Singlet uyarılmış haldeki moleküller ise ışımali bir biçimde temel hale dönerler. Bu olaya P-Türü gecikmiş floresans denilmektedir [36].

2.3. IŞILDAR MADDELERİN KULLANIM ALANLARI

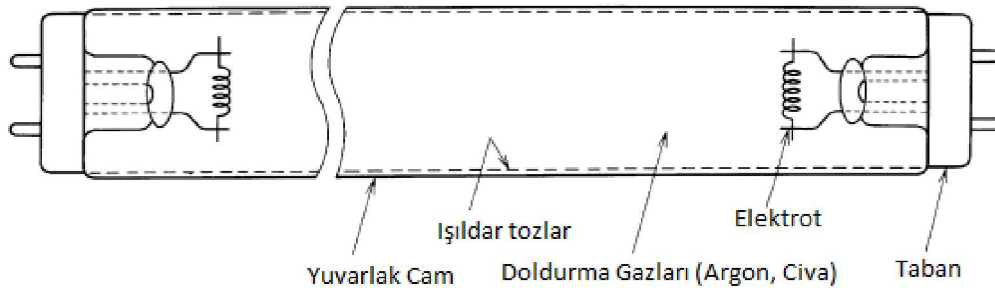
2.3.1. Aydınlatmada

İnorganik ışıldar maddelerin çoğu civa buhar lambalarında kullanılır. Bu ışık kaynaklarında, bir inert gaz ve civa buharından meydana gelen bir plazma elde edilir. Plazma, dalga boyu civanın buhar basıncına bağlı olarak yoğun bir UV ışığı yayımlar. UV ışığının görünür bir ışığa dönüşümü, lamba camının iç cidarına ince film olarak kaplanmış ışıldar madde tarafından sağlanır. İki tip civa deşarj lambası vardır: Yüksek basınç ve düşük basınç civa lambaları.

2.3.1.1. Lambaların genel yapısı [37]

Şekil 2.5' de görüldüğü gibi lambalar, genel olarak cam bir tüp, bu camın iç cidarına kaplanan bir ışıldar tabakası ve cam tüpün her iki ucuna sabitlenmiş elektrotlardan oluşmaktadır.

Elektrot olarak kullanılan malzemeler lamba içerisinde elektrik deşarjını sağlayan pozitif ve negatif depo birimleridir. Negatif elektrotta *katot*, pozitif elektrotta ise *anot* adı verilmektedir.



Şekil 2.5. Floresan lamba

Floresans lambalarda genel olarak AC (doğru akım) kaynağı kullanılırken, lamba içerisindeki her iki elektrot da aynı yapıya sahiptir. Her iki elektrot da elektron boşalımı yapabilen Ba-Ca-Sr oksit gibi malzemelerle kaplanmış tungsten iplikçiklerin çift veya üçlü sarmalından oluşmaktadır.

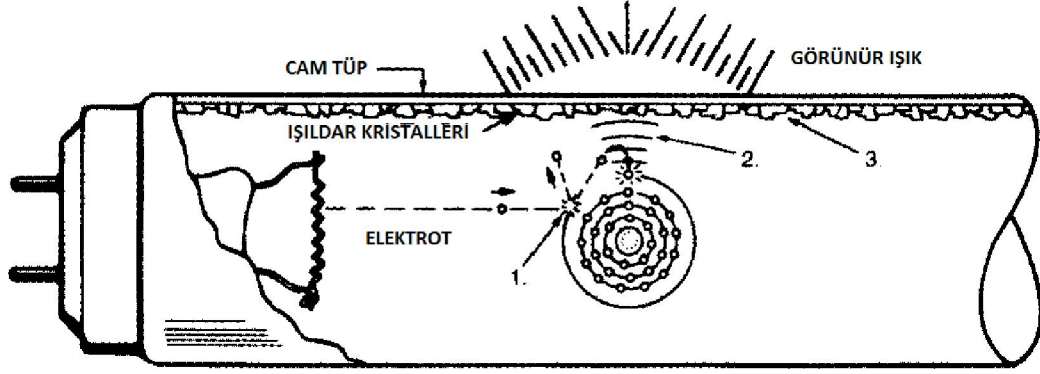
Bir AC devresinde, bir elektrottan diğerine tungsten telden koparılan elektronun aktarımı gerçekleşmekte ve bir sonraki devirde ise akımın aktarımı ters yönlü olarak meydana gelmektedir. Tüp içerisinde ise civa veya argon gibi inert gazlar bulunmaktadır. Civa ve bu inert gazlar, tüp içerisine elektrotların yerleştirilip ardından tüp içerisindeki havanın ortamdan uzaklaştırılmasından sonra ortama eklenmektedir. Eklenen bu inert gazların basınç değeri ise genellikle 0,2-0,7 kPa (1,5-5,2 Torr) arasında olmalıdır.

Lambaların etkinliği için civa buharlarının basıncı önemli bir faktördür. Buhar basıncının doygunluğunun sıcaklığa bağlı olduğu bilinmektedir. Eğer tüp içerisinde belirlenen orandan daha fazla civa bulunursa sıcaklığın artmasıyla tüp boyunca civa buharlarından kaynaklanan lekelenmeler meydana gelecektir. Bu sebepten dolayı floresans lambaların içerisindeki en ideal civa buharı basıncı 0,5-1,4 kPa (3,2-10,5 Torr) arasında olmalıdır. Bu değerler 40°C'deki civa buharının basınç değerine karşılık gelmektedir. Bu yüzden floresan lambaların tasarımı düşük sıcaklık değerlerinde yapılmaktadır.

2.3.1.2. Lambaların çalışma prensibi [37]

Lamba içerisine yerleştirilen bir yay ile kısmen iyonize plazma deşarj sütununu oluşturur. İlk olarak lamba içerisine elektrik enerjisinin verilmesiyle plazma içerisinde UV-ışınını (254 nm ve 185 nm) spesifik bir enerjiye dönüştüren bir işlem gözlemlenir. Bu işlem lambanın iç cidarına kaplanan ışıldar maddeler tarafından gerçekleştirilmektedir. Plazma içerisindeki UV ışını ışıldar maddeler yardımıyla optik ışına dönüştürülür. Tüp içerisinde iki elektrot arasındaki deşarj olayında bir elektrik alan meydana gelir. Bu elektrik alan elektronların plazma içerisinde anoda doğru hızlanmasına neden olur. Bu hızlanma sırasında elektronların

kinetik enerjileri düzenli bir artış gösterir. Eğer plazma içerisindeki iyonların kütleleri elektronların külesinden daha büyük olursa, iyonların hareketi çok fazla olmaz ve lamba içerisindeki elektrik enerjisi büyük oranda elektronların kinetik enerjilerine dönüşür. Bu hızlanma sırasında elektronların diğer partiküllerle çarpışması plazmayı ve diğer enerji çeşitlerini yaratır.



Şekil 2.6. Floresan lamba çalışma mekanizması

Meydana gelebilecek enerji dönüşümlerinin çeşitliliği, plazmanın yoğunluğuna ve çarpışmadan önceki elektronların kinetik enerjilerine bağlıdır. Elektronların kinetik enerjilerinin 4,66 eV'dan küçük olması halinde elektronlarla nötr civa veya inert gazlar arasında elastik bir çarpışma olur. Bu çarpışmanın sonucunda elektronların hareketi az miktarda değişir ve enerjinin bir kısmı ısıya dönüşür.

Elektronların kinetik enerjisi 4,88 eV'den büyükse, elektronlar nötr civa atomunu 6^3P enerji seviyesine uyarır. Civa atomları bu seviyeye doğru geçerken enerji farkından dolayı kısa sürede temel hale, yani 6^1S_0 seviyesine geçerek foton yayını yaparlar. Civa atomunda gerçekleşen bu $6^3P_1 \rightarrow 6^1S_0$ geçişi UV bölgesinde 254 nm'ye karşılık gelmektedir. Lambanın çeperine çarpan bu UV ışınları çeperdeki ışıldar malzemenin uyarılmasına neden olur ve bu ışıldar malzemeler UV ışınını görünür bölge ışığına dönüştürürler.

Elektronların kinetik enerjileri yeterince büyük olduğu zaman nötr civa atomları ile elektronlar inelastik çarpışma yapacakları için yüksek enerji seviyesine geçerler.

Elektronların kinetik enerjileri 6,67 eV'den daha büyükse, civa atomları 6^1P_1 seviyesine geçerler. Bu geçiş kısa sürede temel hale bozunmayla sonuçlanır ve bu bozunma 6^3P_1 prosesi ile aynı şekilde gerçekleşerek ışıldarları uyarmaya yetecek 185 nm dalga boyundaki UV ışını yayınlarlar.

Lamba içerisinde civa yerine argon veya kripton gibi yardımcı gazlar da kullanılmaktadır. Bu gazların plazma içerisindeki yoğunlukları civa buharlarından daha yüksektir, ancak bu gazların uyarma ve iyonlaşma potansiyelleri civaya göre daha yüksektir. Lamba içerisinde inert gaz atomlarıyla elektronlar arasında elastik çarpışma meydana gelmektedir. Bu çarpışma lamba içerisindeki optik ışının yayınımına direk bir etki göstermemektedir; ancak her bir çarpışma sırasında elektronların yönü değişecektir. Bu değişim elektrotta olan uzaklıkla eşdeğer bir değişim gösterir. Bu sebepten dolayı inert gazların kullanılacağı durumlarda lambanın uzunluğu kısaltılabilmektedir.

2.3.1.3. Floresan lambalar (Düşük basınçlı civa lambaları)

Floresan lambalarda ışık kaynağı olarak ışıldarların yaygın bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir. Floresan lambalarında ışıldar maddeler 185 nm ve 254 nm'deki civa rezonans çizgileriyle uyarılır. Bu amaçla yıllardır kullanılan en önemli ışıldar maddeler halofosfatlardır. Ancak halofosfatlara ek olarak fosfatlar, silikatlar, aluminatlar, boratlar, tungstatlar ve diğer birçok bileşik grubu kullanılmaktadır [38].

Halofosfat Bazlı Işıldarlar [39-41]

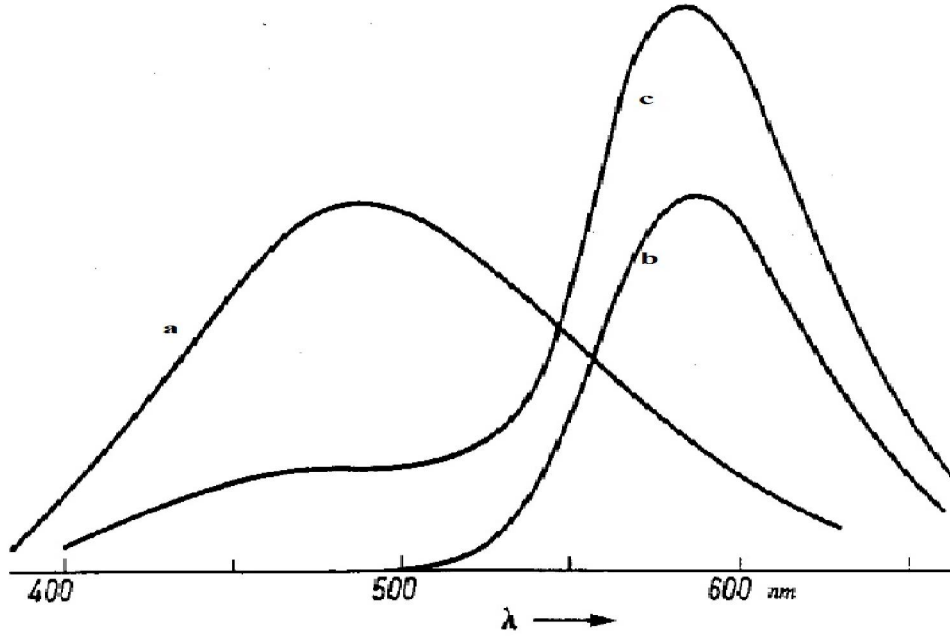
Halofosfatlar, $Ca_5(PO_4)_3X$ ($X=F,Cl$), bileşimine sahip diş ve kemiklerin yapısında bulunan hidroksiapatit yapısında olan fazlardır. Apatitin kristal yapısı hexagonaldır ve yapı içerisinde Ca iki farklı konumda bulunmaktadır. Halofosfatlara

Sb^{3+} ve Mn^{2+} katkılanmaktadır ancak kristal yapı tam olarak aydınlatılamamıştır. Sb^{3+} ve Mn^{2+} iyonlarının kalsiyum halofosfat yapısına katkılanması ilk defa 1942 yılında Mckeag ve ark. tarafından yapılmıştır. Bu yeni fazlar yapılan bu çalışmalardan sonra floresan lambalarda çok büyük kullanım alanı bulmuşlardır. Bundan sonraki çalışmalarda ise standart 40 W olan floresan lambaların aydınlatma gücü 1954 yılında 60 lm/W'e, 1970 yılında ise 80 lm/W'e yükselmiştir.

Halofosfatların kararlılığı düşüktür ve kuantum verimleri 10.000 saat kullanımdan sonra üç kat azalmaktadır. Floresan tüplerinin çapları 38 mm'den 26 mm'ye azaltılarak bunun önüne geçilmeye çalışılmıştır. Halofosfatlara herhangi bir katkı yapılmadan konut yapının absorpsiyon dalga boyu 150 nm'dir. Halofosfatlara sadece Sb^{3+} katkılanmasıyla uyarma dalgaboyu 254 nm ve quantum verimi %70 olan mavi renkli bir ışıldar elde edilmektedir. Halofosfatlara Sb^{3+} ve Mn^{2+} dışında Eu^{2+} 'nın katkılanması üzerinden de birçok çalışma yapılmaktadır. Yapılan bu katkılarla floresan lambalarda kullanılacak yeni ışıldar yapılar elde edilmiş ve bu elde edilen yapılar Çizelge 2.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Floresan lambalarda kullanılan halofosfat bazlı ışıklar [37]

Kimyasal Bileşim	Lüminesans Işımanın Rengi	Işımanın Dalgaboyu (nm)	YarıPik Yüksekliğinin Genişliği (nm)	Uygulama Alanı	Kuantum Verimi	Lüminesans Verimi lmW^{-1}
$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2.\text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2:\text{Sb}^{3+}$	Mavi-Beyaz	480	140	Renkli Lambalarda	0.96	57
$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2.\text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2:\text{Sb}^{3+},\text{Mn}^{2+}$	Gün Işığı	480-575	-	Standart Lambalarda	0.97	72
$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2.\text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2:\text{Sb}^{3+}$	Beyaz	480-575	-	Standart Lambalarda	0.97	80
$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2.\text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2:\text{Sb}^{3+}$	Parlak Beyaz	480-580	-	Standart Lambalarda	-	-
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$	Mavi	447	32	3 Band Lambalarda	0.97	12
$(\text{Sr},\text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$	Mavi	452	42	3 Band Lambalarda	-	-
$(\text{Sr},\text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6.n\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$	Mavi	452	42	3 Band Lambalarda	-	-
$(\text{Sr},\text{Ca},\text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$	Mavi-Yeşil	483	88	Geniş Görüntü Alanlı Renk Uygulamalarında	-	-



Şekil 2.7. Kalsiyum halofosfatın ışımaya spektrumu, a) Sb^{3+} ışımaya; b) Mn^{2+} ışımaya; c) Sb^{3+} ve Mn^{2+} katkıları beyaz halofosfatlar [42].

Şekil 2.7'de Sb^{3+} , Mn^{2+} ve Sb^{3+} - Mn^{2+} katkılanmış kalsiyum halofosfat fazının ışımaya spektrumu görülmektedir. Yapıya Mn^{2+} 'nin katkılanmasıyla turuncu bir ışımaya meydana gelmektedir (uyarma: 254nm). Sb^{3+} ve Mn^{2+} 'nin her ikisinin yapıya katkılanmasıyla Sb^{3+} 'dan Mn^{2+} 'a *eletron geçişi* meydana gelmekte ve renk grafiğinde 6500-2700 K aralığına denk gelen beyaz bir ışımaya elde edilmektedir.

Halofosfatlarla yapılan son çalışmalar, Eu^{2+} iyonlarının katkılanmasıyla elde edilen yeni ışıldar fazlarla ilgilidir.

Fosfat Bazlı Işıldarlar [37]

Fosforlu bileşikler başlangıç malzemelerinin ucuz oluşu, kolay sentezlenebilmesi ve lamba uygulamalarındaki kararlılıkları nedeniyle uzun yıllardır konut faz olarak kullanılmaktadırlar.

Işıldar malzemelerin fosfatlı gruplar kullanılarak sentezi 1938 yılına kadar geriye gitmektedir. Toprak alkali iyonları ile katkılanmış fosfat yapılı ışıldar malzemeler ilk defa 1960'lı yıllarda fotokopi cihazlarındaki floresan lambalarda kullanılmaya başlanmıştır. Bu uygulama floresan lamba gelişiminde bir dönüm noktası olarak kabul edilmektedir. Bu alanda kullanılan ışıldar fazlar Çizelge 2.2'de gösterilmektedir.

Son yıllarda ise toprak alkali iyonları katkılanmış yeşil ışımaya yapan fosfat bileşimli ışıldar fazlar 3 band lambalarında kullanılmak üzere alümina ışıldar fosforlarıyla rekabet halindedirler.

Fosfat bileşimindeki ışıldar fazlar dimorfik, rombohedral, *dimorfus* ve orthorombik kristal yapısına sahip olabilmektedir ve hala birçok fazın kristal yapısı aydınlatılamamıştır. Bunlar yeni lamba fosforlarının geliştirilmesinde gelecek vaat eden konut yapılar arasındadırlar.

Çizelge 2.2. Floresan lambalarda kullanılan fosfat bazlı ışıklar [37]

Kimyasal Bileşim	Lüminesans Işıma Rengi	Işımanın Dalgaboyu (nm)	YarıPik Yüksekliği Genişliği (nm)	Uygulama Alanı	Kuantum Verimi	Lüminesans Verimi lmW^{-1}
$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sn}^{2+}$	Mavi-Yeşil	464	105	Geniş Renk Uygulamalarında	0.94	35
$(\text{Sr},\text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$	Turuncu	620	140	Geniş Renk Uygulamalarında	0.96	56
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Tl}^+$	Ultraviyole	328	56	Fotokimyasal	-	-
$(\text{Ca},\text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Tl}^+$	Ultraviyole	310	41	Güneş Lambalarında	-	-
$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$	Mavi	420	28	Fotokopi Lambalarında	-	-
$\text{SrMgP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$	Mavi	394	25	Fotokopi Lambalarında	-	-
$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$	Mavi	408	35	Fotokopi Lambalarında	-	-
$2\text{SrO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$	Mavi-Yeşil	480	85	Geniş Renk Uygulamalarında	0.93	62
$\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	Yeşil	543	6	3 Band Lambalarında	-	-
$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{SiO}_2 \cdot 0.94\text{P}_2\text{O}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	Yeşil	543	9	3 Band Lambalarında	0.93	130
$\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	Mavi-Beyaz	483	167	Renk Düzenleyici	-	-

Silikat Bazlı Işıldarlar [37]

1949 yılına kadar Mn^{2+} katkılanmış çinko silikat ve çinko berilyum silikat bazlı fosforlar, floresan lambalarda kullanılan önemli ışıldarlardı. Ancak bu ışıldarlar kalsiyum halofosfatlarına Sb^{3+} ve Mn^{2+} katkılanmasıyla önemlerini yitirmişlerdir. Silikat bileşimindeki fosforların dikkat çeken iki özelliği bulunmaktadır: (1) Baryum disilikat fosforları: Emisyon dalga boyu 350 nm ve siyah ışık kaynağı olarak kullanılmaktadır. (2) Baryum stronsiyum magnezyum silikat ışıldarları: Emisyon dalga boyu 370 nm'dir; böcekleri yakalamak ve *diazo duyarlı* kağıt sistemli fotokopi makinelerinde kullanılmaktadır.

Bu ışıldarların toprak alkalilerle katkılanmış birçok yeni fazı bulunmaktadır. Son yıllarda ise Eu^{2+} 'nin katkılandığı silika fosforları çok yoğun ilgi görmektedir. Ba, Sr ve/veya Mg içeren silika, halosilika, alüminosilika kompleks ışıldarları sentezlenmiştir. Konut yapıya bağlı olarak mavi, mavi-yeşil ışımaya yapan ışıldarlar elde edilmiştir.

Çizelge 2.3. Floresan lambalarda kullanılan silikat bazlı ışıklar [37]

Kimyasal Bileşim	Lüminesans Işımanın Rengi	Işımanın Dalgaboyu (nm)	YPYG (nm)	Uygulama Alanı	Kuantum Verimi %	Lüminesans Verimi lmW ⁻¹
Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺	Yeşil	525	140	Renkli Lambalarda	0.87	109
CaSiO ₃ :Pb ²⁺ , Mn ²⁺	Turuncu	610	87	Geniş Renk Uygulamalarında	-	-
(2) (Ba,Sr,Mg) ₃ Si ₂ O ₇ :Pb ³⁺	Ultraviyole	370	68	Böcek Yakalama	-	-
(Ba,Mg,Zn) ₃ Si ₂ O ₇ :Pb ³⁺	Ultraviyole	295	27	Fotokimya	-	-
(1) BaSi ₂ O ₅ :Pb ²⁺	Ultraviyole	350	39	Siyah ışık	0.93	57
Sr ₂ Si ₃ O ₈ .2SrCl ₂ :Eu ²⁺	Mavi-Yeşil	490	70	-	-	-
Ba ₃ MgSi ₂ O ₈ :Eu ²⁺	-	435	90	-	-	-
(Sr,Ba)Al ₂ Si ₂ O ₈ :Eu ²⁺	Mavi	400	25	-	-	-
Y ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ , Tb ³⁺	Mavi-Yeşil	543	12	Geniş Renk Uygulamalarında	0.92	124

Alüminat Bazlı Işıldarlar [37]

Alüminat bazlı ışıldarlar, 1974 yılında Versteger ve arkadaşları tarafından ilk defa 3-band floresan lambalarında kullanılmaya başlanmıştır. Genel aydınlatma için bu lambaların kullanımının yaygınlaşması alüminat bazlı ışıldarları önemli lamba ışıldarlarından biri haline getirdi. Birçok alüminat bazlı ışıldar, toprak alkali iyonlarıyla katkılanarak hazırlanmış ışıldar fazlar Çizelge 2.4’de gösterilmektedir. Ancak bu katkılama işlemleri için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır.

Alüminat bazlı ışıldarların yüksek maliyetlerine karşın emisyon verimleri ve kararlılıkları tercih nedeni olmaktadır. Bu sebepten dolayı alüminat bazlı ışıldarların birçok kullanım alanı bulunmaktadır.

Çizelge 2.4. Floresan lambalarda kullanılan alüminat bazlı ışıklar [37]

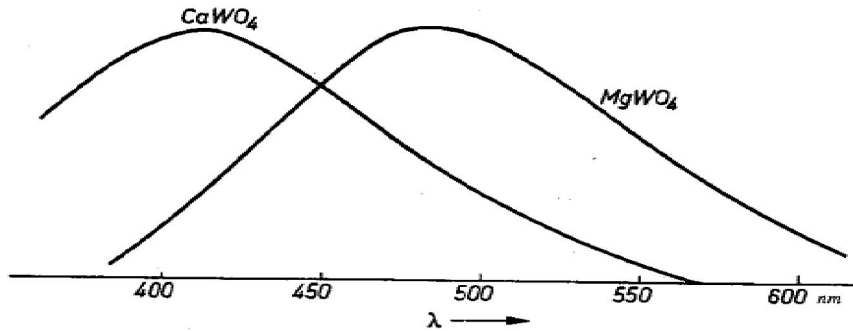
Kimyasal Bileşim	Lüminesans Işıma Rengi	Işımanın Dalgaboyu (nm)	YPYG (nm)	Uygulama Alanı	Kuantum Verimi	Lüminesans Verimi
$\text{LiAl}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{3+}$	İnfrared	735	62	Bitki Yetiştirme	-	-
$\text{BaAl}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}^{2+}$	Mavi-Yeşil	480	76	Geniş Renk Uygulamalarında	-	-
$\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$	Mavi	452	51	3 Band Lambalar	1.03	20
$\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$	Mavi-Yeşil	450,515	-	Fotokopi	0.79	82
$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$	Mavi-Yeşil	493	65	Geniş Renk Uygulamalarında	-	-
$\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$	Mavi	465	65	-	-	-
$\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$	Yeşil	543	6	3 band Lambalarda	0.97	118

Tungstat Bazlı Işıldarlar[37]

Tungstat bazlı ışıldarlar kendi kendini aktive edebilen bir ışıldar bileşik grubudur. Saf tungstat ve molibdat kristalleri UV ışınıyla uyarılarak parlak bir iç lüminesans oluştururlar. Işıma sırasıyla WO_4^{2-} ve MoO_4^{2-} iyonlarıyla oluşmaktadır. Bu fosforlar için en ideal örnekler $CaWO_4$ ve $MgWO_4$ 'dir ve uzun zamandır yaygın bir kullanım alanına sahiptirler. Tungstat bileşimindeki ışıldar fazlar Çizelge 2.5'de verilmektedir.

Çizelge 2.5. Floresan lambalarda kullanılan tungstat bazlı ışıldarlar [37]

Kimyasal Bileşim	Lüminesans Işıma Rengi	Işımanın Dalgaboyu (nm)	YPYG (nm)	Uygulama Alanı	Quantum Verimi	Lüminesans Verimi lmW ⁻¹
$CaWO_4$	Mavi	415	42	Renk Düzenlemede	-	-
$(Ca,Pb)WO_4$	Mavi	435	120	Renk Düzenlemede	0.81	19
$MgWO_4$	Mavi-Beyaz	480	138	Renk Düzenlemede	1.00	57



Şekil 2.8. $CaWO_4$ ve $MgWO_4$ 'ün ışına spektrumu

Tungstat grupları şekilde de görüldüğü gibi 480 nm civarında ışımaya yapmaktadır. Işıma oktahedral geometriye boşluklardaki tungstat grupları arasındaki yük aktarım geçişlerinden kaynaklanmaktadır[42].

Borat Bazlı Işıldarlar[37]

Aydınlatma amaçlı olarak kullanılan ışıldar lambaların bir diğer grubu ise borat bazlı ışıldarlardır. Çizelge 2.6'da da görüldüğü gibi farklı bileşimlerde borat grubu bileşikleri farklı renklemelere neden olmakta ve farklı amaçlarla aydınlatmada kullanılabilirler.

Çizelge 2.6. Floresan lambalarda kullanılan borat bazlı ışıldarlar

Kimyasal Bileşim	Lüminesans Işıma Rengi	Işımanın Dalgaboyu (nm)	YPYG (nm)	Uygulama Alanı	Kuantum Verimi	Lüminesans Verimi lmW ⁻¹
Cd ₂ B ₂ O ₅ :Mn ²⁺	Pembe	620	79	Renk Düzenleme	0.88	0.41
SrB ₄ O ₇ F:Eu ²⁺	Mor ötesi	360	16	Siyah Işık	-	-
GdMgB ₅ O ₁₀ :Ce ³⁺ , Tb ³⁺	Yeşil	543	11	3 Band Lambalar	-	-
GdMgB ₅ O ₁₀ :Ce ³⁺ , Mn ³⁺	Turuncu	630	80	Geniş Renk Uygulamaları	-	-
GdMgB ₅ O ₁₀ :Ce ³⁺ , Mn ²⁺	Sarı	543,630	-	-	-	-

Diğer Bileşik Grupları [37]

Aydınlatma amaçlı olarak, alüminatlar, tungstatlar, boratlar vs. gibi bileşik gruplarına dahil olmayan birçok farklı bileşimlerde ışıldar maddeler de kullanılabilirler. Bu maddeler bir tablo altında toplanmak istendiğinde Çizelge 2.7 elde edilmiştir. Bu ışıldar maddeler de farklı bileşimlerde olup farklı kullanım alanlarına sahiptirler.

Çizelge 2.7. Floresan lambalarda kullanılan diğer ışıldarlar

Kimyasal Bileşim	Lüminesans Işıma Rengi	Işıma Dalgaboyu (nm)	YPYG (nm)	Uygulama Alanı	Kuantum Verimi	Lüminesans Verimi lmW^{-1}
$Y_2O_3:Eu^{2+}$	Kırmızı	611	5	3 Band Lambalar	-	73
$Y(V,P)O_4:Eu^{2+}$	Kırmızı	619	5	Renk Düzenleyici	0.99	43
$YVO_4:Dy^{3+}$	Beyaz	480,570	-	Parlak Beyaz lambalar	0.90	43
$MgGa_2O_4:Mn^{2+}$	Yeşil	510	30	Fotokopi Lambaları	0.75	55
$6MgO.As_2O_5:Mn^{2+}$	Koyu Kırmızı	655	15	Geniş Renk Uygulamaları	0.88	22
$3,5MgO.0,5MgF_2.GeO_2:Mn^{4+}$	Koyu Kırmızı	655	15	Geniş Renk Uygulamaları	0.75	19

2.3.1.4. Yüksek basınçlı cıva lambaları

Yüksek basınçlı cıva lambası, güç derecesine bağlı olarak 150-300 °C aralığında bir uygulama sıcaklığına ulaşır. Bu nedenle burada kullanılacak ışıldar maddeler çok yüksek sönüm sıcaklığına sahip olmalıdır ve uzun dalga boylu UV ile kolayca uyarılabilmelidir. Çoğu madde yüksek basınç lambalarında kullanılmak için bu kriterleri taşımaz. Çizelge 2.8'de yüksek basınç cıva lambalarında kullanılan ışıldar maddelere örnekler verilmiştir.

Çizelge 2.8. Yüksek basınçlı civa lambalarında kullanılan bazı ışıldarlar [37].

Kimyasal Bileşim	Lüminesans Rengi	Işıma (nm)	Işıma Dalgaboyu (nm)	YPYG (nm)	Uygulama Alanı
$YVO_4:Eu^{3+}$	Kırmızı	619	619	5	Sıradan Lambalarda
$Y(V,P)O_4:Eu^{3+}$	Kırmızı	619	619	5	Sıradan Lambalarda
$(Sr,Mg)_3(PO_4)_2:Sn^{2+}$	Turuncu	620	620	40	Renkli Lamba geliştirme
$3,5MgO.0,5MgF_2.GeO_2:Mn^{2+}$	Koyu Kırmızı	655	655	15	Renkli Lamba geliştirme
$Y_2SiO_5:Ce^{3+},Tb^{3+}$	Yeşil	543	543	-	Renkli Lamba geliştirme
$Y_2O_3.Al_2O_3:Tb^{3+}$	Yeşil	545	545	-	Renkli Lamba geliştirme
$Y_3Al_5O^{12}:Ce^{3+}$	Yeşilimsi sarı	540	540	12	Düşük renk ısıklı lambalarda
$BaMg_2Al_6O_{27}:Eu^{2+},Mn^{2+}$	Mavi-Yeşil	450,515	450,515	-	Renkli Lamba geliştirme
$Sr_2Si_3O_8.2SrCl_2:Eu^{2+}$	Mavi-Yeşil	490	490	7	Renkli Lamba geliştirme
$Sr_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu^{2+}$	Mavi	447	447	32	Renkli Lamba geliştirme
$(Sr,Mg)_3(PO_4)_2:Cu^{2+}$	Mavi-Yeşil	490	490	75	Renkli Lamba geliştirme

2.3.1.5. UV lambaları

UV lambaları başta tıp alanında olmak üzere fotokopi makinelerinde, solaryum merkezlerinde ve fotokimyasal uygulamalarda geniş kullanım alanı bulmaktadır. Bu alanda kullanılan başlıca ışıldar fazlar $Ce(Mg,Ba)Al_{11}O_{19}$ ($\lambda_{max}=344$ nm) [43], $SrF_2:Eu^{2+}$ ($\lambda_{max}=371$ nm) [44], $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ ($\lambda_{max}=400$ nm) [45]dir.

2.3.1.6. Yüksek voltaj reklam ışıklandırma tüpleri

Yüksek voltajlı reklam ışıklandırma tüplerindeki renklenme, tüplerin içine doldurulan gazlar (neon, helyum, argon-cıva) gibi gazlar ve tüp cidarına kaplanan ışıldar maddeler tarafından sağlanmaktadır. Yüksek voltaj reklam ışıklandırma tüplerinde kullanılan ışıldar maddelere bazı örnekler çizelge 2.9'da verilmektedir.

Çizelge 2.9. Yüksek voltaj reklam ışıklandırma tüplerinde kullanılan ışıldarlar [46]

Bileşim	İşmanın rengi
$Zn_2SiO_4:Mn$	Yeşil
$CaWO_4:Pb^{2+}$	Mavi
$CaWO_4:Sm^{3+}$	Pembe
$6MgO.As_2O_5:Mn^{4+}$	Kırmızı
Halofosfatlar	Bütün beyaz-ışık renkleri
$Y_2O_3:Eu^{3+}$	Kırmızı
$3Sr_3(PO_4)_2.CaCl_2:Eu^{2+}$	Mavi
$3.5MgO.0.5MgF_2.GeO:Mn^{4+}$	Kırmızı
$MgWO_4$	Mavi
$Ba_2P_2O_7:Ti^{4+}$	Mavi-yeşil
$CaSiO_3:Mn^{2+},Pb^{2+}$	Pembe

2.3.2. X-Işınları ile Görüntüleme Tekniklerinde

Bir nesnenin içinden geçen x-ışınlarının oluşturduğu görülemez gölge şekillerini görülebilir hale getirerek incelemek için ışıldar maddeler kullanılır. Bu amaçla kullanılan ışıldar maddeler enerjice zengin x-ışınları için (20-60 keV) etkili bir kuantum absorpsiyonuna sahip olmalıdır. Bu yüzden bu amaçla yüksek atom numaralı elementlerin bileşikleri kullanılır. Görüntünün hareketli kısımlarına ait fotoğrafın çekiminde kısa süreli ışımaya olmalı ve görüntüyü bulanıklaştırmamalıdır. Çeşitli x-ışınları teknikleri için farklı kalite gereksinimleri vardır. Bundan dolayı ışıldar maddeler özel uygulamalara uygun olarak seçilirler [1].

2.3.3. Katot-Işımı Tüpleri

Renkli katot ışımı tüpleri, televizyon ve bilgisayar ekranlarında kullanılır. Üç elektron tabancasından çıkan akımlar tüpün ön yüzeyinde üç farklı noktanın ayarlanmasıyla odaklanır. Fosforlu noktalar üç farklı fosforun yerleştirilmesiyle üretilir. Bu üç fosforun her biri temel renkler olan kırmızı, yeşil ve mavi renklerden birinde ışımaya yapar. Her bir fosfor ayrı ayrı yerleştirilmiş ve yerleştirilen her bir fosfordaki üç nokta arası, anlaşılır biçimde aralık bırakılmıştır. Böylece üç ana renk normal bakış uzaklığından birbirinden ayrıştırılamaz. Dışarıdan bakan bir kişinin izlenimi sadece bir rengin olduğudur. Bu renk üç ana rengin birlikte eklenmesiyle ortaya çıkar [47].

Renkli televizyonlarda kırmızı ışık kaynağı olarak kullanılan ilk ışıldar madde Mn^{2+} katkılanmış $Zn_3(PO_4)_2$ ' dir. Daha sonraki gelişmelerle $(Zn,Cd)S:Ag^+$ kullanılırken son yıllarda ise $YVO_4:Eu^{3+}$ bileşiği kullanılmaktadır. Yeşil ışık kaynağı olarak $(Zn,Cd)S:Cu^+,Al^{3+}$ fazı kullanılırken, mavi ışık kaynağı olarak ise $ZnS:Ag^+,Al^{3+}$ ışıldar fazı kullanılmaktadır [48].

2.3.4. Optoelektronik Görüntü Dönüştürücü

Görüntü dönüştürücüler, bir elektronun yol açtığı görüntüyü insanların görebileceği bir görüntüye dönüştürmektedirler. Görüntü dönüştürücüler, insanların göremediği mor ötesi, kızıl ötesi ve x-ışını bölgelerinin insanlar tarafından görünebilmesini mümkün kılmaktadır [49].

Görüntü dönüştürücülerde bir nesneden yayılan ışık fotokatottan elektron koparır. Açığa çıkan elektronlar elektron-optik bir sistemde hızlandırılır ve ışıldar ekrana odaklanırlar. Burada elde edilen görüntü göz, kamera veya film ile incelenebilir. Sistemin kalitesi, kullanılan ışıldar maddeye bağlıdır. Kullanılacak ışıldar maddenin quantum veriminin yüksek, alkali buharına ve bombardımanına dayanıklı olması gerekir. Görüntü dönüştürücülerde kullanılan en önemli ışıldar maddeler Çizelge 2.10'de görülmektedir [47].

Çizelge 2.10. Görüntü dönüştürücülerde kullanılan ışıldarlar [46]

Işıldar	Parçacık boyutu dağılımı, μm			Işıma piki, nm
	% 5 <	%50 <	% 95 <	
(Zn,Cd)S:Ag ⁺	1.3	2.3	3.8	532
ZnS:Cu ⁺	1.3	2.5	5.0	525
Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺	1.5	3.5	9.0	526
Gd ₂ O ₂ S:Tb ³⁺	2.0	3.5	9.0	547
ZnS:Ag ⁺	1.1	2.5	6.0	446
CdS:Cu ⁺	2.6	9.4	21.0	845

2.3.5. Ürün Kodlama

Işıldar maddeler büyük miktarlarda üretilmiş ürünlerin veya piyasa değeri olan ürünlerin kodlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Büyük ölçekte üretilmiş ürünler için, belirli türleri ayırmak veya daha sonra kontrol etmek amacıyla kullanılır.

Paketleme kağıdı veya floresan etiketler için kullanılan floresan fiberler kodlamanın daha ileri bir şeklidir. Uzun dalga boylu UV ışığı altında kolayca tanımlanabilen ve dar band ışınması yapan ışıldarlar tercih edilirler. Genelde beyaz renkli bileşikler olan çinko sülfür, çinko kadmiyum sülfür ve toprak alkali bileşikleri kullanılır [1].

2.3.6. Güvenlik ve Kaza Önleme

Uzun süreli ışınma yapan inorganik ışıldar maddeler, tehlikeli alanlar, acil çıkış yolları ve elektrik şalterlerinde kullanılmaktadır.

Güvenlik amacıyla en çok kullanılan ışıldar maddeler bakır katkılanmış çinko sülfürlerdir. Spektrumları gözün spektral duyarlılığına uyar ve gün ışığı ve yapay ışık ile uyarılabilir ve uyardıktan sonra 30 saat ışımaya yapabilirler [1].

2.3.7. Dişçilikte

Doğal dişler uzun dalga boylu UV ışığı altında mavi-beyaz ışınma yapar. Işıldama kollajen içerisindeki bazı bileşenlerin doğal yapısından kaynaklanmaktadır.

Kozmetik sonuçlar için bu göz önüne alınarak, yapay dişler hazırlanırken seramik hamuru içerisine ışıldar maddeler de ilave edilir. Başlangıçta uranil tuzları kullanılırken bu tuzların radyoaktif etkisinden dolayı daha sonraları aktivatör olarak eser element tuzlarının kullanıldığı ışıldar maddelerle çalışılmaya başlanmıştır. Burada seryum, terbiyum ve mangan katkılanmış ittriyum silikatlar en iyi sonuçları vermektedir $[(Y_{0.937}Ce_{0.021}Tb_{0.033}Mn_{0.009})SiO_5]$ [1].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Aluminyum hidroksit ($Al(OH)_3$): Merck firmasından % 90.00 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerin sentezi için kullanılmıştır.

Aluminyum izopropoksit: Merck firmasından % 99.00 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerinin hidrotermal yöntemle sentezinde kullanılmıştır.

İtriyum nitrat pentahidrat ($Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$): Merck firmasından % 99.90 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerin hidrotermal yöntemle sentezinde kullanılmıştır.

Seryum nitrat heksahidrat ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$): Merck firmasından % 99.90 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerde aktivatör iyonlar olarak ve ışıldar konut kristallerinin katıhal yöntemiyle sentezinde kullanılmıştır.

Samaryum oksit (Sm_2O_3): Merck firmasından % 99.90 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerde aktivatör iyonlar olarak kullanılmıştır.

Europyum oksit (Eu_2O_3): Merck firmasından % 99.90 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerde aktivatör iyonları olarak kullanılmıştır.

Terbiyum oksit (Tb_4O_7): Merck firmasından % 99.90 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerde aktivatör iyonlar olarak kullanılmıştır.

Disprozyum oksit (Dy_2O_3): Merck firmasından % 99.90 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerde aktivatör iyonları olarak kullanılmıştır.

Nitik asit (HNO₃): Merck firmasından % 65 saflıkta temin edilen madde, lantan oksitlerini nitratlarına dönüştürmek amacıyla kullanılmıştır.

Magnezyum karbonat magnezyum hidroksit (4MgCO₃.Mg(OH)₂.5H₂O): Merck firmasından % 90.00 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerin sentezi için kullanılmıştır.

Baryum karbonat (BaCO₃): Merck firmasından % 99.0 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerin sentezi için kullanılmıştır.

İtriyum oksit(Y₂O₃): Sigma-Aldrich firmasından % 99.99 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerin sentezinde kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Fotoluminesans Spektrometresi: Varian Marka Cary Eclipse model fotoluminesans spektrometresi, ışıldar maddelerin uyarma ve ışımaya spektrumlarının alınması, elektron tuzaklama sürelerinin (luminesans life time) hesaplanması için kullanılmıştır.

X-Işınları Toz Diffraktometresi: Bruker marka D8 model cihaz sentezlenen maddelerin faz analizleri için kullanılmıştır.

Termal Analiz Cihazı: Shimadzu marka TA-60 model DTA/TG kombine sistemi optimum sentez şartlarının ve termal kararlılıklarının belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Ölçümler yaklaşık 10 mg örnek kütleleriyle 25-1400 °C sıcaklık aralığında ve 100 mL/dk N₂ gazı akışında gerçekleştirilmiştir.

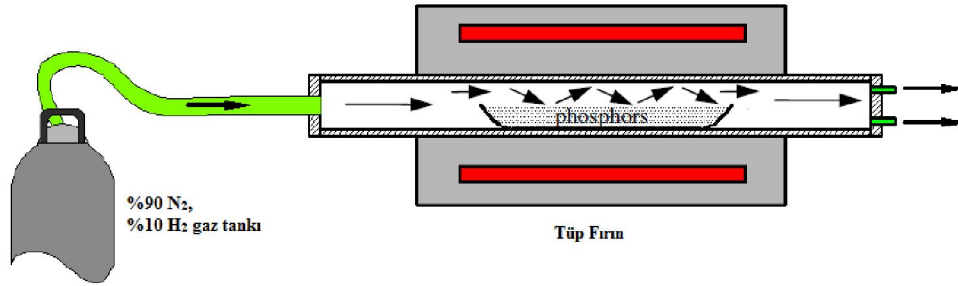
Yatay tüp fırın: Yüksek sıcaklık katıhal tepkimeleri, 25-1500 °C aralığında çalışan ve gaz bağlantıları yapılabilen Protherm marka PTF 15/75/610 model yatay tüp fırın kullanılarak gerçekleştirildi.

3.2. METOT

3.2.1. Sentez Yöntemleri

3.2.1.1. Katıhal sentez yöntemi

Metal karbonat ve/veya oksitleri önce uygun stokiyometrik oranlarda tartılarak agat bir havanda öğütüldü; öğütülen başlangıç madde karışımları yatay tüp fırında açık hava veya indirgen (%95 N₂-%5 H₂) gaz atmosferinde yüksek sıcaklıkta fırınlanarak kristalin ışıldar maddeler hazırlandı. Katıhal sentez yönteminde kullanılan bir düzenek Şekil 3.1.'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Katıhal sentez düzenneği görüntüsü [32]

3.2.1.2. Hidrotermal sentez yöntemi

Metal tuzları veya alkoksitlerinin, organik ve/veya polar bir çözücüdeki çözeltisi ile alkoksi bileşikleri sulu ve zayıf asidik bir ortamda hidrolizlenmekte ve jelleşme gerçekleşmeden önce hidrotermal üniteye alınarak değişik sıcaklık ve yüksek basınç altında nano boyutta toz ürünlere dönüştürülmektedir [50].

3.2.2. Yapısal Tanımlama Yöntemleri

Işıldarların katıhal yöntemindeki optimum sentez koşulları DTA/TG kombine sistemi kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen ışıldarların toz desenleri x-ışınları toz diffraksiyonu tekniği ile ölçülmüş ve yapısal çözümlenmelerde WinXpow paket programı kullanılmıştır.

Bileşiklerin uyarma-ışıma spektrumları ve lüminesans sönüm süreleri fotoluminesans spektrometresiyle incelenmiştir.

3.2.3. Optik Özelliklerin İncelenmesi

3.2.3.1. Fotoluminesans spektrometresi

Modern fotoluminesans spektrometrelerinde luminesans, fosforesans, biyoluminesans modları için uyarma ve ışıma spektrumları kaydedilebilmektedir. Yine bu cihazlar kullanılarak luminesans sönüm süreleri tespit edilebilmektedir.

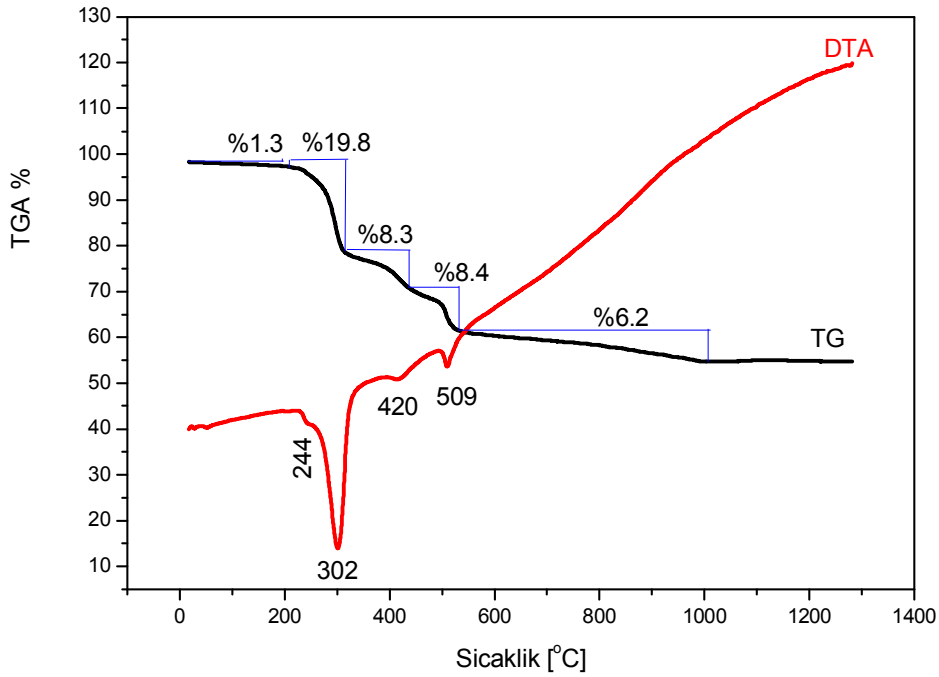
Uyarma spektrumu alınırken, uyarma kromatörü ile belirli bir ışımının dalgaboyu sabit tutularak dalga boyu taraması yapılır. Işıma spektrumunun ölçülmesi esnasında ise uyarma dalga boyu sabit tutularak ışıma monokromatörü ile dalgaboyu taraması yapılır. Fotoluminesans tekniği Soğurma Spektrometresine göre daha duyarlıdır. Uyarma spektrumundan enerji transferi gibi süreçler hakkında değerlendirilebilir bilgiler elde edilir [2].

3.2.4. Işıldar Fazların Sentezi

3.2.4.1. BAM (Eu^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) Işıldarlarının sentezlenmesi

BAM:Eu²⁺ Işıldarının Katıhal Sentez Koşullarının Optimizasyonu

BaCO_3 , Al(OH)_3 , $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 ve Eu_2O_3 başlangıç maddelerinin uygun stokiometrilik karışımları ile alınan DTA/TG eğrilerinden bir örnek Şekil 3.2.'de görülmektedir.



Şekil 3.2. Başlangıç karışımlarının DTA/TG eğrileri

($\text{BaCO}_3:4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}:\text{Al(OH)}_3:\text{H}_3\text{BO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3$ 1:0,2:7,5:0,1:0,01)

Yukarıda verilen stokiometrik karışımın DTA/TG ölçümleri yapıldığında Şekil 3.2'de ki diyagramlar elde edilmiştir. Buna göre, 25-562 °C aralığının da %37.8'lik kütle kaybı gözlenmiştir. Bu kütle kaybının %4'ü H_3BO_3 'ün B_2O_3 'e

bozunmasından kaynaklanırken %33.8' lik kısmı ise 240-510°C aralığında Al(OH)₃ 'ün 244, 302 ve 509 °C'de gözlenen üç endotermik pik vererek Al₂O₃'e bozunmasına karşılık gelmektedir. Buna göre Al(OH)₃ üç basamakta bozunmaktadır. DTA eğrisinde gözlemlenen 416°C'deki endotermik pik ise 4MgCO₃.Mg(OH)₂.5H₂O bileşiğinin 6 mol H₂O'yu kaybetmesine karşılık gelmektedir ve bu bozunmaya ilişkin kütle kaybı ise %8.3 olarak belirlenmiştir. 500-1000 °C aralığında ki %6.2'lik kütle kaybı ise BaCO₃ve MgCO₃'ın oksitlerine dönüşmesiyle ilgilidir. DTA/TG sonuçlarına göre ışıldar fazın sentez sıcaklığı 1350 °C olarak belirlenmiştir.

BAM (Eu²⁺, Eu³⁺, Tb³⁺) Işıldarlarının Katıhal Yöntemi İle Hazırlanması

BAM:Re ışıldarı, BaCO₃, Al(OH)₃, 4MgCO₃.Mg(OH)₂.5H₂O, H₃BO₃ ve Re₂O₃ başlangıç maddelerinin uygun stokiyometrik oranlı karışımlarının yüksek sıcaklıktaki katı hal tepkimeleriyle hazırlanmıştır.

Bileşiklerin mol oranları 1 BaCO₃. 0.2(4MgCO₃.Mg(OH)₂.5H₂O), 7.5Al(OH)₃ olarak alındı. Aktivatör olarak kullanılan Re₂O₃ bileşikleri Ba²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının %1 mol'ü kadar eklendi. H₃BO₃ ise ergitici olarak Al³⁺ iyonlarının %1 mol'ü olacak şekilde alındı. Tartılan başlangıç maddeleri agat havanda 30 dk süreyle öğütüldükten sonra platin kayıkçıklara alınarak 1350 °C'de 4 saat zayıf indirgen bir atmosferde (%90 N₂-%10 H₂) fırınlanarak ışıldar fazlar elde edildi.

BAM:Eu²⁺ Işıldarının Hidrotermal Sentez Yöntemi İle Hazırlanması

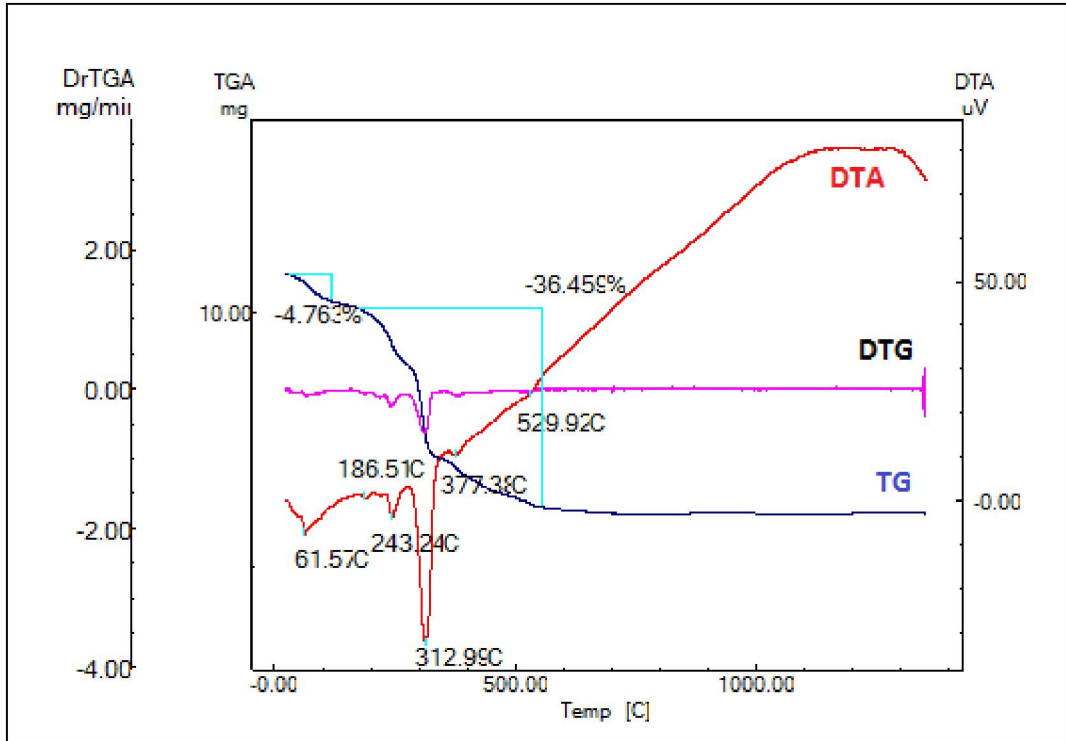
BAM:Eu²⁺ ışıldarının hidrotermal yöntemle sentezinde Ba(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂.6H₂O, Eu₂O₃, Al[OCH(CH₃)₂]₂ tuz ve oksitleri başlangıç maddeleri olarak kullanıldı. Uygun mol oranlarında alınan metal tuzları suda çözüldü. Suda çözünmeyen katkı olarak kullanılan bileşikler ise H₂O:HNO₃ (1:1) karışımında çözünerek suda çözülmüş halde bulunan metal tuzlarıyla birlikte hidrotermal üniteye alındı. Karışımın üzerine (2:1) oranında izopropanol + saf su karışımında çözülmüş olan Al[OCH(CH₃)₂]₂ ilave edilerek jelleşme başlamadan önce karışımın üzerine

etanol eklendi ve 220°C’de 2 gün yüksek basınç altında bekletildi. Elde edilen ışıldar tozlar süzülerek ayrıldıktan sonra 150 °C’de 5-6 saat süreyle kurutuldu. Kurutulan toz ürünler 1350 °C’de 4 saat zayıf indirgen bir atmosferde (%90 N₂-%10 H₂) fırınlanarak ışıldar faza dönüştürüldü.

3.2.4.2. CMA:Re³⁺ (Re:Tb³⁺, Dy³⁺) Işıldarlarının sentezlenmesi

CMA:Tb³⁺ Işıldarının Katıhal Sentez Koşullarının Optimizasyonu

Ce(NO₃)₃.6H₂O, Al(OH)₃, 4MgCO₃.Mg(OH)₂.5H₂O, H₃BO₃ ve Tb₄O₇ başlangıç maddelerinin uygun stokiyometrilik karışımlarına ait DTA/TG/DTG eğrilerine bir örnek Şekil 3.3.’de görülmektedir.



Şekil 3.3. Başlangıç karışımlarının DTA/TG eğrileri

(Ce(NO₃)₃.6H₂O:4MgCO₃.Mg(OH)₂.5H₂O:Al(OH)₃:H₃BO₃:Tb₄O₇
1:0,2:7,5:0,1:0,01)

Şekil 3.3’de görülen termal analiz verilerine göre 60-530 °C sıcaklık aralığının da %40’lık bir kütle kaybı gözlenmiştir. Bu kütle kaybının %4’ü H₃BO₃’ün B₂O₃’e bozunması ve malzemelerdeki nemden kaynaklanırken geriye kalan %36 lık kütle kaybı ise Al(OH)₃’ün Al₂O₃’e, 4MgCO₃.Mg(OH)₂.5H₂O’ın MgO’ye, Ce(NO₃)₃.6H₂O’ın ise Ce₂O₃’e bozunmasına karşılık gelmektedir. DTA eğrisinde bu bozunmalara karşılık gelen endotermik piklerin maximum tepe sıcaklıkları ise 187, 243, 313, 377 ve 530 °C olarak belirlenmiştir.

CMA:Re³⁺ Işıldarlarının Katıhal Yöntemi İle Hazırlanması

CMA:Re³⁺ ışıldarı, uygun stokiometrilik Ce(NO₃)₃, Al(OH)₃, 4MgCO₃.Mg(OH)₂.5H₂O, H₃BO₃ ve Re₂O₃ başlangıç maddelerinin karışımından yola çıkılarak yüksek sıcaklık tepkimesiyle hazırlandı.

Bileşiklerin mol oranları 1Ce(NO₃)₃, 0.2(4MgCO₃.Mg(OH)₂.5H₂O), 11Al(OH)₃ olarak alındı. Aktivatör olarak kullanılan Re₂O₃ bileşikleri karışıma Ce³⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının %1 mol’ü kadar eklendi. H₃BO₃ ise ergitici olarak Al³⁺ iyonlarının %1 mol’ü olacak şekilde alındı. Tartılan başlangıç maddeleri agat havanda 30 dk süreyle öğütüldükten sonra platin kayıkçıklara alınarak 1450 °C’de 4 saat açık atmosferde fırınlanarak hazırlandı.

CMA:Tb³⁺ Işıldarının Hidrotermal Sentez Yöntemi İle Hazırlanması

CMA:Tb³⁺ ışıldarı, Ce(NO₃)₃, Mg(NO₃)₂.6H₂O, Tb₄O₇, Al[OCH(CH₃)₂]₂ tuz ve oksitleri başlangıç malzemeleri olarak kullanılarak hidrotermal yöntemle sentezlendi. Uygun mol oranlarında alınan metal tuzları suda çözüldü. Suda çözünmeyen katkı olarak kullanılan bileşikler ise H₂O:HNO₃ (1:1) karışımında çözünerek suda çözülmüş halde bulunan metal tuzlarıyla birlikte hidrotermal üniteye alındı. Karışımın üzerine (2:1) oranında izopropanol + saf su karışımında çözülmüş olan Al[OCH(CH₃)₂]₂ ilave edilerek jelleşme başlamadan önce karışım üzerine etanol eklendi ve 220°C’de 2 gün yüksek basınç altında bekletildi. Elde edilen ışıldar tozlar

süzülerek ayrıldıktan sonra 150 °C'de 5-6 saat kurutuldu. Kurutulan toz ürünler 1450 °C'de 4 saat açık atmosferde fırınlanarak ışıldar faz elde edildi.

3.2.4.3. $Y_2O_3:Re^{3+}$ (Re:Eu³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺) Işıldarlarının sentezlenmesi

$Y_2O_3:Re^{3+}$ Işıldarlarının Katıhal Yöntemi İle Hazırlanması

$Y_2O_3:Eu^{3+}$ ışıldarı Y_2O_3 ve Re_2O_3 başlangıç maddelerinden yola çıkılarak katı hal yöntemiyle sentezlendi.

Bileşiklerin mol oranları 1 mol Y_2O_3 olarak alındı. Aktivatör olarak kullanılan Re_2O_3 bileşikleri Y^{3+} iyonunun %1 molü kadar eklendi. Tartılan başlangıç maddeleri agat havanda 30 dk süreyle öğütüldükten sonra platin kayıkçıklara alınarak 1300 °C'de 4 saat açık atmosferde fırınlanarak ışıldar fazlar elde edildi.

$Y_2O_3:Eu^{3+}$ Işıldarının Hidrotermal Yöntemi İle Hazırlanması

$Y_2O_3:Eu^{3+}$ ışıldarı hidrotermal yöntemle sentezlendi. Başlangıç maddeleri olarak $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Eu_2O_3 , NaOH tuzları kullanıldı. Uygun mol oranlarında alınan metal tuzları önce suda çözüldü. Katkı iyonu olarak kullanılan Eu_2O_3 bileşiği $H_2O:HNO_3$ (1:1) karışımında çözünerek suda çözülmüş halde bulunan metal tuzlarıyla birlikte hidrotermal üniteye alındı. Elde edilen karışımın jelleşmesini engellemek amacıyla karışım üzerine (1:3) oranında saf su ve etanol ilave edilerek hidrotermal üniteye 150 °C'de 12 saat yüksek basınç altında bekletildi. Elde edilen ışıldar tozlar süzülerek ayrıldıktan sonra 100 °C'de 5-6 saat süreyle kurutuldu. Kurutulan toz ürünler 1300 °C'de 4 saat açık atmosferde fırınlanarak ışıldar faz elde edildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

BaMgAl₁₀O₁₉, CeMgAl₁₁O₁₉ ve Y₂O₃ fazlarına lantanoid iyonlarının katkılanmasıyla elde edilen ışıldarlar *Katıhal ve Hidrotermal Sentez Yöntemleri* kullanılarak hazırlandı. Sentezlenen ışıldar fazlar Çizelge 4.1.'de görülmektedir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen BaMgAl₁₀O₁₉, CeMgAl₁₁O₁₉ ve Y₂O₃ ışıldarlar

Konut Faz	Sentez Yöntemi	Katkı İyonu	Işıma Rengi
BaMgAl₁₀O₁₇	K	katkısız	-
	K	Eu ³⁺	Kırmızı
	K, H	Eu ²⁺	Mavi
	K	Tb ³⁺	Yeşil
CeMgAl₁₁O₁₉	K	katkısız	-
	K	*Dy ³⁺	Sarı
	K, H	Tb ³⁺	Yeşil
Y₂O₃	K	katkısız	-
	K, H	Eu ³⁺	Kırmızı
	K	*Sm ³⁺	-
	K	*Dy ³⁺	-
	K	Tb ³⁺	Yeşil

K: Katıhal sentez yöntemi, H: Hidrotermal sentez yöntemi.

*: Yeni faz

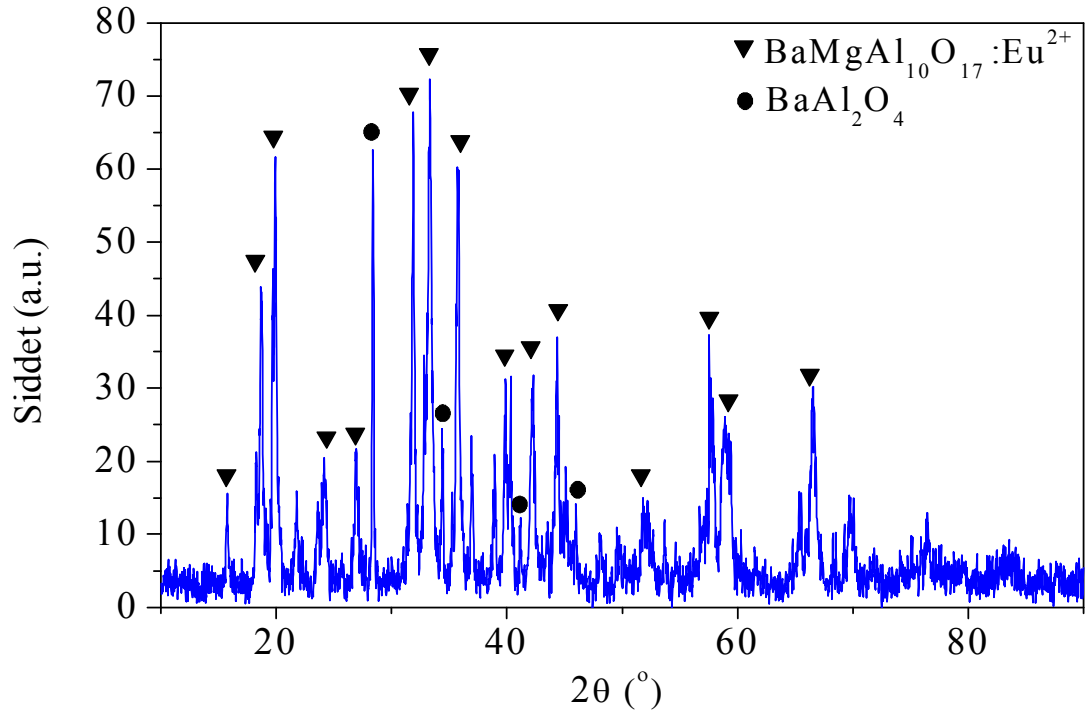
4.1. YAPISAL TANIMLAMA ÇALIŞMALARI

4.1.1. BAM Işıldarının Tanımlama Çalışmaları

4.1.1.1. BAM:Eu²⁺ Işıldarının faz analizleri

1300 °C’de elde edilen BAM:Eu²⁺ ışıldarının faz analizleri x-ışını toz deseni verileri kullanılarak yapıldı. BAM:Eu²⁺ ışıldarının toz deseni Şekil 4.1.’de verilmektedir. İndisleme çalışmaları Winxpow paket programıyla gerçekleştirilmiştir.

Toz deseninde, BaMgAl₁₀O₁₇ (JCPDS no: 26-0163) fazı yanında BaAl₂O₄ (JPDS no:34-0379) fazının da oluştuğu belirlenmiştir.



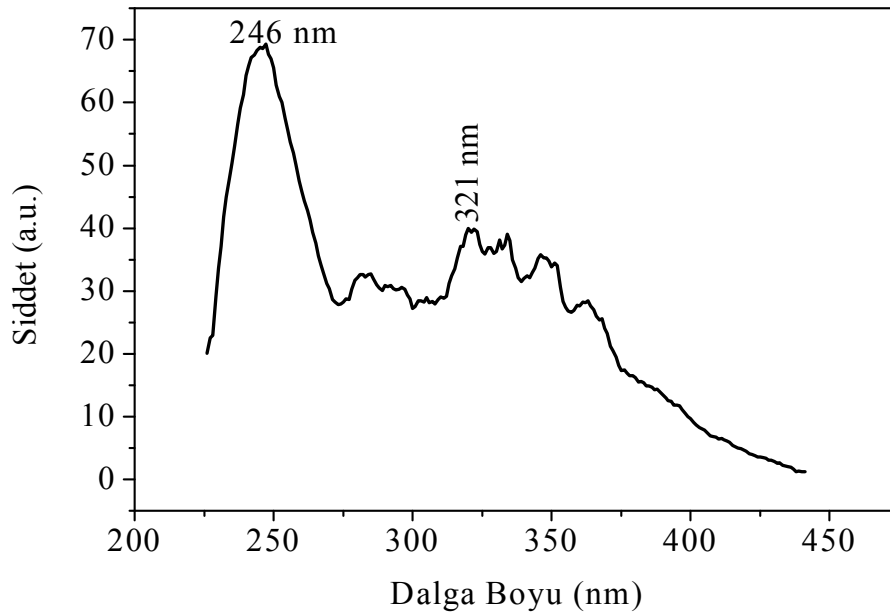
Şekil 4.1. BAM:Eu²⁺ ışıldarının indislenmiş x-ışını toz deseni

İndislenmiş toz deseni verilerinden, ışıldarın kristal sisteminin hekzagonal; uzay grubunun, $P6_3/mmc$; olduğu ve hücre parametreleri de $a=5.62$, $c=22.64$ Å olarak belirlenmiştir.

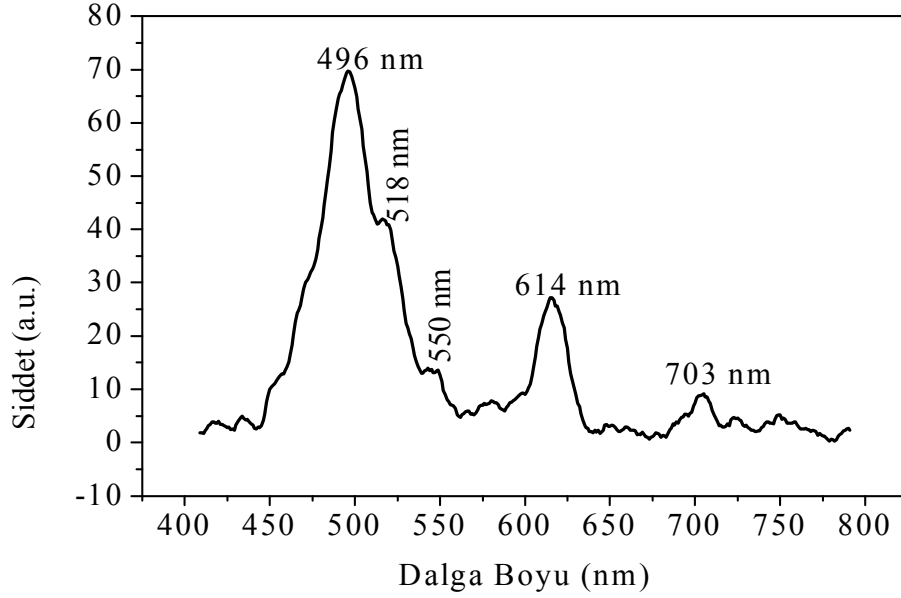
4.1.1.2. BAM:Eu²⁺ Işıldarının uyarma ve ışımaya özelliklerinin incelenmesi

BAM:Eu²⁺ ışıldarının uyarma spektrumu Şekil 4.2’de gösterilmektedir. Uyarma spektrumunda 246 nm’de gözlene band, konut kristalin absorpsiyonuna karşılık gelmektedir. 300-400 nm aralığında gözlenen zayıf uyarma bandları ise Eu²⁺ ve Eu³⁺,’nin uyarma bandlarıdır. Burada 321 nm’de görülen zayıf uyarma bandı Eu²⁺ iyonunun $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1$ elektronik geçişine karşılık gelmektedir.

BAM:Eu²⁺ ışıldarının ışımaya spektrumu ise Şekil 4.3’de görülmektedir. 246 nm ile uyarılan konut kristalde 496, 518, 550, 614 ve 703 nm’de beş ayrı ışımaya bandı gözlenmiştir. Bunlardan 496 nm’deki şiddeti yüksek band, Eu²⁺ iyonun $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ geçişine; 550, 614 ve 703 nm’de gözlenen zayıf bandlar ise Eu³⁺ iyonunun $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ve $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ geçişlerine karşılık gelmektedir [34].



Şekil 4.2. BAM:Eu²⁺ ışıldarının uyarma spektrumu



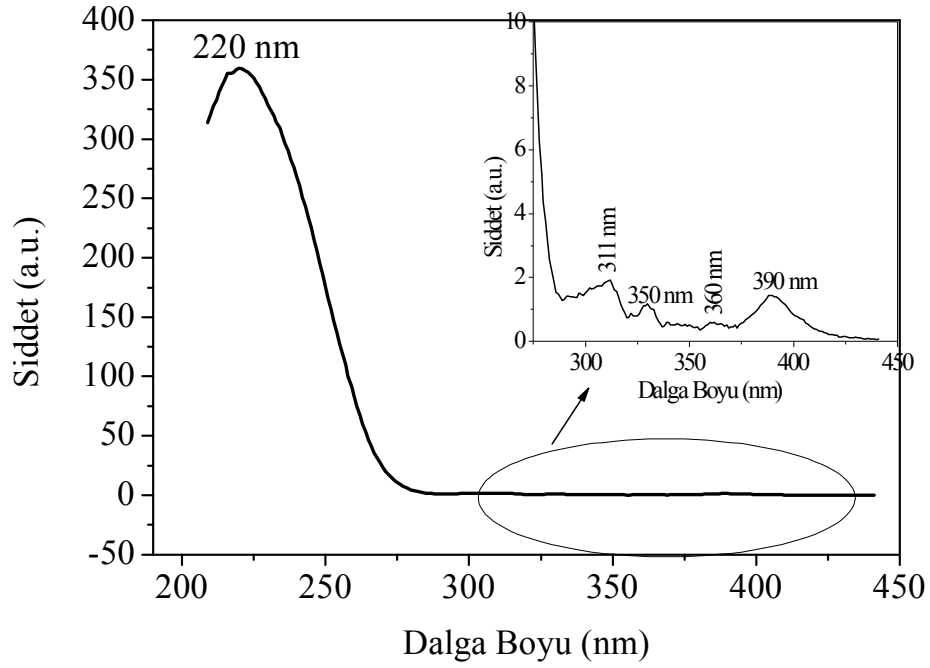
Şekil 4.3. BAM:Eu²⁺ ışıldarının ışımaya spektrumu

4.1.1.3. BAM:Eu³⁺ Işıldarının uyarma ve ışımaya özelliklerinin incelenmesi

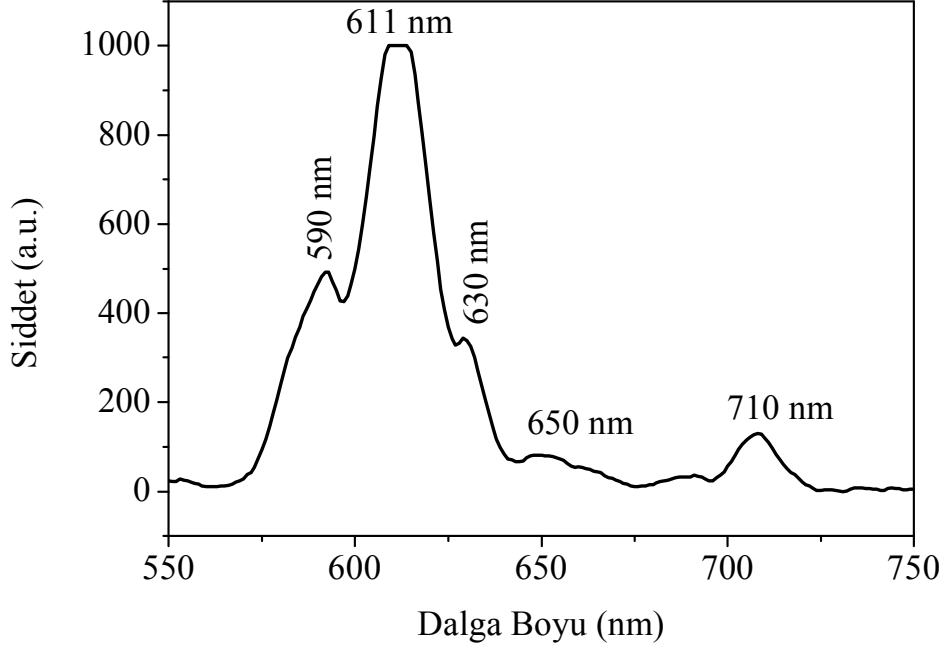
BAM:Eu³⁺ ışıldarının uyarma spektrumu Şekil 4.4.'de verilmektedir. Uyarma spektrumunda 220, 311, 350, 360 ve 390 nm'de beş uyarma bandı gözlenmektedir. 220 nm'de gözlenen şiddetli ve geniş uyarma bandı konut kristalin yük transfer geçişine karşılık gelmektedir. 313 nm'de görülen uyarma bandı Eu³⁺-O²⁻ arasındaki yük transfer geçişine aittir. 350, 360 ve 390 nm'de gözlenen uyarma bandları ise $^7F_0 \rightarrow ^5L_j$ ($j=0-6$) geçişlerine karşılık gelmektedir.

BAM:Eu³⁺ ışıldarının ışımaya spektrumunda 460, 534, 590, 611, 650 ve 710 nm'de altı ışımaya bandı görülmektedir. 590 ve 611 nm'de gözlenen şiddetli ışımaya bandları Eu³⁺ iyonlarının $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ve $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ geçişlerine aittir. 450-570 nm aralığında gözlenen ışımaya bandları Eu³⁺ iyonlarının $^5D_1 \rightarrow ^7F_j$ ($J=0, 1$) geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 650-750 nm arasında gözlenen ışımaya bandları ise Eu³⁺ iyonlarının $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($J=3, 4$) geçişlerini göstermektedir. 611 nm'de gözlenen $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ geçişi elektrik dipol geçişine, 590 nm'de gözlenen $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ geçişi ise magnetik dipol geçişine karşılık gelmektedir. Elektrik dipol geçişleri kimyasal

çevreden etkilenir [51,52]. Elektrik dipol geçişinin ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), manyetik dipol geçişine ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) göre daha şiddetli olması Eu^{3+} iyonlarının olduğunu göstermektedir [53].



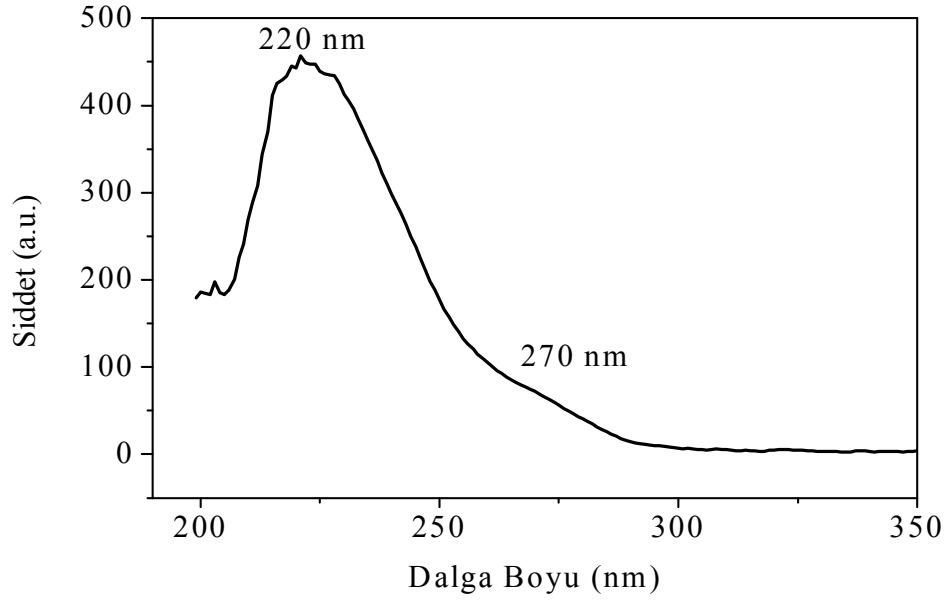
Şekil 4.4. BAM:Eu³⁺ ışıldarının uyarma spektrumu



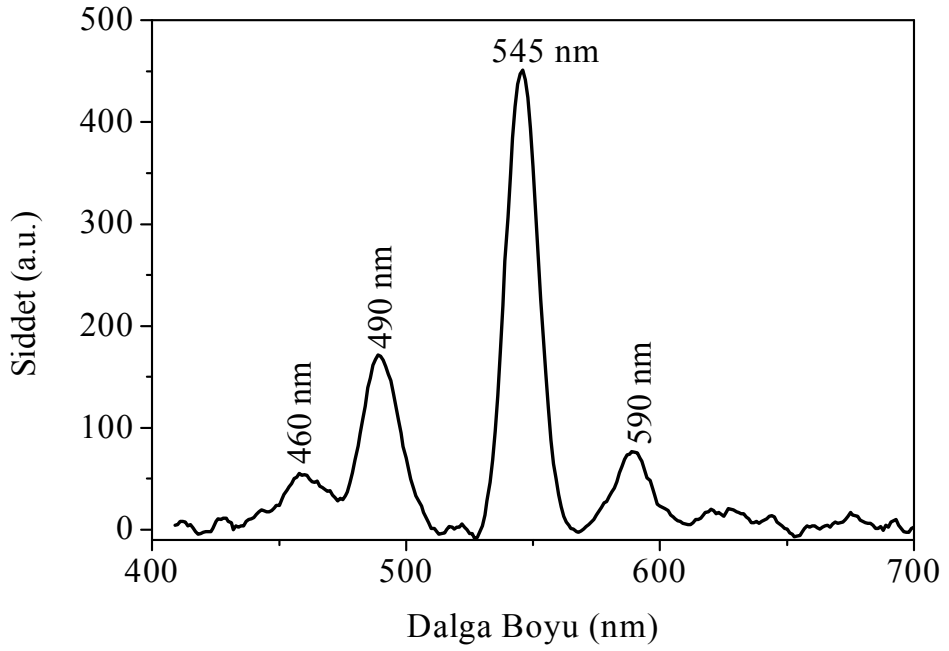
Şekil 4.5. BAM:Eu³⁺ ışıldarının ışımaya spektrumu

4.1.1.4. BAM:Tb³⁺ Işıldarının uyarma ve ışımaya özelliklerinin incelenmesi

BAM:Tb³⁺ ışıldarının ışımaya spektrumları Şekil 4.7.'de verilmektedir. 270 nm ile uyarılan BAM:Tb³⁺ ışıldarının ışımaya spektrumunda 545 nm'deki şiddetli bir pikin yanında 460 nm, 490 nm ve 590 nm'de düşük şiddetli 3 pik daha görülmektedir. 460-590 nm aralığında gözlemlenen pikler Tb³⁺ iyonlarının ⁵D₄→⁷F_j (j=6, 5, 4, 3) geçişlerinden kaynaklanmaktadır [54].



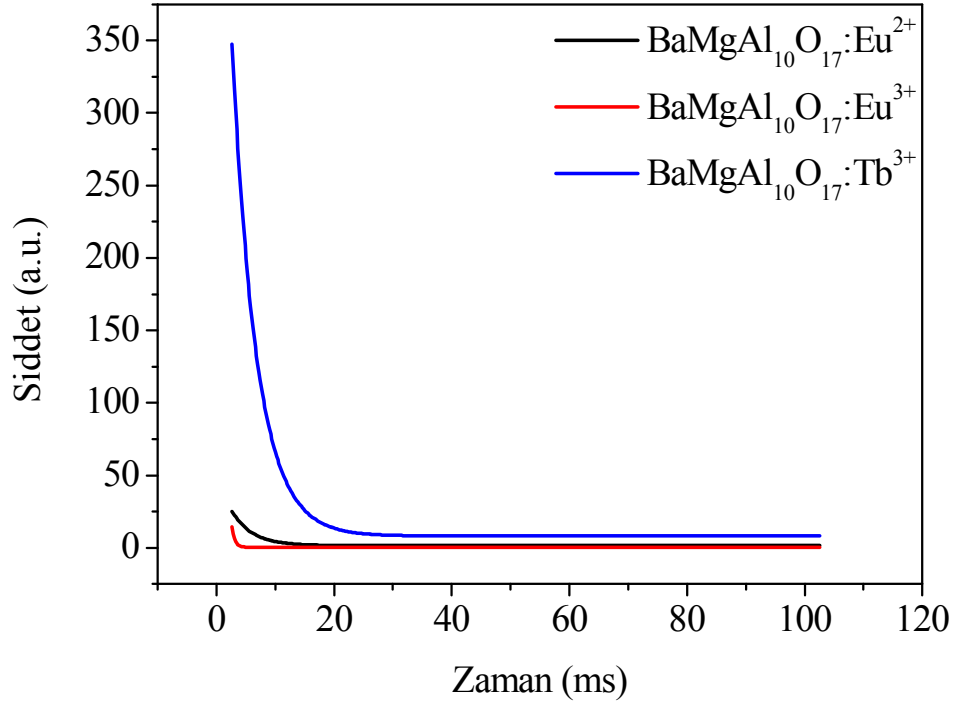
Şekil 4.6. BAM:Tb³⁺ ışıldarının uyarma spektrumu



Şekil 4.7. BAM:Tb³⁺ ışıldarının ışım spektrumu

4.1.1.5. BAM: Re (Re: Eu^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) Işıldarlarının lüminesans sönümleri

BAM: Re (Re: Eu^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) ışıldar fazlarının sönüm eğrileri Şekil 4.8’de gösterilmektedir. Sönüm eğrilerinden elde edilen değerler ise Çizelge 4.2’de verilmektedir.



Şekil 4.8. BAM: Re (Re: Eu^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) Işıldarlarının lüminesans sönüm süresi grafiği

Elde edilen grafikten yapılan hesaplamalar sonucunda sentezlenen ışıldar fazların ışımaya eğrilerinin 1. dereceden olduğu belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Re (Re: Eu^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) ışıldar fazlarının τ_1 (sönüm süreleri) değerleri sırasıyla 3.54 ms, 0.47 ms, 4.18 ms olduğu belirlenmiştir.

τ_1 değeri aşağıda gösterilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$I = A \exp(-t/\tau_1) \quad (1.1)$$

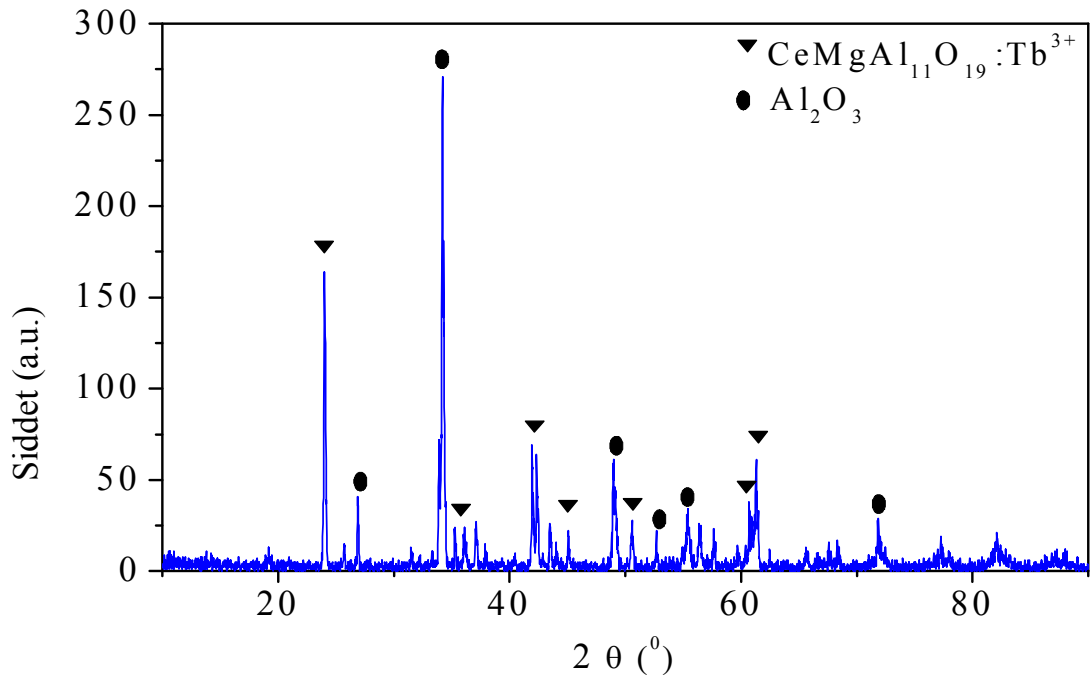
Çizelge 4.2. BAM: Re (Re: Eu^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) Işıldarlarının lüminesans sönüm süreleri

Işıldar Faz	$\tau_1(\text{ms})$	A_1
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$	3.5	49.3239
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{3+}$	0.5	3611.5020
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}$	4.2	631.4829

4.1.2. CMA: Tb^{3+} Işıldarının Tanımlama Çalışmaları

4.1.2.1. CMA: Tb^{3+} Işıldarının faz analizi

1450 °C’de elde edilen CMA: Tb^{3+} ışıldarının faz analizleri x-ışını toz deseni verileri kullanılarak yapıldı. CMA: Tb^{3+} ışıldarının toz deseni Şekil 4.12.’de verilmektedir. İndisleme çalışmaları Winxpow paket programıyla gerçekleştirilmiştir.



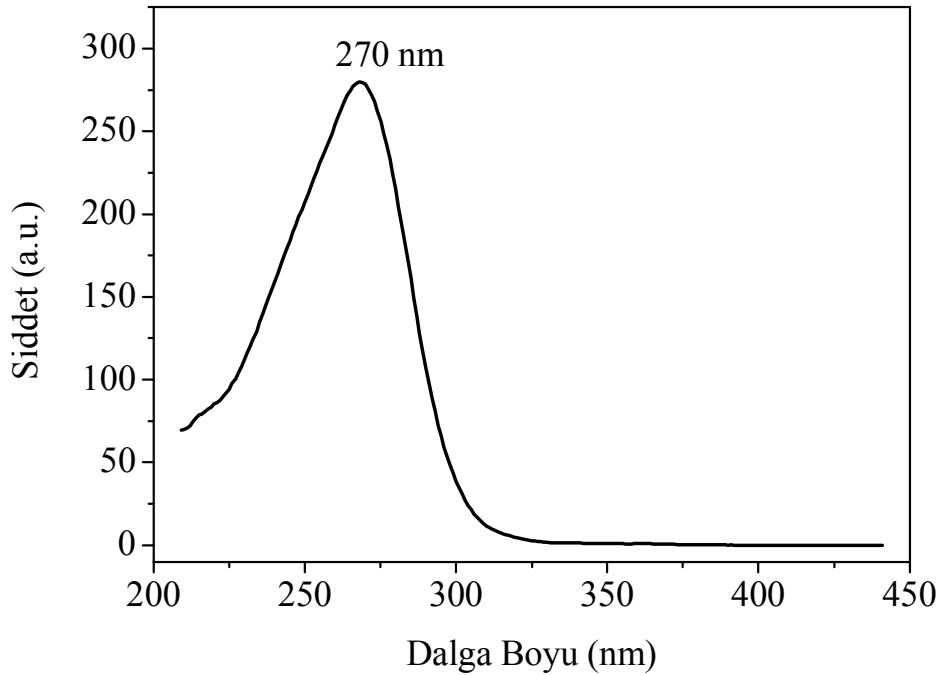
Şekil 4.9. CMA: Tb^{3+} ışıldarının indislenmiş x-ışını toz deseni

Toz deseninde, $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (JCPDS no: 26-0872) fazı yanında Al_2O_3 (JPDS no:88-0107) fazının da oluştuğu belirlenmiştir.

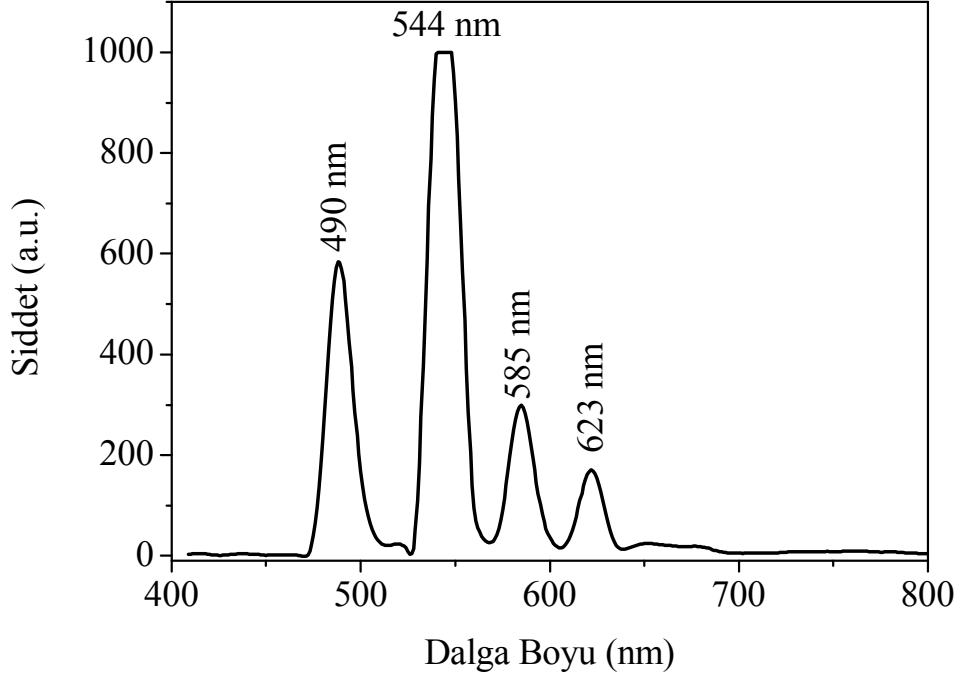
İndislenmiş toz deseni verilerinden, ışıldarın kristal sisteminin hekzagonal; uzay grubunun, $P6_3/mmc$; olduğu ve hücre parametreleri de $a=5.61$, $c=21.99 \text{ \AA}$ olarak belirlenmiştir.

4.1.2.2. CMA:Tb³⁺ Işıldarının uyarma ve ışımaya özellikleri

CMA:Tb³⁺ ışıldarının ışımaya spektrumu Şekil 4.11.'de verilmektedir. 274 nm ile uyarılan CMA:Tb³⁺ ışıldarının ışımaya spektrumunda 571 nm'de şiddetli bir pikle birlikte 475 nm, 659 nm ve 749 nm'de daha düşük şiddetli 3 pik daha görülmektedir. 470-750 nm aralığında gözlemlenen pikler Tb³⁺ iyonlarının $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j=6, 5, 4, 3$) geçişlerinden kaynaklanmaktadır [54].



Şekil 4.10. CMA:Tb³⁺ ışıldar fazının uyarma spektrumu

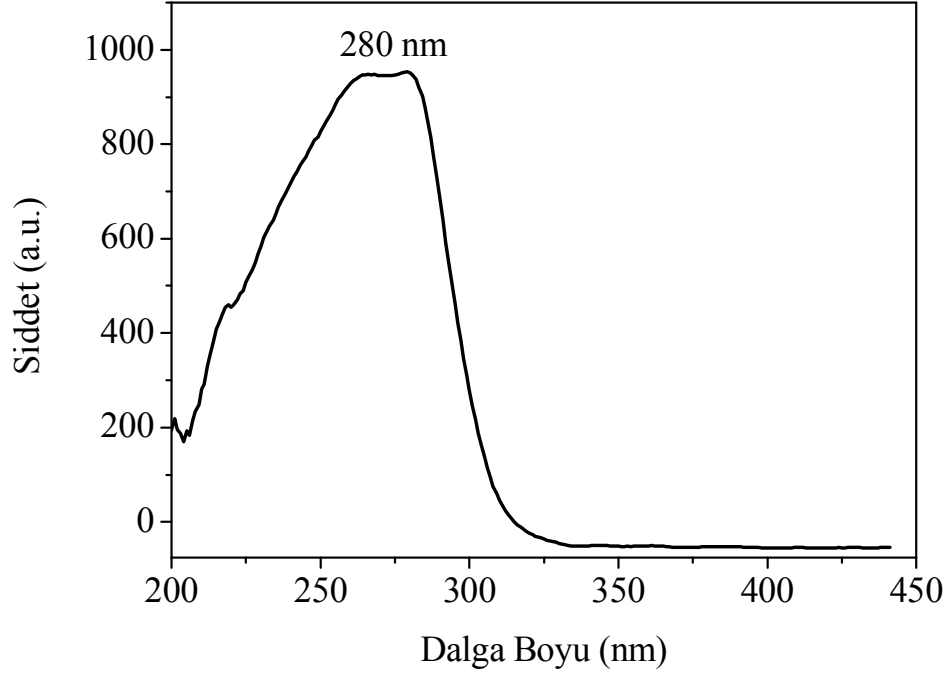


Şekil 4.11. CMA:Tb³⁺ ışıldar fazının ışımaya spektrumu

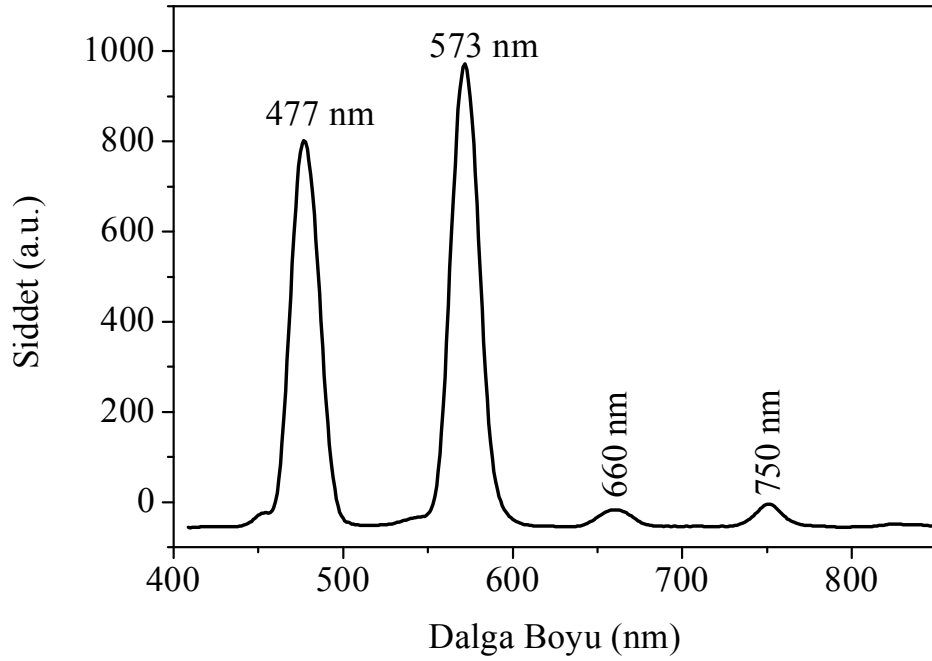
4.1.2.3. CMA:Dy³⁺ Işıldarının uyarma ve ışımaya özellikleri

CMA:Dy³⁺ ışıldarının uyarma ve ışımaya spektrumları sırasıyla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de verilmiştir. Işıldar fazın uyarma spektrumu incelendiğinde fazın uyarma dalga boyunun 280 nm olduğu görülmüştür.

CMA:Dy³⁺ ışıldar fazının ışımaya spektrumu incelendiğinde ise 477, 573 nm’de şiddetli iki band, 660 ve 750 nm’de ise zayıf iki band görülmektedir. Spektrumda 477, 573 ve 660 nm’de gözlenen bu bandlar ⁴F_{9/2} temel seviyeden sırasıyla ⁶H_{15/2}, ⁶H_{13/2} ve ⁶H_{11/2} geçişlerine karşılık gelmektedir [55].



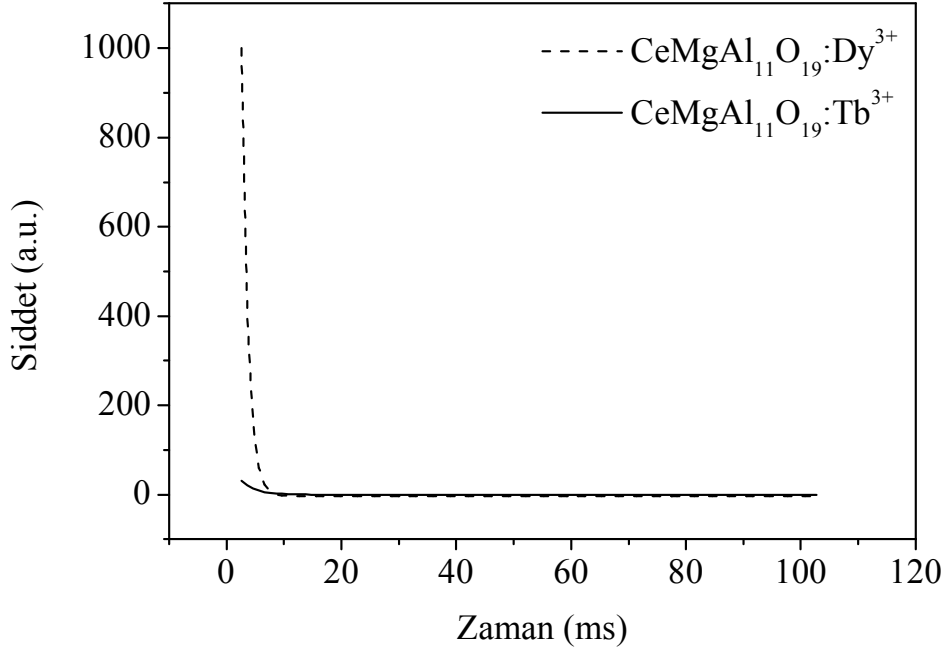
Şekil 4.12. CMA:Dy³⁺ ışıldar fazının uyarma spektrumu



Şekil 4.13. CMA:Dy³⁺ ışıldar fazının ışım spektrumu

4.1.2.4. CMA:Re (Re: Tb³⁺, Dy³⁺) Işıldarlarının lüminesans sönümleri

CMA:Dy³⁺ ve CMA:Tb³⁺ ışıldar fazlarının sönüm eğrileri Şekil 4.14'de gösterilmektedir. Sönüm eğrilerinden elde edilen değerler ise Çizelge 4.3'de verilmektedir.



Şekil 4.14. CMA:Re (Re: Tb³⁺, Dy³⁺) Işıldarlarının lüminesans sönüm süreleri

Elde edilen grafikten yapılan hesaplamalar sonucunda her iki ışıldar fazında ışımaya eğrilerinin 1. dereceden olduğu belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre CMA:Dy³⁺ ışıldar fazının τ_1 (sönüm süresi) 1.1 ms iken CMA:Tb³⁺ ışıldar fazının τ_1 (sönüm süresi) değerinin 2.5 ms olduğu belirlenmiştir.

τ_1 değeri aşağıda gösterilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$I = A \exp(-t/\tau_1) \quad (4.1)$$

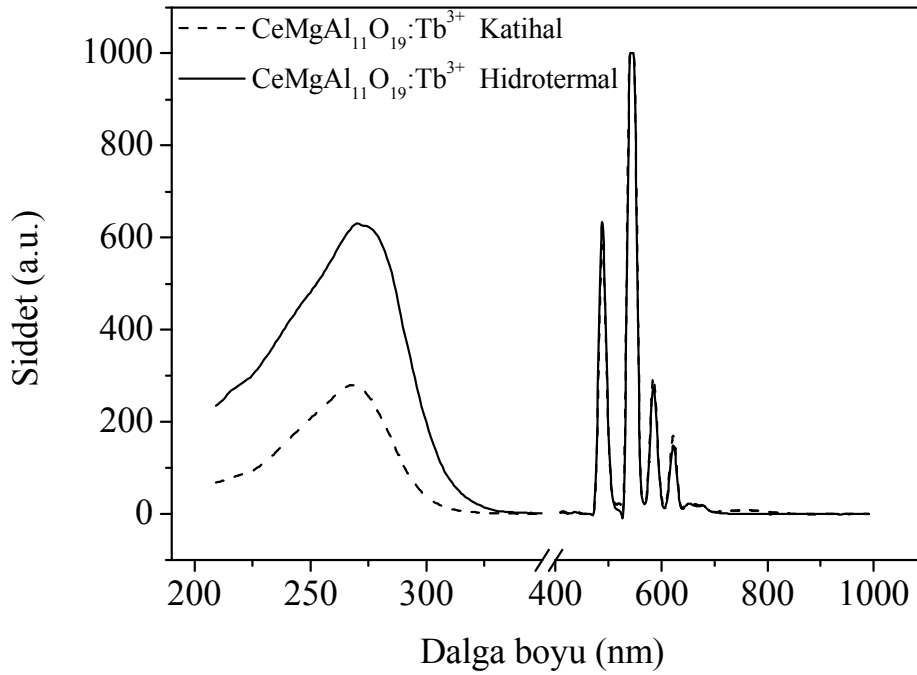
Çizelge 4.3. CMA:Re (Re: Tb³⁺, Dy³⁺) Işıldarlarının lüminesans sönüm süreleri

Işıldar Faz	τ_1 (ms)	A ₁
CeMgAl ₁₁ O ₁₉ :Dy ³⁺	1.1	10703,65
CeMgAl ₁₁ O ₁₉ :Tb ³⁺	2.5	86.0346

4.1.2.5. Hidrotermal yöntemle ve katıhal yöntemiyle sentezlenen CMA:Tb³⁺ ışıldarının ışımaya özelliklerinin karşılaştırılması

CMA:Tb³⁺ Işıldarının Uyarma ve Işıma Spektrumlarının Karşılaştırılması

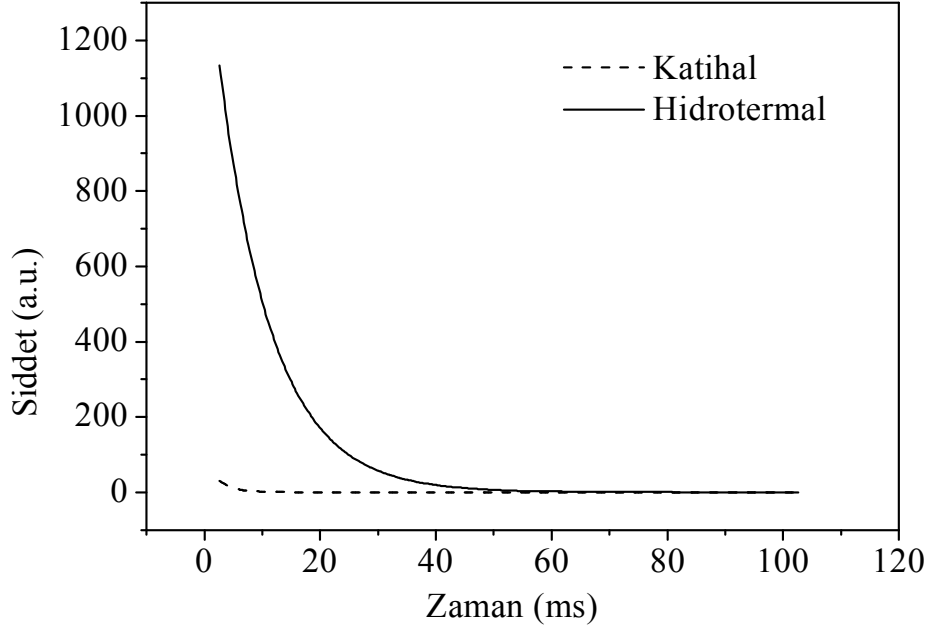
Farklı iki yöntemle sentezlenen CMA:Tb³⁺ ışıldar fazının uyarma ve ışımaya spektrumları Şekil 4.15’de üst üste çakıştırılmıştır. Her iki yöntemde de elde edilen spektrumda ışımaya bandlarının şiddetlerinin aynı olduğu ancak uyarma bandlarının hidrotermal yöntemle sentezlenen ışıldar fazının uyarma bandının daha şiddetli olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.15. CMA:Tb³⁺ Işıldarının uyarma ve ışımaya spektrumlarının karşılaştırılması

CMA:Tb³⁺ Işıldarının Sönüm Eğrilerinin Karşılaştırılması

Farklı iki yöntemle sentezlenen CMA:Tb³⁺ ışıldar fazın sönüm eğrisi grafiği Şekil 4.16 ve sönüm değerleri Çizelge 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.16. CMA:Tb³⁺ Işıldarının sönüm eğrilerinin karşılaştırılması

Elde edilen grafik ve değerler incelendiğinde her iki yöntem içinde ışıldar fazın 1. dereceden bir sönüm eğrisi gösterdiği belirlenmiştir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen fazın katıhal yöntemine göre çok daha uzun süre ışığa yaptığı belirlenmiştir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen fazın sönüm süresi 9.2 ms iken katıhal için bu süre 2.5 ms olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.4. Katıhal ve Hidrotermal yöntemle sentezlenen CMA:Tb³⁺ ışıldarının sönmüş süresi değerleri

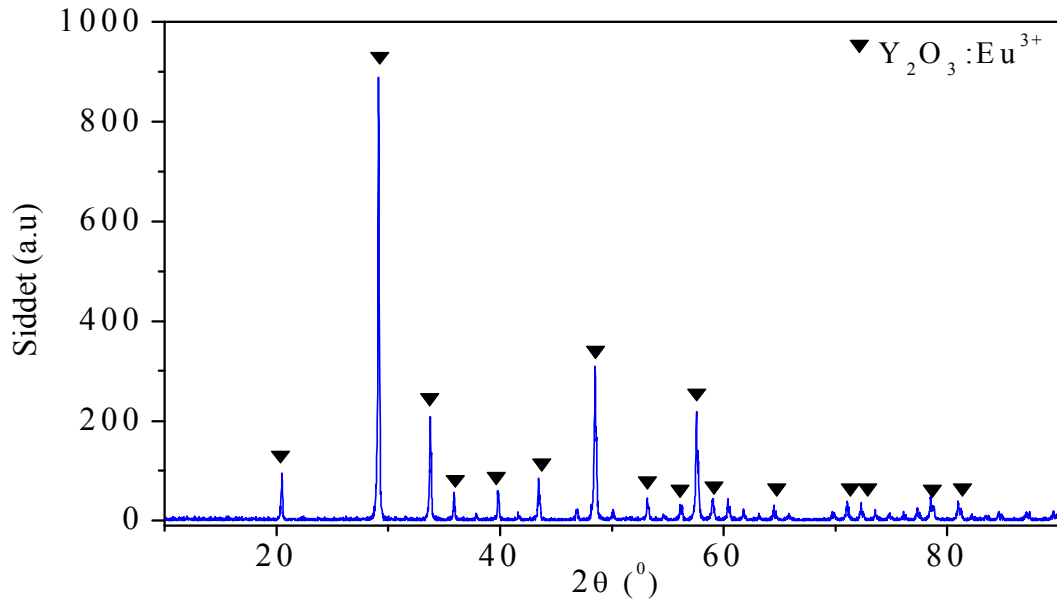
Işıldar Faz	τ_1 (ms)	A ₁	Yöntem
CMA:Tb ³⁺	2.5	88.4170	Katıhal
CMA:Tb ³⁺	9.2	1505.1740	Hidrotermal

4.1.3. Y₂O₃:Eu³⁺ Işıldarının Tanımlama Çalışmaları

4.1.3.1. Y₂O₃:Eu³⁺ Işıldarının faz analizleri

1300 °C’de elde edilen Y₂O₃:Eu³⁺ ışıldarının faz analizleri x-ışını toz deseni verileri kullanılarak yapıldı. Y₂O₃:Eu³⁺ ışıldarının toz deseni Şekil 4.17.’de verilmiştir. İndisleme çalışmaları Winxpow paket programıyla gerçekleştirilmiştir.

Toz deseninde, Y₂O₃ (JCPDS card no: 65-3178) fazının varlığı belirlenmiştir.



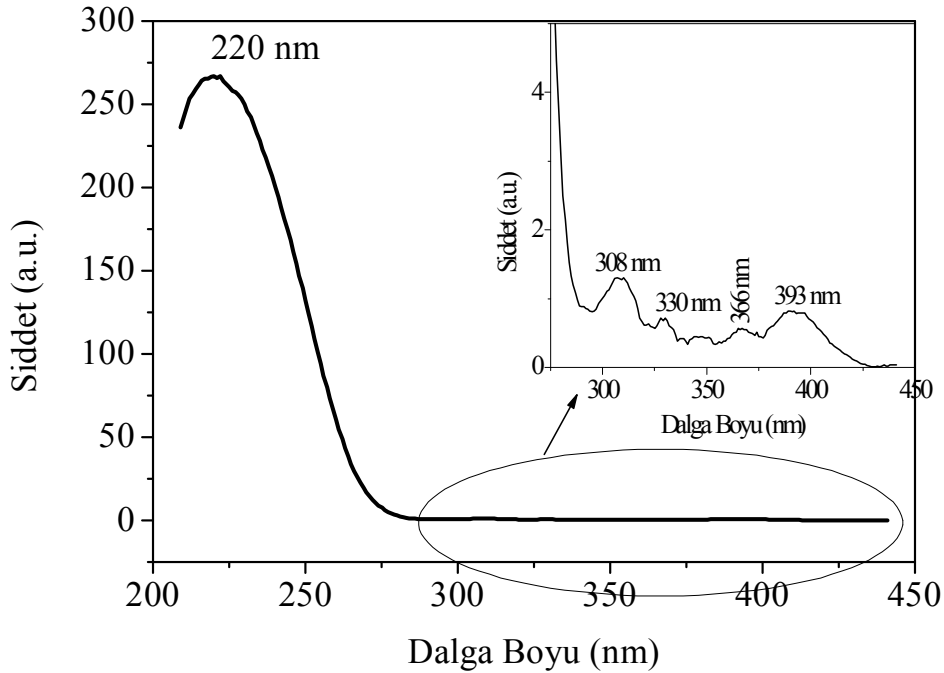
Şekil 4.17. Y₂O₃:Eu³⁺ ışıldarının indislenmiş x-ışını toz deseni

İndislenmiş toz deseni verilerinden, ışıldarın kristal sisteminin kübik; uzay grubu, $Ia\bar{3}$ (206) ve hücre parametreleri de $a=b=c= 10.60 \text{ \AA}$ olarak belirlenmiştir.

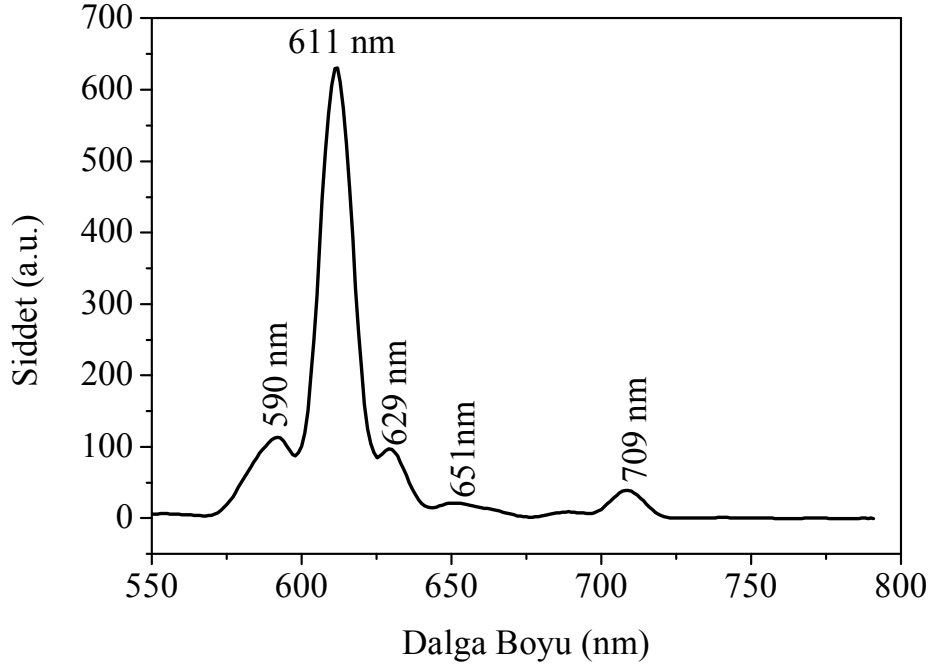
4.1.3.2. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ Işıldarının uyarma ve ışımaya özellikleri

$Y_2O_3:Eu^{3+}$ ışıldarının uyarma spektrumu Şekil 4.18’de verilmektedir. Uyarma spektrumunda 220 nm’de gözlenen uyarma bandı ışıldar yapının absorpsiyonunu göstermektedir.

$Y_2O_3:Eu^{3+}$ ışıldarının ışımaya spektrumu Şekil 4.19.’da verilmektedir. 220 nm ile uyarılan $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ışıldarının ışımaya spektrumunda 611 nm’de şiddetli bir pikle birlikte 590 nm, 629 nm, 651 nm ve 709 nm’de daha düşük şiddetli 4 pik daha görülmektedir. 570-750 nm aralığında Eu^{3+} iyonlarına ait $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j=0-4$) geçişlerinden kaynaklanan tipik ışımaya bandları görülmektedir [45].



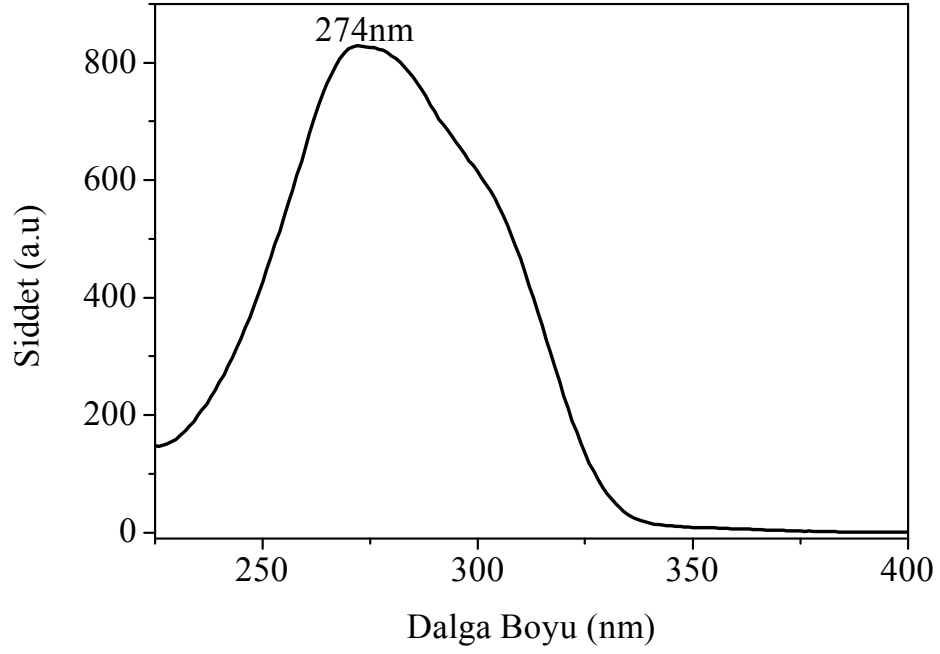
Şekil 4.18. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ışıldar fazının uyarma spektrumu



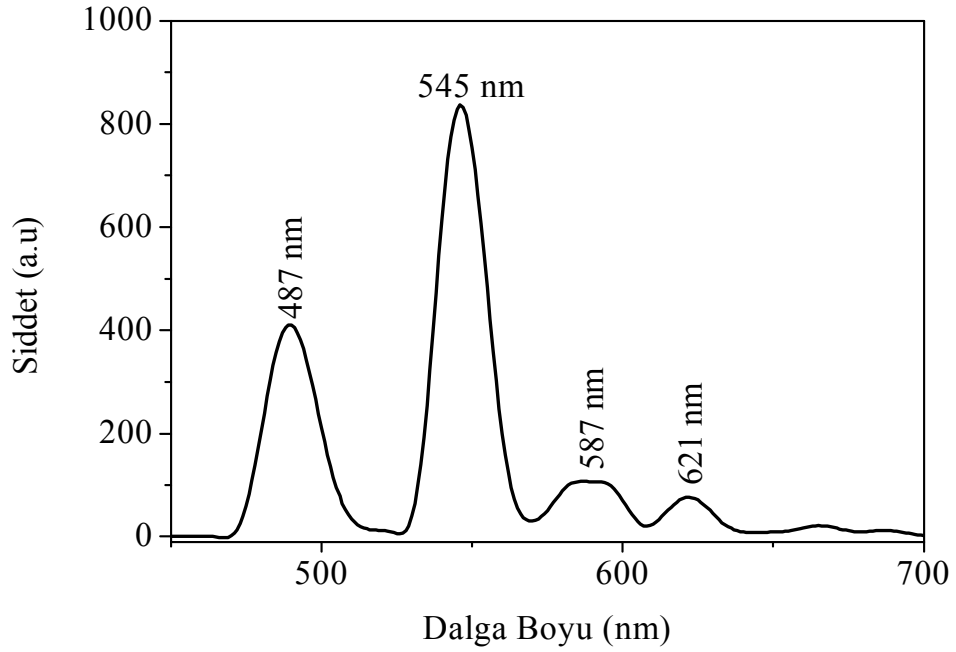
Şekil 4.19. Y₂O₃:Eu³⁺ ışıldar fazının ışımaya spektrumu

4.1.3.3. Y₂O₃:Tb³⁺ Işıldarının uyarma ve ışımaya özellikleri

Y₂O₃:Tb³⁺ ışıldarının ışımaya spektrumları Şekil 4.21.'de verilmektedir. 274 nm ile uyarılan Y₂O₃:Tb³⁺ ışıldarının ışımaya spektrumunda 545 nm'de şiddetli bir pikle birlikte 487 nm, 587 nm ve 621 nm'de daha düşük şiddetli 3 pik görülmektedir. 480-630 nm aralığında gözlemlenen pikler Tb³⁺ iyonlarının ⁵D₄→⁷F_j (j=6, 5, 4, 3) geçişlerinden kaynaklanmaktadır [54].



Şekil 4.20. Y₂O₃:Tb³⁺ ışıldar fazının uyarma spektrumu

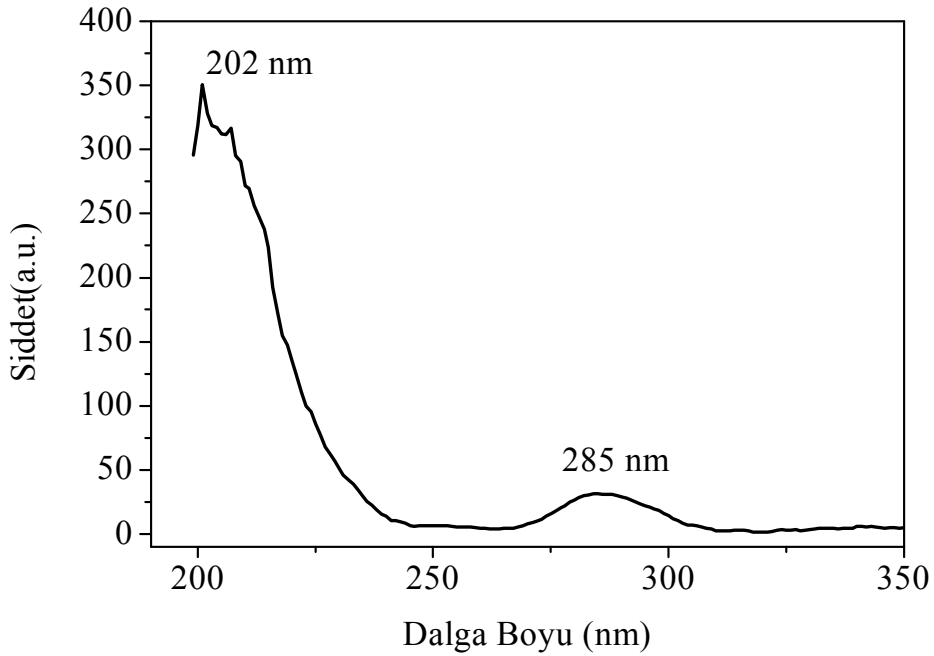


Şekil 4.21. Y₂O₃:Tb³⁺ ışıldar fazının ışım spektrumu

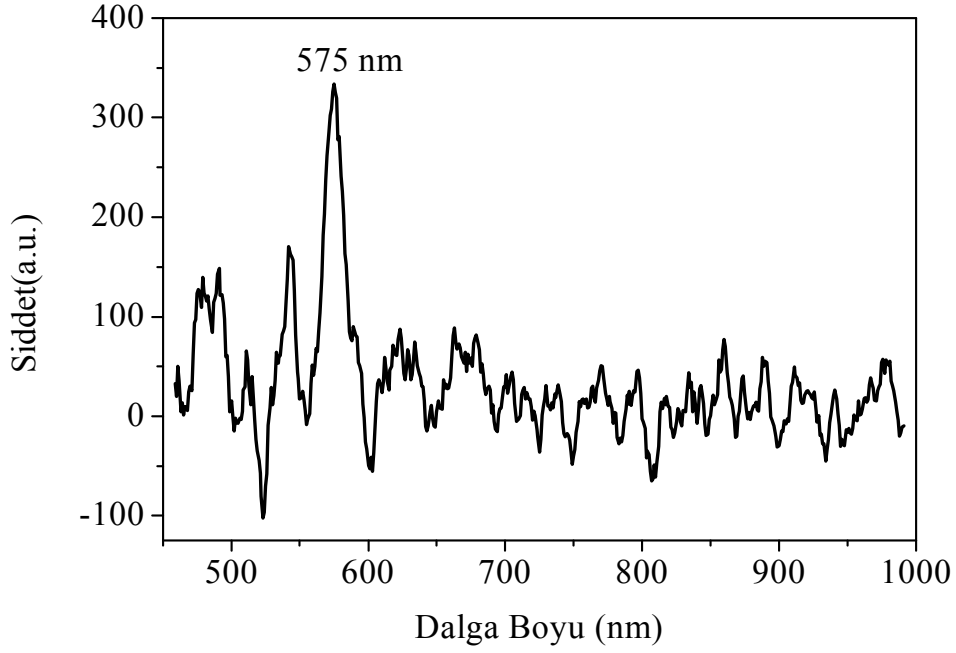
4.1.3.4. $Y_2O_3:Dy^{3+}$ Işıldarının uyarma ve ışımaya özellikleri

$Y_2O_3:Dy^{3+}$ ışıldarının uyarma ve ışımaya spektrumları sırasıyla Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de verilmektedir. $Y_2O_3:Dy^{3+}$ ışıldar fazının uyarma spektrumu incelendiğinde bileşiğin 202 nm ile uyarıldığı gözlenmektedir. Spektrumda 280 nm civarlarında görülen şiddeti düşük pik ise cihazın gürültüsünden kaynaklanmaktadır [55].

$Y_2O_3:Dy^{3+}$ ışıldarının ışımaya spektrumu incelendiğinde 575 nm'de şiddetli bir ışımaya bandı görülmektedir. Bu band Dy^{3+} iyonlarının $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ geçişlerini göstermektedir. Spektrumda gözlenen diğer pikler ise hava moleküllerinin titreşiminden kaynaklanmaktadır. Çünkü sadece havanın bulunduğu ortamda 202 nm ile yapılan uyarma işlemiyle de aynı spektrum elde edilmiştir [55].



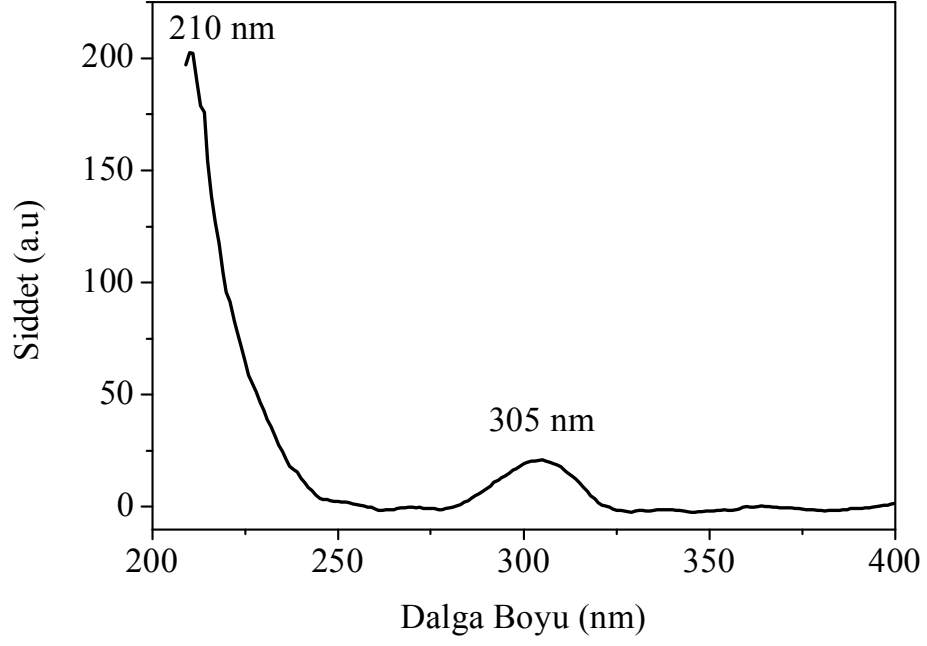
Şekil 4.22. $Y_2O_3:Dy^{3+}$ ışıldar fazının uyarma spektrumu



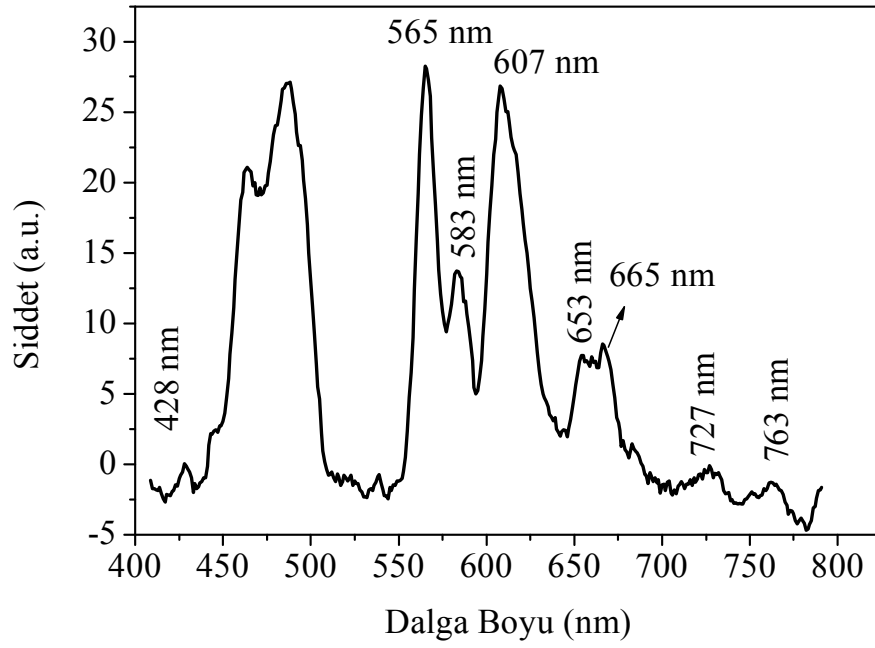
Şekil 4.23. Y₂O₃:Dy³⁺ ışıldar fazının ışımaya spektrumu

4.1.3.5. Y₂O₃:Sm³⁺ Işıldarının uyarılma ve ışımaya özellikleri

Y₂O₃:Sm³⁺ ışıldarının ışımaya spektrumları Şekil 4.25.'de verilmektedir. 224 nm UV ışığı ile uyarılan bileşik ışımaya spektrumunda 607 nm ve 565 nm 'de gözlemlenen şiddetli iki pikle birlikte 583 nm, 603 nm, 665 nm, 727 nm ve 783 nm'de daha düşük şiddetli 5 pik görülmektedir. 607 nm 'de gözlenen şiddetli ışımaya bandı $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ geçişinden kaynaklanırken spektrumda ki şiddeti daha düşük olan diğer pikler ise; $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ (583 nm), ; $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (660 nm) , $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ (727nm) geçişlerinden kaynaklanmaktadır [56]. Spektrumda görülen 450-500 nm arasındaki pik ise kullanılan cihazın gürültüsünden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.24. Y₂O₃:Sm³⁺ ışıldar fazının uyarma spektrumu

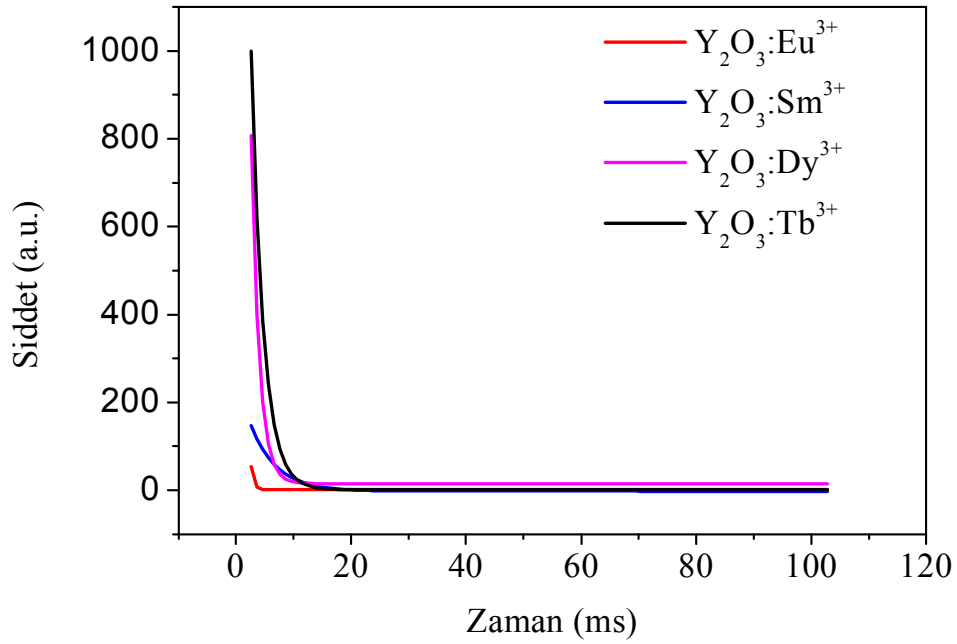


Şekil 4.25. Y₂O₃:Sm³⁺ ışıldar fazının ışım spektrumu

4.1.3.6. $Y_2O_3:Re$ (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+}) Işıldarlarının lüminesans sönüm süreleri

Katıhal yöntemiyle sentezi gerçekleştirilen $Y_2O_3:Re$ (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+}) ışıldar fazlarının sönüm eğrileri Şekil 4.26'da verilmektedir. Sentezlenen bütün ışıldar fazların sönüm eğrileri grafiklerinin 1.dereceden olduğu belirlenmiş ve sönüm süreleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$I = A \exp(-t/\tau_1) \quad (4.2)$$



Şekil 4.26. $Y_2O_3:Re$ (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+}) ışıldarlarının lüminesans sönüm süresi grafiği

Hesaplanan değerler Çizelge 4.5'de gösterilmektedir. Bulunan bu değerler sonucunda $Y_2O_3:Re$ (Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+}) ışıldarların sönüm süreleri sırasıyla 0.5 ms, 3.9 ms, 0.1 ms ve 2.7 ms olarak belirlenmiştir.

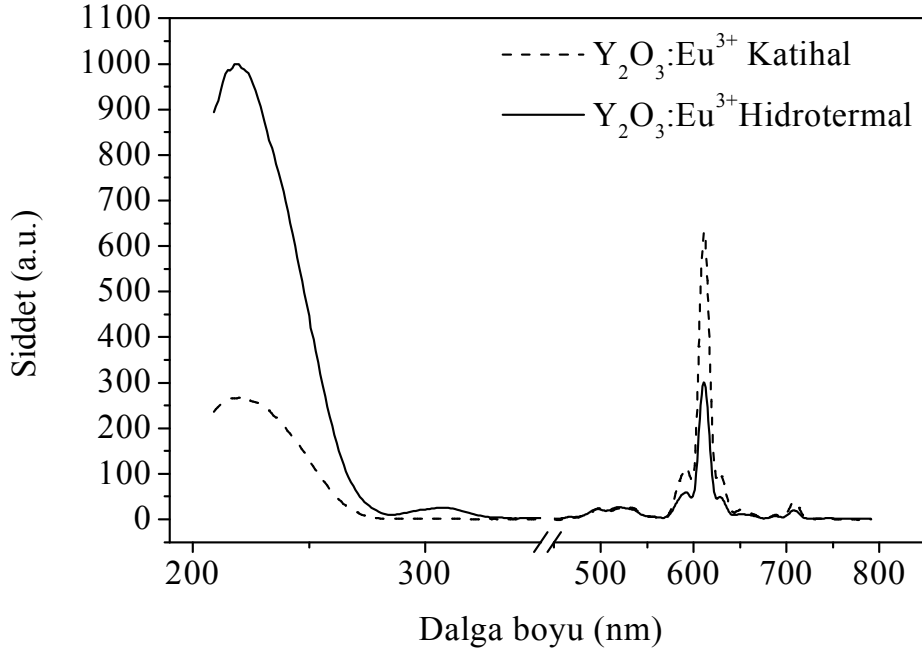
Çizelge 4.5. $Y_2O_3:Re$ (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+}) ışıldarlarının lüminesans sönüm süreleri

Işıldar Faz	$\tau_1(ms)$	A_1
$Y_2O_3:Eu^{3+}$	0.5	14708
$Y_2O_3:Sm^{3+}$	3.9	100.14
$Y_2O_3:Dy^{3+}$	0.1	6.90
$Y_2O_3:Tb^{3+}$	2.7	207.72

4.1.3.7. Hidrotermal yöntemle ve katıhal yöntemiyle sentezlenen $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ışıldarının ışığa özelliklerinin karşılaştırılması

$Y_2O_3:Eu^{3+}$ Işıldarının Uyarma ve Işıma Spektrumlarının Karşılaştırılması

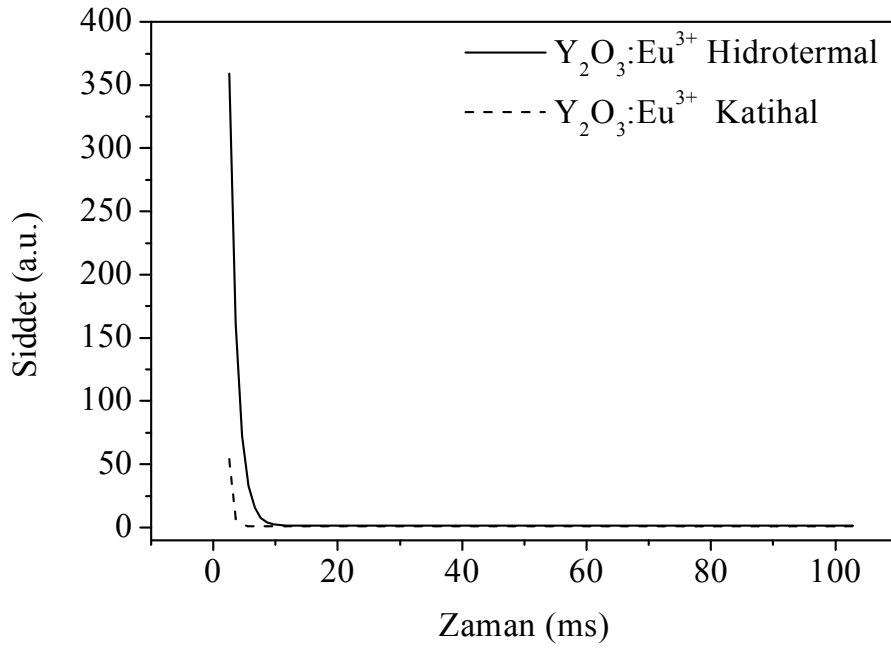
Farklı iki yöntemle sentezlenen $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ışıldar fazının uyarma ve ışığa spektrumları Şekil 4.27’de üst üste çakıştırılmıştır. Her iki yöntemde de elde edilen spektrum incelendiğinde katıhal ile sentezi gerçekleştirilen fazın ışığa şiddetinin hidrotermal yöntemle sentezlenen faza göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ancak uyarma bandları incelendiğinde ise hidrotermal yöntemle sentezlenen fazın uyarma bandının daha şiddetli olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.27. Katihal ve hidrotermal yöntemle sentezlenen $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ışıldarının uyarma ve ışımaya spektrumlarının karşılaştırılması

$Y_2O_3:Eu^{3+}$ Işıldarının Sönüm Eğrilerinin Karşılaştırılması

Farklı iki yöntemle sentezlenen $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ışıldar fazın sönüm eğrisi grafiği Şekil 4.28 ve sönüm değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.28. Katıhal ve hidrotermal yöntemle sentezlenen Y₂O₃:Eu³⁺ ışıldarının sönüm eğrilerinin karşılaştırılması

Elde edilen grafik ve değerler incelendiğinde her iki yöntem içinde ışıldar fazın 1. dereceden bir sönüm eğrisi gösterdiği belirlenmiştir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen fazın katıhal yöntemine göre daha uzun süre ışığa yaptığı belirlenmiştir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen fazın sönüm süresi 0.72 ms iken katı hal için bu süre 0.46 ms olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.6. Katıhal ve Hidrotermal yöntemle sentezlenen Y₂O₃:Eu³⁺ ışıldarının sönüm süresi değerleri

Işıldar Faz	τ_1 (ms)	A ₁	Yöntem
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	0.7	1958	Hidrotermal
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	0.5	14708.85	Katıhal

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

- Bu çalışmada düşük basınç civa lambalarında kullanılabilecek yeni ışıldarların sentezlenmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Tez kapsamında hedeflenen ışıldarların elde edilmesi amacıyla, konut yapılarına lantan grupları katkılanmış ve yeni ışıldar fazların sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez yöntemi olarak katı hal ve hidrotermal yöntemleri kullanılmıştır. Sentezlenen bütün ışıldar fazlar Çizelge 4.1.'de verilmektedir.
- Belirlenen ana konut yapılarına lantan gruplarının hepsinin katkılanması yapılmış ancak Eu^{3+} , Eu^{2+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} ve Tb^{3+} iyonları dışındaki lantanitlerin ışımaya herhangi bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Katkılanan bu iyonların konut faza göre aktivatör yada co-aktivatör olarak rol aldığı belirlenmiştir. Eu^{3+} , Eu^{2+} ve Tb^{3+} iyonlarının 3 faz içinde ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ve Y_2O_3) aktivatör rolü oynayarak ışımaya neden olduğu, Dy^{3+} ve Sm^{3+} iyonlarının ise Y_2O_3 konut fazında coaktivatör rolü üstlendiği belirlenmiştir.
- Yapı aydınlatma çalışmalarında x-ışını toz kırınımı teknikleri kullanılmıştır; ışımaya özellikleri fotoluminesans ölçümleri ile incelenmiştir.
- $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ve Y_2O_3 fazlarının optimum sentez koşulları termal analiz teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Uygun stokiyostrideki başlangıç karışımlarının DTA/TG çalışmaları sonucunda, alüminat yapısındaki fazların sentezi için çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulduğu ($1600-1700^\circ\text{C}$) tespit edilmiş, ancak kullanılan ergiticilerle daha düşük sıcaklıklarda sentezler gerçekleştirilebilmiştir ($1300-1400^\circ\text{C}$).
- Işıma özellikleri fotoluminesans tekniği ile incelenmiş ve sentezlenen ışıldarların ışımaya özelliklerinin katkı iyonların cinsine yakından bağlı olduğu belirlenmiştir.

- Kristalin fazlarda Eu^{2+} iyonları 490 nm'de $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ geçişlerinden dolayı geniş bir ışımaya bandı verirken, 570-750 nm aralığında Eu^{3+} iyonları $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j=0-4$) geçişinden dolayı tipik ışımaya bandları vermektedir [45].
- Konut faza katılan Tb^{3+} iyonları ise 480-630 nm aralığında $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j=6, 5, 4, 3$) geçişlerinden dolayı karakteristik ışımaya bandları vermektedir [54].
- Sm^{3+} iyonları katılanmış fazlarda 607 nm 'de gözlenen şiddetli ışımaya bandı $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ geçişinden kaynaklanırken spektrumdaki şiddeti daha düşük olan diğer pikler ise; $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ (583 nm); $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (660 nm), $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ (727nm) geçişlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir [56].
- Dy^{3+} iyonlarının katıldığı fazlarda ise 477, 573 nm'de şiddetli iki band, 660 ve 750 nm'de ise zayıf iki band görülmektedir. Spektrumda 477, 573 ve 660 nm'de gözlenen bu bandların $^4F_{9/2}$ temel seviyeden sırasıyla $^6H_{15/2}$, $^6H_{13/2}$ ve $^6H_{11/2}$ geçişlerine karşılık geldiği belirlenmiştir [55].
- Sentezi gerçekleştirilen herbir fazın sönüm süreleri karşılaştırılmıştır. Ancak farklı iki yöntemle sentezlenen fazların sönüm sürelerindeki ve ışımaya şiddetlerinde gözle görülür farklılıklar olduğu belirlenmiştir. Katı hal yöntemiyle sentezlenen fazların sönüm sürelerinin 0.09-4.18 ms aralığında olduğu, hidrotermal yöntemle sentezlenen fazların sönüm süreleri ise 0.7-9.2ms aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu farklılıklar da bize tanecik boyutunun ışımaya ve sönüm süresi üzerine doğrudan etkili olduğu kanısını doğrulamaktadır. Bu noktadan yola çıkılarak hidrotermal yöntemle nano boyutta ışıldar tozları hazırlanmaya çalışılmış ancak optimum sentez koşulları belirlenememiştir. Çalışmanın devamında hidrotermal yöntemle nano boyutta ışıldar tozlar üretilerek ışımaya özellikleri incelenecektir.
- Düşük basınç civa lambalarında kullanılan ışıldar tozlara, yeni bileşime sahip ışıldarlar ilave edilmiştir. Çalışmanın ilerleyen süreçlerinde bu yeni fazların lamba içerisindeki kullanılabilirlikleri üzerine çalışmalar yapılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Emen F. M., “Silikat ve Aluminat Bazlı Yeni Işıldarın Hazırlanması ve Karakterizasyonu”, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2s., (2009).
- [2] Paulose, P.I., “Luminescence Studies of Certain Doped Phosphors and Glassy Materials”, Phd. Thesis, School of Pure&Applied Physics, Mahatma Gandhi University, Kottayam-686 560, India, 137pp, (2002).
- [3] Feldmann,C., Jüstel, M.; Ronda,C.R., “Inorganic Luminescens Materiaals: 100 Years of Research and Application”, Adv.Funct.Matter., 7(13), 511-516, (2003).
- [4] Jayanthi, K., Jawla, S., Chander, H., Haranath, D., “Structural, Optical and Photoluminescence Properties of ZnS: Cu Nanoparticle Thin Films as a Function of Dopant Concentration and Quantum Confinement Effect”, Crysatl Research and Technology, 42 (10): 976-982, (2007).
- [5] Goldstein, B., Dropkin, J. J., “Thermoluminescence and Shallow Traps In ZnS:Cu:Co”, J. Electrochem. Soc., 106 (8): 682-685, (1959) .
- [6] Kim, J. U., Lee, M. H., Yang, H., “Synthesis of $Zn_{1-x}Cd_xS:Mn/ZnS$ Quantum Dots and Their Application to Light-Emitting Diodes”, Nanotechnology, 19 (46): 5, (2008).
- [7] Park, H. L., Kim, H. K., Chung, C. H., “Oxygen Related Luminescence Center in $CaS:Bi^{3+}$ Phosphor”, 66 (8): 867-868, (1988).
- [8] Xsiaolin, S., Guilan, Z., Guoqing, T., Wenju, C., “The Luminescence Properties of $CaS : Eu^{2+}$ Excited by Pico-Second Laser Pulse”, Journal of Luminescence, 92 (4): 307-310, (2001).
- [9] Bushtruk, I. Y., Demishev, S. V., Gruzintsev, A. N., “The Influence of Different Acceptor Coactivators on The Luminescent Properties of $CaS: Ce$ Polycrystals”, Crystal Research and Technology, 25 (8): 957-962, (1990).
- [10] Fu, Z. L., Zhou, Z. H., Yu, Y. N., Zhang, S. Y., “Combustion Synthesis and Luminescence Properties of Nanocrystalline Monoclinic $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ ”, Chemical Physics Letters, 395 (4-6): 285-289, (2004).
- [11] Zhang, J., Zhang, Z., Wang, T., Hao, W., “Preparation and Characterization of a New Long Afterglow Indigo Phosphor $Ca_{12}Al_{14}O_{33}:Nd,Eu$ ”, Materials Letters, 57 (26-27): 4315-4318, (2003).
- [12] Chang, C., Xu, J., Jiang, L., Mao, D., Ying, D., “Luminescence of Long-Lasting $CaAl_2O_4:Eu^{2+},Nd^{3+}$ Phosphor by Co-Precipitation Method”, Materials Chemistry and Physics, 98 (2-3): 509-513, (2006).

- [13] Zhao, C., Chen, D., Yuan, Y., Wu, M., “Synthesis of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ Phosphor Nanometer Powders by Combustion Processes and Its Optical Properties”, *Materials Science and Engineering: B*, 133 (1-3): 200-204, (2006).
- [14] Dorenbos, P., “Mechanism of Persistent Luminescence in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+};\text{Dy}^{3+}$ ”, *Physica Status Solidi (B)*, 242 (1): R7-R9, (2004).
- [15] Kwang-Bok, K., Kyung-Wan, K., Tong-Yul, C., Hui-Gon, C., “Effect of heat treatment on photoluminescence behavior of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ phosphors”, *Materials Chemistry and Physics*, 80, 682–689, (2003).
- [16] Ping, Y., Guang-Qing, Y., Jian-Hua, L., “Energy transfer and photoluminescence of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ co-doped with Eu^{2+} and Mn^{2+} ”, *Optical Materials*, 26, 327-331, (2004).
- [17] Bizarri, G., Moine, B., “On the role of traps in the $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ fluorescence mechanisms”, *Journal of Luminescence*, 115, 53-61, (2005).
- [18] Wu, Z., Dong, Y., Jiang, J., “Synthesis of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ particles with small grain size and regular morphology”, *Journal of Alloys and Compounds*, 115, 53-61, (2005).
- [19] Kuoa, K. T., Leea, S. P., Chena, S. Y., Cheng, B. M, Lub, H. C., Tingc, C. C., “Effect of microwave irradiation on surface characteristics And luminescent properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ blue phosphor”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 362–365, (2008).
- [20] Lee, S. M. and Choi, K. C., “Enhanced emission from $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ by localized surface plasmon resonance of silver particles”, 115, 53-61, (2005).
- [21] Turos-Matysiaka, R., Grinberga, M., Wangb, J.W., Yenb, W.M., Meltzerb, R.S., “Luminescence of BAM under high pressure: the Eu^{2+} sites”, *Journal of Luminescence*, 122, 107-109, (2007).
- [22] Chao-Yong, D., Da-Wei, H., Wei-Dong, Z., Yong-Sheng, W., Kai, K., and Xiao-Wei, H., “Luminescence of $\text{Ba}_{0.85}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{16.94}:\text{Eu}^{2+}_{0.09}$ with diferent fluxes”, *Chinese Physics*, 13, 1009-1963, (2004).
- [23] Hui Zhanga, Z., Wang, Y. H., Li, X. X., “Effects of Si^{4+} and B^{3+} doping on the photoluminescence of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor under UV and VUV excitation”, *Journal of Alloys and Compounds*, 478, 801–804, (2009).
- [24] Ying-Liang, L., Chun-Shan, S., “Luminescent Centers of Eu^{2+} in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ Phosphor”, *Materials Research Bulletin*, 36, 109–115, (2001).
- [25] Zachau, M., “Photocalorimetric measurement of the quantum efficiencies of phosphors”, *Journal of Luminescence*, 72, 792-793, (1997).

- [26] Feng, Z., Zhuang, W., Huang, X., Wen, X., Hu, Y., “Effect of $MgF_2-H_3BO_3$ flux on the properties of $(Ce,Tb)MgAl_{11}O_{19}$ phosphor”, *Journal of Rare Earths*, 28, 351, (2010).
- [27] Byoung-Kyu, P., Seoung-Soo, L., Jun-Kun, K., and Song-Ho, B., “Single-Step Solid-State Synthesis of $CeMgAl_{11}O_{19}:Tb$ Phosphor”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 28, 1467, (2007).
- [28] Wu, Y., Sun, W., Zhou, X., Jiao, X., Ding, J., “Hydrothermal synthesis of $Y(OH)_3$, $Y(OH)_3:Eu^{3+}$ nanotubes and the photoluminescence of $Y(OH)_3:Eu^{3+}$, $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ”, *Journal of Rare Earths*, 27, 767, (2009).
- [29] Zhilong, L., Qin, W., Yuming, Y., Chunyan, T., Hua, Y., “Luminescent properties of codoping $Y_2O_3:Eu, Me$ (Me : Mg, Ca) nanorods”, *J Nanopart Res*, 12, 2233-2240, (2010).
- [30] Peter, T. A., Lianshe, F., “Morphology of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ Prepared by Hydrothermal Synthesis”, *Chemical Physics Letters*, 470: (1-3), 75-79, (2009).
- [31] Zhang, M., Li, X. H., Wang, Z. X., Hu, Q. Y., Guo, H. J., “Synthesis of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ phosphors by surface diffusion and their photoluminescence properties”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, 115-118, (2010).
- [32] Anna Vanya Uluç, “Synthesis And Characterization of Phosphorescent Strontium Aluminate Compounds”, *Sabancı Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, (2008).
- [33] *Fluorescence and Phosphorescence Analysis Principle and Application*, New York Interscience Publishers, 48-53.
- [34] Vij, D. R., “Photoluminescence” Shionoya, S., (ed), “Luminescence of Solids”, *Plenum Press, New York and London*, 95-133, (1998).
- [35] Heller, E. J., “The Semiclassical Way to Molecular Spectroscopy”, *Acc. Chem. Res.*, 14: 368-375, (1981).
- [36] Mahmut TOPRAK, “Metanol Ortamında Kumarin 35 ile Pyronin Bileşikleri Arasındaki Floresans Enerji Transferinin İncelenmesi”, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s. 11-13, (2006).
- [37] William M.Yen, Shigeo Shionoya, Hajime Yamamoto, “Phosphor Handbook”, (2007).
- [38] Feldmann, C., Jüstel, M., Ronda, C. R., “Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application”, *Adv. Funct. Matter.* 7 (13): 511-516, (2003).
- [39] Ouwelijes JL., *Modern Materials*, vol 5, Academic, New York, p 161.

- [40] Butler KH., “Fluorescent lamp phosphors, The Pennsylvania State University Press, University Park.
- [41] Smets BMJ., *Mat Chem Phys*, 16:283; In: DiBartolo B (ed) *Advances in nonradiative processes in solids*, Plenum, New York, p 353;(1992) In:DiBartolo B (ed) *Optical properties of excited states in solids*, Plenum, New York, p 349.
- [42] G. Blasse, B.C. Grabmaier, “*Luminescent Materials*”, 1994.
- [43] Dennys, E., Angove, N., Cant, W., David, H., Ken, K., “The Effect of Temperature on A Ceria–Alumina–Baria–Cordierite Monolith Combination Under Oxidising and Reducing Conditions”, *Applied Catalysis A: General*, 13 (194-195): 27-34, (2002).
- [44] Boye, D. M., Meltzer, R. S., “Population Hole Burning on The $4f^7(^8S_{7/2})$ to $4f^65d$ Zero-Phonon Transition in Crystalline $SrF_2 : Eu^{2+}$ ”, *Journal of Luminescence*, 83 (4): 385-388, (1999).
- [45] Wang, Z. L., Cheah, K. W., Tam, H. L., Gong, M. L., “Near-Ultraviolet Light Excited Deep Blue-Emitting Phosphor for Solid-State Lighting”, *Journal of Alloys and Compounds*, 482 (1-2): 437-439, (2009).
- [46] Franz, K. A., Kehr, W. K., Siggel, A., Wiczorek, J., Adam, W., “*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 10.1002/14356007.a15 519, (2005).
- [47] Esra ÇIRÇIR, “Alüminasilikat Bazlı Yeni ışıldar Maddelerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (2011).
- [48] Kirk-Othmer., *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley-Interscience Publication, New York, Fourth Edition , 15: 562-583.
- [49] Zang, C., “Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in $MA_2Si_2O_8$ (M=Ca, Sr, Ba) in air condition”, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (7): 1673-1678, (2009).
- [50] Sayılkan, F., “Nano-TiO₂ Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 109 s., (2007).
- [51] Chen, L., Liu, Y., Li, Y., “*Journal of Alloys and Compounds*”, 381, 266-271, (2004).
- [52] Zhang, X., Hayakawa, T., Nogami, M., “*Int. J. Appl. Ceram. Technol.*”, 8, 741-751, (2011).
- [53] Zhang, X., Li, Z., Zhang, H., Ouyanga, S., Zoua, Z., “*Journal of Alloys and Compounds*”, 469, L6–L9, (2009).

- [54] Ravichandran, D., Roy, R., “Hydrothermal synthesis of rare-earth magnetoplumbite phosphors for plasma-display applications”, W.B. White, J. SID 6 ,81, (1998).
- [55] Li, Y. C., Chang, Y. H., Lin, Y. F., Chang, Y. S. and Lin, Y. J., “Synthesis and luminescent properties of Ln³⁺ (Eu³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺)-doped lanthanum aluminum germanate LaAlGe₂O₇ phosphors”, J. Alloy. Compd. 439, 367 (2007).
- [56] Martel, J.F., Jandl, S., Viana, B., Vivien, D., “Crystal-field study of Sm³⁺ ions in Sm₂O₃, Sm³⁺:Gd₂O₃ and Sm³⁺:Y₂O₃”, J. Phys. Chem. Solids 61, 1455, (2000).

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Sevda SÖNMEZ

Doğum Tarihi: 06/02/1985

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2004 - 2009
Yüksek Lisans	Anorganik Kimya	Mersin Üniversitesi	2009 - 2011

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. Emen F.M., Altınkaya R., Sönmez S., Kulcu N., “Synthesis, Characterization And Luminescence Properties of $\text{Sr}_3\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor”, Advances in Applied Physics & Materials Science Congress, Antalya (2011).
2. Sönmez S., Altınkaya R., Çetin T., Emen F.M., Kulcu N., “ $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ Işıldarının Hazırlanması ve Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi”, III.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Çanakkale (2011).
3. Altınkaya R., Sönmez S., Emen F.M., Çetin T., Kulcu N., “ $\text{Ca}_3\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}$ Işıldar Fazının Sentezi, Karakterizasyonu ve Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi”, III.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Çanakkale (2011).
4. Kulcu N., Emen F.M., Altınkaya R., Sönmez S., Gürbüz A., Çetin T., “ $\text{SrMgZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ Fosforun Hidrotermal Sentezi”, The Proceedings of 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference, p.303, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü (2010).
5. Emen F.M., Ege A., Ekdal E., Sönmez S., Altınkaya R., Türkler L., Kulcu N.,” Hidrotermal Yöntemle Hazırlanan $\text{SrZnMgSi}_2\text{O}_7:\text{Mn}$ Işıldarının Termoluminesans Özellikleri” IV. Ulusal Termoluminesans Kongresi, Lümidoz IV, Gaziantep (2010).
6. Sönmez S., Emen F.M., Ege A., Ekdal E., Ocakoglu K., Karalı T., Kulcu N., “ $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ Nanoçubuklarının Işıma Özelliklerinin İncelenmesi” IV. Ulusal Termoluminesans Kongresi, Lümidoz IV, Gaziantep (2010).

7. Sönmez S., Emen F.M., Kulcu N., Kafadar V.E., Yazıcı A.N., “Eu²⁺ ve Dy³⁺ Katkılı 4BaO.7Al₂O₃ Işıldarının Lüminesans ve Termolüminesans Özellikleri”, III. Ulusal Termoluminesans Kongresi, Lümidoz III, Bodrum (2009).
8. Sönmez S., Emen F.M., ve Kulcu N., “Ba₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ Fazının Işıma Özelliklerinin İncelenmesi” II. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Fırat Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ (2009).