

**SİLİKAT VE ALUMİNAT BAZLI YENİ
İŞİLDARLARIN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

FATİH MEHMET EMEN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**MERSİN
AĞUSTOS-2009**

**SİLİKAT VE ALUMİNAT BAZLI YENİ İŞİLDARLARIN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

FATİH MEHMET EMEN

**Mersin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

Kimya Anabilim Dalı

DOKTORA TEZİ

**Tez Danışmanı
Prof. Dr.Nevzat KÜLCÜ**

**MERSİN
Ağustos-2009**

Bu tezin gerek bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan ve aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy birliği ile Doktora Tezi olarak kabul ediyoruz.

İmza

Tez Danışmanı
Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ

İmza

Jüri Üyesi
Prof. Dr. Ahmet BALDAN

İmza

Jüri Üyesi
Doç. Dr. Türkan ÖZSOY

İmza

Jüri Üyesi
Doç. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

İmza

Jüri Üyesi
Doç. Dr. A. Necmettin YAZICI

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../.....tarih ve/..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mahir TURHAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ÖZ

Bu çalışmada, silikat ve aluminat bazlı ışıldar fazları, *Katı Hal*, *Sol Jel* ve *Hidrotermal* yöntemleri kullanılarak sentezlendi. Sentezlenen aluminat bazlı ışıldarlar: $M_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$ (M: Sr, Ba); $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}.RE^{3+}$ (RE: Ce, Nd, Yb) ve Silikat bazlılar ise: $CdSiO_3:Mn^{2+},Eu^{3+},RE^{3+}$ (RE: Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb), $ZnCdSi_2O_6:R,Gd^{3+}$, $M_2SiO_4:Mn^{2+},Gd^{3+}$ fazlarıdır. Hazırlanan ışıldar fazların karakterizasyonu Infrared (FT-IR) spektrometresi ve X-ışını toz kırınımı teknikleriyle yapıldı. Işıma özellikleri, luminesans sönüm süreleri ve quantum verimlerinin belirlenmesinde fotoluminesans spektrometresi kullanıldı. Tuzak derinlikleri ve parametreleri ise termoluminesans ışımaya eğrilerinden *Pik Biçimi* ve *Bilgisayarla Işıldama Eğrisi Ayırıştırma* yöntemleri kullanılarak hesaplandı. Ayrıca, tüm ışıldarların quantum verimleri Wrighton-Ginley-Morse yöntemiyle tespit edildi.

Tüm ışıldar bileşiklerin uzun süreli ışımaya için gerekli olan uygun tuzak derinliğine (0.6-0.8 eV) sahip oldukları belirlendi. Tanecik boyutu ve dağılımı ile ışımaya şiddeti ve süresi arasındaki ilinti araştırıldı. Tanecik boyutunun küçülmesiyle ışımaya şiddeti ve süresinin arttığı görüldü. Aluminat bazlı ışıldarların quantum verimlerinin 7-45 arasında, silikat bazlı ışıldarların quantum verimlerinin ise 1-60 arasında yer aldığı tespit edildi. Aluminat bazlı bileşiklerin termal olarak kararlı oldukları (> 1400 °C) ve görünür bölge ışınlarıyla uyarılabildikleri, silikat bazlı bileşiklerin ise 1100 °C üzerinde kararsız oldukları, genelde UV ışınlarıyla (254 nm) uyarılabildikleri belirlendi. Sonuç olarak, aluminat bazlı ışıldarlar seramik malzemelerin yapımında, silikat bazlı ışıldarlar ise floresan lambaların üretilmesinde kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: İnorganik ışıldarlar, uzun süreli ışımaya, luminesans, sönüm süresi, quantum verimi

ABSTRACT

In this study, silicate and aluminate phosphors were synthesized by solid state, sol-gel and hydrothermal methods. Synthesised aluminate phosphors: $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$; $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{RE}^{3+}$ (RE: Ce, Nd, Yb) and $\text{Ba}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. Silicates: $\text{CdSiO}_3:\text{Mn}^{2+}$; $\text{CdSiO}_3:\text{Mn}^{2+},\text{Gd}^{3+}$ and $\text{CdSiO}_3:\text{Mn},\text{Eu}^{3+},\text{RE}^{3+}$ (RE=Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb) phases. Characterization of prepared phosphors carried out by using Infrared (FT-IR) spectrometry and x-ray powder diffraction techniques. Photoluminescence spectrophotometry was used for determination of emission properties, luminescence lifetime and quantum yields. In addition, trap depth and parameters were determined by using Peak shape and Computer Glow Curve Deconvolution methods from thermoluminescence glow curves. Also, quantum yields of all phosphors calculated by using Wrighton-Ginley-Morse method.

As a result, it was assigned that all of compounds have suitable trap depth (0.6-0.8 eV). Quantum yields of aluminate and silicate phosphors have been lied in 7-45 and 1-60 ranges, respectively. The correlation of the particul size and distribution between emission intensity and luminescence lifetime were investigated. If the particul size decreases, the emission intensity and luminescence lifetime increases. It was determined that aluminate phosphors are thermally stable (> 1400 °C) and can be excited by visible light, also silicates are unstable over 1100 °C and generally are excited by UV light (254 nm). Therefore, aluminate phosphors can be used in producing flourescence lamps and silicates can be used in preparing ceramic materials.

Key words: Inorganic phosphors, long lasting afterglow, luminescence, lifetime, quantum yield.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım süresince her türlü desteğini gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mersin Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Fatih KÖLELİ'ye, önerileriyle tez çalışmama yönlendiren Doç. Dr. Türkan ÖZSOY'a, Dr. Göktürk AVŞAR, Arş. Gör. Gün BİNZET ve Ars. Gör. Tuncay YEŞİLKAYNAK'a teşekkür ederim.

Termoluminesans ölçümleri ve sonuçların değerlendirilmesi konusunda laboratuvar imkanlarını sağlayan ve yardımlarını esirgemeyen, Gaziantep Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. A. Necmettin YAZICI'ya ve Arş. Gör. Vural E. KAFADAR'a teşekkür ederim.

XRD verilerinin değerlendirilmesi ve indislenmesi konusunda laboratuvar imkanlarını ve yardımlarını esirgemeyen Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Orhan TÜRKÖĞLU, Arş. Gör. Caner BİLİR, Arş. Gör. Ersay ERSOY'a teşekkür ederim.

Çalışmaya maddi destek sağlayan Araştırma Fonu ve TÜBİTAK kurumlarına teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarında yardımcı olan bitirme projesi öğrencileri, Ramazan ALTINKAYA, Sevda SÖNMEZ, Serkan İPEK, Onur KOBİLAY, Merve ALKAN ve Esra KUZDERE'ye teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım süresince sıkıntılarımı paylaşan sevgili eşim Esra KAYHAN EMEN'e ve ailesine, öğrenim hayatım süresince maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. İŞILDAR MADDELERİN TARİHÇESİ	5
2.2. İNORGANİK KRİSTALLERİN İŞIMASI	7
2.2.1. Işıma Prosesleri	7
2.2.2. Fotonlarla Uyarma	8
2.2.3. Elektronlarla Uyarma	8
2.2.4. X-ışınlarıyla Uyarma	10
2.3. ENERJİ TRANSFERİ	10
2.4. İŞIMA MODELLERİ	12
2.4.1. Enerji Konfigürasyon Diyagramları	12
2.4.2. Enerji-Band Modeli	14
2.5. AKTİVATÖRLER	16
2.6. ÇOKLUFOTON İŞILDARLARI	16
2.7. İŞILDAR MADDELERİN KULLANIM ALANLARI	18
2.7.1. Aydınlatmada	18
2.7.1.1. Floresan lambalarında (Düşük basınçlı civa lambaları)	19
2.7.1.2. Yüksek Basınçlı Civa Lambaları	19
2.7.1.3. UV lambaları	20
2.7.1.4. Yüksek voltaj reklam ışıklandırma tüpleri	20
2.7.2. X-ışınları Teknolojisinde	21
2.7.2.1. Floroskopik ekranlar	22
2.7.2.2. Yoğunlaştırılmış ekranlar	23
2.7.2.3. Depolama panelleri	24
2.7.2.4. X-ışınları görüntü yoğunlaştırıcıları	24
2.7.2.5. Bilgisayarlı Tomografi	25

2.7.3. Katot-Işını Tüpleri	25
2.7.3.1. Televizyon ve monitör tüpleri	29
2.7.3.2. Osiloskoplar	30
2.7.3.3. Radar tüpleri	31
2.7.3.4. Hareketli nokta tüpleri	31
2.7.4. Optoelektronik Görüntü Dönüştürücüler	31
2.7.5. Ürün Kodlama	33
2.7.6. Güvenlik ve Kaza Önleme	35
2.7.7. Dişçilikte	35
2.8. KAYNAKLARIN KRONOLOJİK SIRALANMASI	36
2.8.1. Aluminat Bazlı Işıldar Çalışmaları	36
2.8.2. Silikat Bazlı Işıldar Çalışmaları	40
3. MATERYAL VE METOT	43
3.1. MATERYAL	43
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	43
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	45
3.2. METOT	46
3.2.1. Sentez Yöntemleri	46
3.2.1.1. Katı hal sentez yöntem	46
3.2.1.2. Pechini sol-jel yöntemi	46
3.2.1.3. Klasik sol-jel yöntemi	48
3.2.1.4. Hidrotermal Sentez Yöntemi	54
3.2.2. Yapısal Tanımlama Yöntemleri	54
3.2.2.1. X-Işımları kırınımı	55
3.2.2.2. Deneysel kırınım yöntemleri	55
3.2.2.3. Bragg kanunu	56
3.2.3. Optiksel Özelliklerin İncelenmesi Yöntemleri	58
3.2.3.1. Absorpsiyon spektrumu	58
3.2.3.2. Yasak enerji aralığının hesaplanması	58
3.2.3.3. Fotoluminesans spektrometresi	59
3.2.3.4. Termoluminesans (TL) teknikleri	60
3.2.4. Aluminat Bazlı Işıldarların Katı Hal Yöntemiyle Sentezlenmesi	65
3.2.4.1. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarının sentez koşullarının optimizasyonu	65
3.2.4.2. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarının katı hal sentez yöntemi ile sentezlenmesi	69

3.2.4.3. Ba ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ ışıldarının sentez koşullarının optimizasyonu	69
3.2.4.4. Ba ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ ışıldarının katı hal sentez yöntemi ile sentezlenmesi	71
3.2.5. Aluminat Bazlı Işıldarların Pechini Sol Jel Yöntemiyle Sentezlenmesi	72
3.2.6. Silikat Bazlı Işıldarların Katı Hal Yöntemiyle Sentezlenmesi	72
3.2.6.1. CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,Gd ³⁺ ışıldarının sentez koşullarının optimizasyonu	72
3.2.6.2. CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Yb) ışıldarlarının sentezlenmesi	74
3.2.6.3. CdZnSi ₂ O ₆ :Mn ²⁺ ,Gd ³⁺ ışıldarının sentez koşullarının optimizasyonu	75
3.2.6.4. CdZnSi ₂ O ₆ :Mn ²⁺ ,Gd ³⁺ ışıldarının katı hal sentez yöntemi ile sentezlenmesi	76
3.2.7. Silikat Bazlı Işıldarların Sol Jel Yöntemiyle Sentezlenmesi	77
3.2.8. Silikat Bazlı Işıldarların Hidrotermal Yöntemle Sentezlenmesi	77
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	78
4.1. TANIMLAMA ÇALIŞMALARI	80
4.1.1. Aluminat Bazlı Işıldarın Tanımlama Çalışmaları	80
4.1.1.1. Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ ışıldarının infrared çalışmaları	80
4.1.1.2. Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ ışıldarının faz analizleri	82
4.1.1.3. Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ ışıldarının SEM-EDX analizleri	83
4.1.1.4. Sr ₄ Al _{13,9} B _{0,1} O ₂₅ konut fazının optik absorpsiyon çalışmaları	87
4.1.1.5. Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ ışıldarının uyarma ve ışımaya özelliklerinin incelenmesi	88
4.1.1.6. Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ konut fazının termoluminesans çalışmaları	91
4.1.1.7. Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ ışıldarının termoluminesans çalışmaları	93
4.1.1.8. Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ³⁺ ,R (R: Yb ³⁺ , Nd ³⁺ , Gd ³⁺ , Ce ³⁺ , Na ⁺) ışıldarlarının uyarma ve ışımaya spektrumları	96
4.1.1.9. Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ³⁺ ,R (R: Yb ³⁺ , Nd ³⁺ , Gd ³⁺ , Ce ³⁺ , Na ⁺) ışıldarlarının luminesans sönüm süreleri	99
4.1.1.10. Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ ,RE ³⁺ (RE: Ce, Nd, Yb) ışıldarlarının uyarma ve ışımaya spektrumları	100
4.1.1.11. Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ ,R (R: Ce ³⁺ , Nd ³⁺ , Mn ²⁺ , Na ⁺) ışıldarlarının luminesans sönüm süreleri	102
4.1.1.12. Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ ,RE ³⁺ (RE: Ce, Nd, Yb) ışıldarlarının termoluminesans çalışmaları	104
4.1.1.13. Ba ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ ışıldarının infrared çalışmaları	108
4.1.1.14. Ba ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ ışıldarının faz analizleri	109
4.1.1.15. Ba ₄ Al ₁₄ O ₂₅ konut fazının optik absorpsiyon çalışmaları	110
4.1.1.16. Ba ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ ışıldarının ışımaya özelliklerinin incelenmesi	111

4.1.1.17. Ba ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ ışıldarının luminesans sönüm süresi	113
4.1.1.18. Ba ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ ışıldarının termoluminesans çalışmaları	114
4.1.1.19. Aluminat bazlı ışıldarların kuantum verimleri	116
4.1.1.20. Aluminat bazlı ışıldarların ışımaya mekanizması	118
4.1.2. Silikat Bazlı Işıldarların Karakterizasyon Çalışmaları	119
4.1.2.1. CdSiO ₃ -Cd ₂ SiO ₄ -Cd ₃ SiO ₅ ışıldar sisteminin faz analizleri	119
4.1.2.2. CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ışıldarının uyarma ve ışımaya spektrumları	122
4.1.2.3. CdSiO ₃ :RE ³⁺ (RE: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb) ışıldarlarının uyarma ve ışımaya spektrumları	125
4.1.2.4. CdSiO ₃ :RE ³⁺ (RE: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb) ışıldarlarının luminesans sönüm süreleri	127
4.1.2.5. CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, La, Ce, Nd, Gd) ışıldarlarının uyarma ve ışımaya spektrumları	129
4.1.2.6. CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, La, Ce, Nd, Gd) ışıldarlarının luminesans sönüm süreleri	131
4.1.2.7. CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,Eu ³⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb) ışıldarlarının uyarma ve ışımaya spektrumları	132
4.1.2.8. CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,Eu ³⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb) ışıldarlarının luminesans sönüm süreleri	135
4.1.2.9. CdSiO ₃ :Eu ³⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, Ce, Nd, Dy, Yb) ışıldarlarının uyarma ve ışımaya spektrumları	136
4.1.2.10. CdSiO ₃ :Eu ³⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, Ce, Nd, Dy, Yb) ışıldarlarının luminesans sönüm süreleri	138
4.1.2.11. CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,Eu ³⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb) ışıldarlarının termoluminesans çalışmaları	140
4.1.2.12. CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,Eu ³⁺ ,RE ³⁺ (RE: La, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb) ışıldarlarının bilgisayarla pik ayrıştırma (CGCD) çalışmaları	143
4.1.2.13. CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb) ışıldarları için önerilen ışımaya mekanizması	146
4.1.2.14. CdZnSi ₂ O ₆ :Mn ²⁺ ,RE ³⁺ (RE: Gd, Dy) ışıldarlarının yapısal karakterizasyonu	148
4.1.2.15. CdZnSi ₂ O ₆ :Mn ²⁺ ,RE ³⁺ (RE: Gd, Dy) ışıldarlarının ışımaya özelliklerinin incelenmesi	149
4.1.2.16. CdZnSi ₂ O ₆ :Mn ²⁺ ,RE ³⁺ (RE: Gd, Dy) ışıldarlarının luminesans sönüm süreleri	151
4.1.2.17. CdZnSi ₂ O ₆ :Mn ²⁺ ,Gd ³⁺ ışıldarının termoluminesans çalışmaları	152
4.1.2.18. M ₂ SiO ₄ :R,Gd ³⁺ (M: Zn, Cd; R: Mn ²⁺ , Eu ³⁺) ışıldarlarının ışımaya özelliklerinin incelenmesi	153
4.1.2.19. SrMgZnSi ₂ O ₇ :Eu ³⁺ ışıldarının ışımaya özelliklerinin incelenmesi	156
4.1.2.20. SrMgZnSi ₂ O ₇ :Eu ³⁺ ışıldarının sönüm süresi	157
4.1.2.21. Silikat bazlı ışıldarların kuantum verimleri	157
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	160

KAYNAKLAR	164
ÖZGEÇMİŞ	172

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	SAYFA
Çizelge 2.1. Yüksek voltaj reklam ışıklandırma tüplerinde kullanılan ışıldarlar.....	21
Çizelge 2.2. Yoğunlaştırılmış ekranlarda kullanılan ışıldarlar.....	23
Çizelge 2.3. Katot ışını tüplerinde kullanılan en önemli ışıldar maddeler.....	26
Çizelge 2.4. Görüntü dönüştürücülerde kullanılan ışıldarlar.....	33
Çizelge 3.1. (4SrCO ₃ , (14-x)Al(OH) ₃ , xH ₃ BO ₃ , 0.01Eu ₂ O ₃ , 0.02Dy ₂ O ₃) başlangıç maddelerinin termal analiz sonuçları.....	67
Çizelge 4.1. Sentezlenen silikat ve aluminat bazlı ışıldarlar.....	78
Çizelge 4.2. Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ konut fazının <i>Pik Biçimi</i> yöntemi ile hesaplanan kinetik parametreleri.....	93
Çizelge 4.3. Beta ve 356 nm görünür ışıkla uyarılan Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ : Eu ²⁺ , Dy ³⁺ ışıldarının CGCD yöntemi ile hesaplanan kinetik parametreleri.....	96
Çizelge 4.4. Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , R (R: Yb ³⁺ , Nd ³⁺ , Gd ³⁺ , Ce ³⁺ , Na ⁺) ışıldarları için hesaplanan luminesans sönüm süreleri.....	100
Çizelge 4.5. Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , R (R: Ce ³⁺ , Nd ³⁺ , Mn ²⁺ , Na ⁺) ışıldarları için hesaplanan luminesans sönüm süreleri.....	104
Çizelge 4.6. Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , RE ³⁺ (RE: Ce, Nd, Yb) ışıldarlarının <i>Pik Biçimi</i> yöntemiyle hesaplanmış kinetik parametreleri.....	105
Çizelge 4.7. Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , RE ³⁺ (RE: Ce, Nd, Yb) ışıldarlarının CGCD yöntemiyle hesaplanmış kinetik parametreleri.....	107
Çizelge 4.8. Ba ₄ Al ₁₄ O ₂₅ : Eu ²⁺ , Dy ³⁺ ışıldarının ilk ışımaya bandı için <i>Pik Biçimi</i> yöntemiyle hesaplanmış kinetik parametreler.....	116
Çizelge 4.9. Aluminat bazlı ışıldarların kuantum verimleri.....	117
Çizelge 4.10. CdSiO ₃ -Cd ₂ SiO ₄ -Cd ₃ SiO ₅ fazlarının kristal parametreleri.....	121
Çizelge 4.11. CdSiO ₃ :RE ³⁺ (RE: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb) ışıldarları için hesaplanan luminesans sönüm süreleri.....	128
Çizelge 4.12. CdSiO ₃ :Mn ²⁺ , RE ³⁺ (RE: Y, La, Ce, Nd, Gd) ışıldarları için hesaplanan luminesans sönüm süreleri.....	132

Çizelge 4.13. CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,Eu ³⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb) ışıldarları için hesaplanan luminesans sönüm süreleri.....	136
Çizelge 4.14. CdSiO ₃ :Eu ³⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, Ce, Nd, Dy, Yb) ışıldarları için hesaplanan luminesans sönüm süreleri.....	140
Çizelge 4.15. 254 nm UV ışığı ile uyarılan CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,Eu ³⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb) ışıldarlarının <i>Pik Biçimi</i> yöntemiyle hesaplanan tuzak parametreleri.....	143
Çizelge 4.16. CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,Eu ³⁺ ,RE ³⁺ (RE: La, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb) ışıldarlarının CGCD analiz sonuçları.....	146
Çizelge 4.17. CdZnSi ₂ O ₆ :Mn ²⁺ ,RE ³⁺ (RE: Gd, Dy) ışıldarları için hesaplanan luminesans sönüm süresi değerleri	152
Çizelge 4.18. CdZnSi ₂ O ₆ :Mn ²⁺ ,Gd ³⁺ ışıldarının <i>Pik biçimi</i> yöntemiyle hesaplanmış kinetik parametreleri.....	153
Çizelge 4.19. Bileşiklerin luminesans kuantum verimleri (φ).....	158

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
Şekil 2.1. Enerji konfigürasyon diyagramı.....	13
Şekil 2.2. Enerji band modeli	15
Şekil 2.3. Çoklufoton uyarması, enerji seviye diyagramı	17
Şekil 2.4. Optoelektronik görüntü dönüştürücü ve yoğunlaştırıcının genel prensibi .	32
Şekil 3.1. Pechini prosesinin şematik gösterimi	47
Şekil 3.2. Kristal düzlemlerinden x-ışınlarının saçılması.....	57
Şekil 3.3. Termoluminesans (TL) olayı için basit iki seviyeli bir model.....	61
Şekil 3.4. Başlangıç madde karışımlarının (4SrCO ₃ , (14-x)Al(OH) ₃ , xH ₃ BO ₃ , 0.01Eu ₂ O ₃ , 0.02Dy ₂ O ₃) DTA/TG eğrileri (a:x=0; b: x=0.05; c: x=0.1; d: x=0.2).....	66
Şekil 3.5. Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ ışıldarının sentezi için önerilen oluşum mekanizması.....	68
Şekil 3.6. Başlangıç karışımlarının (4BaCO ₃ , 13.9Al(OH) ₃ , 0.1H ₃ BO ₃ , Eu ₂ O ₃ , Dy ₂ O ₃) DTA/TG eğrileri.....	70
Şekil 3.7. Ba ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ ışıldarının sentezi için önerilen oluşum mekanizma.....	71
Şekil 3.8. CdCO ₃ , SiO ₂ , 0.01Mn(NO ₃).6H ₂ O ve 0.01Gd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O başlangıç maddelerinin TG/DTA/DTG eğrileri.....	73
Şekil 3.9. CdSiO ₃ , Cd ₂ SiO ₄ , Cd ₃ SiO ₅ :Mn ²⁺ ,Gd ³⁺ ışıldarlarının sentezi için önerilen oluşum mekanizma.....	74
Şekil 3.10. CdCO ₃ , ZnO, 2SiO ₂ , 0.01Mn(NO ₃).6H ₂ O ve 0.01Gd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O başlangıç maddelerinin TG/DTA/DTG eğrileri.....	75
Şekil 3.11. CdZnSi ₂ O ₆ :Mn ²⁺ ,Gd ³⁺ ışıldarının sentezi için önerilen oluşum mekanizması.....	76
Şekil 4.1. Sr ₄ Al _{14-x} B _x O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ (x=0. 0.05, 0.1, 0.2) ışıldarlarının infrared (FT-IR) spektrumları.....	81
Şekil 4.2. 1300 °C'de hazırlanan Sr ₄ Al _{13.9} B _{0.1} O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ ışıldarının indisenmiş x-ışını toz deseni.....	83

Şekil 4.3. $\text{Sr}_4\text{Al}_{13.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarının EDX grafiği.....	84
Şekil 4.4. $\text{Sr}_4\text{Al}_{13.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarının SEM görüntüleri (Katı Hal Yöntemi).....	85
Şekil 4.5. $\text{Sr}_4\text{Al}_{13.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarının SEM görüntüleri (Pechini Sol Jel Yöntemi).....	86
Şekil 4.6. $\text{Sr}_4\text{Al}_{13.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_{25}$ konut fazının absorpsiyon spektrumu.....	87
Şekil 4.7. $\text{Sr}_4\text{Al}_{13.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_{25}$ konut fazının $(\alpha)^2-(h\nu)$ grafiği.....	88
Şekil 4.8. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ konut ve $\text{Sr}_4\text{Al}_{13.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarının uyarma spektrumları.....	89
Şekil 4.9. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ konut ve $\text{Sr}_4\text{Al}_{13.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarının ışımaya spektrumları.....	90
Şekil 4.10. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ konut fazlarının termoluminesans ışımaya eğrileri.....	91
Şekil 4.11. 356 nm ışık ve β -kaynağı ile uyarılan $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarının termoluminesans (TL) ışımaya eğrileri.....	94
Şekil 4.12. a) β -kaynağı b) 356 nm ışıkla uyarılan $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarının termoluminesans ışımaya eğrilerinin CGCD programı ile yapılan genel mertebeden kinetik analizi.....	95
Şekil 4.13. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{R}$ (R: $\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Na}^+$) ışıldarlarının uyarma spektrumları.....	97
Şekil 4.14. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{3+},\text{R}$ (R: $\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Na}^+$) ışıldarlarının ışımaya spektrumları.....	98
Şekil 4.15. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{3+},\text{R}$ (R: $\text{Yb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Na}^+$) ışıldarlarının luminesans sönüm eğrileri.....	99
Şekil 4.16. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{RE}^{3+}$ (RE: Ce, Nd, Yb) ışıldarlarının uyarma spektrumları.....	101
Şekil 4.17. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{RE}^{3+}$ (RE: Ce, Nd, Yb) ışıldarlarının ışımaya spektrumları.....	102
Şekil 4.18. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ve $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{R}$ (R: $\text{Ce}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Na}^+$) ışıldarlarının luminesans sönüm eğrileri.....	103
Şekil 4.19. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{RE}^{3+}$ (RE: Ce, Nd, Yb) ışıldarlarının termoluminesans ışıldama eğrileri.....	105

Şekil 4.20. a) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ ışıldarının termoluminesans ışımaya eğrilerinin CGCD programı ile yapılan genel mertebeden kinetik analizi; b) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ ışıldarının termoluminesans ışımaya eğrilerinin CGCD programı ile yapılan genel mertebeden kinetik analizi.....	106
Şekil 4.21. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{Nd}^{3+}$ ışıldarının termoluminesans ışımaya eğrilerinin CGCD programı ile yapılan genel mertebeden kinetik analizi.....	107
Şekil 4.22. $\text{Ba}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarının infrared (FT-IR) spektrumu.....	108
Şekil 4.23. $\text{Ba}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarının x-ışınları toz deseni.....	109
Şekil 4.24. $\text{Ba}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ konut fazının absorpsiyon spektrumu.....	110
Şekil 4.25. $\text{Ba}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ konut fazının $\alpha^2\text{-hv}$ grafiği.....	111
Şekil 4.26. $\text{Ba}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ konut fazı ve $\text{Ba}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarının uyarma spektrumları.....	112
Şekil 4.27. $\text{Ba}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ konut fazı ve $\text{Ba}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarının ışımaya spektrumları.....	113
Şekil 4.28. $\text{Ba}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarının luminesans sönüm eğrisi.....	114
Şekil 4.29. $\text{Ba}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarının Termoluminesans (TL) eğrisi ve “Bilgisayarla Ayırıştırma Yöntemi”yle yapılan analiz sonuçları.....	115
Şekil 4.30. Aluminat bazlı ışıldarların ışımaya mekanizması	118
Şekil 4.31. $\text{CdSiO}_3\text{-Cd}_2\text{SiO}_4\text{-Cd}_3\text{SiO}_5$ ışıldar sisteminin x-ışını toz deseni.....	119
Şekil 4.32. $\text{CdSiO}_3\text{-SiO}_2\text{-Cd}_3\text{SiO}_5$ sisteminin x-ışını toz deseni.....	120
Şekil 4.33. $\text{CdSiO}_3\text{-SiO}_2\text{-Cd}_2\text{SiO}_4$ sisteminin x-ışını toz deseni.....	121
Şekil 4.34. CdSiO_3 konut ve $\text{CdSiO}_3:\text{Mn}^{2+}$ ışıldarının uyarma spektrumları.....	123
Şekil 4.35. CdSiO_3 konut ve $\text{CdSiO}_3:\text{Mn}^{2+}$ ışıldarının ışımaya spektrumları.....	124
Şekil 4.36. $\text{CdSiO}_3:\text{RE}^{3+}$ (RE: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb) ışıldarlarının uyarma spektrumları.....	125
Şekil 4.37. $\text{CdSiO}_3:\text{RE}^{3+}$ (RE: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb) ışıldarlarının ışımaya spektrumları.....	126

Şekil 4.38. CdSiO ₃ :RE ³⁺ (RE: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb) ışıldarlarının luminesans sönüm eğrileri.....	128
Şekil 4.39. CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, La, Ce, Nd, Gd) ışıldarlarının uyarma spektrumları.....	129
Şekil 4.40. CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, La, Ce, Nd, Gd) ışıldarlarının ışımaya spektrumları.....	130
Şekil 4.41. CdSiO ₃ : Mn ²⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, La, Ce, Nd, Gd) ışıldarlarının luminesans sönüm eğrileri.....	131
Şekil 4.42. CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,Eu ³⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb) ışıldarlarının uyarma spektrumları.....	133
Şekil 4.43. CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,Eu ³⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb) ışıldarlarının ışımaya spektrumları.....	134
Şekil 4.44. CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,Eu ³⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb) ışıldarlarının luminesans sönüm eğrileri.....	135
Şekil 4.45. CdSiO ₃ :Eu ³⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, Ce, Nd, Dy, Yb) ışıldarlarının uyarma spektrumları.....	137
Şekil 4.46. CdSiO ₃ :Eu ³⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, Ce, Nd, Dy, Yb) ışıldarlarının ışımaya spektrumları.....	138
Şekil 4.47. CdSiO ₃ :Eu ³⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, Ce, Nd, Dy, Yb) ışıldarlarının luminesans sönüm eğrileri.....	139
Şekil 4.48. Beta kaynağı ile uyarılan CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,Eu ³⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb) ışıldarlarının termoluminesans ışımaya eğrileri	141
Şekil 4.49. 254 nm UV ışığı ile uyarılan CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,Eu ³⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb) ışıldarlarının termoluminesans ışıldama eğrileri.....	142
Şekil 4.50. a) CdSiO ₃ konut fazı ve b) CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,Eu ³⁺ ,Dy ³⁺ ışıldarının CGCD analizleri.....	144
Şekil 4.51. a) CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,Eu ³⁺ ,Gd ³⁺ ve b) CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,Eu ³⁺ ,La ³⁺ ışıldarlarının CGCD analizleri.....	144
Şekil 4.52. a) CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,Eu ³⁺ ,Nd ³⁺ ve b) CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,Eu ³⁺ ,Sm ³⁺ ışıldarlarının CGCD analizleri.....	145
Şekil 4.53. CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,Eu ³⁺ ,Yb ³⁺ ışıldarının CGCD analizleri.....	145

Şekil 4.54. CdSiO ₃ :Mn ²⁺ ,RE ³⁺ (RE: Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb) ışıldarları için önerilen ışımaya mekanizması.....	147
Şekil 4.55. CdZnSi ₂ O ₆ :Mn ²⁺ ,Gd ³⁺ ışıldarının x-ışını toz deseni.....	148
Şekil 4.56. CdZnSi ₂ O ₆ :Mn ²⁺ ,RE ³⁺ (RE: Gd, Dy) ışıldarlarının uyarma spektrumları.....	149
Şekil 4.57. CdZnSi ₂ O ₆ :Mn ²⁺ ,RE ³⁺ (RE: Gd, Dy) ışıldarlarının ışımaya spektrumları.	150
Şekil 4.58. CdZnSi ₂ O ₆ :Mn ²⁺ ,RE ³⁺ (RE: Gd, Dy) ışıldarlarının luminesans sönüm eğrileri.....	151
Şekil 4.59. CdZnSi ₂ O ₆ :Mn ²⁺ ,Gd ³⁺ ışıldarının termoluminesans ışımaya eğrisi.....	152
Şekil 4.60. M ₂ SiO ₄ :R,Gd ³⁺ (M: Zn, Cd; R: Mn ²⁺ , Eu ³⁺) ışıldarlarının uyarma spektrumları.....	154
Şekil 4.61. M ₂ SiO ₄ :R,Gd ³⁺ (M: Zn, Cd; R: Mn ²⁺ , Eu ³⁺) ışıldarlarının ışımaya spektrumları.....	155
Şekil 4.62. SrMgZnSi ₂ O ₇ :Eu ³⁺ ışıldarının uyarma ve ışımaya spektrumları.....	156
Şekil 4.63. SrMgZnSi ₂ O ₇ :Eu ³⁺ ışıldarının luminesans sönüm eğrisi.....	157

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- CRT:** Katot Işını Tüpü
- RC:** Yeniden Birleşme Merkezi
- DTA:** Diferansiyel Termal Analiz
- TG:** Termal Gravimetri
- DTG:** Diferansiyel Termal Gravimetri
- XRD:** X-ışınları Difraksiyonu
- FT-IR:** Infrared Spektrometrisi
- PL:** Fotoluminesans Spektrometrisi
- TL:** Termoluminesans Tekniği
- T:** Mutlak Sıcaklık
- b:** Kinetik Mertebe
- β :** Isıtma Hızı
- τ :** Luminesans Sönüm Süresi
- E:** Tuzak Derinliği
- k:** Boltzman Sabiti
- s:** Frekans Faktörü
- η :** Geri Saçılma Faktörü
- Z:** Atom Numarası
- e:** Elektronun Yüğü
- R:** Toplam Girme Derinliği
- I:** Işıma Şiddeti
- t:** Zaman
- δ :** Yoğunluk

n: Elektron Sayısı

Z: Atom numarası

d: Kristal düzlemleri arasındaki uzaklık

Işıldar: Luminesans veya fosforesans malzemeler

Faz: Kristalin bileşikler

1.GİRİŞ

Fosfor kelimesi 17. yüz yılın ilk başlarında ortaya atılmış ve günümüze kadar değiştirilmeden gelmiştir. İtalya'da Bologna'lı bir kimyacı olan Vincentinus Casciarolo bir volkanın eteklerinde ağır, parlak bir taş bulmuş ve onu altına dönüştürmek düşüncesiyle bir kömür fırınında ısıtmıştır. Casciarolo altın yerine, gün ışığı ile uyarıldıktan sonra karanlıkta kırmızı ışımaya yapan sinterleşmiş bir taş elde etmiştir. Bu taş "Bologna taşı" olarak bilinmektedir. Bugün, barit olarak ($BaSO_4$) bilinen bu taş, ısıtıldığında BaS oluşmaktadır ve ışıldar maddeler için konut kristal olarak kullanılmaktadır. Bu keşiften sonra Avrupa'da birçok yerde benzerleri de bulunmuş ve ışımaya yapan bu taşlara "fosforlar" adı verilmiştir. Bu kelime Yunanca'da ışık taşıyıcılar anlamına gelmektedir ve Yunan mitolojisinde sabah yıldızı Venüs'ün kişileştirilmesi için kullanılmıştır.

1888'de Alman fizikçi E. Wiedemann, çeşitli maddelerin absorpladıkları enerjiyi ısı üretmeksizin ışık olarak yayımlamasını "luminesans" olarak tanımlamıştır. Luminesans maddeler, uyarıcı kaynaklarına göre, fotoluminesans, katodoluminesans, iyonoluminesans, triboluminesans, kimyasal luminesans ve biyoluminesans şeklinde sınıflandırılır. Enerjinin soğurulmasından sonra, karakteristik τ_c gecikme süresinde ışımaya meydana gelir; luminesans bu parametreye göre alt sınıflara ayrılır. Gecikme süresi $\tau_c \leq 10^{-8}$ s. ise olay floresans ve $\tau_c \geq 10^{-8}$ s. ise fosforesans olarak tanımlanır. Fosforesans da kısa ($\tau_c \leq 10^{-4}$ s.) ve uzun ($\tau_c \geq 10^{-4}$ s.) süreli olmak üzere kendi arasında ikiye ayrılır. Bazen de ışımaya sürelerine (τ) göre, çok kısa süreli ($\tau < 10^{-3}$ s), kısa süreli ($\tau \approx s$), uzun süreli ($\tau \approx \text{dakika}$), çok uzun süreli ($\tau \approx h$) ışıldarlar ve süper ışıldarlar ($\tau > 10 h$) olarak sınıflandırılır.

Floresans, uyarılma 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 ışımadır ve sönme süresi sıcaklığa bağlıdır.

Işıldar maddeler, genelde sülfür, selenür, oksisülfür, borat, aluminat, gallat, arsenat, niobat, fosfat, silikat, aluminosilikat, sülfat, halojenür gibi iyonları içeren çok sayıda anorganik tuzları kapsayan kristalin maddelerdir. Kristalin katı içerisine çok düşük derişimde aktivatör atomları yerleştirilerek yasak enerji aralığında kalan ek enerji seviyeleri oluşturulabilir. Uyarma ve ışıma süreçlerine aktivatör atomları katılır. Etkili bir ışıma için, konut kristal içine çok düşük derişimlerde aktivatör iyonları katılmalı ve bunlar örgü içinde mümkün olduğunca düzenli dağılmalıdır. Yüksek derişimlerde katılan aktivatör atomları söndürücü gibi davranır ve ışıma söner.

Uzun süreli ışıldarların elde edilebilmesi için aktivatörün yanında, birlikte katkı atomları da (co-aktivatör) kullanılmaktadır. Genelde bu atomlar “vericiler” aktivatörler ise “alıcılar” olarak tanımlanır. 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 katılama atomunun yük denkliliğini sağlamakta ve aynı zamanda tuzaklama merkezlerinin oluşmasına neden olmaktadır [1].

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

Uzun süreli ışıldarlar üzerine ilk araştırmalar yaklaşık 100 yıl öncesine kadar gitmektedir. İlk defa $ZnS:Cu^+$ gibi uzun süreli ışıldarların varlığı fark edilmiş ve

ışığa süresi yaklaşık 40 dakika olarak bulunmuştur [2]. Tuzaklama mekanizması genelde elektron tuzakları ile tanımlanmıştır. Daha sonra ikincil metal iyonu katkısının yararlı olacağı anlaşılmış (co-activators) ve böylece geliştirilen ZnS:Cu⁺,Co²⁺ ışıklarının yaklaşık 1.5 saat ışığa yaptığı tespit edilmiştir. ZnS tipi birçok ışıklar geliştirilmiş, gece görüş malzemeleri ve gösterge panellerinde kullanılmıştır. Aynı zamanda konut kristalinde Cd²⁺ iyonu içeren karışık uzun süreli ışıklar bulunmuştur (Zn_{1-x}Cd_xS). Fakat bunlar zehirli oldukları için kullanımlarından vazgeçilmiş ve yasaklanmıştır.

Daha sonra fark edilen CaS, SrS gibi sülfürler uzun süreli ışıklardır. Lenard'ın ışıkları olarak adlandırılan sülfür ışıkları bunlardandır ve 1930'larda çalışılmıştır. Bu ışıklar 1970'lerde Lehmann ve arkadaşları tarafından yeniden ele alınmıştır. CaS:Bi³⁺, CaS:Eu²⁺, CaS:Ce³⁺ gibi toprak alkali sülfürleri bu tip ışıklardandır [2]. Başlangıçta uzun süreli ışıklara önem verilmemiş; ancak bunlar ikinci dünya savaşı sırasında, askeri uygulamalar için ilgi çekici olmuştur. Bu ışıkların büyük üstünlükleri yalnızca uzun süreli ışıkta özellikleri değil, aynı zamanda doğal ışık kaynağı ile de uyarılabiliyor olmalarıdır. Sülfür bazlı bu ışıkların dezavantajları ise, kimyasal olarak kararsız olmaları ve günlük uygulamada nem ile tepkiyerek pis kokulu H₂S gazını açığa çıkarmalarıdır.

1990'dan önce geliştirilen uzun süreli ışık maddelerin çoğu, yalnızca bir saat ışığa yapıyordu ve bu yüzden yaygın kullanım alanları da sınırlıydı. Farklı tipte ışıklar da vardı, fakat bunlar pratik uygulamalarda kullanışsız olmalarından dolayı pek ilgi görmediler.

1996'da Matsuzawa ve ark. [3] 520 nm'de güçlü yeşil ışığa yapan ve spinel yapılı yeni tip bir ışığın varlığını farkettiler; SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺. Bu madde 1971'de V. Abruscato tarafından bulunan SrAl₂O₄:Eu²⁺ ışıklarından yola çıkılarak geliştirilmiştir [4]. SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ ışıklarının ışık süresi (τ), ikincil iyon

katısı olarak Dy^{3+} iyonunun eklenmesi ile 16 saate kadar uzatılabilmektedir. Kısa bir süre sonra benzer uzun süreli bir ışıltı olan $CaAl_2O_4:Eu^{2+},Nd^{3+}$ bileşiğinin 450 nm'de mavi ışıma yaptığı tespit edilmiştir [5]. Bütün gece boyunca, 16 saat ışıma yapabilen bu iki süper ışıltı madde, bilim adamlarının ilgisini çekmiş [6-9] ve süper ışıltılar yoğun şekilde araştırılmaya başlanmıştır.

Son yıllarda birçok ışıltı maddenin geliştirilmesine karşın, yalnızca onlardan bazıları görünür doğal ışıkla uyarılabilmektedir. Gün ışığı ile uyarılabilen uzun süreli ışıltılar $ZnS:Cu^+$ [10]; $ZnS:Cu^+,Co^{2+}$ [11]; $Zn_{1-x}Cd_xS:Mn^{2+}$ [12]; $CaS:Bi^{3+}$ [13]; $CaS:Eu^{2+}$ [14]; $CaS:Ce^{3+}$ [15]; $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ [16]; $Ca_{12}Al_{14}O_{33}:Eu^{2+},Nd^{3+}$ [17] gibi fazlardır. Yine gün ışığı ile uyarılabilen süper ışıltılar ise; $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$; $CaAl_2O_4:Eu^{2+},Nd^{3+}$ [18]; $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$ [19]; $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$ [20] türü fazlardan meydana gelmektedir.

Bu çalışmada ise, geçiş metalleri ve lantanoid iyonları ile katılanmış alüminat ve silikat bazlı, ultraviyole (UV) ve gün ışığı ile uyarılabilen yeni ışıltı maddelerin sentezlenmesi, ışıltı mekanizmaları, kuantum verimleri, tuzak sayısı ve tuzak derinliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. IŞILDAR MADDELERİN TARİHÇESİ

Luminesans konusu Harvey'in bildirdiğine göre (1957) [21] M.Ö. 384-322 yıllarından daha eskiye, Çin kayıtlarına göre M.Ö. 1500-1000 yıllarına kadar uzanmaktadır. Eğer konu katıların luminesansı ile sınırlandırılacak olursa, 1602-1603 yıllarında Vincenzo Cascariolo'nun, baryum sülfatı toz haline getirerek kömürle ısıttıktan sonra parladığını gözlemesi kayıtlara geçen ilk gözlemdir [22]. Fortino Licetti 1640 yılında Cascariolo'nun bulduğu maddeleri "litheophosphorus" adı altında toplamıştır. Fosfor, parlak ışık anlamına gelmektedir. Bundan 30 yıl sonra da fosfor elementi bulunmuş ve oksitlendiğinde ışık verdiği için luminesans maddesi olarak sınıflandırılıp fosfor adı verilmiştir. Robert Boyle 1663'te bir elmas parçasının karanlıkta ışıldadığını gözlemiştir. İnorganik ışıldar maddelerle ilgili sistematik bilimsel incelemeler 1800'lerde Becquerel, Verneul, Lenard ve Stoke ile başlamıştır. 1852 yılında İngiliz fizikçi G. C. Stoke bir maddeye belli bir dalga boyunda ışık tutulduğunda maddenin daha uzun dalga boyunda ışık yaydığını ve ışık kaynağı kaldırıldığında yayınının durduğunu göstermiştir. Sentezlenmiş ilk ışıldar havada hızla bozunarak hidrojen sülfür veren düşük luminesans etkinliğe sahip olmayan baryum sülfürdür. Daha kararlı sülfür bazlı ışıldar 1866'da hidrojen sülfür buharında çinko oksitin ısıtılmasıyla üretilmiştir. 1887'de tanınmış hale gelen bu sülfürler katkısız halde ışımaya yapmayan fakat küçük miktarda safsızlık katkılı olduğunda ışımaya yapan bileşiklerdir [23].

1900'lerde inorganik ışıldar maddeler bilimsel ve endüstriyel olarak çok ilgi çekici bileşikler haline gelmiştir. 1900'lü yılların başında Nichols, Merrit, Howes ve Wiber tarafından hazırlanan ve aktivatör iyonları içeren birçok çalışmaya rastlanmaktadır. Bu dönemlerde ışıldar maddeler yalnızca dekoratif amaçlarla kullanılmıştır. 1920'de Gudden ve Pohl, 1923'te Lossew, 1926'da Urbach, 1936'da

Destriau, 1945'te Randall ve Wilken ışıldar maddeler üzerine bir elektrik alan uygulayarak ilk denemeleri yapmışlar ve uzun süreli ışımaya için tuzak derinliklerini ve sönüm sürelerini hesaplamışlardır. 1938-1939'da Seitz ve Mott, Stoke kanununu esas alan elektron konfigürasyon diyagramını geliştirmişlerdir. 1950'lerde sülfür bazlı ışıldarların luminesans karakteristikleri üzerine yoğun çalışmalar başlamıştır. Sülfür bazlı ışıldarlar arasında en önemlileri kadmiyum ve çinko sülfürleridir. Yüksek etkili ışıldarların üretimi için önemli bir koşul, bu sülfürleri yüksek saflıkta başlangıç maddeleriyle üretmek ve sonra gerekli miktarda aktivatör ile katkılanmaktır. Sülfür bazlı ışıldarların enerji seviyeleri üzerine safsızlıkların etkisi giderek daha aktif bir araştırma alanı haline gelmiştir. Bakır katkılanmış çinko ve kadmiyum sülfür, uyarıcı ışık kapatıldıktan sonra oldukça uzun bir süre ışımaya yapar ve bu yüzden radar ekranlarındaki uygulamalar için uygundur. Toprak alkali sülfürleri çok ilgi çekici ışıldar malzemeleridir. Bu sülfürlerin, farklı aktivatör ve duyarlılığı arttırıcı iyonlarla birlikte farklı karakteristikte ışımaya yapmalarından dolayı binlerce farklı ışıldar hazırlamak mümkündür. Geniş band aralıklarından dolayı katkıların uyarılmış halleri konut kristalin değerlik ve iletkenlik bandı arasında yer almakta ve etkili ışımaya yapmaktadırlar [23].

Işıldar madde araştırmacıları, araştırmalarını iki yönde yoğunlaştırmaktadırlar. Bunlardan ilki, tuzaklama/salıverme mekanizmasının fiziği üzerine yapılan temel araştırmalardır. Bu çalışmalar, özellikle konut kristallerin değerlik ve iletkenlik bandı arasındaki bölgede yer alan ışımaya merkezlerinin (tuzakların) enerji seviyelerinin düzeni [24] ile optik elektronların uyarılmış hallerinin dinamiği üzerine yoğunlaşmıştır [25]. Ce^{3+} ile katkılanmış toprak alkali aluminatları üzerine bu yönde yapılan araştırmalar, bazı önemli sonuçlara yol açmıştır; buna göre, tuzaklama/salıverme mekanizmasının, elektron gezicileşmesi ve yerleşmesi süreçlerine çok yakından bağlı olduğunu göstermiştir [26,27]. Yürütülen bir dizi termoluminesans [26], fotoiletkenlik [27] ve termal iletkenlik ölçümleri [28], konut-konuk enerji seviyelerinin örtüştüğü noktalarda, elektron delokalizasyonunun, elektron-fonon etkileşimine yakından bağlı olduğunu göstermiştir [29]. Işıldar maddelerin kullanım alanı ile ilgili olarak öne çıkan belirleyici bir başka özellik de

bunların kuantum verimleridir. Bu özelliklerin incelenmesinde en çok kullanılan yöntem Wrigton-Gingley-Morse yöntemidir [30]. Bu yöntemde, ışıldarların soğurma, yansıtma ve ışıma özellikleri incelenmekte ve bulunan sonuçlar da soğurma yapmayan MgO, KBr, Na₂SO₄ [30, 31], BaSO₄ [32] gibi dış standart maddeler yardımıyla düzeltilmektedir. Işımların kuantum verimi genelde % 1-66 arasında değişmektedir [30-32].

Işıldar araştırmalarının yoğunlaştığı ikinci yol ise, yeni uzun süreli ışıldarların peşine düşmek olmuştur. Bunların içinde de en çok kırmızı renkli ışıldayanların üzerinde durulmuştur. Son yıllarda bir çok uzun süreli ışıldar madde sentezlenmiştir; bunların çoğu Ce³⁺, Mn²⁺, Tb³⁺ iyonları ile katkılanmış toprak alkali alüminatları [28,33,34] ile Mn²⁺, veya Eu²⁺/Dy³⁺ iyonları ile katkılanmış toprak alkali silikatlarıdır [33-36]. Ayrıca Eu³⁺ katkılı toprak alkali oksitleri [37], Er³⁺, Eu³⁺, Ti⁴⁺ ve Mg²⁺ katkılı lantanoid oksitleri, oksisülfürleri [38-41] ve Mn²⁺ katkılı çinko fosfat [41,43] gibi birçok yeni ışıldar madde sentezlenmiştir.

2.2. İNORGANİK KRİSTALLERİN İŞİMASI

2.2.1. Işıma Prosesleri

İnorganik maddelerin ışıldaması birbirini takip eden üç aşamadan oluşmaktadır.

- Absorbsiyon ve uyarılma
- Enerji transferi
- Işıma

Işıldar maddeler enerji absorblayarak uyarılır. Uyarma mekanizması enerji içeriğine göre farklıdır.

2.2.2. Fotonlarla Uyarma

Bir ışıldarın soğurma özelliğinin foton enerjisine karşı grafiği, absorpsiyon spektrumu ile verilmektedir. Absorpsiyon spektrumu; temel *hücre absorpsiyonu*, *kenar absorpsiyonu* ve *kusur absorpsiyonu* gibi çeşitli bölgelere ayrılır. Absorplanan ışınların tamamı Stoke yasasına uysa bile, absorpsiyon spektrumu bu ışınların uyarma için ne kadar katkıda bulunduğunu göstermez. Uyarma yalnızca yüksek enerjideki ışınlarla gerçekleşir. Işıma için etkili absorpsiyon, uyarma spektrumu ile verilir. Uyarma spektrumu, ışıma şiddetinin foton enerjisine karşı grafiğidir. Uyarıcı ışın değerlik bandından iletkenlik bandına bir elektronun geçişini sağlayacak etkili bir enerjiye sahip olduğunda güçlü bir ışıma meydana gelir. Spesifik enerjili bir fotonu etkili bir şekilde absorplayamayan maddeler, belli iyonların (aktivatör) katkılanması sonucu duyarlı hale getirilebilir.

2.2.3. Elektronlarla Uyarma

Elektronlar bir ışıldar maddeye çarptığında, bunların bir kısmı enerjisini kaybederek elastiki olarak geri saçılır [44]. Geri saçılma, aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir [45].

$$\eta = (\ln \bar{Z} - 1.5) / 6 \quad (2.1)$$

Burada, η geri saçılma faktörünü ve \bar{Z} ortalama atom numarasını temsil etmektedir.

Çinko sülfür temelli maddeler için ($Z_{Zn}=30$, $Z_S=16$; $\bar{Z}_{ZnS}=23$) geri saçılma faktörü $\eta=0.27$ 'dir. Bu, uygulanan enerjinin % 27'sinin ışıma için kullanılmadığını gösterir.

Elastik saçılmayan birincil elektronlar, inelastik saçılma ile konut kristal içine sızarak enerjisini kristale aktarır ve kristal içinde ikincil elektronların oluşmasına yol açar; ancak bunların enerjisi kristal içinde x mesafesi ile azalır. Sızma derinliğine bağlı bu spesifik enerji kaybı, $\frac{dE}{dx}$ ile gösterilir ve birincil elektronların x mesafesini katettikten sonra enerjilerindeki azalma miktarı Bethe eşitliği ile verilmektedir [46];

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi NZe^4}{E} \ln\left(\frac{E}{E_i}\right) \quad (2.2)$$

Burada E elektronun enerjisini; N cm^3 başına düşen elektronların sayısını; Z atom numarasını; e elektronun yükünü; E_i bileşiğin bütün elektronlarının ortalama iyonlaşma enerjisini temsil etmektedir. Daha yüksek enerjili (>30 keV) birincil elektronlar için sızma derinliği Thomson-Whidlington kanunu ile hesaplanır;

$$E^2 - E_x^2 = ax \quad (2.3)$$

Burada E birincil elektronların başlangıçtaki enerjisini; E_x , x mesafesini alan elektronun enerjisini; ve a bir sabiti temsil etmektedir.

$E_x=0$ ve $x=R$ için toplam sızma derinliği R ,

$$E^2 = aR \quad (2.4)$$

ile verilir. Elektronun aldığı yol birincil elektronların başlangıç enerjisinin karesiyle orantılıdır.

İnelastik saçılan elektronlar ve ikincil elektronlar konut kristalde ışınla ile doğrudan veya hücrede belirli bir yol aldıktan sonra, yeniden birleşen yük taşıyıcıları üretirler.

2.2.4. X-ışınlarıyla Uyarma

Elektromagnetik ışımının bir başka şekli de x- ve γ - ışınlarıdır. Bunların absorpsiyonu ile oluşan ikincil elektronların enerjisi yüksek olduğu için bunlar da fotonlar gibi aynı absorpsiyon kuralına uyarlar. Bununla birlikte uyarma mekanizması elektronla uyarma mekanizmasına yakındır. Absorpsiyon [47];

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.5)$$

Burada, I_0 , gelen x-ışınlarının şiddeti; μ , santimetre başına çizgisel soğurma katsayısı; x , ışının madde içinde cm cinsinden aldığı yoldur.

Uygulamada çizgisel soğurma katsayısı yerine kütleli soğurma katsayısı μ/δ (δ : maddenin yoğunluğu) kullanılır.

X-ışını fotonu bir ışılda madde tarafından absorblandığında, absorblanan x-ışını fotonunun kinetik enerjisine denk gelen enerjiye sahip fotoelektronlar oluşur [47]. Ek olarak Kompton saçılması meydana gelir. Sonuç olarak süreç, bir elektron uyarılmasında olduğu gibi devam eder.

2.3. ENERJİ TRANSFERİ

İşılda maddelerin uyarılması, yalnızca ışımaya merkezlerinde olmaz aynı zamanda kristalin diğer bölgelerinde de olur. Yeniden birleşme ve ortak bir ışımaya, ışımaya merkezinde absorplanmış enerjinin transferini gerektirir. Enerji transferi;

- 1) Elektron boşluklarının ve uyarılmış elektronların göçü
- 2) Eksitonların göçü (elektron-boşluk çifti)
- 3) Örtüşen elektrik alanları ile atomlar arasındaki rezonans

- 4) Diğer bir ışımaya merkezi ile bir aktivatör merkezinden ışıyan fotonun yeniden absorpsiyonu.

Yeniden birleşme süreci uyarıcı kaynağa bağlıdır. Uyarıcının tipine bağlı olarak ışımaya bandlarının şiddeti, kuantum verimi ve sönüm süresi değişir. Işınla uyarma için kuantum verimi % 70'e, elektronla uyarma için ise maksimum % 25'e ulaşabilir. Elektronla uyarda ışımaya süresi ve şiddeti ışınla uyarda kıyasla daha düşüktür.

Aynı atom, molekül veya ışımaya merkezinde bir uyarma ve ışımaya meydana geldiğinde, yeniden birleşmenin tepkime kinetiği birinci derecedendir. Uyarılmış elektron sayısındaki azalma miktarı [23];

$$\frac{dn}{n} = -\lambda dt \quad (2.6)$$

zamanın bir fonksiyonu olarak;

$$n = n_0 e^{-\lambda t}, \quad \lambda = \frac{c}{k} \quad (2.7)$$

ifadesi ile ve ışımaya şiddeti ise;

$$I = I_0 e^{-\lambda t} \quad (2.8)$$

ifadesi ile verilir. Sönüm süresi, benzer şekilde uyarılmış atom veya moleküllerin sayısına bağlıdır. Yeniden birleşme, uyarılmış elektronların göçü gibi sebeplerle gecikmişse, ışımaya ikinci dereceden bir tepkimedir. Boşluklar ile uyarılmış elektronların bir ışımaya yapacak şekilde birleşme olasılığı, elektronların ve boşlukların derişimi ile orantılıdır [23].

$$n = p,$$

$$I = -k \frac{dn}{dt} = cnp = cn^2 \quad (2.9)$$

$$I = \frac{I_0}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^2} \text{ burada; } \tau = \frac{k}{\sqrt{cI_0}} \quad (2.10)$$

Burada n , elektronların derişimini; p , boşlukların derişimini; I , ışımaya şiddetini; k , Boltzman sabitini; t , zamanı; τ , sönüm süresini belirtmektedir.

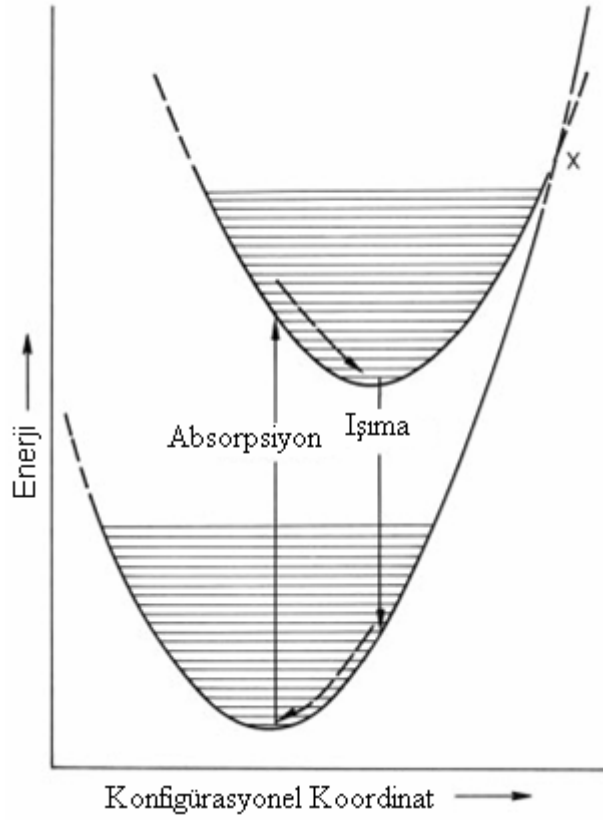
Başlangıç şiddeti hızla düşerek sönüm devam eder ve yarı değere ulaştığında yavaşlar. Bu hiperbolik sönme kanununun geçerliliği sınırlıdır. Uyarılmış elektronlar geri birleşmeden önce anlık olarak tuzaklanmışsa, çok kompleks etkileşimler meydana gelir.

2.4. IŞIMA MODELLERİ

Çoğu durumda, ışımaya mekanizması detaylı bir şekilde anlaşılamamaktadır. Bundan dolayı basitleştirilmiş ve genel olarak uygulanabilir modeller kullanılabilir.

2.4.1. Enerji Konfigürasyon Diyagramları

Bu modelde, atom ve moleküllerin enerji seviye diyagramları temel alınmıştır. Bu model, gazlar ve organik moleküllere uygulanabileceği gibi, uyarılma ve ışımaya süreçlerinin, aynı ışımaya merkezinde meydana geldiği kristalin fazlara da uygulanabilir. Bu ışımaya prosesinde, enerji bağıntısı konfigürasyonel bir koordinat diyagramında gösterilmektedir (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Enerji konfigürasyon diyagramı [48]

Bu model, ışıma merkezinin potansiyel enerjisi, E ve uzay koordinatı arasındaki bağıntıyı gösterir. Altındaki eğri titreşim seviyeleri ile ışıma merkezinin temel halini, üstteki eğri ise titreşim seviyeleri ile uyarılmış hali temsil eder. Uyarıcı ışığı absorplayan elektronlar temel halden uyarılmış hale geçer. Bu geçişler oldukça hızlıdır (10^{-9} s) ve atom çekirdeklerinden tamamen bağımsız gerçekleşir (Fank-Condon İlkesi) [49]. Uzay koordinatı bu yüzden sabit kalır ve geçişler dikey çizgilerle temsil edilir. Uyarılmış sistem enerji absorpsiyonundan 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, ışımasız durulma süreci ile Stoke kayması, absorpsiyon ve ışıma bandı oluşumunu açıklar.

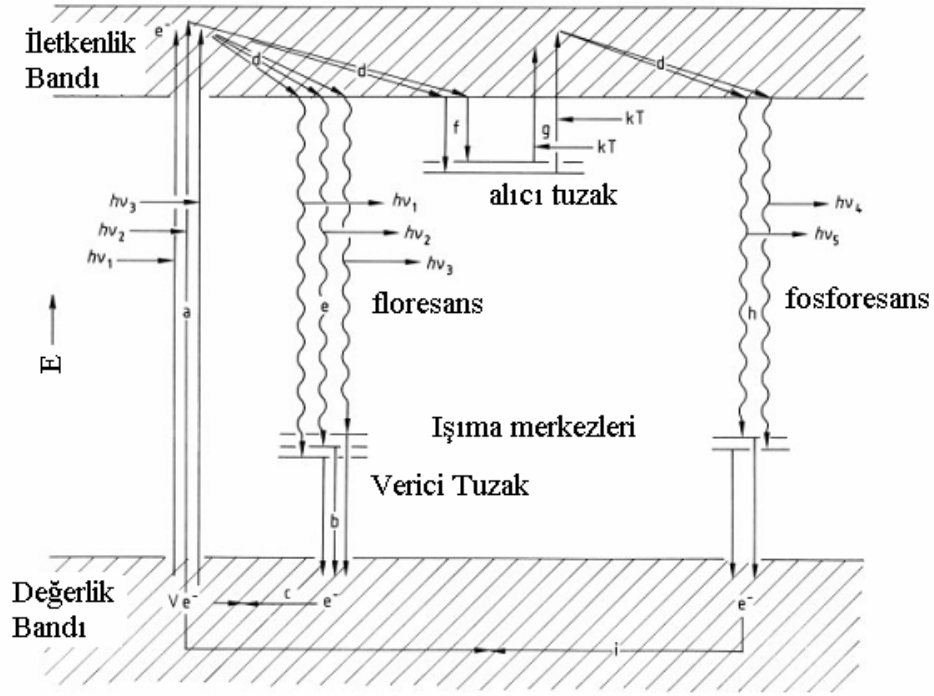
Bir elektron, termal aktivasyon ve absorpsiyona karşılık gelen, uyarılmış ve temel hal eğrilerinin kesişme noktası x' 'e uygun bir enerji ile uyarılırsa, temel haldeki aynı enerji seviyesine geçebilir ve durulma ışımaz olur. Bundan dolayı daha yüksek sıcaklıklarda ışımamanın kuantum verimi azalır.

Katkılanmış silikatlar, halojenürler, halofosfatlar, uranil bileşikleri ve baryum tetrasiyanoplatinat bileşiklerinin ışımaları konfigürasyonel koordinat diyagramı ile açıklanabilir. Aynı zamanda aktivatörsüz tungustatlar, molibdatlar ve vanadatlar da bu sınıfa aittirler.

2.4.2. Enerji-Band Modeli

Birçok ışıldar maddede, uyarma ve ışıma yalnızca bir atom veya molekülde meydana gelmez. Böyle durumlarda enerji band modeli kullanılır.

Bir kristalde en dıştaki elektronlar, yalnızca ait olduğu atomlara değil, aynı zamanda kristal hücrelerinin tamamına aitmiş gibi dikkate alınır. Kristaldeki etkileşimler, enerji bandları oluşturan atomik orbitallerin yarılmasına neden olur. İdeal kristallerde, düşük sıcaklıklarda, en yüksek dolu değerlik bandı ile en düşük boş iletkenlik bandının arası yasaklanmış bölge ile birbirinden ayrılmıştır. Kristal birim hücrelerinin periyodik olarak düzenlendiği gerçek kristallerde, hücre kusurları veya safsızlık iyonları ara enerji seviyelerinin oluşmasına neden olurlar (Şekil 2.2.). Değerlik bandı yakınındaki enerji seviyeleri verici seviyeleri olarak, iletkenlik bandı yakınındakiler ise alıcı veya tuzaklar olarak adlandırılırlar.



Şekil 2.2. Enerji band modeli [23]

Etkili bir enerjiye sahip bir ışın absorpsiyonu ile bir elektron değerlik bandından iletkenlik bandına geçer (a). Buradan enerji kaybı ile band kenarına ışımsız olarak durulur (d). Değerlik bandındaki geriye kalan pozitif boşluk derhal verici seviyeden bir elektron ile doldurulur (b, c, i). İletkenlik bandından bir elektronun aktivatör seviyede yer alan pozitif boşluğa ışıma yaparak geçmesi floresansı oluşturur (e). Işıma dalga boyu, aktivatör seviye ve iletkenlik band kenarı arasındaki enerji farkı ile verilir. Uzun dalga boylu ışın absorpsiyonu veya termal enerji ile iletkenlik bandına yakın tuzaklardaki elektronlar iletkenlik bandına geçer (g) ve burada boşluk oluşur, iletkenlik bandı kenarındaki elektron, boşalmış olan tuzak tarafından yakalanabilir (f). Daha sonra gecikmiş olarak, verici seviyedeki boşluğa ışıma yaparak geçebilir (h). Doldurulmamış tuzaklar söndürme merkezi olarak görev yaparlar ve ışımının şiddetini azaltırlar. Bu tip söndürme merkezlerinin oluşma nedeni özellikle kristaldeki safsızlıklar veya mekanik olarak meydana gelmiş hücre deformasyonlarıdır.

Sülfür bileşiklerinin birçoğu bu sınıfa aittir ve bunlara band modeli uygulanabilir.

2.5. AKTİVATÖRLER

Aktivatör atomları ile katkılanmış ışıldar maddelerin fiziksel özellikleri katkılanmamış olanlara göre farklılıklar gösterir. Konut kristalin, kristal alanı içinde korunan ve kısmen dolu olan 4f alt kabukları arasındaki geçişler ışımaya neden olur. Bu tür ışıldar maddeler konut kristalin yapısına bağlı olarak dar bir band spektrumuna sahiptir. Farklı, keskin bandlar yüksek derişimde ışıma renklerinin oluşmasına yol açar. Konut kristal hücresi ile etkileşimlerinin düşük olması nedeniyle, aktivatörlerle katkılanmış ışıldarların ışıma kuantum verimleri genelde yüksektir ve diğer ışıldarlarla karşılaştırıldıklarında sönme yalnızca yüksek sıcaklıklarda veya daha yüksek aktivatör derişimlerinde gerçekleşir.

Europiyum, terbiyum, seryum ve neodim endüstriyel olarak ilgi çeken aktivatörlerdendir. Ytterbium, terbiyum ve praseodmiyum ise aynı zamanda duyarlılığı arttırıcı akseptör (co-aktivatör) olarak kullanılmaktadır.

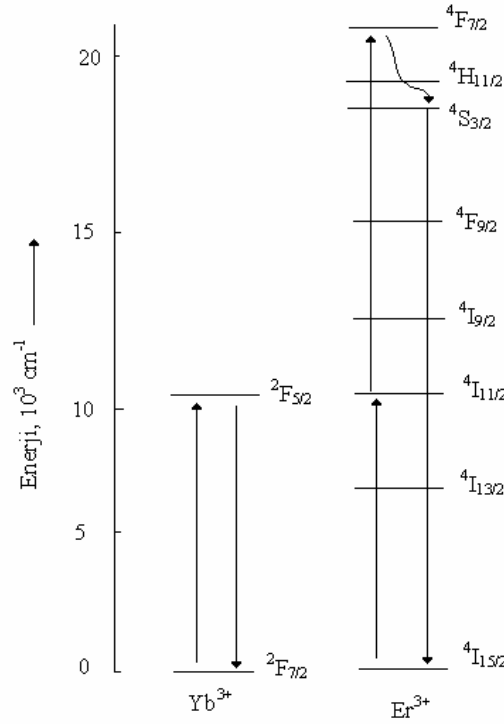
2.6. ÇOKLU-FOTON IŞILDARLARI

Aktivatör olarak kullanıldıklarında eser elementlerin elektronik yapısı birçok keskin enerji seviyesine sahiptir. Bu, bir ışıma merkezine arka arkaya iki veya daha fazla fotondan enerji verilmesine sebep olur. Uyarılmış elektron bu yolla daha yüksek bir enerji seviyesine ulaşır. Bu elektron daha yüksek bir enerji seviyesinden temel halin enerji seviyesine geri döndüğünde, yayımlanan fotonun enerjisi, uyarıcı fotonunkinden daha yüksek olur. Örneğin, bu yolla, IR ışığının görünür ışığa dönüşmesi mümkündür. Bu etki, Anti-Stoke olarak bilinir. Yüksek enerjili ışıma için iki veya daha fazla foton ile uyarma gerektiği için bu tanımlama doğru değildir.

İlk yarı kararlı seviyeden iki kez uyarılmış seviyeye elektron geçişlerinin olasılığının zayıf olması nedeniyle kuantum verimleri genellikle düşüktür.

Alkali ve toprak alkali metal halojenürleri, oksihalojenürler ve ytriyum ve lantanın oksisülfürleri konut malzemeler olarak; Er^{3+} , Ho^{3+} ve Tm^{3+} iyonları ise aktivatör olarak kullanılırlar. Yardımcı aktivatör olarak Yb^{3+} iyonu katkılanması kuantum verimini önemli derecede yükseltir.

Işıma süreci en iyi şekilde enerji seviye diyagramı ile açıklanabilir. Aktivatör olarak Er^{3+} ve yardımcı aktivatör olarak Yb^{3+} iyonlarının kullanıldığı ışıldar bir maddenin elektronik geçişleri şekil 2.3'te görülmektedir.



Şekil 2.3. Çoklufoton uyarılması, enerji seviye diyagramı [23]

Er^{3+} iyonunun temel halindeki ($4I_{15/2}$) bir elektron uyarılarak $4I_{11/2}$ seviyesine geçer. Aynı şekilde bir başka elektron IR ışınları ile uyarılarak, Yb^{3+} iyonunun

($^2F_{7/2}$) temel halinden Yb^{3+} iyonunun ($^2F_{5/2}$) uyarılmış haline geçer. Uyarılmış Yb^{3+} iyonlarının enerjisi Er^{3+} iyonlarına aktarılır. Aktarılan enerji ile Er^{3+} iyonunun ($^4I_{11/2}$) bir elektronu uyarılarak, yarı kararlı $^4F_{7/2}$ seviyesine ulaşır. Uyarılmış bu elektron buradan ilk önce $^4S_{3/2}$ seviyesine ışımaz olarak geçer ve sonra yeşil ışık yayarak temel hale ($^4I_{15/2}$) geri döner. IR ışığının görünür ışığa dönüşümünü sağlayan bazı çoklufoton ışıldarlarına; $Cs_2Na(Er,Yb,Y)Cl_6$ [50], $LaF_3:(Yb, Er)$ [51], $BaYF_5:Yb, Tm$ [52], $NaNbO_3:Er,Yb,Al$ [53], $Y_2O_3:Yb,Er$ [54] fazları örnek olarak verilebilir.

Etkili bir çoklu-foton ışıldarının üretimi için çok yüksek saflıktaki başlangıç maddelerine ihtiyaç vardır (%99.9); çünkü eser miktardaki safsızlıklar söndürücü etki göstererek kuantum verimini düşürürler.

Çoklu-foton ışıldarları genellikle Bridgman süreci ile tek kristaller olarak üretilmektedir. Bağlı olarak düşük etkinliklerinden dolayı bu ışıldarların IR ışın dedektörlerinde endüstriyel olarak kullanımı sınırlıdır.

2.7. IŞILDAR MADDELERİN KULLANIM ALANLARI

2.7.1. Aydınlatmada

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

2.7.1.1. Floresan lambaları (Düşük basınçlı cıva lambaları)

Floresan lambalarında ışıldar madde 185 nm ve 254 nm'deki cıva rezonans çizgileriyle uyarılır. Bu amaçla yıllardır kullanılan en önemli ışıldar maddeler halofosfatlardır. Yalnızca floresan lambalarda beyaz ışık üretiminde değil, aynı zamanda kırmızı ışıldarlarla karıştırılarak Deluxe lambalarının üretiminde de kullanılmaktadırlar.

Halofosfatların kararlılığı düşüktür ve kuantum verimleri 10.000 saat kullanıldıktan sonra üç kat azalmaktadır. Floresan tüplerinin çapları 38 mm'den 26 mm'ye azaltılarak bunun önüne geçilmeye çalışılmıştır. Sonraları yürütülen araştırmaların sonucunda daha kararlı ışıldar maddeler bulunmuştur. 1970'lerden bu güne $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $Ce_{0.65}Tb_{0.35}MgAl_{11}O_{19}$ ve $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ karışımları kullanılmaktadır [22].

2.7.1.2. Yüksek Basınçlı Cıva Lambaları

Yüksek basınçlı cıva lambası, güç derecesine bağlı olarak 150-300 °C 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.

$3.5MgO.0.5MgF_2.GeO_2:Mn^{4+}$ [23] ve $YVO_4:Eu^{3+}$ [55] bu amaçla kullanılan ışıldar maddelerdir. $YVO_4:Eu^{3+}$ için uyarma spektrumu sıcaklık artışı ile uzun dalga boyu bölgesine kayar ve sönüm sıcaklığı yüksektir. Magnezyum florogermanat koyu kırmızı bölgede ışımaya yapar; bununla birlikte, vanadat kadar sıcağa dayanıklı değildir.

2.7.1.3. UV lambaları

UV lambaları solaryum merkezlerinde, fotokopi makinelerinde, fotokimyada ve tıpta kullanılmaktadır. $\text{Ce}(\text{Mg},\text{Ba})\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ ($\lambda_{\text{max}}=344$ nm) [56], $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}}=371$ nm) [57], $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}}=400$ nm) [58] UV lambalarında kullanılan ışıldar maddelerdir.

2.7.1.4. Yüksek voltaj reklam ışıklandırma tüpleri

Soğuk katotlu yüksek voltaj tüpleri, harfler, marka şeritleri, ışıklandırılmış reklam panoları, vitrinler ve dükkanların dış cephelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu tüplerin renkleri, tüplerin içine doldurulan gazlar (neon kırmızı, helyum beyaz-pembe, argon-cıva mavi rengi verir) ve ışıldar maddeler tarafından tam olarak oluşturulabilir. Bunlara örnek olarak $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ (yeşil) [59], $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (kırmızı) [60] fazları verilebilir. Yüksek voltaj reklam ışıklandırma tüplerinde kullanılan ışıldar maddeler çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Yüksek voltaj reklam ışıklandırma tüplerinde kullanılan ışıldarlar [23]

Bileşim	Işıma rengi
$Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$	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

2.7.2. X-Işımları Teknolojisinde

Bir nesnenin içinden geçen x-ışınlarının oluşturduğu görülemez gölge şekilleri, görülebilir hale getirilerek incelenebilir. Bu amaçla kullanılacak ışıldar maddeler enerjice zengin x-ışınları için (20-60 keV) etkili kuantum absorpsiyonuna sahip olmalıdır. Bu yüzden yüksek atom numaralı elementlerin bileşikleri kullanılır. Işıma spektrumu mümkün olduğunca dedektörün spektral duyarlılığına uygun olmalıdır. Tanecik boyutları seçilirken, yüksek parlaklık (kaba tanecikler) ve iyi görüntü aktarımının (ince tanecikler) sağlanmasına dikkat edilmelidir. Görüntünün hareketli kısımlarının fotoğrafının çekiminde kısa süreli ışımaya olmalı, görüntüyü bulanıklaştırmamalıdır. Çeşitli x-ışınları teknikleri için farklı kalite gereksinimleri vardır. Bundan dolayı ışıldar maddeler özel uygulamalara uygun olarak seçilirler.

2.7.2.1. Floroskopik ekranlar

Floroskopik ekranlar x-ışınlarını doğrudan görüntüye çevirmektedir ve bu amaçla kullanılan cihazlara ise floroskop denir. Normalde x-ışınları bir fotoğraf filminden geçirildikten sonra görünür hale gelmektedir, fakat floroskopi tekniğinde film yerine floresan bir ekran kullanılmakta ve görüntü devamlı olarak takip edilebilmektedir.

Bu ekranlarda x-ışınları, ışıldar maddeler vasıtasıyla devamlı görüntüye çevrilir. Bunlardan (Zn,Cd)S:Ag⁺ [61] yaygın olarak kullanılmaktadır (mol oranları ZnS:CdS 60:40).

Işıldarın tanecik boyutları 20-40 µm arasındadır. Işıma spektrumu gözün spektral duyarlılığına uyar. Floroskopik ekran, MgO veya TiO₂ gibi yansıtıcı bir tabaka ile kaplanmış taşıyıcı bir tabakadan (karton, plastik tabaka) oluşur. Işıldar madde tabakası asetil selüloz temelli bağlayıcı reaktif içerisinde dağıtıldıktan sonra, taşıyıcı yüzey üzerine dökülerek elde edilir. Işıldar kaplamasının yoğunluğu 70-140 mg/cm² arasındadır. Sistemin bir olumsuz yanı, röntgen görüntüsü alınırken hastanın devamlı x-ışınına maruz kalmasından dolayı rahatsızlık verebilmesidir. Diğer bir olumsuz yanı ise görüntünün zayıf olmasıdır; ancak bu olumsuzluk televizyon kamerasıyla giderilebilmektedir. Tıp, sanayi ve araştırma olmak üzere üç kullanım sahası vardır. Örneğin bagaj kontrol makinelerinde Gd₂O₂S:Tb fazı enerjice zengin x-ışınlarının dönüşümü için kullanılır. Tıpta özellikle veremin erken teşhisinde kullanılır. Endüstride metal ürünlerin çatlak kontrolü, hava alanlarında bagaj kontrolü ticari uygulama alanlarındandır. En çok kullanıldığı alan ise araştırma-geliştirme faaliyetleridir. Çalışan bir motor, türbin veya silahın içinde cereyan eden hareketlerin takibi bu teknik sayesinde mümkün olabilmektedir. Diğer bir uygulama konusu erimiş metalin kum kalıba dökümü yapılırken metalin akışını takip etmektir. Böylece metalin kalıp boşluklarına dolup dolmadığı kontrol edilebilmektedir.

2.7.2.2. Yoğunlaştırılmış ekranlar

Yoğunlaştırılmış ekranlar, tıbbi teşhislerde x-ışını fotoğraflarını çekmek için kullanılır. Çoğu durumda iki ayrı yoğunlaştırılmış ekran kullanılır. Işıldar madde filmin önünde yer alır (ön ekran) ve kaplama kalınlığı arka ekrandan daha incedir. Bu amaçla kullanılan önemli ışıldar maddelerin bir listesi çizelge 2.2’de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Yoğunlaştırılmış ekranlarda kullanılan ışıldarlar [23]

X-ray ışıldarları	80 kV’teki Absorpsiyon, %	Işık dönüşümü, %	Yoğunluk, g/cm ³	Işıma maksimumu, nm
CaWO ₄	26.7	4	6.8	425
Y ₂ O ₂ S:Tb ³⁺	27.0	18	5.0	418, 545
Gd ₂ O ₂ S:Tb ³⁺	37.7	15	7.44	545
BaFCl:Eu ²⁺	39.7	12	4.56	385
LaOBr:Tb ³⁺	41.5	13	6.28	437
YTao ₄ :Nb ⁵⁺	41.0	-	7.56	356, 400

Yoğunlaştırılmış ekranlarda taşıyıcı malzeme olarak karton veya plastikler kullanılır. İlk önce TiO₂ gibi kırılma indisi yüksek yansıtıcı bir tabaka ile kaplanır ve sonra bağlayıcı tabaka uygulanır. Bu amaçla, jelatin, nitroselüloz veya polimetilmetakrilat bağlayıcı olarak kullanılır. Kaplama yoğunluğu 10-100 mg/cm² civarındadır.

2.7.2.3. Depolama panelleri

Prensip olarak yoğunlaştırılmış ekranlar gibi dizaynedilebilirler. Bununla birlikte, depolama panellerinde kullanılan ışıldarın farkı; x-ışınları ile uyarıldığında ışık yayımına ek olarak absorplanan enerjinin bir kısmını da depolamalarıdır. Depolanmış enerji daha sonra iyi odaklanmış bir lazer gibi uygun dalga boylu bir ışık ile uyarılarak okunabilir. Bu türlü maddeler aynı anda bilginin depolandığı dijital radyografi bilgisayarları için kullanılmaktadır.

$Y_2O_5S:Eu^{3+},Bi^{3+}$; $CdBrO:Sm^{3+}$; $CaOBr:Tb^{3+},Bi^{3+}$ ve baryum florohalojenürler depolama ışıldarları olarak kullanılırlar. $BaBrF:Eu^{2+}$ eser element veya çoğu geçiş metalleriyle birlikte katkılanarak endüstride kullanılmaktadır [23].

2.7.2.4. X-ışınları görüntü yoğunlaştırıcıları

Floroskopik ekranlardaki gibi doğrudan uygulamalara kıyasla optoelektronik görüntü yoğunlaştırıcıların kullanımı daha etkilidir. Bu ekranlarda x-ışını fosfor ekranı (girdi ekranı), x-ışını ekranındaki luminesans dağılımını elektron yoğunluk dağılımına çeviren optiksel bir fotokatot ile doğrudan temas halindedir. Serbest kalan elektronlar bir fotokatot ile anot arasındaki bir elektrik alanında (20-30 keV) hızlandırılır ve elektron merceklere ile diğer ışıldar ekran üzerine (çıkı ekranı) odaklanır. Çıkı ekranına gelen elektronlar, ışıldar maddeyi uyararak görüntü oluştururlar.

Daha önceleri girdi ekranlarında $(Zn,Cd)S:Ag^+$ [61] kullanılıyordu. Bu ışıldar madde ekran üzerine (cam veya metal tabaka) çöktürülerek kaplanıyordu. 1970'lerden beri, girdi ekranları vakumda ince alüminyum tabaka üzerine $CsI:Na^+$ [62] çöktürülerek yapılmaktadır. Buharlaştırma süreci uygulanarak daha yüksek kaplama yoğunluğu elde edilebilir. Kaplama yoğunluğu 120 mg/cm^2 'den daha

yüksek olduğunda, yüksek çözünürlük elde edilir. CsI:Na⁺ [62] fazının ışınma spektrumunun duyarlılığı Cs₃Sb fotokatodun duyarlılığına yakındır.

Camdan veya fiberoptiklerden yapılan çıktı ekranları üzerine (Zn,Cd)S:Ag⁺ fazı çöktürme, fırçalama veya spreyleme ile uygulanır. Nispeten daha küçük (20-40 mm çapında) olan çıktı ekranı üzerinde görüntü optoelektronik olarak azaltılır (10: den 15:1'e). Bu amaçla kullanılacak ışıldar tabakası yüksek çözünürlüğe sahip olmalıdır. Ortalama tanecik boyutu 1.5-3 µm ve tabaka kalınlığı 5-10 µm'dir. (Zn, Cd)S:Ag⁺ ün kaplama yoğunluğu 0.8-1.6 mg/cm²'dir.

2.7.2.5. Bilgisayarlı tomografi

Bilgisayarlı tomografide hasta 1200'den fazla dedektör halkası içerisine uzanarak tetkik edilir. Sürekli ışınma yapan x-ışını tüpleri hastanın çevresinde döndürülür. Dedektörler her dönmede vücudun özel tabakalarından doğrudan geçen x-ışınlarının şiddetini ölçer. Dedektörler bir fotodiyot ile birleştirilmiş ışıldar maddeden yapılmıştır. Her bir dedektörden gelen elektrik sinyalleri bilgisayarda görüntü oluşturur.

Modern cihazlarda CdWO₄ [63] ve Bi₄Ge₃O₁₂ ($\lambda_{\max}=480$ nm) [64] tek kristalleri kullanılır. Yüksek sinyal/gürültü oranına ulaşmak için hızlı sönme önemlidir.

2.7.3. Katot-Işını Tüpleri

Işıldar ekranda, yönlendirilmiş elektronlar görüntüye dönüştürülür. Bu ekranların üretimi için birçok yöntem vardır. Monokromatik tüpler, çöktürme süreciyle üretilir. Alkol veya sudaki ışıldar maddenin süspansiyonu *su camı* çözeltisine eklenir. Tüpün iç yüzeyinde çöktürülerek kaplama gerçekleştirilir. Su

camının pıhtılaşma zamanı ve ışıldar maddenin çökme hızı elektrolitlerin ilavesiyle ayarlanır.

Renkli görüntü tüplerinin kaplanması yeşil, kırmızı ve mavi bileşenlerin fotoduyarlı bir reçinede dağılmış olarak ardı ardına uygulanmasıyla yapılır. Daha sonra karartma maskesi uygulanır ve karartılmış bu kısımlarda reçine suda çözünmez. Karartılmamış kısımlar suyla yıkanarak temizlenir.

Özel tüpler için, bazen elektroforez, fırçalama gibi diğer yöntemler kullanılır. Bazen ışıldar madde tabakası bir alüminyum üzerine buhar kaplama yöntemi uygulanarak oluşturulur. Bu ekranlarda yüksek parlaklıkta görüntü elde edilebilir. Katot ışını tüplerinde kullanılan en önemli ışıldarlar çizelge 2.3'te verilmektedir.

Çizelge 2.3. Katot ışını tüplerinde kullanılan en önemli ışıldar maddeler [64]

Bileşim	WTDS düzenleme	Işıma rengi	CIE renk koordinatları		Sönme süresi
			x	y	
<i>Ossiloskop tüpleri</i>					
ZnS:Ag ⁺	BE	Mavi	0.136	0.148	Orta
ZnS:Cu ⁺	GH	Yeşil	0.226	0.528	Orta
Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺	GJ	Sarı-yeşil	0.218	0.712	Orta
ZnS:Cu ⁺	GL	Sarı-yeşil	0.279	0.536	Kısa-orta
(CaMg)SiO ₃ :Ce ³⁺	GJ	Sarı-yeşil	0.280	0.530	Orta
Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ ,As ³⁺	GR	Sarı yeşil	0.223	0.668	Orta kısa
Gd ₂ O ₂ S:Tb ³⁺	GY	Sarı yeşil	0.333	0.556	Orta
Y ₂ O ₂ S:Tb ³⁺	WB	Beyaz	0.253	0.312	Orta
KMg ₃ F ₃ :Mn ²⁺	LC	Turuncu	0.573	0.426	Çok uzun
ZnS:Ag ⁺	GB	Mavi	0.151	0.032	Orta kısa
(ZnCd)S:Cu ⁺	GB	Sarı yeşil	0.357	0.537	Çok uzun
(ZnCd)S:Cu ⁺	KB	Floresans, mavi yeşil, fosforesans, yeşil	0.380	0.520	Çok uzun

Çizelge 2.3. (devam)

Siyah beyaz televizyon

ZnS:Ag ⁺ (ZnCd)S:Ag ⁺	ww	Beyaz	0.265	0.285	Orta kısa
ZnS:Ag ⁺ (ZnCd)S:Cu ⁺	ww	Beyaz	0.275	0.311	Orta kısa

Projeksiyon tüpleri

Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺	GJ	Yeşil	0.207	0.713	Orta
(Ca,Mg)SiO ₃ :Ti ⁴⁺	BF	Mavi	0.164	0.108	Orta
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	RF	Kırmızı	0.640	0.335	Orta

Renkli televizyon

(Zn,Cd)S:Cu ⁺	X	Yeşil	0.345	0.598	Orta
ZnS:Cu ⁺	X	Yeşil	0.290	0.611	Orta
ZnS:Ag ⁺	X	Mavi	0.136	0.070	Orta
Y ₂ O ₂ :Eu ³⁺	RF	Kırmızı	0.640	0.335	Orta
Y ₂ O ₂ S:Eu ³⁺	X	Kırmızı	0.630	0.340	Orta

Monitör Tüpleri

ZnS:Cu ⁺ Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ ,As ³⁺	GW	Sarı yeşil	0.238	0.568	Orta uzun
(Zn,Mg)F ₂ :Mn ²⁺ (Ca,Mg)SiO ₃ :Ce ³⁺	YD	Yeşil turuncu	0.541	0.456	Uzun
ZnS:Ag ⁺ (Zn,Mg)S:Cu ⁺	KC	Sarı	0.423	0.553	Orta uzun
Y ₂ Si ₂ O ₅ :Ce ³⁺ ,Tb ³⁺		Beyaz			Çok kısa

Penetrasyon tüpleri

(Zn,Cd)S:Ag ⁺ ,Ni ²⁺	VB	Yeşil(15kV)	0.398	0.546	Orta kısa
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺		Kırmızı(8 kV)	0.655	0.340	Orta
(Zn,Cd)S:Ag ⁺ ,Ni ²⁺	VC	Yeşil (12 kV)	0.414	0.515	Orta kısa
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺		Kırmızı(6 kV)	0.672	0.325	Orta
YVO ₄ :Eu ³⁺	VE	Sarı yeşil (17 kV)	0.355	0.510	Çok uzun
ZnS:Cu ⁺		Kırmızı- turuncu (8 kV)	0.604	0.360	Orta

Çizelge 2.3. (devam)

Radat tüpleri

$(Zn,Mg)F_2:Mn^{2+}$	LK	Turuncu	0.591	0.407	Çok uzun
$(Ca,Mg)SiO_3:Ce^{3+}$	GV	Sarı yeşil	0.280	0.530	Çok uzun
$ZnS:Cu^+$	GF	Yeşil	0.240	0.520	Uzun
$Zn_2SiO_4:Mn^{2+},As^{3+}$	GR	Sarı yeşil	0.223	0.698	Uzun

1982'den beri Uluslararası Fosfor Düzenleme Sistemi (WTDS) kullanılmaktadır. Katot-ışını tüplerinde kullanılan çeşitli ışıldar maddelerin optik özellikleri toplanmakta ve saklanmaktadır. Çeşitli ülkelerde kullanılan farklı düzenleme sistemleri de vardır (TEPAC, Pro Elektronik). İCI veya CIE sistemleri x ve y renk koordinatlarını ve sönme zamanlarını kaydeder. Işıldarlar iki büyük dergi tarafından karakterize edilir, birincisi Kelly Charts of Color Designation; ışımaya konumunu verir:

A: Mor-kırmızı, mor, viole

B: Mavi, yeşil-mavi

G: Mavi-yeşil, yeşil, sarı-yeşil

K: Sarı-yeşil

L: Turuncu, sarı-turuncu

R: Kırmızı-turuncu, kırmızı, pembe-kırmızı, pembe, mor-pembe

W: Beyaz

Y: Yeşil-sarı, yeşil, turuncu-yeşil

İkinci dergi ise özel ürünleri belirler.

2.7.3.1. Televizyon ve monitör tüpleri

Televizyon tüplerinde kullanılacak ışıldar maddeler için temel gereksinimler parlaklık, sönme zamanı ve renkle ilgilidir (Çizelge 2.3). Parlaklık kolaylıkla sağlanır. Fakat sönme zamanı titreşim ve netliğin azalması için görüntü frekansına adapte edilmelidir. Siyah beyaz televizyonlar için gereken beyaz ışımaya, tamamlayıcı mavi ve yeşil ışımayı veren $ZnS:Ag^+$ ve $(Zn,Cd)S:Cu^+$ karışımı ile elde edilebilir.

Renkli televizyon tüplerinde son renk yeşil, kırmızı ve mavi ışık karışımları ile elde edilir. Üç ışıldarın her biri kendisi için ayarlanmış elektron ışını ile uyarılır. $(Zn,Cd)S:Ag^+$ ve $(Zn,Cd)S:Cu^+$, Al^{3+} yeşil ışık yayan bileşikler olarak kullanılır. Kadmiyumun zehirli olmasından dolayı, $ZnS:Cu^+$, Al^{3+} ve $ZnS:Cu^+$, Al^{3+} , Au^{3+} kullanılmaktadır. $ZnS:Ag^+$ mavi bileşen olarak kullanılır. En önemli kırmızı bileşen $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ (Eu derişimi % 0.3 mol) yaygın olarak kullanılmaktadır. Renkli görüntü tüplerinde kullanılan ışıldar maddeler 8-10 μm ortalama tanecik büyüklüğündedir.

Monitör tüpleri için kullanılacak ışıldarların gereksinimleri eğlence tüpleri için kullanılanlardan farklıdır. Monitör tüpleri için yüksek çözünürlük gerektiğinden daha küçük parçacık boyutlarında (4-6 μm ve özel uygulamalar için daha küçük) ışıldarlar kullanılır. Yalnızca yavaş hareket üreten monitör tüplerinde azalan görüntü titreşimleri için daha uzun sönme zamanlı ışıldarlar kullanılır. $ZnS:Cu^+$ + $Zn_2SiO_4:Mn^{2+},As^{3+}$ ve $(Ca,Mg)SiO_3:Ce^+$ + $(Zn,Mg)F_2:Mn^{2+}$ karışımlarının sönüm süresi uzundur (Çizelge 2.3). Daha hızlı hareketin üretilmesi için daha kısa sönüm süreli ışıldarlar kullanılır. Örneğin $Y_2Si_2O_5:Ce^{3+},Tb^{3+}$ siyah-beyaz monitörler için; $Cd_5(PO_4)_3Cl:Mn^{2+}$ veya $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ ve $(Zn,Cd)S:Cu^+$ karışımı ise tek renkli (kehribar rengi) görüntü veren monitörler için kullanılmaktadır.

Katot-ışını tüpleri için kullanılan ışıldar maddelerin çoğu süreç özelliklerini geliştirmek ve yanma kararlılıklarını arttırmak için kullanmadan önce bir oksit, silikat veya fosfat ile kaplanır.

Sızma tüplerinde renk veren ışıldar madde bir başka ışıldar madde ile kaplanmıştır. Düşük hızlandırma voltajında dıştaki maddenin ışıldaması şiddetlidir ancak yüksek voltajda ise içteki ışıldarın ışıldaması baskındır. Ek olarak, voltaja bağlı olarak parlaklığı değişen ışıldar karışımları da kullanılır.

2.7.3.2. Osiloskoplar

Osiloskoplar hızlı değişen elektriksel süreçlerin görüntülenmesi için kullanılan elektronik ölçüm cihazlarıdır.

Bu cihazların en önemli kısmı gösterge tüpleridir. Bu katot ışını tüpünde, bir termiyonik katodun yaydığı elektronlar modülatör ile yönlendirilerek deflektör tabakalarından geçer ve bir ışıldar ekranını uyarır. Operasyon voltajı 1-1.5 kV'tur ve elektronların enerjisi düşüktür. Hızlı süreçlerin gerçekleştiği dedektör tüpleri için kısa sönme zamanı gereklidir. Diğer yandan yavaş görüntü için veya düşük frekanslı periyodik süreçler için çok uzun süreli ışıldarlar kullanılır.

Işık renginin seçimi, özel dedektörün spektral duyarlılığına bağlıdır. Görsel çalışmalar için yeşil ışımaya yapan ürünler kullanılırken, fotoğrafik incelemeler için mavi ışımaya yapan ürünlerden biri seçilir. Ekranlar, bağlayıcı reaktif olarak su camı kullanılarak, çöktürme ile kaplanır. Kaplama için merkezkaç süreci ve katoforezler de kullanılmaktadır. 1-10 kV operasyon voltajı için 2-8 mg/cm² kaplama yoğunluğuna sahip ekranlar kullanılır.

2.7.3.3. Radar tüpleri

Radar tüpleri osiloskop tüplerine benzer. Bir nesneden yansıyan, geçen ve dönen radar ekolarını gösterir. Atma süresi mikrosaniye olduğu için ışıldarın cevap süresi kısa olmalıdır. Diğer yandan, radar anteninin bir tur dönmesinden sonra oluşan görüntü için ekranın ışımaya süresi yeterince uzun olmalıdır.

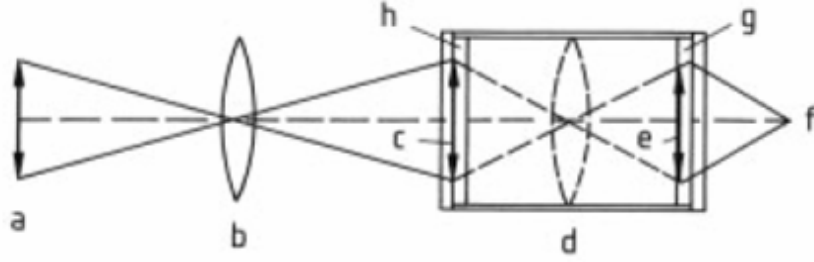
Penetrasyon ekranlarında, üst üste iki tabakadan oluşan ışıldar maddeler kullanılır. İlk tabakada mavi ışımaya olur, oluşan mavi ışık ikinci tabakayı uyararak uzun süreli sarı ışımayı oluşturur: $ZnS:Ag^+$ (mavi) ve $(Zn, Cd)S:Cu^+$ (sarı). Hareketli nesnelerin gözlenmesi için uzun süreli ışımaya istenir. Penetrasyon tüplerinde kullanılan uygun ışıldar maddeler çizelge 2.3'te listelenmiştir.

2.7.3.4. Hareketli nokta tüpleri

Hızlı hareket eden bir ışık noktası, bir katot-ışını tüpünün ışıldar ekranı üzerine odaklanmış bir elektron ışını ile gözlenir. Doğrudan geçen veya yansıyan ışık bir fotodiyod arkasında veya nesnenin önünde sinyallere dönüşür. Hızlı tarama için kısa sönme süresi ve yüksek parlaklık önemlidir. Tek renkli tarama tüpünde daha önceleri $ZnO:Zn$ kullanılırken şu anda $(Zn, Cd)S:Ag^+, Ni^{2+}$ kullanılmaktadır. Renkli taramalarda ise, $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ile $Ca_2Al_2SiO_7:Ce^{3+}$ veya $SrGa_2S_4:Ge^{3+}$ ile $SrGa_2S_4:Pb^{2+}$ kullanılmaktadır.

2.7.4. Optoelektronik Görüntü Dönüştürücü

Görüntü dönüştürücü, ilk önce bir elektron görüntüsünü insan gözünün göremeyeceği daha sonrada göreceği görüntüye dönüştürür. Görüntü dönüştürücü UV, IR ve X-ışını bölgelerinde insanın görmesine yardımcı olur (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Optoelektronik görüntü dönüştürücü ve yoğunlaştırıcının genel prensibi, a) Nesne, b) Görüntüleme objektifi, c) Optik görüntü, d) Optoelektronik görüntü sistemi, e) Elektron görüntüsü, f) Dedektör (göz veya film), g) Işıldar ekran, h) Fotokatot [23]

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. 6-20 keV elektronlarla uyarılan ışıldar madde, yüksek kuantum verimine sahiptir ve fotokatodun üretimi esnasında oluşan alkali buharına ve iyon bombardımanına karşı dayanıklıdır. Dedektörün spektral duyarlılığı ışın spektrumuna adapte edilmiş olmalıdır. Ortalama tanecik boyutu 4 μm 'yi aşmamalıdır. Sönme süresi orta ve orta-kısa arasında olmalıdır. Görüntü dönüştürücülerde kullanılan önemli ışıldar maddeler çizelge 2.4'te görülmektedir.

Çizelge 2.4. Görüntü dönüştürücülerde kullanılan ışıldarlar [23]

Işıldar	Parçacık boyut 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

2.7.5. Ürün Kodlama

Büyük ölçekte üretilmiş ürünlerin veya market değeri olan ürünlerin kodlanması için ışıldar maddeler yoğun olarak kullanılmaktadır. Büyük ölçekte üretilmiş ürünler için, belirli türleri ayırmak veya daha sonra kontrol etmek amacıyla kullanılır. Markalı ürünlerin kodlanması korsan üretilmiş taklitlerinin hızlı bir şekilde tanınmasına olanak sağlar.

Işıldar maddeler şirket amblemlerinin, sayıların, barkodların oluşumunda şeffaf veya renksiz mürekkep olarak uygulanır. 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. Beyaz renkli bileşikler olan çinko sülfür, çinko kadmiyum sülfür ve toprak alkali bileşikleri kullanılır.

Kolaylıkla uyarılabilen, uzun ve kısa süreli ışıldarlar, büyük miktarlarda üretilen ürünlerin otomatik sınıflandırma sürecinde, otomasyon, kontrol ve düzenleme amacıyla kullanılmaktadır.

1960'lardan beri, pullara uzun veya kısa süreli ışıldarlar uygulanır. Pul mektup zarfının sağ üstüne yapıştırıldığı için, makine mektubun konumunu tespit eder, otomatik olarak konumu düzeltir ve damgalar. Uzun süreli ışımaya yapan inorganik ışıldarların avantajı, uyarma ve fotoelektronik taramanın ayrı ayrı uygulanmasıdır. Bu şekilde çoğu kağıda uygulanan optiksel parlaklaştırıcıların mavi ışımaya elimine edilir. Kısa süreli ışımaya yapan ışıldarlar kullanılacaksa, optiksel parlaklaştırıcıların mavi ışımaya, mavi filtreler (<500 nm) kullanılarak elimine edilir. Pullarda kullanılan kısa süreli ışıldarlar genelde organik bileşiklerden seçilir, uzun süreli ışıldar olarak ise ortalama tanecik boyutları 5-6 µm olan katkılanmış çinko sülfürler tercih edilir.

Kağıt hamuruna eklenmiş veya yüzeye ince film olarak kaplanmış (1-2 g/m²) ışıldarlar kolaylıkla tespit edilebilen güçlü sinyaller verir.

Bazı fotoelektrik tarayıcı cihazlar, uyarma ve fotoelektrik tanımlamayı bir sistemde birleştirmiştir (luminesans tarayıcılar).

Çekler, çek kartları, pasaportlar, kimlik kartları, hediye kartları, piyango biletleri, sezon biletleri, paralar ve görünmez güvenlik işaretlerinde ışıldar maddelerle kodlama yaygın olarak kullanılır. Bu tip kodlama ile kopyalamaya karşı pasif bir koruma sağlanır. Modern renkli fotokopilerle görüntü olarak sahtesini orijinalinden ayırmak mümkün değildir. Ancak ışıldarlar kullanılarak bu ayrımı yapmak oldukça basittir. Orijinal ürün UV ışığı altında ışımaya yaparken sahtesi yapamaz. Genelde beyaz renkli ışıldar maddeler kullanılır. Orijinal ürüne ışıldar maddelerin uygulanması, plastik ürünlerde hamurun içerisine karıştırılması veya boyama şeklinde yapılır.

2.7.6. Güvenlik ve Kaza Önleme

Uzun süreli ışığa yapan inorganik ışıldar maddeler, tehlikeli alanlar, acil çıkış yolları ve elektrik şalterlerinde kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılacak maddelerin belirli özelliklere sahip olması gerekir:

- 1- Gün ışığı ve yapay ışık ile uyarılabilmelidir.
- 2- Uyarmadan sonraki ilk saatlerde şiddetli ışığa yapmalıdır.
- 3- Uzun süreli ışığa, uyarmadan saatler sonra bile insan gözü ile algılanabilir olmalıdır.
- 4- Işıma spektrumu gözün duyarlılık eğrisine uygun olmalıdır.
- 5- Yüksek kimyasal kararlılığa sahip olmalıdır.

Güvenlik amacıyla en çok kullanılan ışıldar maddeler bakır katkılanmış çinko sülfürlerdir. Spektrumları gözün spektral duyarlılığına uyar ve gün ışığı ve yapay ışık ile uyarılabilir. Uyarmadan sonra 30 saat ışımaya devam eder. Bu pigmentler ışığa yapan boyalarda, plastiklerde, seramiklerde kullanılmaktadır.

Bu pigmentlerde;

- 1- Bağlayıcı sistem renksiz ve şeffaf olmalıdır.
- 2- Katkı maddesi olarak ağır metaller kullanılmamalıdır.
- 3- Pigmentlerin yapısını bozacak basınçtan kaçınılmalıdır.

2.7.7. Dişçilikte

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

Kozmetik sonuçlar için bu gözönüne alınarak, yapay dişler hazırlanırken seramik hamuru içerisine ışıldar maddeler de ilave edilir. Başlangıçta uranil tuzları kullanılırken bu tuzların radyoaktif etkisinden dolayı daha sonraları eser element tuzlarının aktivatör olarak kullanıldığı ışıldar maddelerle çalışılmaya başlanmıştır. Seramik sürecinde, seramik hamuru ısıtılarak hazırlandığı için ışıldamanın şiddeti ve spektrumu kontrol edilememiştir. Daha sonra seramik hamurunda kullanılan yöntem geliştirilmiş ve uzun dalga boylu mavi-beyaz ışımaya yapan yapay dişler elde edilmiştir. Seryum, terbiyum ve mangan katkılanmış ytriyum silikatlar en iyi sonuçları vermiştir $[(Y_{0.937}Ce_{0.021}Tb_{0.033}Mn_{0.009})SiO_5]$.

2.8. KAYNAKLARIN KRONOLOJİK SIRALANMASI

2.8.1. Aluminat Bazlı Işıldar Çalışmaları

M. Peng ve ark. [65] yüksek sıcaklık katı hal sentez yöntemi ile açık atmosferde $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$ ışıldarını hazırlamışlar, bileşik içinde $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ indirgenmesini gözlemlemişler ve açık atmosferde $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ indirgenme sürecini yük denkliği modeli ile açıklamışlardır. Model üzerine denemeler yaparak, bileşik içinde oluşan negatif kusur merkezlerinde bulunan elektronların Eu^{3+} iyonlarını daha düşük değerlik basamağındaki Eu^{2+} iyonlarına indirgediklerini deneysel olarak belirlemişlerdir.

Z. X. Yuan ve ark. [66] farklı başlangıç bileşimlerinden katı hal sentez yöntemi ile $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ ışıldarını hazırlamışlardır. Faz bileşimi ve ışımaya spektrumunun başlangıç bileşimindeki farklılıktan etkilenmediğini belirlemiştir. Bununla birlikte ışımaya karakteristiklerinin başlangıç bileşimlerinin değişiminden etkilendiği gözlenmiştir. Hesaplanan tuzak derinliği ve derişimi, stronsiyum iyonlarınca daha zengin olan faza göre daha derin olduğu için daha uzun süreli bir ışımaya, Al/Sr oranı $R=3.5$ olan fazda gözlenmiştir.

Y. Lin ve ark. [67] $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarını sentezlemişler ve ışım özelliklerini incelemişlerdir. Işıma spektrumunda 407 ve 494 nm'de ilki zayıf ikincisi daha şiddetli iki ışım bandı gözlenmiştir. Işıma merkezi olan Eu^{2+} ve tuzaklar arasındaki enerji değişimleri, 20 saatten daha uzun süreli bir ışımaya neden olmaktadır.

C. Chang ve ark. [68] birlikte çöktürme yöntemiyle nano boyutta $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ve $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarını sentezlemiş, karakterize etmiş ve ışım özelliklerini incelemişlerdir. Işımlar sırasıyla 480 ve 505 nm de ışım pikleri göstermektedirler. Katı hal yöntemiyle sentezlenen ışıldarla karşılaştırıldığında ışım piklerinde maviye kayma gözlenmiştir. Maviye kayma tanecik boyutunun artmasıyla azalmaktadır. Sentezlenen her iki ışıldar da uzun süreli ışım yapmaktadır.

A. Nag ve ark. [69] $\text{Eu}(\text{II})$ ve $\text{Dy}(\text{III})$ katkılanmış stronsiyum aluminat ışıldarlarının ışım süresi üzerine borik asitin etkisini incelemişler. Bu amaçla $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ve $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarlarını sentezlemişler ve tanımlamalarını, IR, ^{27}Al -NMR, MASS spektrumları ve x-ray toz difraksiyonu (XRD) tekniği ile yapmışlardır. Işımlarla birlikte oluşan amorf boratları uzaklaştırmak için sıcak asetik asit veya asetik asit/gliserin ile yıkama işlemi yapmışlardır. Foto iletkenlik ölçümleri elektron ve deşik tuzaklarını göstermektedir. Dy^{3+} iyonları borat kompleks iyonlarında borla yer değiştirmektedir; $[\text{Dy}-\text{BO}_4-\text{V}_{\text{Sr}}]^{2-}$ ve deşik tuzakları olarak görev yapmaktadır. Elektron merkezleri, oksijen boşlukları ile BO_3^{3-} birleşmesiyle oluşmaktadır. UV ışığı ile uyarıldığında, elektron tuzaklarında elektron tuzaklanır ve $[\text{BO}_3-\text{V}_{\text{O}}(\text{e})]^{4-}$ oluşur. Oda sıcaklığında termal uyarma ile $[\text{Dy}-\text{BO}_4-\text{V}_{\text{Sr}}(\text{h}^*)]^{-1}$ iyonundan deşik salınır. Elektron ve deşiklerin yeniden birleşmesiyle enerji açığa çıkar ve bu enerji Eu^{2+} iyonunun uzun süreli ışımında uyarıcı olarak kullanılmaktadır.

W. Minquan ve ark. [70] katı hal tepkime süreci ve $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ fazının oluşum koşullarını çalışmışlardır. İlk önce yaklaşık $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ fazı oluşmakta, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ civarında $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ fazları, üçüncü olarak $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de saf $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ fazı oluşmaktadır. X-ışınları toz difraksiyonu tekniği ile yapısal tanımlaması yapılmış ve kristal sistemi ortorombik ve simetrisi Pmmm, hücre parametreleri $a=24.765$, $b=8.478$, $c=4.882$ olarak bulunmuştur.

S. H. Han ve ark. [71] $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ce}^{3+}$ ışıldarlarını katı hal tepkimesiyle sentezlenmiştir ve H_3BO_3 ergitici olarak kullanılmıştır. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazı % 80 mol H_3BO_3 kullanılarak tek faz olarak sentezlenmiştir. Optimum katkılama derişimleri sırasıyla % 6 mol Eu^{2+} ve Ce^{3+} olarak belirlenmiştir. Eu^{2+} katkılanmış örneğin fotoluminesans spektrumunda 495 nm 'de ışımaya gözlenirken Ce^{3+} katkılanmış örnekte 400 nm 'de gözlenmiştir. Katodoluminesans çalışmaları, her iki ışıldarın da $200\text{--}300\text{ V}$ gibi düşük bir voltajda uyarıldığını göstermektedir.

D. Wang ve ark. [72] beyaz ışıldar $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ matriks fazını SrCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve H_3BO_3 karışımlarını $1:3.5:0.135$ mol oranlarında ve $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $4\text{--}7$ saat fırınlarak elde edilmiştir. Bileşimin kristal sistemini ortorombik, uzay grubunu Pmmm ve hücre parametrelerini $a=24.7451(2)\text{ \AA}$, $b=8.4735(6)\text{ \AA}$, $c=4.8808\text{ \AA}$, $V=1023.41(3)\text{ \AA}^3$, $Z=2$ ve yoğunluğunu da $D=3.66\text{ gcm}^{-3}$ olarak belirlemişlerdir.

R. Witthnall ve ark. [73] katı hal sentez yöntemi ile $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarını sentezlemişler ve 632.8 nm lazer ışığı kullanarak ışımaya özelliklerini incelemişlerdir. Işıma özelliklerini, sıcaklığın ve Cr^{3+} safsızlığının fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Konut hücrede Cr^{3+} iyonlarının bulunması 700 nm bölgesinde krom iyonlarından kaynaklanan karakteristik iki keskin ışımaya bandı ile anlaşılmaktadır. Bu ışımaya bandları ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

Z. X. Yuan ve ark. [74] Eu^{2+} katkılanmış $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ fazının kristal yapısını Rietveld analiz yöntemi ile incelemişlerdir. Sonuçlar Sr^{2+} iyonları ile yer değiştiren Eu^{2+} iyonlarının iki farklı koordinasyon çevresine sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar ışımaya spektrumunda 400 ve 490 nm’de ışımaya bandlarının gözlenmesi ile açıklanmaktadır.

K. Sato ve ark. [75] Si-taşıyıcı yüzeyinde lazer ablasyon tekniği ile $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ince filmlerini hazırlamışlardır. İnce film ışıldarları, katkılanan Eu^{2+} iyonlarının $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ elektron geçişlerinden dolayı 390, 450 ve 520 nm’de ışımaya yapmaktadır. 520 nm’deki ışımaya uyarıcı ışık kaldırıldıktan sonra 20 dakika gözle algılanabilmektedir.

H. Chander ve ark. [76] modifiye edilmiş yakma (combustion) sentez yöntemi ile nanokristalin uzun süreli $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarını sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Bu sentez sürecinde metal nitratları, ergitici ve yanıcı reaktif (üre/kamfor) kullanılarak 400-600 °C’de 5 dk bekletilmiştir. Elde edilen geniş hacimli kütle, katı hal yöntemiyle sinterleştirilmiş, elde edilen nanofazın, yapısal ve luminesans özellikleri karakterize edilmiştir.

C. Chang ve ark. [77] magnetron püskürtme yöntemiyle $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ince filmlerini hazırlamışlar ve karakterize etmişlerdir. Filmlerin 1200 °C’de indirgen atmosferde fırınlanmasıyla uzun süreli ışımaya elde edilmiştir. Fırınlama süreci esnasında $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarı ara faz olarak elde edilmektedir. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ve $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ filmleri sırasıyla 485 ve 515 nm’de ışımaya yapmaktadır.

N. Suriyamurthy ve ark. [78] $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarının fotoluminesans ve uzun süreli ışımaya karakteristikleri üzerine katyonik yer değiştirme etkisini

incelemişlerdir. Stronsiyum iyonları bakımından zayıf ve zengin ışıldarların fotoluminesans şiddetleri artmış ve uzun süreli ışımaya özellikleri ve stokiyometrik olmayan bileşim arasında bir bağıntı görememişlerdir. Stokiyometrik olmayan ışıldarlarda ışımaya maksimum dalga boyu mavi veya yeşile kaymaktadır; buna karşın uzun süreli ışımaya bandının maksimumu stokiyometri ile değişmemiştir. Yüksek kalsiyum derişimlerinde kalsiyum ile stronsiyumun yer değiştirmesi beyaz ışımaya ile sonuçlanmaktadır. Fotoluminesans ışımaya merkezleri ve uyarıcı kapatıldıktan sonraki ışımalar farklılaşmaktadır. Gümüş katkılanması, tuzak yoğunluğunun artmasından dolayı ışımaya şiddetinin değişmesine neden olmaktadır.

2.8.2. Silikat Bazlı Işıldar Çalışmaları

L. S. Dent ve F. P. Glasser [79] CdO-SiO₂ ışıldar konut kristalleri üzerine ilk sistematik incelemeleri yapmışlardır. Bileşimin hazırlanması sırasında üç bileşenli bir sistem tespit edilmiştir: CdSiO₃, Cd₂SiO₃ ve Cd₃SiO₅. İlk iki bileşimin erime noktaları sırasıyla 1285 ±10 ve 1270 ±10 °C olarak bulunmuştur. CdSiO₃-Cd₂SiO₄ ötektik noktası ise 1180±10 °C olarak tespit edilmiştir. Başlangıç karışımlarının ısıtılmasıyla CdO bileşiminin süblimleştiğini ve başlangıç karışımının bileşiminin kademeli olarak değişerek 10-20 saat fırınlamanın sonunda CdSiO₃ fazının elde edildiğini bildirmişlerdir. Başlangıç madde karışımının ilk önce eridiğini ve bileşimin Cd₂SiO₄'ten CdSiO₃'e dönüşürken yeniden katılaştığını bildirmişlerdir.

S.J. Dhoble ve ark. [80] Eu³⁺ katkılanmış CaSiO₃, (Ca,Ba)SiO₃, (Ca,Sr)SiO₃ ışıldarlarını sol-jel yöntemi ile hazırlamışlardır. Hazırlanan jelleri 100 °C'de 3-4 saat, 300 ve 600 °C'de 2 saat ısıtmışlar ve 850 °C'de kristallenmenin başlamasını DTA çalışmalarıyla görmüşlerdir. 254 nm ile uyarılan ışıldar fazlar Eu³⁺ iyonlarının ⁵D₀→⁷F₂ geçişleri nedeniyle kırmızı ışımaya yapmaktadır.

B. Lei ve ark. [81] pembe ışığa yapan yeni $\text{CdSiO}_3:\text{Sm}^{3+}$ ışıldarını katı hal sentez yöntemiyle $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 saat fırınlayarak hazırlamış, karakterize etmiş ve ışığa özelliklerini incelemişlerdir. 254 nm ile uyarılan ışıldar karanlıkta 5 saat ışığa yapmaktadır.

B. Lei ve ark. [82] uzun süreli ışığa yapan yeni $\text{CdSiO}_3:\text{Mn}^{2+}$ ışıldarını sentezlemişlerdir. Işıldar, renk koordinatları (CIE) $x=0.5814$ ve $y=0.4139$ olan turuncu bir ışığa yapmaktadır. Işıma spektrumunda 275 nm 'de Mn^{2+} iyonlarının d-orbitallerinin spin yasaklı geçişleri gözlenmiştir.

J. Kuang ve ark. [83] $\text{CdSiO}_3:\text{Mn}^{2+}$ ışıldarının uzun süreli ışığı üzerine birlikte katkı iyonlarının RE^{3+} (Y, La, Gd, Lu) etkisini incelemişlerdir. Turuncu ışımının süresi katkı iyonlarıyla daha da artmıştır. RE^{3+} iyonlarının katılanması konut kristalde yük denkliliğini bozmuş ve tuzak merkezlerinin oluşumuna yol açmıştır. Bu merkezler elektron ve boşluk tuzakları olarak davranmaktadır.

J. Kuang ve ark. [84] beyaz ışığa yapan $\text{SrSiO}_3:\text{Dy}^{3+}$ ışıldarını hazırlamış ve ışığa özelliklerini incelemişlerdir. $\text{SrSiO}_3:\text{Dy}^{3+}$ ışıldarı, uyarıcı ışık kapatıldıktan sonra karanlıkta 1 saat ışığa devam etmektedir. Dy^{3+} iyonlarının 480 nm 'de mavi ışığa (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$) ve 572 nm 'deki sarı ışığa (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) bandlarının örtüşmesi beyaz bir ışığa neden olmaktadır. Dy^{3+} iyonlarının katılanması konut kristalde yük dengesini bozarak kusur merkezlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Bu merkezlerin tuzak merkezleri olarak davranmasıyla, uzun süreli ışığa meydana gelmektedir.

J. Kuang ve ark. [85] $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ışıldarını sentezlemiş ve ışığa özelliklerini incelemişlerdir. Konut kristalin ışığını Pr^{3+} iyonları absorplamaktadır ve bu enerji aktarım süreci uzun süreli ışığa neden olmaktadır.

Y. Lin ve ark. [86], Eu^{2+} ve Dy^{3+} iyonları katkılanmış $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ışıldarını katı hal sentez yöntemiyle, zayıf indirgen bir atmosferde hazırlamış ve ışımaya özelliklerini incelemiştir. 477 nm'de Eu^{2+} iyonlarının $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ geçişleri gözlenmektedir. Işıldar karanlıkta 5 saat ışımalarını sürdürmektedir.

Y. Lin ve ark. [87], Eu^{2+} ve Dy^{3+} katkılanmış $\text{R}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (R: Ca, Sr, Ba) ışıldarını sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Işıldar fazları Eu^{2+} iyonlarının $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ elektronik geçişinden dolayı sırasıyla 471, 458 ve 439 nm'de ışımaya yapmaktadır.

Jiang L. ve ark. [88] $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{Nd}^{3+}$, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{Nd}^{3+}$, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarlarını sentezlemiş ve ışımaya özelliklerini incelemiştir. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{Nd}^{3+}$ ve $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ışıldarları sırasıyla 447 ve 516 nm'de iki ışımaya bandı gösterirken, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{Nd}^{3+}$ ışıldarı 447 nm'de bir ışımaya bandı göstermektedir.

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 nitrat (Al(NO₃)₃.9H₂O): Merck firmasından % 99.00 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerinin sentezlenmesi için kullanılmıştır.

Amonyum karbonat ((NH₄)₂CO₃): Merck firmasından % 99.00 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerinin hazırlanabilmesi için başlangıç maddeleri olarak kullanılan metal karbonatların elde edilmesi amacıyla kullanılmıştır.

Silisyum dioksit (SiO₂): Merck firmasından % 99.00 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerin sentezi için kullanılmıştır.

Tetraetilortosilikat (Si(OC₂H₅)₄): Merck firmasından % 99.99 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerinin sentezlenmesi için kullanılmıştır.

Stronsiyum karbonat (SrCO₃): Merck firmasından % 99.00 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerinin sentezlenmesi için kullanılmıştır.

Stronsiyum nitrat (Sr(NO₃)₂): Merck firmasından % 99.00 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerinin sentezlenmesi için kullanılmıştır.

Kalsiyum karbonat (CaCO₃): Merck firmasından % 99.95 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerinin sentezlenmesi için kullanılmıştır.

Baryum karbonat (BaCO₃): Merck firmasından % 99.90 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerinin sentezlenmesi için kullanılmıştır.

İtriyum oksit (Y_2O_3): Merck firmasından % 99.90 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerde aktivatör iyonlar olarak kullanılmıştır.

Lantan oksit (La_2O_3): Merck firmasından % 99.90 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerde aktivatör iyonlar olarak kullanılmıştır.

Seryum oksit (CeO_2): Merck firmasından % 99.90 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerde aktivatör iyonlar olarak kullanılmıştır.

Praseodmiyum oksit (Pr_2O_3): Merck firmasından % 99.90 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerde aktivatör iyonlar olarak kullanılmıştır.

Neodmiyum oksit (Nd_2O_3): Merck firmasından % 99.90 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerde aktivatör iyonlar olarak 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.

Gadolinyum oksit (Gd_2O_3): Merck firmasından % 99.90 saflıkta temin edilen madde ışıldar konut kristallerde aktivatör iyonlar olarak kullanılmıştır.

Terbiyum oksit (Tb_2O_3): 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.

Holmiyum oksit (Ho_2O_3): Merck firmasından % 99.90 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerde aktivatör iyonlar olarak kullanılmıştır.

İtterbiyum oksit (Yb_2O_3): Merck firmasından % 99.90 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerde aktivatör iyonlar olarak kullanılmıştır.

Çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$): Merck firmasından % 99.00 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerinin sentezlenmesi için kullanılmıştır.

Çinko oksit (ZnO): Merck firmasından % 99.00 saflıkta temin edilen madde, ışıldar konut kristallerinin sentezlenmesi için kullanılmıştır.

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

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

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

Termoluminesans Okuyucu: Harshaw QL Termoluminesans Okuyucu, ışıldar bileşiklerin tuzak parametrelerinin hesaplanması için kullanılmıştır.

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

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

Infrared Spektrometresi (FT-IR): Wattson Marka Winfirst Satellite Model cihaz ışıldar bileşiklerinde M-O bağlarının incelenmesi amacıyla kullanıldı. Ölçümler KBr peleti hazırlanarak 400-4000 cm⁻¹ aralığında gerçekleştirildi.

Reflektans UV: Varian Cary 100 Bio model cihaz, ışıldar konut kristallerinin absorpsiyon ölçümleri için kullanıldı.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): SEM ölçümleri, LEO marka 440 Bilgisayar Kontrollü Digital model cihazla gerçekleştirildi.

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

Bilyalı değirmen: Başlangıç karışımları, Fristch marka bilyalı değirmende öğütüldü.

3.2. METOT

3.2.1. Sentez Yöntemleri

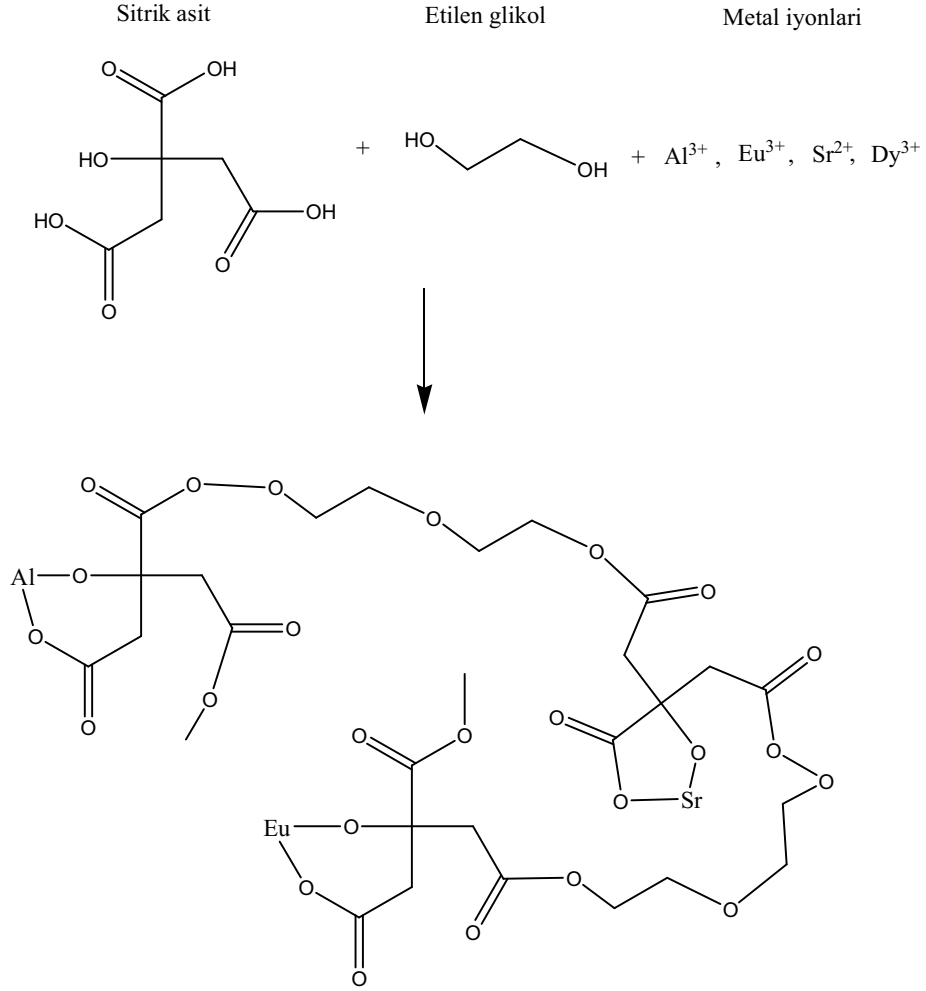
3.2.1.1. Katı hal sentez yöntemi

Metal karbonat ve/veya oksitleri uygun stokiyometrik oranlarda tarılarak bilyalı değirmende öğütüldü. Öğütülen başlangıç madde karışımları yatay tüp fırında açık hava veya indirgen (%95 N₂-%5 H₂) gaz atmosferinde yüksek sıcaklıkta fırınlanarak kristalin ışıltar maddeler hazırlandı.

3.2.1.2 Pechini sol-jel yöntemi

Metal oksit tozlarını hazırlamak için iyi bilinen ve basit bir yöntemdir. Bu yöntemde metal tuzları, etilen glikol ve sitrik asit karışımı ile düşük sıcaklıkta ısıtılarak polimerik ürünlere dönüştürülür. Bu yöntem, sulu çözeltide sitrik asitle metal katyonlarının oluşturduğu şelatlardan stokiyometrik oranlarda ve moleküler düzeyde metal katyonu karışımların oluşturulmasına olanak sağlar. Daha da iyisi, bu süreç düşük maliyetli, homojen bileşimli, yüksek saflıkta ve düşük sıcaklıkta seramik filmlerin elde edilmesinde kullanılır. Pechini yöntemi iletken malzemeler, optik

malzemeler, ferroelektrik malzemeler gibi özellikli ince filmlerin hazırlanmasında tercih edilir [89].



Şekil 3.1. Pechini sürecinin şematik gösterimi

Pechini yöntemi, etilen glikol ile organik poliasitlerin esterleşmesi ve oluşan polimerlerin metallere şelatlaşmasına dayanır (Şekil 3.1.). Sitrik, tartarik gibi bir hidrokarboksilik asit ve glikol gibi polialkoller sulu çözeltide metal katyonları ile polibazik asit şelatları oluştururlar. Asitlerin çoğu ile karşılaştırıldığında, sitrik asit ($C_3H_4(OH)COOH)_3$) kararlılığının yüksek olması nedeniyle Pechini sürecinde çok yaygın olarak kullanılır. İki karbonil ve bir hidroksi grubu içeren sitrat anyonları metal katyonlarıyla çok kararlı kompleksler oluşturabilirler. Etilen glikol

(HOC₂H₄OH) gibi bir glikol ilavesi bir organik ester oluşumuna neden olur. Bir su molekülü açığa çıkarak, kondenzasyon tepkimesi meydana gelir. Karboksilik asitten gelen hidroksit iyonları alkolden gelen protonla birleşerek su açığa çıkmaktadır. Kondenzasyon ve polimerizasyon tepkimeleri ısıtma ile sürer.

3.2.1.3. Klasik sol-jel yöntemi

Sol-jel teknolojisi, çözültiden yola çıkılarak farklı uygulama alanlarına yönelik olarak seramik, cam ve kompozit malzemelerin üretim tekniğine verilen genel isimdir. Metal alkoksit çözülteleri veya metal tuzları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşikler belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir çözelti hazırlanır. Bu çözeltinin belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde çözelti içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal tepkime ve taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelir (jelleşme) ve bu ağ gitgide büyüyen ve sistem içerisindeki bütün noktalara ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirir [90].

Sol; sıvı içerisinde koloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Bu katı taneciklerin, büyük dispersiyon kuvvetlerine sahip olabilmesi için yeterince küçük olmaları gerekmektedir.

Kolloid; kolloid olarak tanımlanan tanecikler gözle görülemeyecek kadar küçük 500 nm (1 nm= 10⁻⁹ m) ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklerdir. Bu tanecikler normal optik mikroskopla görülemezler.

Jel; koloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeleklere denir. Jel, katı ve sıvı faz arasında bir ara fazdır [91].

Sol jel yönteminin basamakları

- 1- Alkoksit hidrolizi
- 2- Peptitleşme veya polimerizasyon

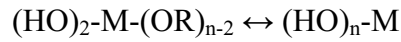
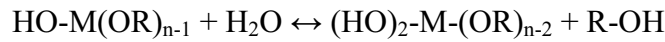
- 3- Jel eldesi
- 4- Kalsinasyon/sinterleşme

Alkoksit Hidrolizi: Sol oluşturmak için başlangıç maddesi olarak genel gösterimi $M(OR)_n$ formülüyle ifade edilen alkoksitler kullanılır. M: kaplanacak metal malzemeyi; R: $-CH_3$ (metil), $-C_2H_5$ (etil) gibi alkil grubunu; n: metalin değerliğini gösterir.

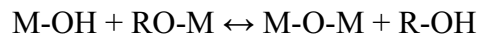
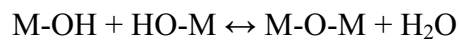
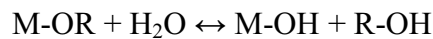
İçerdikleri elektronegatifliği yüksek -OR grubu sebebiyle, metal alkoksitlerin tepkimeye katılıma eğilimleri yüksektir. -OR'deki alkil gruplarını değiştirmekle fiziksel özelliklerde farklılıklar sağlanır [91].

Hidroliz hızını etkileyen faktörler: Su miktarı, katalizör tipi, çözelti derişimi ve sıcaklıktır. Normal olarak, alkoksitler alkolde çözünür ve asidik/bazik yada nötr koşullarda su ile hidroliz olur. Optimum koşullarda su/alkoksit mol oranı 100:1 olmalıdır. Böylece alkoksit tanecikleri, bol su içinde birbirleri arasındaki mesafeyi açabilirler. Asit katalizörleri, polimerleri zayıf bağlarla bağlarken, baz katalizörleri kuvvetli bağlarla bağlar. Destile su ile sıcak ortamda (> 80 °C) çalışıldığında daha kararlı bir kolloid yapı oluşturur [91].

Hidroliz tepkimeleri;

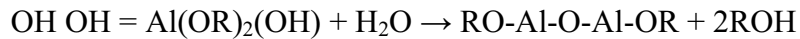


Kondenzasyon tepkimeleri;



Peptidleşme: Peptidleşme, çökeltilerin bir çözücü etkisiyle dağıtılmasıdır. Bu çökeltilerin dağıtılmasıyla bir sol hazırlanmış olur. Peptidleşmede kullanılan en uygun maddeler, elektrolitlerdir. Elektrolitler, taneciklere belli bir yük verirler. Peptidleşme bir dekoagülasyon olayıdır. Koagülasyon ise kolloidal taneciklerin elektrik yükünün sıfır olması sonucu büyüyerek çökmeleridir. Bir çözelti, negatif yüklü bir kolloidal çözelti oluşturuyorsa, OH⁻ iyonları ile (bazlarla), pozitif yüklü bir kolloidal çözelti oluşturuyorsa, H⁺ iyonları ile (asitlerle) peptidleştirilirler. Eklenecek asit miktarı ile ortamın pH değeri ayarlanır. Çözeltiye verilen elektrolit gereğinden az veya çok olursa, peptidleşme olmaz. Yüksek derişimdeki elektrolitler, tanecikleri yüksüzleştirerek peptidleşmeyi önler. Az miktarda kullanıldığında ise verdiği yük de yeterli olmayacağından çökelti durumu devam eder. Asit/alkoksit oranının optimum noktasını tespit etmek için deney tüplerine artan miktarlarda asit ilavesi yapılır. Jelleşme noktasında önce bir azalma ve sonra tekrar artma görülür. En düşük nokta optimum nokta olup, bunun altı ve üstündeki asit miktarları az veya çok gelmiştir. İlk etapdaki jelleşme hacmindeki azalma, asitin tanelerinin elektrik yükü üzerindeki etkisinden dolayıdır. Verilen asit miktarı arttıkça, artı (+) yüklü tanecikler anyonları absorbe eder ve nötr duruma geçerler. Böylece tanecikler arası itme kuvveti azalır, ve birbirlerine daha çok yaklaşırlar, bu da jelleşme hacminde azalma meydana getirir. Seçilen asit miktarı kadar asit cinsi de peptidleşmeyi etkileyen önemli faktörlerden birisidir. İyonlaşma sabitleri 1.10⁻⁴'ün altında olan asitler, asit derişimi çok düşük olduğundan peptidleşmeyi sağlayamazlar. Elektrik yükü etkisinin sağlanabilmesi için, asidin kuvvetli olması gerekir. Bu koşul birkaç kuvvetli asidin dışında hemen hemen tüm diğer organik asitleri devre dışı bırakmaktadır [91].

Peptidleşme tepkimesi;



Jel Eldesi: Jel genel olarak iki bileşenden oluşur. Katı-sıvı jel, sıvısı çok olan katı ve sıvı fazlar arası bir sistemdir. Jelleşme olayı, kolloidal taneciklerin şekilleriyle yakından ilgilidir. Jeli oluşturan moleküller birbirine zayıf veya kuvvetli bağlarla bağlanarak, aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluştururlar.

Jeller yapısal özelliklerine göre, elastik, rijid ve tiksotropik olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Alüminyum hidroksit, jelatin veya jöle, nişasta, çeşitli sabunlar ve bir çok organik polimerler elastik jellere örnektir. Elastik jellerde, moleküller van der waals bağları gibi zayıf bağlarla birbirine bağlı olduğundan, sıcaklık değişimi ile bu bağlar kolayca kopar ve faz tersinirlik gösterir. Silika jel, rijid jellere örnektir. Bu jelin yapısı polimerizasyon sonucu üç boyutlu bağlardan meydana gelir. Bu bağlar kuvvetle birbirine bağlandığından ne jel, ne de katı faz, sıvı ilavesi ile kolloidal dispersiyona uğramaz. Tiksotropik jeller ise, sallanma, karıştırma ya da ultrasonik veya yüksek frekanslı seslerin etkisiyle kolloidal çözeltiye dönüşür. Tiksotropik jellere, ferritoksit, alümina, metalik sabunlar ve bentonit gibi killer örnek verilebilir.

Jel oluşumunun en önemli adımı, bu jelin çatlak oluşumuna imkan vermeden kurutulmasıdır. Jellerde kurutma, çözücünün (alkol, su) fazlalığının giderilmesidir. Kurutmada jel büzülür ve meydana gelen katı yüksek miktarda gözeneklilik içerir. Bu katıya *xerojel* denir. Kurutma sırasında meydana gelen kırılmalar kapiler kuvvetlerden doğar. Jeldeki gözenek çapları nanometre boyutunda ise, içerdikleri sıvının hidrostatik basıncı çok yüksek olacaktır. Buna göre küçük gözeneklere sahip jeller daha çabuk kırılacaktır. Bunu önlemek için çok yavaş kurutma yapılarak, meydana gelecek gerilmeler giderilebilir. Jelin gözenek boyutu artırılıp muhtemel kuvvetler azaltılabilir. Kuruyan jeldeki kapiler gerilimi azaltmak için önerilen yöntemler şunlardır [91];

- Gözenek çapını büyütme,
- Gözenek büyüklüğü dağılım aralığını daraltma,
- Sıvının yüzey gerilimini düşürme,
- Sıvı ile katı arasındaki değme açısını azaltma

Sol jel yöntemiyle hazırlanan jeller koloidal ve polimerik jeller olma üzere ikiye ayrılır.

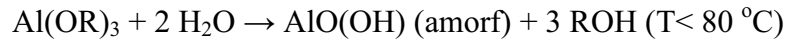
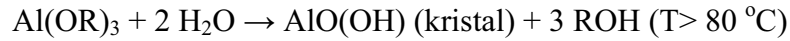
Kolloidal Jeller: Bunlar da kendi aralarında ikiye ayrılır [91];

1. Monodispers kolloidler
2. Polidispers kolloidler

Monodispers kolloidler aynı şekil ve boyuta sahip taneciklerden oluşur. Bu jellerin aglomerasyon (toplanma) eğilimleri olduğu için hazırlanmaları zordur. Fakat kontrol edilebilen şartlarda çalışıldığında veya doymuş çözeltilerin aşısı olarak kullanılmasıyla istenilen sol elde edilebilir. *Polidispers kolloidler*, düzensiz şekil ve boyuta sahip taneciklerden oluşur. Bu nedenle, bu sistemlerde ancak ortalama boyut ve miktardan söz edilebilir. Peptizasyonda (çökeltilerin bir çözücü etkisiyle dağıtılması etkisi) kullanılan asit türünün de etkisi vardır. Genel olarak kompleks olmayan veya zayıf asitler sol oluşumunda etkilidir. Örneğin IO_4^- ve F^- gibi asit anyonları peptizasyon için gerekli özelliklere sahip değildir. NO_3^- ve ClO_4^- anyonları oluşan yapıyı kırıp, peptizasyon sağlama özelliğine sahiptir. Örneğin; $Al(OH)_3$ bayerit jellerinin eldesinde yabancı katyonlar ve çözeltinin pH değeri de etkilidir. Hidroksit eldesi için $Al(NO_3)_3$, pH=10 da dağıtılır ve 6 saat bekletilirse mikrokristalin $Al(OH)_3$ elde edilir.

Alkoksitlerin hidrolizi ile elde edilen alüminyum hidroksit jel çökeltisi, amorf monohidroksit içerir. 80 °C'de oluşturulan jelde ise böhmit (AlO_2H) bulunmaktadır.

Bu durumdaki tepkimeler aşağıdaki gibidir ;



Polimerik jeller, metal oksitlerden elde edilirler. Metal oksitlere suyun eklenmesiyle hidrolize olurlar. Hidrolizasyon ve kondenzasyon tepkimeleri ile polimerize oksit yapısı oluşur. Çözeltideki polimerler kondenzasyon tepkimesi ile

büyürler. Bu, solden jele geçiş noktasıdır ve çözeltinin viskozitesindeki artış ile belli olur. Jel kurutulduktan sonra, yoğun seramik malzemesi için ısı işleminden geçirilir. Jelin yapısına ve oluşum koşullarına göre, ısı işlem esnasında şu tepkimeler meydana gelir;

- Tuzların ayrışması,
- Karbonizasyon veya atık organik yanması,
- Kimyasal suyun uzaklaşması,
- Mikro gözeneklerin kaybolması,
- Yoğunlaşma

Sol jel prosesinin diğer tekniklere göre avantajları [91],

- 1- Tepkimeleri gerçekleştirmek için büyük ve karmaşık sistemler gerekmiyep, küçük tepkime kapları yeterli olmaktadır.
- 2- Tepkimelerin gerçekleşmesi için inert bir ortam gerekmemektedir.
- 3- Başlangıçta ortam sulu ya da organik çözücülüdür. Tepkimenin akışı üzerinde etkili olan parametrelerin kontrol edilmesiyle, elde edilecek ürünün özellikleri kontrol edilebilmektedir.
- 4- Diğer süreçler ile elde edilemeyen, iyi bir şekilde homojenleştirilmiş çok bileşenli sistemler hazırlanabilmektedir.
- 5- Jellerin yüksek reaktivitesinden dolayı, bilinen cam ve seramik süreçlerinden çok daha düşük sıcaklıklarda çalışılmaktadır.
- 6- Süreçte minerallerin yerine sentetik başlangıç maddelerinin kullanılmasıyla, yüksek saflıkta ürün sentezlenebilmektedir.
- 7- Tepkime sıcaklığının düşük olması, buharlaşma sonucu ortaya çıkan madde kaybının minimum olmasını sağlar.

- 8- Kullanım amacına uygun elyaf, film, seramik, kaplama maddelerinin v.s. sentezi mümkün olabilmektedir.

3.2.1.4. Hidrotermal sentez yöntemi

Metal tuzlarının veya alkoksitlerinin, organik ve/veya polar bir çözücüdeki çözeltisi ile alkoksi bileşikleri sulu ve zayıf asidik ortamda hidrolizlenmekte ve jelleşme gerçekleşmeden hidrotermal üniteye alınarak değişik sıcaklık ve yüksek basınç altında nano boyutta toz ürünler elde edilebilmektedir [90].

3.2.2. Yapısal Tanımlama Yöntemleri

İşıldarların optimum sentez koşulları DTA/TG kombine sistemi kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen ışıldarların yapıları x-ray toz diffraksiyonu tekniği ile aydınlatılmış ve yapısal çözümlenmeler WinXpow paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tanecik boyutu ve element analizleri SEM-EDX yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Bileşiklerin uyarma ve ışımaya spektrumları, kuantum verimleri ve elektronların tuzaklanma süreleri fotoluminesans spektrometresiyle incelenmiştir. Termoluminesans (TL) ışıldama eğrileri TLD okuyucu ile 1 °C/s çizgisel ısıtma hızıyla alınmıştır. Tüm ışıldarlar oda sıcaklığında yaklaşık 0.040 Gy/s doz oranında ⁹⁰Sr/⁹⁰Y β-ışını (2.25 MeV) kaynağı ile ışınlanmış ve kaydedilen TL ışımaya eğrileri *Pik Biçimi ve Bilgisayar ile Işıldama Eğrisi Ayrışımı* (CGCD) yöntemi ile analiz edilerek tuzak derinliği ve tuzak parametreleri hesaplanmıştır.

3.2.2.1. X-Işınları kırınımı

X-ışınının elektrik vektörüyle, ışının içinden geçtiği maddenin elektronları arasındaki etkileşim sonucu uyumlu bir saçılma meydana gelir. X-ışınları bir kristaldeki periyodik düzenli ortam tarafından saçıldığında, saçılmayı yapan merkezler arasındaki mesafe x-ışının dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar (destekleyici veya sönümlü) girişim yapar ve kırınım deseni elde edilir. Bragg denklemi, $n\lambda=2d\sin\theta$ (n: tam sayı, λ : kullanılan x-ışınının dalgaboyu, d: düzlemler arası uzaklık), kullanılarak ölçülen yansıma açılarından d değerleri, yansımaların şiddetinden de atomların kristal içindeki konumları belirlenir.

3.2.2.2. Deneysel kırınım yöntemleri

1916, 1917 yıllarında Debye ile Scherrer ve bunlardan bağımsız olarak Hull tarafından geliştirilen toz kırınımı yöntemi, kristal yapısı hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bu metotta, toz haline getirilmiş kristalin faz üzerine belirli bir doğrultuda tek dalga boylu x-ışınları düşürülür. Rastgele yönelen kristal düzlemlerinin bir kısmı kırınım için uygun yönelimlere sahip olmasa da bir kısmı uygun doğrultuda olacak ve hatta birbirlerinden çıkan kırınıma uğramış ışın demetlerini de kuvvetlendireceklerdir.

Her doğrultuda yönelmiş kristal tozları içerisinde kırınıma uğramış x-ışınları, her biri kristal örgü düzlemlerinin belirli bir takımına ait olacak şekilde ortaya çıkmış birçok kırınım konisi oluşturacaktır. Daha sonra bu koniler uygun bir düzenek yardımı ile fotoğraf filmlerine kayıt edilir ve Bragg kanunu ile verilen eşitlik kullanılarak kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeler ve buradan da diğer örgü parametreleri hesaplanabilir.

3.2.2.3. Bragg kanunu

X-ışını demeti bir kristal yüzeyine θ açısıyla çarptığında, bir kısmı yüzeydeki atom tabakası tarafından saçılır. Işın demetinin saçılmayan kısmı ikinci atom tabakasına ulaşır. Bu tabakada yine bir kısmı saçılırken, geriye kalan ışın üçüncü tabakaya geçer. X-ışını kırınımı için:

(1) atom tabakaları arasındaki mesafe yaklaşık olarak ışın dalga boyu ile aynı olmalıdır.

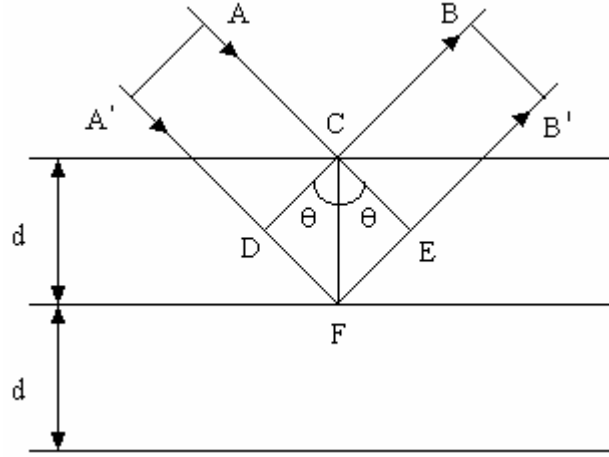
(2) saçılma yapan merkezler çok düzgün ve tekrarlanır bir düzende bulunmalıdır.

Bragg Kanunu, kristallerde kırınım olayını fiziksel bir modelle açıklamaktadır. Buna göre tek renkli bir x-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde, x-ışını kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılır. Her düzlem x-ışınının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerler aldığı anda meydana gelir. Bu değerler, ışının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirebilecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım oluşur.

Bir kristal yapıda yer alan birbirine paralel atomik düzlemlerin üzerine ince bir ışın demeti θ açısıyla çarpmaktadır (Şekil 3.2). Gelen ışınların geliş doğrultusuna dik bir AA' dalga cephesi kristale çarptığında, kristalin F noktasındaki atoma çarparak saçılan B' ışını ve kristalin C atomuna çarparak saçılan B ışınına göre $|FD| + |FE|$ kadarlık bir yolu fazladan gider ve saçılan bir dalga cephesi oluşturur. Yani bu iki ışın arasında $|FD| + |FE|$ kadarlık bir yol farkı vardır. C ve F noktalarında kırınıma uğrayan A ve A' ışınlarının kuvvetlendirici girişim yapabilmesi için iki ışın arasındaki yol farkı, λ dalga boyunun tam katı olmalıdır. Yani;

$$\text{Yol farkı} = |FD| + |FE| = n\lambda \quad (3.1)$$

olmalıdır.



Şekil 3.2. Kristal düzlemlerinden x-ışınlarının saçılması [92]

$|FD| = d \sin \theta$ ve $|FE| = d \sin \theta$ yazılırsa, (3.1) denklemi

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3.2)$$

olur. Bu eşitliğe Bragg Kanunu adı verilir. Bu ifadede λ kullanılan ışının dalga boyu, n kırınım derecesi, d düzlemler arası mesafeler, θ Bragg saçılma açısı olup gelen ve saçılan ışının kristalin yüzeyi ile yaptığı açıya denir [92].

$n = 1$ için (3.2) eşitliği $2d \sin \theta = \lambda$ olur. Bunu da;

$$\sin \theta = \lambda / 2d \quad (3.3)$$

şeklinde yazabiliriz. Kırınım deneyinde kullanılabilen x ışınlarının dalga boyları; $\lambda \leq 2d$ ile sınırlıdır [92].

3.2.3. Optiksek Özelliklerin İncelenmesi Yöntemleri

3.2.3.1. Absorpsiyon spektrumu

Absorpsiyon spektrometrisi ışıltar maddelerde aktivatör atomlarının optiksel davranışlarının incelenmesi amacıyla kullanılan basit bir yöntemdir. UV-visible bölgesinde absorpsiyon spektrumunun ölçülmesiyle malzemenin absorpsiyon özellikleri karakterize edilir. Aktif safsızlıkların tespitine yardımcı olur ve onun kimyasal çevresi hakkında bilgi verir. Konut kristallerin absorpsiyon spektrumunun polarizasyonu, grup simetrilerinin ve kristal alan parametrelerinin belirlenmesinde kullanılabilir [1].

3.2.3.2. Yasak enerji aralığının hesaplanması

Değerlik bandından iletkenlik bandına elektronun uyarılmasına karşılık gelen band, temel absorpsiyon bandı olarak bilinir ve bu bandın verilerinden faydalanılarak konut kristallerin yasak enerji aralıkları hesaplanabilir. Absorpsiyon sabiti (α) ve konut kristale giren fotonun enerjisi ($h\nu$) arasındaki ilişki [94];

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (3.5)$$

bağıntısı ile gösterilir. Burada A bir sabiti; E_g konut kristalin yasak enerji aralığını; n elektronik geçişlerin tipine bağlı bir sabiti temsil etmektedir. Burada geçişler doğrudan kabul edildiği için $n=1/2$ alınmaktadır. Absorpsiyon sabitinin karesinin $(\alpha h\nu)^2$ foton enerjisine ($h\nu$) karşı grafiği çizilir. Grafiğin çizgisel kısmı x-eksenine ($h\nu$) ekstrapole edilerek yasak enerji aralığı bulunur [94].

3.2.3.3. Fotoluminesans spektrometresi

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

Uyarma spektrumu alınırken, belirli bir ışıma dalgaboyu sabit tutularak uyarma kromatörü tarama yapar. Işıma spektrumunun ölçülmesi esnasında ise uyarma dalga boyu sabit tutularak ışıma monokromatörü taratılır. Fotoluminesans tekniği Absorpsiyon Spektrometresine göre daha duyarlıdır. Uyarma spektrumu enerji transferi gibi süreçler hakkında değerlendirilebilir bilgi verir [1].

Luminesans Kuantum Verimlerinin Hesaplanması: Sentezlenen ışıldarların kuantum verimleri Wrington-Ginley-Morse Yöntemi [30] ile hesaplanabilir. Mutlak kuantum verimi ölçümleri; (1) uyarıcı dalga boyunda herhangi bir ışıma yapmayan referans örneğin difüz reflektansının tespiti ve (2) aynı şartlarda örneğin emisyonunun ölçülmesini içerir. Işıma kuantum verimi, ışıma foton sayısının absorplanan foton sayısına oranıdır. Absorplanan foton sayısı standardın ve örneğin difüz reflektans foton sayılarının farkı olarak hesaplanır.

Luminesans kuantum verimi, ϕ , (3.6) nolu eşitlik ile verilmektedir [30].

ϕ =emisyon fotonlarının sayısı/absorplanmış fotonların sayısı

$$\phi = E/(R_{st}-R_{ör}) \quad (3.6)$$

E: Örneğin düzeltilmiş ışımaya eğrisi altındaki alanı, R_{st} ve $R_{ör}$: Örnek ve absorplama yapmayan standardın difüz reflektans eğrileri altında kalan alanları.

Örnek, ışımaya bölgesinde absorpsiyon yapmıyorsa her hangi bir faktörle çarpmaya gerek yoktur. Eğer luminesans bölgesinde absorplama yapıyorsa, absorplama yapmayan referansla seyreltilerek kendi kendine absorpsiyon minimize edilir. Ayrıca luminesans kuantum verimi bir düzeltme faktörü ile toplanır [30]. Düzeltme faktörü C ;

$$C=2/(1+R') \quad (3.7)$$

R' : Luminesans bölgesinde örneğin reflektivitesi

Kuantum veriminin tespiti için ışımaya, uyarma ve difüz reflektans ölçümleri Varian Carry Eclipse Floresans Spektrometresi ile gerçekleştirildi. Ölçümler floresans modunda gerçekleştirildi. Uyarıcı ve ışımaya silit aralıkları sırasıyla 5 ve 10 nm olarak ayarlandı ve tarama orta hızda yapıldı.

3.2.3.4. Termoluminesans (TL) teknikleri

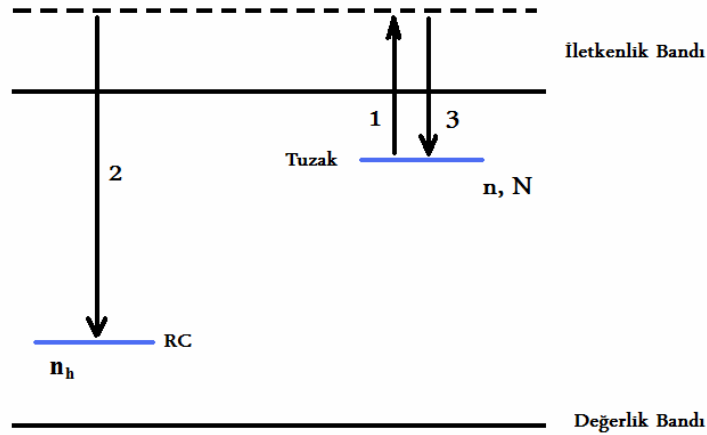
Herhangi bir radyoaktif ışınla uyarma sırasında enerji depolamış maddelerin (yarı iletken ve yalıtkanlar) çizgisel olarak artan bir sıcaklığa karşı yaydığı ışımaların grafiğe geçirilmesine termoluminesans (TL) denir. Yayınlanan ışık şiddetinin, örnek sıcaklığının bir fonksiyonu olarak çizilen grafiği “TL Işıma Eğrisi” olarak bilinir.

TL ışımaya eğrilerinin ölçülmesinin ve analizinin temel amacı, malzemedeki TL sürecini tanımlamakta kullanılan parametreleri tespit etmektir. Bu parametreler; TL tuzakları için aktivasyon enerjisi E (aynı zamanda tuzak derinliği olarak da bilinir),

frekans faktörü s , TL sürecinin kinetik mertebesi b , tuzaklara ve yeniden birleşme merkezlerine yakalanma tesir kesitleri ve bu tuzak ve yeniden birleşme merkezlerinin derişimi veya sayıdır [95].

Basit termolüminesans model: Termoluminesans süreci, bir elektron tuzağından (T) ve bir birleşme merkezinden (RC) oluşan, basit bir model göz önüne alınarak açıklanabilir (Şekil 3.3.).

Tipik bir termolüminesans deneyinde, örnek, genellikle 500 °C'ye kadar $\beta=dT/dt$ ile ifade edilen doğrusal bir ısıtma hızı ile ısıtılır. Örneğin sıcaklığı artarken, elektron tuzaklarında tuzaklanan elektronlar iletkenlik bandına geçerler (1). İletkenlik bandındaki bu elektronlar ya birleşme merkezindeki (RC) boşluklar ile birleşir (2) veya elektron tuzağında yeniden tuzaklanırlar (3).



Şekil 3.3. Termoluminesans (TL) olayı için basit iki seviyeli bir model [95]

Yayımlanan ışığın şiddeti, birleşme merkezlerindeki boşlukların ve elektronların sayısı ile orantılı geçiş hızıdır ve bu durum [95];

$$I(t) = - \frac{dn_h}{dt} \quad (3.6)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada I termoluminesans ışına şiddetini ve dn/dt birim zamanda gerçekleşen geçiş sayısını belirtir.

Tuzak parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan yöntemler:

Termoluminesans ışına eğrilerinden tuzak parametrelerinin tespiti yaklaşık 50 yıldır ilgilenilen bir konudur ve bu amaçla kullanılan bir çok yöntem geliştirilmiştir.

İlk Yükselme (IR), Değişken Isıtma Sıcaklığı Oranı (VHR), İzotermal Sönme (ID) ve Pik Biçimi yöntemleri tuzak parametrelerinin tespiti için kullanılan uygun yöntemlerdir. Bununla birlikte çoğu maddenin ışına eğrileri bir çok bandı içerir. Örtüşen bandların ayrıştırılarak tuzak parametrelerinin hesaplanması için *Kısmi Termal Temizleme Metodu ve Bilgisayarla Işıldama Eğrilerinin Ayrışımı (CGCD)* kullanılmaktadır [96-99].

Pik Biçimi yöntemi: Pik maksimum sıcaklığı T_m , yarı pik yüksekliğindeki tam genişlik $\omega=T_2-T_1$, pikin yüksek sıcaklık tarafındaki yarı genişlik $\delta=T_2-T_m$, düşük sıcaklık tarafındaki yarı genişlik $\tau=T_m-T_1$, ve geometrik faktör olarak adlandırılan $\mu_g=\delta/\omega$ gibi pik yapı parametrelerinden tuzak derinliği, E hesaplanmaktadır.

Kinetik merteye, b , yapı parametrelerinden hesaplanabilmektedir. Chen [100], geometrik faktörün (μ_g) tuzak derinliği (E) ve frekans faktöründeki (s) değişikliklerden etkilenmediğini fakat kinetik merteye ile değiştiğini belirlemiştir. Çizgisel ısıtma hızı ile μ_g değeri 0.42 ve $b=1$, 0.52 olduğunda $b=2$ değerini almaktadır.

Hesaplanan E değerleri [100];

$$\begin{aligned}
E_{\tau} &= [1.51 + 3(\mu_g - 0.42)] \frac{kT_m^2}{\tau} - [1.58 + 4.2(\mu_g - 0.42)] 2kT_m \\
E_{\delta} &= [0.976 + 7.3(\mu_g - 0.42)] \frac{kT_m^2}{\delta} \\
E_{\omega} &= [2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42)] \frac{kT_m^2}{\omega} - 2kT_m
\end{aligned} \tag{3.7}$$

Aktivasyon enerjisi ve kinetik mertebenin tespitinden sonra frekans faktörü (ön üstel faktör), s birinci ve genel merteye için sırasıyla [100];

$$\begin{aligned}
s &= \frac{\beta E}{kT_m^2} \exp\left[\frac{E}{kT_m}\right] \\
s &= \frac{\beta E}{kT_m^2} \left[\exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \left(1 + (b-1) \frac{2kT_m}{E}\right) \right]^{b-1}
\end{aligned} \tag{3.8}$$

eşitlikleri kullanılarak hesaplanmaktadır.

Bilgisayarla Işıldama Eğrisi Ayırma (CGCD) Yöntemi: Bilgisayarla Işıldama Eğrisi Ayırma (CGCD) tuzak parametrelerinin tespitinde kullanılan en önemli tekniktir. Bu yöntemin diğerlerine göre en büyük üstünlüğü örtüşen ışıma piklerini ısıtma işlemi yapmadan birbirinden kolayca ayırabilmesidir [101].

Program Hollanda Delft'te Reaktör Enstitüsünde geliştirilmiştir [102]. Bu program ışıma eğrisinden dokuz ışıma pikini aynı anda analiz edebilmektedir. Bilgisayar programında iki farklı model kullanılmıştır. Birinci modelde, ışıma eğrisi birinci mertebeden termoluminesans (TL) kinetiğinden türetilmektedir [102] (Eşitlik 3.9).

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \frac{kT^2}{E} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) * \left(0.9920 - 1.620 \frac{kT}{E_a}\right)\right] \quad (3.9)$$

İkinci modelde, Işıma eğrisi, genel mertebeden termoluminesans kinetiğinden türetilmektedir [102].

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \left(-\frac{(b-1)s}{\beta} \frac{kT^2}{E} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) * \left(0.9920 - 1.620 \frac{kT}{E_a}\right)\right)^{\frac{b}{b-1}}\right] \quad (3.10)$$

Burada n_0 (m^{-3}) $t=0$ anında tuzaklanmış elektronların derişimlerini; s (s^{-1}) birinci mertebeye için frekans faktörünü ve genel mertebeye için ön üstel faktörü; E (eV) aktivasyon enerjisini; T (K) mutlak sıcaklığı, k (eVK^{-1}); Boltzmann sabitini, β ($^{\circ}\text{Cs}^{-1}$) ısıtma hızını ve b kinetik mertebeyi temsil etmektedir.

Tüm piklerin ve zemin dağılımlarının birleşimiyle oluşan ışımaya eğrisi [102]:

$$I(T) = \sum_{i=1}^n I_i(T) + a + b \exp(T) \quad (3.11)$$

$I(T)$ ayarlanmış toplam ışımaya eğrisi, a elektronik gürültü ve maddeden yayılan infrared ışımalarını elimine eden sabittir.

(3.11) eşitliği, en küçük kareler minimizasyon işlemi ve FOM değeri (Figure of Merit) ise uyarlama sonuçlarının iyi olup olmadığına karar vermek için kullanılır [102].

$$FOM = \sum_{i=1}^n \frac{|N_i(T) - I(T)|}{A} = \sum_{i=1}^n \frac{|\Delta N_i|}{A} \quad (3.12)$$

$N_i(T)$ i. Deneysel noktalar (toplam n=200 veri noktası), $I(T)$ i. Uyarlanan noktalar, ve A uyarlanmış ışımaya eğrilerinin integrale ile elde edilmiş alanıdır.

FOM değerleri 0.0% ve 2.5% arasında ise uyarlama iyi, 2.5 % ve 3.5% arasında ise kabul edilebilir ve > 3.5 % ise kötü olarak kabul edilmektedir.

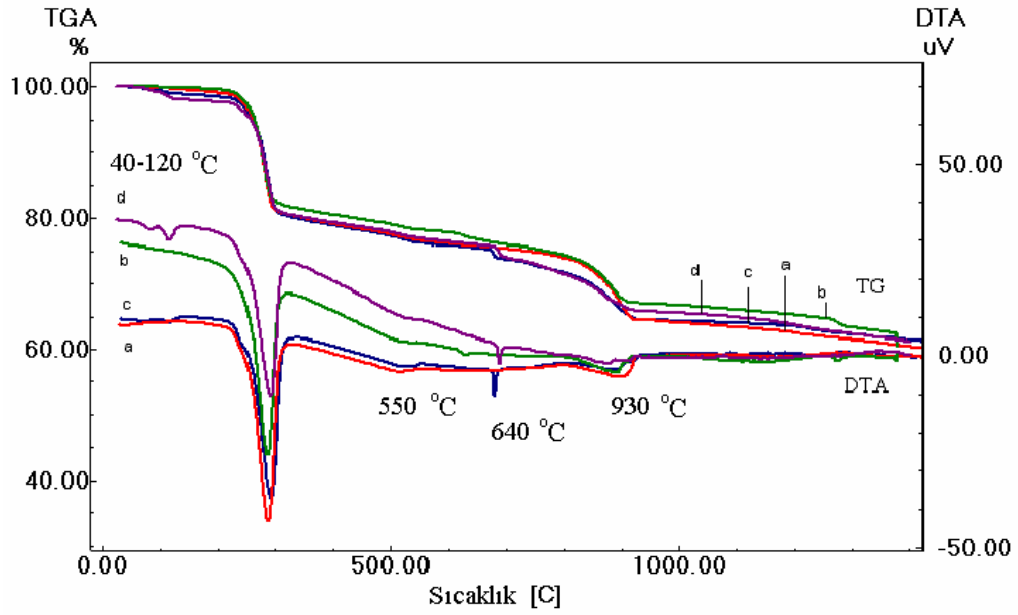
Bilgisayar programı aynı zamanda deneysel ve uyarlanmış ışımaya eğrilerinin grafik gösterimi için grafik fonksiyonu kullanmaktadır [102].

$$X(T) = \frac{N_i(T) - I_i(T)}{\sqrt{I_i(T)}} \quad (3.13)$$

3.2.4. Aluminat Bazlı Işıldarların Katı Hal Yöntemiyle Sentezlenmesi

3.2.4.1. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ışıldarının sentez koşullarının optimizasyonu

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ışıldarının sentez koşullarının optimizasyonu DTA/TG teknikleri kullanılarak yapıldı. Farklı borik asit içeriklerinde (% 0, 0.05, 0.1 ve 0.2 mol) başlangıç madde karışımları hazırlanarak 25-1400 °C sıcaklık aralıklarında DTA/TG çalışmaları gerçekleştirildi. Bileşiklerin DTA/TG eğrileri şekil 3.4'te yer almaktadır.



Şekil 3.4. Başlangıç madde karışımlarının (4SrCO_3 , $(14-x)\text{Al}(\text{OH})_3$, $x\text{H}_3\text{BO}_3$, $0.01\text{Eu}_2\text{O}_3$, $0.02\text{Dy}_2\text{O}_3$) DTA/TG eğrileri (a: $x=0$; b: $x=0.05$; c: $x=0.1$; d: $x=0.2$)

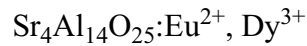
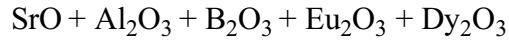
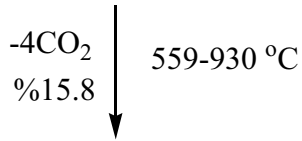
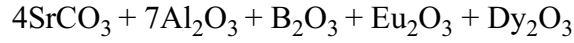
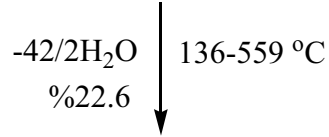
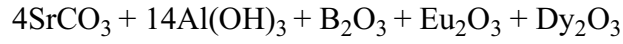
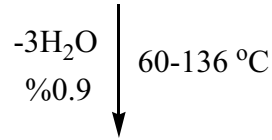
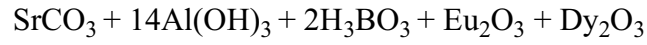
40-120 °C sıcaklık aralığında H_3BO_3 bozunarak B_2O_3 oluşmaktadır. Bu bozunma karışım içerisinde H_3BO_3 miktarı arttıkça daha net olarak gözlenmektedir. 200-550 °C aralığında $\text{Al}(\text{OH})_3$ su kaybederek bozunarak Al_2O_3 fazına ve stronsiyum karbonat ise 600-950 °C arasında bozunarak SrO fazına dönüşmektedir. Oluşan SrO fazı Al_2O_3 ile tepkiyerek $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazı oluşmaya başmakta ve 1300 °C'de dönüşüm tamamlanmaktadır. Sonrasında DTA ve TG eğrilerinde faz geçişi ve kütle kaybı gözlenmemesi tepkimenin tamamlandığını göstermektedir. Borik asit derişiminin artması, ışıldar maddenin krozenin içerisinde kısmen erimesine neden olmaktadır. Bileşiklerin termal analiz sonuçları çizelge 3.1'de verilmektedir. Önerilen oluşum mekanizması şekil 3.5.'te verilmektedir.

Çizelge 3.1. (4SrCO₃, (14-x)Al(OH)₃, xH₃BO₃, 0.01Eu₂O₃, 0.02Dy₂O₃) başlangıç maddelerinin termal analiz sonuçları

Başlangıç karışımları	Basamak Sayısı	Ürün	Bozunma sıcaklık aralıkları (°C)	% Kütle kayıpları
4SrCO ₃ , 14Al(OH) ₃ , 0.01Eu ₂ O ₃ , 0.02Dy ₂ O ₃	I	Al ₂ O ₃	220-556	22.26
4SrCO ₃	II	SrO	729-930	10.5
B ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ + SrO + Eu ₂ O ₃ + Dy ₂ O ₃	III	Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺	> 930	-
0.05H ₃ BO ₃ , 4SrCO ₃ , 13.95Al(OH) ₃ , 0.01Eu ₂ O ₃ , 0.02Dy ₂ O ₃	I	B ₂ O ₃	60-135	0.26
13.95Al(OH) ₃	II	Al ₂ O ₃	320-556	21.64
4SrCO ₃	III	SrO	556-924	11.08
B ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ + SrO + Eu ₂ O ₃ + Dy ₂ O ₃	IV	Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺	647-924	-
0.1H ₃ BO ₃ , 4SrCO ₃ , 13.90Al(OH) ₃ , 0.01Eu ₂ O ₃ , 0.02Dy ₂ O ₃	I	B ₂ O ₃	60-136	0.92
13.90Al(OH) ₃	II	Al ₂ O ₃	136-556	22.67
4SrCO ₃	III	SrO	556-934	11.68
B ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ + SrO + Eu ₂ O ₃ + Dy ₂ O ₃	IV	Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺	934-1400	-

Çizelge 3.1 (devam)

0.2H ₃ BO ₃ , 4SrCO ₃ , 13.80Al(OH) ₃ , 0.01Eu ₂ O ₃ , 0.02Dy ₂ O ₃	I	B ₂ O ₃	50-156	2.07
13.80Al(OH) ₃	II	Al ₂ O ₃	156-556	21.06
4SrCO ₃	III	SrO	556-928	10.97
B ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ +SrO + Eu ₂ O ₃ +Dy ₂ O ₃	IV	Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺	934-1400	-



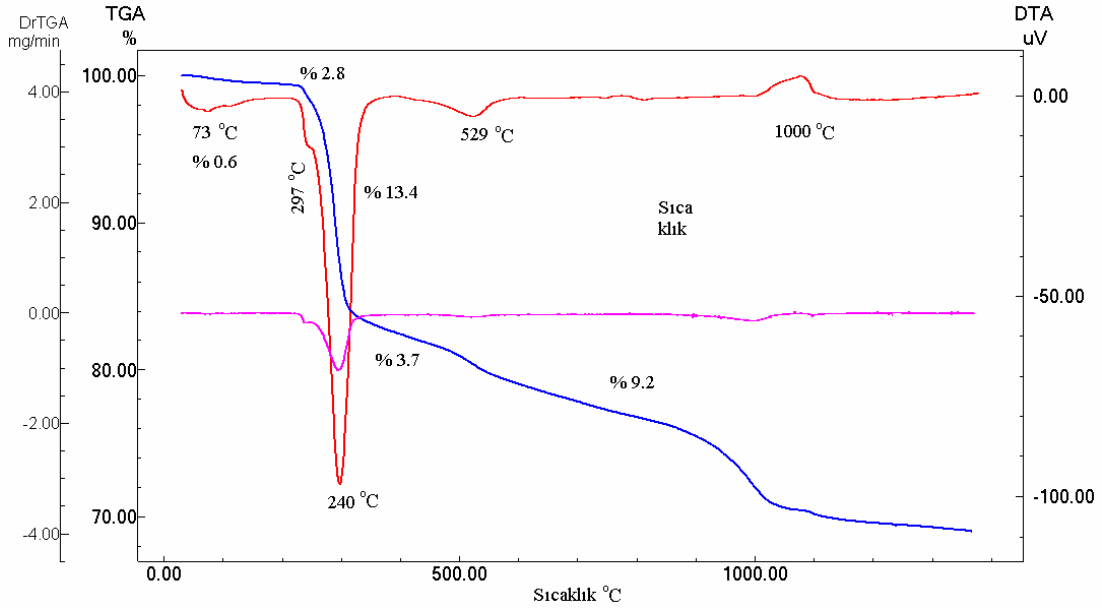
Şekil 3.5. Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺ ışıldarının sentezi için önerilen oluşum mekanizması

3.2.4.2 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺ ışıldarının katı hal sentez yöntemi ile sentezlenmesi

Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺ ışıldarı SrCO₃, Al(OH)₃, Eu₂O₃, Dy₂O₃, H₃BO₃ başlangıç maddelerinden yola çıkılarak katı hal sentez yöntemiyle sentezlendi. Bileşiklerin mol oranları 4SrCO₃.14Al(OH)₃ olarak alındı. Aktivatör olarak kullanılan Eu₂O₃ ve Dy₂O₃ bileşikleri sırasıyla Sr²⁺ iyonlarının %1 ve %2 molü kadar eklendi. H₃BO₃ ise ergitici olarak Al³⁺ iyonlarının %1 molü olacak şekilde alındı. Tartılan başlangıç maddeleri bilyalı değirmende öğütüldükten sonra platin kayıkçıklara alınarak 1000 °C'de açık atmosferde 3 saat fırımlandı. Bu aşamada oluşan oksit karışımları tekrar öğütüldükten sonra yeniden platin kayıkçıklara alınarak zayıf indirgen atmosferde (%90 N₂-%10 H₂) 1200, 1250, 1300, 1400 °C sıcaklıklarında yeniden fırımlandı. Elde edilen ışıldar yeniden öğütüldü ve borik asit ilavesiyle oluşabilecek amorf stronsiyum borat fazlarından temizlemek amacıyla asetik asitle geri soğutucu altında 1 saat ısıtıldıktan sonra sıcak olarak süzüldü ve kurutuldu. Kurutulan toz bileşikler yeniden 3 saat fırınlanarak ışıldar faz elde edildi.

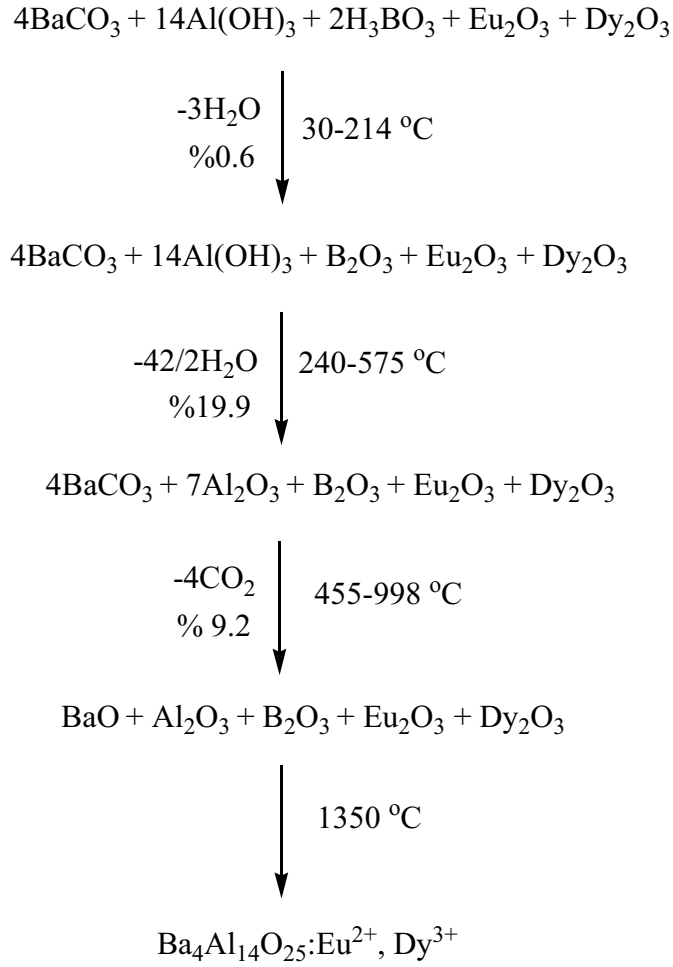
3.2.4.3. Ba₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺ ışıldarının sentez koşullarının optimizasyonu

BaCO₃, Al(OH)₃, H₃BO₃, Eu₂O₃ ve Dy₂O₃ başlangıç karışımlarının DTA/TG/DTG eğrileri şekil 3.6.'da verilmektedir.



Şekil 3.6. Başlangıç karışımlarının (4BaCO_3 , $13.9\text{Al}(\text{OH})_3$, $0.1\text{H}_3\text{BO}_3$, Eu_2O_3 , Dy_2O_3) DTA/TG eğrileri.

Termal analiz verileri başlangıç bileşiklerinden H_3BO_3 'ün bir, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ün üç ve BaCO_3 'ün bir basamakta bozunduğunu göstermektedir. 30-214 °C aralığında borik asit % 0.6 kütle kaybı ile bozularak B_2O_3 'e dönüşmektedir. DTA eğrisinde 73 °C'de gözlenen pik H_3BO_3 'in bozunmasını göstermektedir. $\text{Al}(\text{OH})_3$ bileşiği 240-575 °C aralığında üç basamakta bozunmaktadır. 240, 297 ve 529 °C de gözlenen üç endotermik pik $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ün bozunmasına karşılık gelmektedir ve bu bozunmalara ilişkin kütle kayıpları ise sırasıyla % 2.8, 13.4 ve 3.7 olarak tespit edilmiştir. 458-998 °C sıcaklık aralığında % 9.2 kütle kaybı ile BaCO_3 bileşiği bozularak BaO oluşmaktadır. DTG eğrisinde 234, 295, 525, ve 999 °C'de gözlenen pikler maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıkları göstermektedir. 1000 °C üzerindeki sıcaklıklarda metal oksit karışımları (BaO , Al_2O_3 , B_2O_3 , Eu_2O_3 ve Dy_2O_3) tepkimeye girerek $\text{Ba}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ışıldarını oluşturmaya başlamaktadır. Bileşiğin sentezi için önerilen mekanizma şekil 3.7'de verilmektedir.



Şekil 3.7. $\text{Ba}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ışıldarının sentezi için önerilen oluşum mekanizma

3.2.4.4. $\text{Ba}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ışıldarının katı hal sentez yöntemi ile sentezlenmesi

$\text{Ba}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ışıldarı BaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , H_3BO_3 başlangıç maddelerinden katı hal sentez yöntemiyle sentezlendi. Bileşiklerin mol oranları $4\text{BaCO}_3.14\text{Al}(\text{OH})_3$ olarak, aktivatörlerin mol oranları sırasıyla %1 Eu_2O_3 ve %2 Dy_2O_3 ve Al^{3+} iyonlarının % 1 molü olacak şekilde H_3BO_3 alındı. Başlangıç maddeleri bilyalı değirmende öğütüldükten sonra platin kayıkçıklara alınarak $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de açık atmosferde 3 saat fırımlandı. Oksit karışımları tekrar öğütüldükten sonra yeniden platin kayıkçıklara alınarak zayıf indirgen atmosferde (% 90 N_2 -% 10 H_2) $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de fırımlandı. Elde edilen ışıldar fazı, yeniden öğütüldü ve borik asit

ilavesiyle oluşan amorf stronsiyum borat fazlarından temizlemek amacıyla asetik asitle geri soğutucu altında 1 saat ısıtıldıktan sonra, sıcak olarak süzöldü ve kurutuldu. Kurutulan faz yeniden 3 saat fırınlanarak son ürün $Ba_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$ ışıldarı elde edildi.

3.2.5. Aluminat Bazlı Işıldarların Pechini Sol Jel Yöntemiyle Sentezlenmesi

Başlangıç maddeleri olarak $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , $Sr(NO_3)_2$ ve sitrik asit kullanıldı. 0.42 g $Sr(NO_3)_2$ ve 2.29 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ tuzları 20 ml saf suda çözüldü. 0.007 g Eu_2O_3 ve 0.0148 g Dy_2O_3 1:1 (v/v) oranında HNO_3-H_2O karışımında çözüldü. Hazırlanan çözeltiler (5.76 g/10 ml su) sitrik asit ve 2,19 ml gliserin çözeltisiyle karıştırılarak 80 °C'de ısıtılarak açık-sarı viskoz jel elde edildi. Elde edilen jeller 150 °C'de 8 saat etüvde kurutuldu. Katı ürün 800 °C'de 6 saat fırınlandı. Ötölen toz karışım içerisine 0.0246 g H_3BO_3 ilave edildikten sonra 1150 °C'de indirgen atmosferde 5 saat fırınlandı.

3.2.6. Silikat Bazlı Işıldarların Katı Hal Yöntemiyle Sentezlenmesi

3.2.6.1. $CdSiO_3:Mn^{2+},Gd^{3+}$ ışıldarının sentez koşullarının optimizasyonu

Başlangıç madde karışımlarının ($CdCO_3$, SiO_2 , $0.01Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve $0.01Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) TG/DTA/DTG eğrileri şekil 3.8.'de verilmektedir. Termal analiz çalışmaları 30-1300 °

ERROR: syntaxerror
OFFENDING COMMAND: --nostringval--

STACK: