

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**STRONSIYUM MAGNEZYUM SİLİKAT ESASLI FOSFORESANS
MALZEMELERDE NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN FOSFORESAN
ÖZELLİKLERİ ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Birgül AYVALI

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

AĞUSTOS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**STRONSIYUM MAGNEZYUM SİLİKAT ESASLI FOSFORESANS
MALZEMELERDE NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN FOSFORESAN
ÖZELLİKLERİ ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Birgül AYVALI
(521121003)**

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK

AĞUSTOS 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521121003 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Birgöl AYVALI**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**STRONSIYUM MAGNEZYUM SİLİKAT ESASLI FOSFORESANS MALZEMELERDE NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN FOSFORESAN ÖZELLİKLERİ ETKİLERİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Aliye ARABACI
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **10 Ağustos 2015**
Savunma Tarihi : **14 Ağustos 2015**

Aileme ve sevdiklerime,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam boyunca deneyimleri ile her anlamda desteğini benden esirgemeyen, değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK'a,

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca her konuda bana destek olan, bilgisini, tecrübesini ve manevi desteğini benden esirgemeyen, sevgili ve değerli hocam Doç. Dr. Esra Alveroğlu'na,

Birikimleri ve zamanını benden esirgemeyen, ihtiyaç duyduğumda beni yönlendiren arkadaşlarım Araş. Gör. Nesrin Atmaca Çelebioğlu, Araş. Gör. Sevcan Tabanlı, Araş. Gör. Mehmet Çalışır'a ve Yüksek Mühendis M. Emin Kondakçı'ya,

Maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen annem Şengül Ayvalı, babam Aziz Ayvalı ve kardeşim Murat Ayvalı'ya,

Lisans ve yüksek lisansım süresince, akademi içinde ve dışında günlerimin mutlu ve keyifli geçmesini sağlayan, motive olmam için ellerinden geleni yapan, yardım etmekten hiçbir zaman çekinmeyen yol arkadaşım Birkan Yıldız, dostlarım Cansu Yerinde, Ozan Atıcı, Gamze Tanç, Ezgi Akyıldız, Özge Akyıldız'a ve arkadaşlarıma,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos 2015

Birgül Ayvalı
(Fizik Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LÜMİNESANS	3
2.1 Terminoloji.....	3
2.1.1 Floresans	4
2.1.2 Fosforesans.....	4
2.2 Lüminesans Malzemelerin Tarihçesi ve Gelişimi	5
2.3 Fosfor Çeşitleri	8
2.3.1 Alüminatlar	8
2.3.2 Silikatlar	10
2.3.3 Diğer bileşikler.....	12
2.4 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Dy^{3+} Özellikleri	13
2.5 Uzun Süreli Işıldama Mekanizması	16
2.5.1 Tuzak derinlikleri ve ışıldama.....	16
2.5.2 Kalıcı lüminesans mekanizmaları	17
2.5.2.1 Matsuzawa modeli	17
2.5.2.2 Aitasalo modeli	18
2.5.2.3 Dorenbos modeli	19
2.5.2.4 Clabau modeli	20
2.6 Lüminesans Malzeme Üretim Yöntemleri	21
2.6.1 Katı hal reaksiyon metodu	21
2.6.2 Sol-jel metodu	22
2.7 Lüminesans Malzemelerin Kullanım Alanları	23
2.7.1 Aydınlatmalar için fosforlar.....	23
2.7.2 Yüksek basınçlı civa lambaları	23
2.7.3 Işık saçan diyotlar	24
2.7.4 Katot ışınlu tüp.....	25
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
3.1 Numunelerin Hazırlanması	27
3.2 Numunelerin Karakterizasyonu.....	29
3.2.1 Numunelerin faz karakterizasyonu	29
3.2.2 Numunelerin ışıma davranışı ve ışıma ömrü karakterizasyonu	30
4. DENEYSEL SONUÇLAR.....	33
4.1 Nadir Toprak Elementlerinin, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Re^{3+} 'ün Kristal Yapısı ve Işıma Özelliklerine Etkileri	33

4.1.1 Lantan katkısının etkileri.....	33
4.1.2 Seryum katkısının etkileri	34
4.1.3 Praseodim katkısının etkileri.....	36
4.1.4 Neodimyum katkısının etkileri.....	37
4.1.5 Samaryum katkısının etkileri	38
4.1.6 Evropyum katkısının etkileri.....	40
4.1.7 Gadolinyum katkısının etkileri.....	41
4.1.8 Terbiyum katkısının etkileri	42
4.1.9 Disprosiyum katkısının etkileri	44
4.1.10 Holmiyum katkısının etkileri	45
4.1.11 Erbiyum katkısının etkileri.....	46
4.1.12 Tulyum katkısının etkileri	48
4.1.13 İterbiyum katkısının etkileri.....	49
4.1.14 Lutesyum katkısının etkileri.....	50
4.2 Borik Asidin $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Re}^{3+} (\text{Dy}^{3+})$ Kristal Yapısı ve Işıma Özelliklerine Etkileri	51
4.2.1 Evropiyum ile katkılanırılan örnekler üzerinde borik asidin etkileri	52
4.2.1.1 X-Işını karakterizasyonu	52
4.2.1.2 Spektroskopik karakterizasyon	53
4.2.2 Eu ve Dy ile katkılanırılan örnekler üzerinde borik asidin etkileri	53
4.2.2.1 X- Işını karakterizasyonu	53
4.2.2.2 Spektroskopik karakterizasyon	54
5. SONUÇLAR VE İRDELEMELER.....	55
5.1 Katkıların Kristal Yapı Üzerindeki Etkileri	55
5.2 Katkıların Işıma Davranışı Üzerinde Etkileri.....	58
5.3 Katkıların Işıma Ömrüne Etkileri	60
5.4 Borik Asit Oranına Bağlı Olarak Kristal Yapı ve Fosforesan Özelliklerindeki Değişimler	63
6. GENEL SONUÇLAR	67
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	73

KISALTMALAR

°C	: Sıcaklık birimi (Celcius)
dk	: Zaman birimi (dakika)
I	: Elektriksel akım sembolü
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
kN	: Kuvvet birimi (kiloNewton)
LED	: Light Emitting Diode (Işık Yayan Diyot)
LHPG	: Laser-Heated Pedestal Growth
mA	: Elektrik Akım birimi (miliAmper)
nm	: Uzunluk birimi (nanometre)
Pa	: Basınç birimi (Pascal)
ps	: Zaman birimi (pikosaniye)
rpm	: Dönüş birimi (round per minute, dakikadaki dönüş sayısı)
UV	: Ultra Violet (Morötesi)
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işın Kırınımı)
V	: Gerilim birimi (Volt)
λ	: Işık dalga boyu sembolü (Lambda)
θ	: Açı sembolü (Theta)
N1	: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Dy^{3+} (%8 Borik asit)
N2	: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Er^{3+} (%8 Borik asit)
N3	: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , La^{3+} (%8 Borik asit)
N4	: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Nd^{3+} (%8 Borik asit)
N5	: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Sm^{3+} (%8 Borik asit)
N6	: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Ce^{3+} (%8 Borik asit)
N7	: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Pr^{3+} (%8 Borik asit)
N8	: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Gd^{3+} (%8 Borik asit)
N9	: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} (%8 Borik asit)
N10	: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Tb^{3+} (%8 Borik asit)
N11	: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Ho^{3+} (%8 Borik asit)
N12	: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Tm^{3+} (%8 Borik asit)
N13	: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Yb^{3+} (%8 Borik asit)
N14	: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Lu^{3+} (%8 Borik asit)
N15	: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} (%16 Borik asit)
N16	: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} (%0 Borik asit)
N17	: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Dy^{3+} (%16 Borik asit)
N18	: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Dy^{3+} (%0 Borik asit)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Evropiyum içeren ve kalıcı ışıldayan alüminatlar [18]... ..	9
Çizelge 2.2 : Evropiyum içeren ve kalıcı ışıldayan silikatlar [18].....	11
Çizelge 2.3 : Evropiyum içeren diğer kalıcı lüminesans özelliğine sahip bileşikler [18].....	12
Çizelge 2.4 : $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} fosforunun başlangıç malzemeleri detayları [2].....	13
Çizelge 2.5 : Tanınmış kalıcı ışıldayan malzemelerin tahmin edilen tuzak derinlikleri [18].....	16
Çizelge 3.1 : 1 mol $\text{Sr}_{(1,92)}\text{MgSi}_2\text{O}_7$: $\text{Eu}^{2+}_{0,02}$, $\text{R}^{3+}_{0,06}$ için kompozisyon içeriği.....	28
Çizelge 3.2: 0,026 mol $\text{Sr}_{(1,92)}\text{MgSi}_2\text{O}_7$: $\text{Eu}^{2+}_{0,02}$, $\text{Dy}^{3+}_{0,06}$ için kompozisyon.....	29

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Jablonski diyagramı [7].	5
Şekil 2.2 : $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ fosforunun uyarılma ve emisyon spektrumu [11].	10
Şekil 2.3 : $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ün kalıcı lüminesans spektrumu [19].	11
Şekil 2.4 : $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ fosforunun uyarılma ve ışıma spektrumu [2].	13
Şekil 2.5 : Üçlü oksit faz diyagramı [20].	14
Şekil 2.6 : Bütün $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ fosforları için Matsuzaki modelinde lüminesans mekanizması [11].	18
Şekil 2.7 : Bütün $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ fosforları için Aitasalo modelinde lüminesans mekanizması [31].	19
Şekil 2.8 : Alüminat ve silikatlar için Dorenbos modelinde fosforesans mekanizması [32].	20
Şekil 2.9 : Nadir toprak elementlerinin tuzak derinlikleri [33].	21
Şekil 2.10 : Floresan tüpü iç yapısı [35].	23
Şekil 2.11 : Yüksek basınçlı civa lambası [36].	24
Şekil 2.12 : Katot ışınlı tüp [39].	25
Şekil 3.1 : Katı hal reaksiyonu akış şeması.	28
Şekil 3.2 : Philips TM PW 3710 X-Ray difraktometresi.	29
Şekil 3.3 : VARIAN TM floresans spektrometre.	30
Şekil 3.4 : UV-Visible spektrofotometresi çalışma diyagramı [40].	31
Şekil 4.1 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{La}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.	33
Şekil 4.2 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{La}_{0,06}^{3+}$ numunesinin uyarılma ve ışıma eğrileri.	34
Şekil 4.3 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Ce}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.	35
Şekil 4.4 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Ce}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.	35
Şekil 4.5 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Pr}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.	36
Şekil 4.6 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Pr}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.	37
Şekil 4.7 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Nd}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.	37
Şekil 4.8 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Nd}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.	38
Şekil 4.9 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Sm}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.	39
Şekil 4.10 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Sm}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.	39
Şekil 4.11 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}$ örneğinin XRD analizi.	40
Şekil 4.12 : $\text{Sr}_{1,98}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.	41
Şekil 4.13 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Gd}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.	41
Şekil 4.14 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Gd}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.	42
Şekil 4.15 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Tb}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.	43
Şekil 4.16 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Tb}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.	43
Şekil 4.17 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Dy}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.	44
Şekil 4.18 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Dy}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.	45
Şekil 4.19 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Ho}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.	45
Şekil 4.20 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Ho}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.	46
Şekil 4.21 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Er}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.	47
Şekil 4.22 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Er}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.	47
Şekil 4.23 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Tm}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.	48
Şekil 4.24 : $\text{Sr}_{1,98}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Tm}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.	49
Şekil 4.25 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Yb}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.	49
Şekil 4.26 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Yb}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.	50
Şekil 4.27 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Lu}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.	51

Şekil 4.28 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Lu}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri...	51
Şekil 4.29 : N9,N15 ve N16 Örneklerinin XRD analizi.	52
Şekil 4.30 : N9, N15 ve N16 örneklerinin ışıma eğrileri.	53
Şekil 4.31 : N1, N17 ve N18 örneklerinin XRD analizi.	54
Şekil 4.32 : N1, N17 ve N18 örneklerinin ışıma eğrileri.	54
Şekil 5.1 : N3, N6, N7, N4, N5, N9 ve N8 örneklerinin karşılaştırmalı XRD paternleri.....	56
Şekil 5.2 : N10, N11, N1, N2, N12, N13 ve N14 örneklerinin karşılaştırmalı XRD paternleri.....	57
Şekil 5.3 : Katkıların ışıma davranışı üzerinde etkileri.	59
Şekil 5.4 : Katkıların yarı donuk genişliklerine etkileri.....	60
Şekil 5.5 : N2, N4, N6, N7-N13 örneklerinin ışıyım bozunma eğrileri.....	61
Şekil 5.6 : N3 ve N14 örneklerinin ışıyım bozunma eğrileri.....	61
Şekil 5.7 : N1 ve N5 örneklerinin ışıyım bozunma eğrileri.....	62
Şekil 5.8 : N9, N15, N16 örneklerinin karşılaştırmalı XRD paternleri.	63
Şekil 5.9 : N1, N17, N18 örneklerinin karşılaştırmalı XRD paternleri.	64
Şekil 5.10 : Borik asit oranının yarı doruk genişliğine etkileri.....	65
Şekil 5.11 : Borik asidin yarı doruk genişliğine etkileri.	65
Şekil 5.12 : Farklı borik asit oranlarında ışıma süresi eğrileri.	66
Şekil 5.13 : Farklı borik asit oranlarında ışıma süreleri eğrileri.	66

STRONSIYUM MAGNEZYUM SİLİKAT ESASLI FOSFORESANS MALZEMELERDE NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN FOSFORESAN ÖZELLİKLERİ ETKİLERİ

ÖZET

Uyarıldıktan sonra ışık yaymaya devam eden fosforlar, kadrarlarda, ışıldayan boyalarda, trafik işaretlerinde, acil durum sinyallerinde, tekstil ve aksesuar malzemelerinde, LED (Light Emitting Diode) ve plazma görüntü panellerinde oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptir. Geleneksel bir fosfor olan ZnS' nin ışıldama şiddeti ve süresi bu uygulamalar için yetersizdir. Nadir toprak elementleri kullanılarak alüminatlar üzerinde yapılan çalışmalar $\text{Sr}_2\text{AlO}_4\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} üzerinde yoğunlaşmış ve lüminesans özelliklerinin iyileştirildiği görülmüştür. Fakat, neme maruz kaldıklarında bozulmaları kullanımlarını kısıtlamıştır. Lüminesans özelliklerinin alüminatlar ile karşılaştırılabilir ölçüde olması ve neme maruz kaldığında bozulmamaları gibi sebepler $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} fosforunu ön plana çıkarmıştır. $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} fazının fosforesans karakteri, ışınım merkezleri ve tuzaklama mekanizmalarıyla ilişkilidir. Eu^{2+} iyonları emisyon merkezi olarak görev yaparken, Dy^{3+} iyonları boşluk tuzaklama merkezi olarak sistemde çalışmaktadır. $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ tetragonal yapısındaki Sr^{2+} iyonu boşluklarına Eu^{2+} ve Dy^{3+} iyonları yerleşmektedir.

Bu çalışmanın amacı, birinci aşamada katı hal reaksiyonu metodu ile üretilmiş olan $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$, Re^{3+} fosforu üzerinde La-Lu aralığında yer alan nadir toprak elementlerinin, fosforesans karakterini, kristal yapı, ışımaya şiddeti ve ışımaya ömrü açısından nasıl etkilediğinin incelenmesidir. İkinci aşamada ise ışımaya performansı diğerlerinden daha iyi olan örnekler üzerinde borik asit etkisini, kristal yapı ve optik özellikler üzerinden gözlemlemektir.

Deneysel çalışmanın birinci aşamasında $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}_{0,02}^{2+}$, $\text{Re}_{0,06}^{3+}$ (%8 H_3BO_3) formülü gereğince sistematik olarak La, Ce, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ve Lu lantanitlerini içeren numuneler hazırlanmıştır. Yüksek saflıkta karbonat ve oksitler, etanol ortamında değirmen tipi öğütücüde 300 rpm'de 2 saat öğütülmüş ve daha sonra 115 °C'de 12 saat bekletilerek etanolün ortamdaki uzaklaştırılması sağlanmıştır. Preslenen numuneler 10 °C/dk ısıtma hızıyla 1300 °C sıcaklığa çıkılarak redüktif atmosferde (%5 H_2 , %95 N_2) ısıtma işlemi sokulmuş ve azot atmosferinde soğumaya bırakılmıştır. İkinci aşamasında ise sadece evropyum ve evropyuma ek olarak disprosiyum kullanılan numuneler için %0 ve %16 borik asit ihtiva eden kompozisyonlar hazırlanılmış ve aynı katı hal reaksiyonu ile üretim yapılmıştır. Elde edilen bütün numunelere XRD (X-Ray Diffraction) ve spektrofotometre teknikleri kullanılarak; faz ve optik analiz işlemleri yapılmıştır.

Yapılan bu çalışmadan elde edilen XRD sonuçları değerlendirildiğinde, %2 ve %6 oranında sisteme dahil edilen katkıların ("Dopant" ların) kristal yapıyı bozmadığı, tek fazlı tetragonal $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ elde edilerek hedeflenen yapıya ulaşıldığını göstermektedir. Spektrofotometre ile gözlemlenen uyarılma ve ışımaya davranışlarına

göre, genel olarak 470 nm civarında görülen ışıma (“Afterglow”) piki $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ geçişine atfedilmektedir. Bütün örnekler eşit şartlarda uyarıldığı ve gözlemlendiğinde, her birinin farklı ışıma şiddetleri ile cevap vermesi nadir toprak elementlerinin yarattığı tuzakların derinliklerinin farklı olması ile ilişkilidir. Tuzak yoğunluğu ise fosforesans malzemelerin ışıma süresinin kısa olması yada uzaması üzerinde doğrudan etkilidir. Tuzak yoğunluğunun artması bozunma zamanının (“Decay time”ın) uzamasına sebep olmaktadır. %0, %8, %16 borik asit içeriğine sahip örneklerde benzer karakterizasyon deneyleri yapıldığında ise, %8’ den daha az flaks kullanıldığında fosfor karakterinin zayıf olduğu, artması ile ışıma şiddetinin arttığı, %16 oranında kullanılması durumunda ise tane boyutunun büyümesini hızlandırmak dışında yapı içerisinde bulunan bileşiklerle reaksiyona girdiği ve bu sebeple beklenenin dışında ikincil fazların meydana geldiği görülmüştür.

EFFECTS OF RARE EARTH ELEMENTS ON PHOSPHORESCENT PROPERTIES IN MAGNESIUM SILICATE BASED PHOSPHORESCENCE MATERIALS

SUMMARY

Nowadays, the persistent luminescence materials and mechanism are the most significant issues in the storage phosphor field, for they can store the energy like sunlight, UV light or fluorescent lamp and let off the stored energy for a length of time. G. Blasse describe a phosphor as “ A solid which converts certain types of energy into electromagnetic radiation over and above thermal radiation.” Phosphor is a solid material which can emit light when exposed to radiation for instance ultraviolet light or an electron beam. They are broadly used in dark environment.

Phosphor, which can continue to emit light upon induction, is widely used in clock faces, luminescent dyes, traffic signs, textile and accessory materials as well as LED and plasma display panels. Zinc sulfide doped with copper is the first, used in long persistent phosphor on the market. It has a green emission of around 530 nm. However, luminous intensity and scintillation duration of ZnS, which is traditional phosphor, is not sufficient for such applications. Eu^{2+} and Dy^{3+} co-doped aluminates and silicates are thought up at the end of 19th - century. Their luminescent brightness, long lasting phosphorescence properties and stability were clearly better than sulfide series products.

Studies on aluminates that have been performed by using rare earth elements mainly focus on $\text{Sr}_2\text{AlO}_4\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} and it is observed that their luminescent characteristics are enhanced. It is the best afterglow phosphor and can emit light for more than 20 hours however, exposition to water may damage the luminescence features and this causes to restrict their usage in the paint as a pigment. The facts that silicates are not damaged when they are subjected to humidity and their luminescent characteristics are comparable to aluminates make $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} featured.

The best known persistent luminescent silicate is $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} . The family of materials $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (M: Ca, Sr, Ba) are called alkaline earth akermanites. Additionally, they are the most widely known persistent luminescent silicates. Solid-state reaction at 1200-1400 °C, sol-gel, co-precipitation and combustion methods are generally use for preparing $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. The Eu^{2+} and Dy^{3+} activated silicate host is broadly used owing to chemical and physical stability, easy preparation, low cost, its high luminance and long afterglow. We can observe various color from blue to red because the emission of $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ from Eu^{2+} is quite effective and its emission wavelength is strongly dependent on host lattice. The phosphorescent characteristic of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} is related to its radiation center and trapping mechanisms. It emits blue and blue-green light and have afterglow time longer than 20 hours visible to human eye. While Eu^{2+} ions act as emission center, Dy^{3+} ions take role as space trapping center which can extend the afterglow in the mechanism. If the traps

in the long afterglow phosphor are plentiful, it will cause the long afterglow. Eu^{2+} and Dy^{3+} ions settle in the spaces of Sr^{2+} ion that is in the tetragonal structure of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$.

The first aim of this study is to analyze the effects of rare earth elements in the range of La-Lu in terms of phosphorescence characteristics and radiation duration on $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Re^{3+} which is produced by solid state reaction. The second aim is to observe the effects of boric acid on the samples, which have better radiation performance.

In the first part of the experimental work, samples which consist of La, Ce, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu lanthanides were prepared according to $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7$: $\text{Eu}_{0,02}^{2+}$, $\text{Re}_{0,06}^{3+}$ (8% H_3BO_3) formula. Samples were produced using solid state reaction technique. Carbonates such as SrCO_3 , oxides like SiO_2 , MgO , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , CeO_2 , Pr_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Ho_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 and H_3BO_3 with high purities were mixed and grinded homogeneously via mill-type grinder in ethanol environment for 2 hours and then ethanol was removed by incubation at 115 °C for 12 hours. Powder and pressed samples were heated until 1300 °C with a rate of 10 °C/min and they are heat treated in reductive atmosphere (5% H_2 , 95% N_2) followed by cooling in nitrogen atmosphere. In the second step, compositions, which comprise 0% and 16% boric acid for samples containing europium and dysprosium were prepared. Samples were produced by using the same solid state reaction. Samples which are obtained by these processes were analyzed for their phase and optical characteristics by using XRD and spectrophotometric techniques. XRD powder patterns were obtained using a diffractometer PhilipsTM 3710 X-Ray equipped with Cu- K_α radiation source. Excitation and emission spectra were measured using VARIANTM fluorescence spectrophotometer.

Totally 22 samples were synthesized and characterized to investigate the effects of rare earth elements and boric acid on structural and optical performance of phosphors. $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ photoluminescent pigment codoped with rare earth elements was prepared which showed long afterglow properties. The main excitation peaks at 365-370 nm and the main emission peaks at 465-470 nm are all attributed to $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ transtion of Eu^{2+} . Spectrophotometric analysis showed that all samples have different emission and excitation values and intensities. All the samples can be indexed to tetragonal $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ structure in the space group $\text{P4}_2\text{m}$. Results of this study indicate that additives which were introduced to the system at 2% and 6% ratios did not damage the crystal structure, single-phased $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ was obtained so that targeted structure was achieved. The doping with small amount of the different ion has no important influence on the crystal structure.

The obtained $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$:Eu phosphors showed a blue emission approximately 470 nm. The effects of co-activated trivalent rare earth ions on the luminescence properties of the phosphor were not only trap centers but also a luminescence centers. All of the samples had different excitation and emission wavelengths, intensities and decay times as it can be seen clearly from the graphics. These results are associated with the trap densities and trap depthes. Therefore, rare earth elements affect characters of phosphors seriously.

Similar characterization tests were made on target samples which contain different amounts for boric acid. Different phases resulting from low purity of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ when the ratio for boric acid deviates from 8% in the composition and the formation of borate are observable in X ray diffraction results. In addition to this, it had been clarified that boric acid is not only an inert high temperature solvent to accelerate grain growth but also substitutional effect. If the concentration of boric acid increases, it can react with SiO_2 , MgO , SrO or $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ and it brings about the formation of the borate phases. High boric acid content damages the tetragonal crystal structure. B_2O_3 plays a significant role in stabilizing phases involving chemical reactions.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Yaşam standartları aydınlatma ile fark edilir ölçüde değişmiş ve gelişmiştir. Odun ateşinden başlayan bu değişim, meşale, mum, yağ ve gaz lambaları kullanımı ile devam etmiş, gaz lambalarının ardından akkor lambalar, floresan ve LED aydınlatmaların geliştirilmesi ile gündelik yaşamın yanı sıra çalışma yaşamımızda da hayati bir önem kazanmıştır.

Lüminesans malzemelerin floresan lamba ve LED’lerde yaygın olarak kullanılması, fosforlar üzerindeki çalışmaları yoğunlaştırmıştır. Fosforlar uyarılma kaynağı kapatıldıktan sonra, birkaç dakikadan birkaç saate kadar ışıldamaya devam eden malzemelerdir. Bu ışımaya genel olarak fotonların absorblanması ile sağlandığından fotoluminesans olarak adlandırılır.

Baryum sülfatın kalsinasyonu ile başlayan fosfor çalışmaları, ZnS ve diğer toprak alkali sülfürler ile devam etmiş ve günlük hayatta kullanılmışlardır. Kimyasal açıdan kararsız olmaları, takip eden yıllarda yerlerini $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ fosforuna bırakmalarına sebep olmuştur. 1996 yılında T. Matsuzawa ve arkadaşları, Abbsuscato tarafından bulunan $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ fosforu üzerinde çalışarak kimyasal ve termal kararlılığı daha iyi olan, yüksek ışımaya şiddetine ve geleneksel fosforlardan çok daha uzun ışıldama süresine sahip, $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ fosforunu bulmuşlardır. [1]

Keşifleriyle ticari uygulamaları günden güne yayılan alüminatlar fosforesan ve kararlılık özellikleri açısından üstün olsalar da, neme maruz kaldıklarında bozulmaları sebebiyle kullanım alanları kısıtlanmaktadır. Bu sebeple yerlerini yavaş yavaş silikatlı fosforlara bırakmışlardır. Bilinen en iyi ve uzun süreli ışımaya yapan silikat, Y. Lin ve arkadaşlarının 2001 yılında üretmiş olduğu $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ fosforudur. [2]

Literatürde, toprak alkali akermanitler olarak bilinen silikatlı fosforların bileşimi $\text{M}_{2-x-y}\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}_x^{2+}, \text{Re}_y^{3+}$ şeklindedir. M: Sr, Ca, Ba 2A grubu elementleri ve x-y oranları değiştirilerek fosforlar sentezlenmiş, karakterizasyonu ve ışımaya özelliklerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Üretimi genel olarak katı

hal reaksiyonu ile olan bu fosforun, sentez metotları çeşitlendirilmektedir. Farklı katkı malzemelerinin ışıma şiddeti ve dalga boyuna etkileri de, araştırmacıların ilgilerini çekmektedir.

Bu çalışmada; I. aşamada, $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}$, $\text{Re}_{0,06}^{3+}$ fosforunun sistematik olarak ve bütün nadir toprak elementlerini kullanarak katı hal reaksiyonu ile üretilmesi, katkıların fosforesan özelliklerine etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. II. aşamada, belirli numunelerde farklı borik asit konsantrasyonlarında çalışılarak, kristal yapı ve ışıyım özelliklerindeki değişimlerin tespit edilmesi hedeflenmiştir.

2. LÜMİNESANS

2.1 Terminoloji

Fosforun ortaya çıkışı ve ışıldayan madde olarak tanımlanışı 17. yüzyıl başlarına dayanmaktadır. İtalya'nın Bologna şehrinde simyacı Vincentius Casciarolo, volkan eteklerinde ağır-parlak bir kristal taş bulmuş, soy metal elde edebilmek için bunu fırınlamıştır. Vincentius soy metal bulmak yerine, güneş ışınlarına maruz kaldıktan sonra karanlıkta kırmızı renkte ışıldama yapan bir malzeme elde etmiştir. "Bolognian stone" olarak adlandırılan bu taş barittir (BaSO_4). Pişirildikten sonra ana matris malzemesi olan baryum sülfür elde edilir.

Benzer deney ve gözlemler Avrupa'da da yapılmış, ışıldayan taşlara genel olarak fosfor isminin verilmesi uygun görülmüştür. Yunanca ışık taşıyıcısı anlamına gelen fosfor, uyarılma türüne göre birçok ışıma çeşidine kaynak olmuştur [1].

Uyarılmış atom veya moleküller, ısıları değişmeksizin elektromanyetik ışıyım yaparak temel enerji düzeyine dönerler. Bu olaya lüminesans denir. Uyarılma enerjisi eğer kimyasal bir tepkimeden karşılanmışsa kemilüminesans, elektrot tepkimesinden sağlanmışsa elektrolüminesans, ısıtarak sağlanırsa termolüminesans ve eğer fotonların absorblanması ile sağlanırsa fotolüminesans denir. [3]

Fotolüminesans elektromanyetik radyasyonun özel bir halidir ve termal olmayan yollarla uyarılma söz konusu olduğu için soğuk ışıma olarak da bilinir. Floresans ve fosforesans olarak ikiye ayrılır.

Floresans, enerji aktarımının elektronun spininde bir değişiklik oluşturmaması ile fosforesanstan ayrılır. Bu sebeple ömrü çok kısadır. ($t < 10^{-5}$ s) Fosforesans emisyonlarında ise elektron spininde meydana gelen değişme, ışınlamanın bitmesinden sonra daha kolay tespit edilebilir, birkaç saniye ve daha uzun süre devam edebilir. Floresans ve fosforesansta meydana gelen emisyonun dalga boyu, onu uyarmak için kullanılan dalga boyundan daha uzundur. [3]

2.1.1 Floresans

Bohr Atom Modeli'nin öngörüsünün deneysel olarak ispatlanması, elektronun herhangi bir taban durumundan başka bir düzeye geçişi esnasında enerji salınımı yaptığını doğrulamıştır. Taban durumundaki bir elektron uyarılma neticesinde enerjiyi absorblar ve bir başka düzeye geçer. Absorbladığı enerjiyi geri yayarak taban durumuna dönüşü ışıma ömrü (Life time) olarak adlandırılır. Floresans ömrü daha öncede belirtildiği gibi pikosaniye mertebelerindedir.

2.1.2 Fosforesans

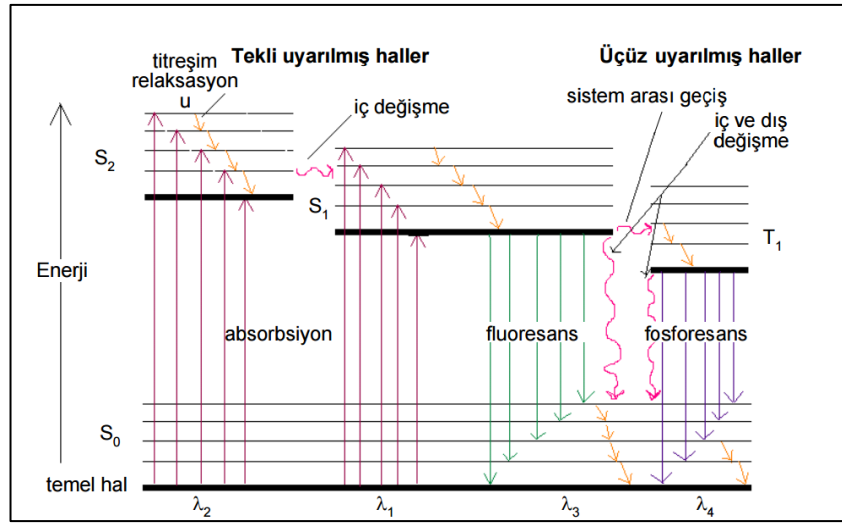
Fosforesans, floresanstan soğurduğu enerjiyi kısa süre sonra geri vermemesi ile ayrılır. Triplet durumundaki elektronlar eski karakteristik özelliklerini kazandıktan sonra ilk yörünge düzenindeki eş elektronlarının yanına dönebilirler. Elektronu çok daha yüksek seviyelere taşıyan enerji, uyarılmamış hale geri dönüşte ışık olarak tekrar salınır. [4]

Fosforesans tanımından yola çıktığımızda, fosfor için ışık saçan-ışık veren malzeme tanımı yapılabilir. G. Blasse fosforu, üzerindeki termal radyasyonu enerjinin belirli türlerine dönüştürebilen katı, olarak tanımlamıştır [5]. Bu tanım kara cisim ışımasından farklıdır ve emisyonlar görünür bölgededir.

Işık yayan malzemelerin belirli enerji seviyelerine sahip olduğunu ve en düşük enerji seviyesindeki elektronun $E=0$ enerjisinde salındığını düşünürsek, bu elektron kaynak enerji ile üst seviyelere uyarılabilir. Uyarılan elektron, taban durumuna geri dönerken sakladığı enerjiyi foton olarak yayar. Bu süreci gerçekleyen bütün malzemelere fosfor demek maalesef eksik bir tanımlama olur. Işıldayan malzemelerin çoğu aktifleştirici iyon ya da latis içinde tuzaklanmış ışıldama merkezleri içerir. Yakut buna örnek olarak verilebilir. Latiste Cr^{3+} aktifleştirici iyonu ve Al_2O_3 içerir. Cr^{3+} iyonu UV ışığını absorblar ve kırmızı ışık yayar.

Işıldayan malzemelerin iki karakteristik özelliği ölçülebilirdir. Bunlar uyarılma ve emisyon spektrumlarıdır. Diğer bir önemli özellik ise ışınlı ve ışınsız ortalama ömürdür. Fosforlarda bir ya da birkaç enerji transfer süreci gerçekleşir. Uyarma fotonu, ışıldama iyonu tarafından değil; tuzaklama iyonu tarafından absorblanır. Bu iyon tarafından ışık kuantası absorblanır ve elektron daha yüksek enerji seviyesine uyarılır. Absorbladığı enerjiyi tekrar yayar ve düşük enerji seviyesine geri döner. Uyarılma enerjisi bir elektrondan ışıldama iyonuna transfer edilir. Elektron yüksek

enerji seviyesine uyarılır ve taban durumuna dönüşü, enerjisini foton olarak serbest bırakmasıyla mümkün olur. Bazı durumlarda tuzaklama iyonu, enerji transfer sürecine ihtiyaç duymayabilir. Eğer X-Işını gibi yüksek enerji kaynağı ile kristal uyarılırsa, latis titreşimleri üretilerek uyarılma gerçekleşebilir. Kristal tarafından absorblanan enerji emisyon spektrumu üreterek, katkı iyonuna transfer edilir. Mark Hannah, kalıcı fosforesans mekanizmasını incelemek için $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ malzemesini UV ışığı ile uyarılmış, emisyon spektrumunu kaydettiğinde sadece evropiyum emisyonu görülmüştür. [6]



Şekil 2.1 : Jablonski diyagramı [7].

2.2 Lüminesans Malzemelerin Tarihçesi ve Gelişimi

Doğal fosforesansın ilk kez 16. yüzyıl’ da İtalyan kuyumcu Benvenuto CELLINI tarafından elmasta gözlemlendiği düşünülmektedir. Bologna’lı simyacı Vincentius Casciarolo’nun 17. yüzyılda baryum sülfatın kalsinasyon sonrası gün ışığında ışıma yaptığını fark etmesiyle, ilk yapay fosfor bulunmuştur. Uzun süre ışıltı yapan fosforlar ise 18. yüzyıl’ da keşfedilmiştir. [1]

Devam eden araştırmalar ZnS ($\text{ZnS}:\text{Cu}^{2+}$) fosforlarının 40 dakika ve üzeri sürede ışıltı yaptığını göstermiştir. ZnS kompozisyonuna sahip birçok fosfor geliştirilmiş, saatlerde ve gece göstergelerinde kullanılmıştır. Kadmiyum ihtiva eden fosforlar kansere sebep olma riski taşıdığından kullanmaları yasaklanmıştır. [8]

İşıltı süresi uzun olan fosforların ilerleyen zamanlardaki örneklerinin CaS , SrS gibi toprak alkali sülfürler olmuştur. Lenard’ın fosforları olarak tanınan bu fosforlar

üzerindeki araştırmalar 20. Yüzyıl'da Lehmann ve arkadaşları tarafından devam ettirilmiştir. [9]

Bilinen toprak alkali sülfürler ışıldama süreleriyle çok fazla dikkat çekmemiştir. (CaS:Bi^{3+} , CaS:Eu^{2+} , CaS:Ce^{3+}) II. Dünya Savaşı sırasında foto-stimölasyon özellikleri ile askeri uygulamalarda önem kazanmışlardır. Uzun süreli ışıldama yapabilmelerinin yanı sıra doğal güneş ışığı altında harekete geçebilir olmaları gibi avantajları olsa da kimyasal açıdan kararsız oluşları bir dezavantajdır [10].

1996 yılında T. Matsuzawa ve arkadaşları 1971'de V. Abbruscato tarafından bulunan $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ fosforundan, parlaklığı yüksek-yeşil ve 10-20 saat gibi ışıldama süresine sahip $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ fosforunu bulmuşlardır. Dy iyonlarının sisteme dahil edilmesi fosforesan, termolüminesans ve fosforun fotoiletkenlik gibi karakteristik özelliklerini büyük ölçüde etkilemiştir. Kısa bir süre sonra 450 nm'de yayınımına sahip olan $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ fosforu bulunmuştur. [11]

Akiyama ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada Eu, Dy katkılı stronsiyum alüminatlar araştırılmıştır. Toprak alkali alüminatlar üzerinde nadir toprak elementlerinin kullanımı konusunda dikkatler artmış Qui ve arkadaşları kompozisyonda bazı değişiklikler yaparak çalışmalarına devam etmişlerdir. ($\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ (M= Sr, Ba, Ca; R=Dy, Nd, La)) Hazırlanan örneklerin lüminesans karakterleri incelenildiğinde $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 'dan $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 'ya ve daha sonra $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{La}^{3+}$ 'ya kompozisyonların farklılaşmasıyla dalga boyunun sarımsı yeşilden mavimsi yeşile ve daha sonra mavimsi mora değişmesinin sebepleri açıklanmıştır. [12]

Takip eden 10 yıl içerisinde Karasu ve arkadaşları $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$, ve $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ sistemlerinde görünür bölgedeki ışık absorblandığında karanlıkta geri yayan, ışıldama süresi uzun olan, fosforesan özelliğine sahip sarımsı-yeşil ve mavimsi-yeşil pigmentleri üretmişlerdir ve bu pigmentler dekoratif cam sistemlerinde kullanılmıştır [13].

Sho Abe ve arkadaşları 2005 yılında, katı hal reaksiyonu ile $\text{BaMgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ üreterek, uzun süreli kırmızı ışık yayan fosfor elde etmeyi başarmışlardır. Yalnızca Mn^{2+} ile katkılanmış fosforlar kırmızı ışık yayarken, Eu^{2+} ve Mn^{2+} ile katkılanmış fosforlar kırmızımsı ışıldama göstermişlerdir. ışık şiddeti çift katkılılandırmada yedi kat daha yüksektir. [14]

2007 yılında M. K. Jung ve arkadaşları $Y_2O_3:Eu$, Sm kırmızı fosforları katı hal reaksiyonu ile sentezlemiş ve yayılım spektrumunun artan pişirme sıcaklığı ile arttığını gözlemlemişlerdir. Geniş uyarım spektrumu ve yayılım spektrumu şiddetleri zayıf $f \rightarrow f$ geçişleri aralığında 350 nm'den 420 nm'ye, samaryum iyonlarının $^5H_{5/2} \rightarrow ^4H_{1/2}$ ve $^5H_{5/2} \rightarrow ^4K_{1/2}$ geçişlerine bağlı olarak elde edilmiştir. Samaryum iyonları genişlemiş ve yayılım şiddetini artırmıştır. [15]

Katı hal reaksiyonundan farklı olarak aktif karbonun indirgeyici atmosferi içinde sol-jel yöntemiyle Chai Yueshang ve arkadaşları uzun süreli ışıltama yapabilen $Sr_3Al_2O_6: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ sentezlemişlerdir. Sentezlenen fosfor tozlarını karakterizasyon için X-Işınları difraktometresi, taramalı elektron mikroskobu ve floresans spektrofotometresi kullanmışlardır. 472 nm'de uyarılma altında $Sr_3Al_2O_6: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ kırmızı geniş bant spektrumu sergilemiştir. Eu^{2+} konsantrasyonunun lüminesans şiddetini etkileyişi incelendiğinde, %8 mol Eu bulunan örneğin 612 nm' de ışıma pikine ulaşıldığı görülmüştür. Uyarılma sonrası ışıltama süresi ise yaklaşık 20 dakikadır. [16]

Uzun süreli ışıltama yapan fosforlar, 16. yüzyılda keşfedilmelerinin ardından dikkatleri hızla üstüne toplamış ve 19. yüzyıl boyunca üzerinde oldukça fazla araştırma ve geliştirme yapılmıştır. Ticari uygulamalar yayılmıştır. 20. yüzyıl sonlarında sülfürlü ürünlerden fosforesans ve kararlılık özellikleri açısından daha üstün olan Eu^{2+} ve Dy^{3+} katkılı alüminat ve silikatlar ön plana çıkmışlardır. Eu^{2+} ve Dy^{3+} katkılı sistemlerde Eu^{2+} aktifleştirici, Dy^{3+} elektron ve boşluk tuzaklayıcı olarak rol alırlar. Alüminatlar suya maruz kaldıklarında bozulurlar. Bu sebeple kullanım alanları sınırlıdır ve silikatlardan geri planda kalırlar. [17]

Bilinen en iyi kalıcı ışıltayan silikat Y. Lin ve arkadaşlarının 2001 yılında üretmiş olduğu $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 'dur [2].

Son 10 yılda silikatlı fosforlar üzerindeki araştırmalar artarak devam etmektedir. Bunun sebebi büyük ölçüde ticari açıdan önemleridir. Floresan lambalarda, katot ışını tüplerinde, radyasyon denetlemesinde ve karanlıkta görüş için kullanılmaları gün geçtikçe fosforlar üzerindeki ilgi ve yatırımları artıracaktır.

2.3 Fosfor Çeşitleri

Matris malzemelerinin çoğu parlayan bileşik olarak kullanılır; fakat kalıcı parıldamadan söz edildiğinde nispeten daha az malzeme kullanılabilir. Bu davranışla ilgili olarak araştırmaların çoğu alüminatlar için SrAl_2O_4 , silikatlar için $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu iki grup malzeme içerisinde de Eu^{2+} içeren kalıcı parlaklığa sahip kristaller sadece birkaç tanedir. Yarı kararlı durumları içermesi açısından, kalıcı ışıldamayı fosforesans olarak tanımlamak oldukça belirsiz bir ifade olsa da sıkça karşımıza çıkar. Fosforlar incelenirken kristal içerisinde parlamaya sebep olan yük taşıyıcı tuzaklarla ve görünür bölgede bu ışıldamanın ne kadar süre devam ettiği ile ilgilenilir.

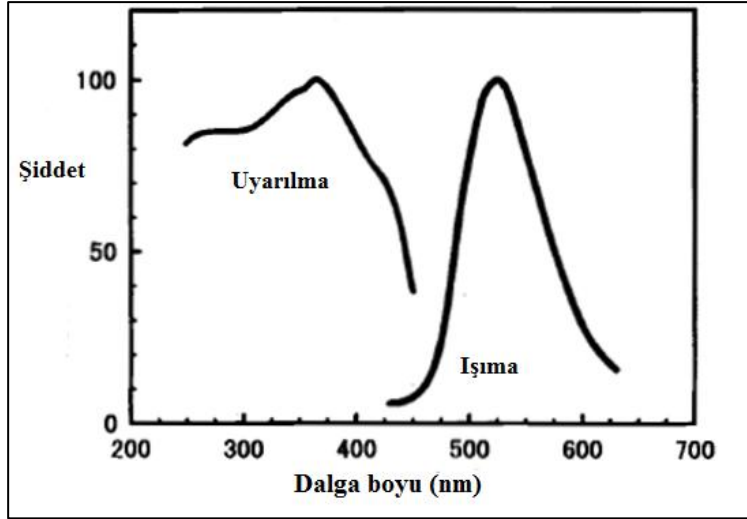
2.3.1 Alüminatlar

1996 yılında Matsuzawa ve arkadaşlarının yayınladığı makaleden itibaren 2009 yılına kadar yüzlerce yayın çıkarılmış, $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} konusu kalıcı ışıldama araştırmalarının merkezi olmuştur. Bilinen alüminat bileşikleri aşağıdaki tabloda listelenmiştir. Toprak alkali alüminatlar bugüne kadar en çok çalışılan konudur (MAl_2O_4 , $\text{M}=\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba}$). Açık yeşil ışıldayan monoklinik $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, 1996 yılında bulundu ve Blasse tarafından tanımlandı. İki yıl sonra ise $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ve $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ Bril tarafından bulunmuştur. Sentezlenen malzemelerde aktivatör ve yardımcı aktivatör etkilerine dikkat edildiğinde, yardımcı aktivatörün kalıcı lüminesansı geliştirmekte etkili olmadığı görülmüştür. Etkili, ucuz ve kolay metotlar kullanarak $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ sentezlemek için farklı yollar araştırılmıştır. En sık kullanılan metot $1300-1400\text{ }^\circ\text{C}$ ’de gerçekleşen katı hal reaksiyonudur. Yanma, “Pechini”, mikro dalga LHPG ve sol-jel metotlarının da başarılı olduğu kanıtlanmıştır. Fakat bütün metotlar ideal kristalografiyi ve lüminesans özelliklerini elde etmeye yeterli olmayabilir. Örneğin, mikro dalga metodu ile sentezlenmiş $\text{SrAl}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} başlangıç parlaklığı zamanla azalan ışıldama yapar, mavi emisyon spektrumunda kayma olur ve kuvvetle muhtemel bunun sebebi küçük tanecik boyutudur. Sol-gel metodu ile hazırlanan numunede de spektrumda kayma vardır. Ek olarak sol-gel ya da yanma metodu ile hazırlanılmış $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ’ın kristal yapısı monoklinik yerine hekzagonaldir. Lüminesans bileşiklerin hazırlanması hususunda prosedürlere dikkat edilmelidir. Parıldama davranışlarında başlangıçtaki karışımın kompozisyonu da etkilidir. Borik asit (H_3BO_3), $\text{SrAl}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+}

sentezlenirken flaks olarak görev alır. Borik asit eklenmeden hazırlanan numunelerin daha zayıf karakterli oldukları ve kalıcı lüminesans özelliğine sahip olmadıkları bilinmektedir. Dy^{2+} ile hata kompleksleri biçimine giren boron, latis içerisine BO_4 olarak dahil olur. Bu sayede yük tuzaklarının derinliği azalır ve oda sıcaklığında kalıcı lüminesans görülebilir. Bir başka popüler kalıcı lüminesans alüminat $Sr_3Al_2O_6:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ dur ve 20 saat devam eden ışıldamaya ait emisyon spektrumu 490 nm’de tepe noktasına sahiptir. Aşağıdaki grafikte stronsiyum ve borik asidin kalıcı lüminesansa etkisi açıkça görülmektedir. $Sr_3Al_2O_6:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ farklı metotlarla sentezlendiğinde emisyon spektrumuna ait tepe noktasının konumunda değişimler görülmektedir. [18]

Çizelge 2.1 : Evropiyum içeren ve kalıcı ışıldayan alüminatlar [18].

Latis	Katkılar	Floresans Maksimum (nm)	İşıldama Maksimum (nm)	İşıldama süresi
$SrAl_2O_4$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	520 (yeşil)	Aynı	>30 sa.
$BaAl_2O_4$	Eu^{2+}, Nd^{3+}	440 (mavi)	430 (nm)	>5 sa.
$CaAl_2O_4$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	500 (yeşil)	Aynı	> 2sa.
$Sr_4Al_{14}O_{25}$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	490 (mavi)	Aynı	> 20 sa.
$SrAl_4O_7$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	480 (mavi)	Aynı	> 3 sa.
$SrAl_{12}O_{19}$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	400 (mavi)	Aynı	>3 sa.
$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$	Eu^{2+}, Nd^{3+}	440 (çivit)	Aynı	>10 dk.
$Sr_3Al_2O_6$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	510/610 nm	Aynı	-
$SrMgAl_{10}O_{17}$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	460 (mavi)	515 (yeşil)	>3 dk.
$BaMgAl_{10}O_{17}$	Eu^{2+}, Co^{3+}	450 (mavi)	Aynı	>5 dk.



Şekil 2.2 : $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ fosforunun uyarılma ve emisyon spektrumu [11].

2.3.2 Silikatlar

Bilinen en iyi silikat $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ dur. Nadir toprak elementlerini içeren alüminatlar son yıllarda yüksek parlaklık, uzun süre ışıltama, mükemmel fotorezistans gibi özelliklere sahip oluşları ile ilgileri üzerine çekse de suya maruz kaldıklarında pigmentleriyle ilgili dezavantajlar ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple silikatlar üzerinde çalışmalar başlamış, redüktif atmosfer altında katı hal reaksiyonu ile Lin ve arkadaşları $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ fosforunu sentezlemiş ve formüle uygun şekilde Eu ve Dy molar değişikliklerinde kristal yapının bundan etkilenmediği görülmüştür. Aynı numune üzerinde farklı flakslar ile çalışıldığında üç dakika sonraki ışık şiddeti ölçüldüğünde, en iyi sonuç borik asit kullanılanda görülmüştür. 476 nm’de uyarılan numune, 324 nm’ de boyun 365 nm’ de ise tepe noktası vermiştir. Eu/Dy oranına dikkat edildiğinde ve zamana bağlı ışık şiddeti ölçüldüğünde 1/3 oranında en yüksek ışık şiddeti gözlemlenmiştir. [18]

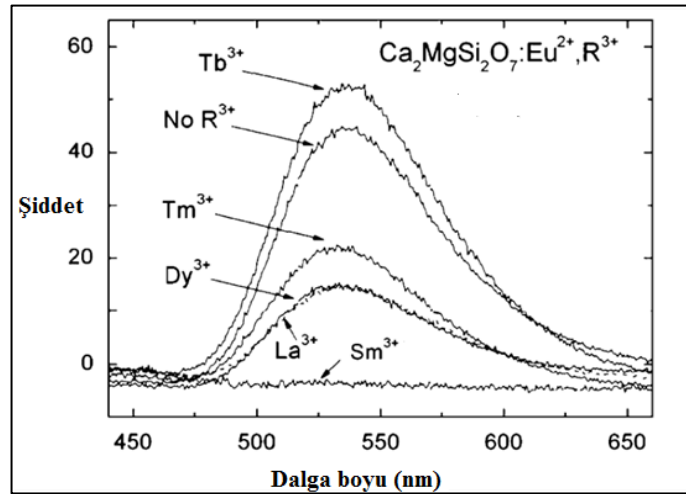
$\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ailesi toprak alkali akermanitler olarak da tanınırlar. 1200 °C-1400 °C’ de katı hal reaksiyonu üretimleri için en yaygın metot olsa da sol-jel, çökelme ve yanma metotları da başarı ile uygulanabilir. 2007 yılında Hölsa ve arkadaşları 3+ değerlikli nadir toprak elementlerini $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ içinde kullandıklarında Tb^{3+} iyonu hariç, yapıda pozitif bir etki elde edilemediğini görmüşlerdir. [19]

$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ silikatının aksine $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ yapısında yardımcı aktivatör olarak Dy^{3+} ve Tm^{3+} kullanıldığında, yardımcı aktivatör kullanılmayanlara oranla daha parlak ve daha uzun süreli ışıltama yapan fosforlar olduklarını keşfetmişlerdir.

Yardımcı aktivatörlerin $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ üzerinde emisyon bandındaki maksimum noktasını değiştirmek gibi etkileri olduğu literatüre geçmiştir. Sol-jel metodu ile sentezlenen numuneler üzerinde farklı sıcaklıklarda çalışıldığında farklı tane boyutları elde edildiği ve küçük tane boyutlarının parlaklık ve ömrü geliştirdiği ölçümlerle desteklenmiştir. [18]

Çizelge 2.2 : Evropiyum içeren ve kalıcı ışıldayan silikatlar [18].

Latis	Katkılar	Floresans Maksimum (nm)	İşıldama Maksimum (nm)	İşıldama Süresi
$\text{SrMgSi}_2\text{O}_7$	Eu^{2+} , Dy^{3+}	470(mavi)	Aynı	>10 sa.
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_7$	Eu^{2+} , Tb^{3+}	515/535(yeşil)	Aynı	>5 sa.
$\text{BaMgSi}_2\text{O}_7$	Eu^{2+} , Tm^{3+}	505(yeşil)	Aynı	>5 sa.
$\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	Eu^{2+} , Dy^{3+}	460(mavi)	Aynı	>10 sa.
$\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	Eu^{2+} , Dy^{3+}	470(mavi)	Aynı	>5 sa.
$\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	Eu^{2+} , Dy^{3+}	440(mavi)	Aynı	>1 sa.
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	Eu^{2+} , Dy^{3+}	445(mavi)	435/510(Mavi)	>4 sa.
$\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}$	Eu^{2+} , Ho^{3+}	465(mavi)	Aynı	>6 sa.
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Eu^{2+} , $\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$	435(mavi)	Aynı	>3 sa.
$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	Eu^{2+} , Dy^{3+}	485(mavi/yeşil)	Aynı	>2 sa.
$\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	Eu^{2+} , Dy^{3+}	460(mavi)	Aynı	>5 dk.
Sr_2SiO_4	Eu^{2+} , Dy^{3+}	480(yeşil)	Aynı	>5 dk.



Şekil 2.3 : $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} ün kalıcı lüminesans spektrumu [19].

2.3.3 Diğer bileşikler

Alüminat ve silikatlara ek olarak, yapılan LED araştırmaları az da olsa kalıcı lüminesansa sahip farklı bileşiklerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Aşağıdaki tabloda gösterilen ilk grup sülfürlerdir. Higroskopik oldukları için alüminat ve silikatlara göre stabiliteleri zayıftır. Sarı, turuncu yada kırmızı bölgede emisyonla sahip oksitlerine karşılık, genellikle görünür bölgede kırmızı bölgeye kayan emisyon gösterirler. CaS, iyi bilinen fosfor yapılarından ve Bi^{3+} ile katkılandırıldığında mavi, Eu^{3+} ve Tm^{3+} ile katkılandırıldığında kırmızı ışıldadığı ve Ce^{3+} un parlaklık ve ömrünü geliştirdiği bilinmektedir. Fosfatlar ışıldama yapan bir başka gruptur. Prizmatik pirofosfat bileşiklerden $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$ ve $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$, Y^{3+} ile doplandığında kalıcı lüminesans gösterirler. Toprak alkali nitrido-silikatlardan $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ (M=Ca, Sr, Ba) ise beyaz LED araştırmalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Onlar sadece görünür bölgeye yayılmış geniş bir uyarılma spektrumuna sahip değil, aynı zamanda etkili sarı (M=Ba), turuncu (M=Ca), sarı-turuncu (M=Sr) emisyon gösterirler. Nem ve sıcaklığa karşı oldukça kararlıdır. [18]

Çizelge 2.3 : Evropiyum içeren diğer kalıcı lüminesans özelliğine sahip bileşikler [18].

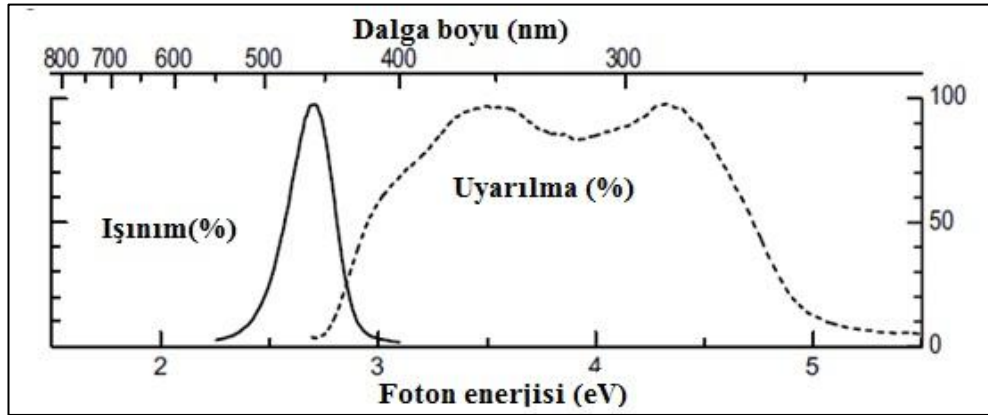
Latis	Katkılar	Floresans Maksimum (nm)	İşıldama Maksimum (nm)	İşıldama Süresi
CaS	Eu^{2+} , Tm^{3+} , Ce^{3+}	650(kırmızı)	Aynı	>1 sa.
CaGa_2S_4	Eu^{2+} , Ho^{3+} , Ce^{3+}	555(sarı)	Aynı	>30 dk.
Ca_2SiS_4	Eu^{2+} , Nd^{3+}	660(kırmızı)	Aynı	>30 dk.
$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Eu^{2+} , Y^{3+}	420(mavi)	Aynı	>8 sa.
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Eu^{2+} , Y^{3+}	415(mavi)	Aynı	>6 sa
$\text{SrMg}_2\text{P}_2\text{O}_8$	Eu^{2+} , Ce^{3+}	400(mavi)	Aynı	>2 sa
$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$	Eu^{2+} , Tm^{3+}	610(turuncu)	620(Turuncu)	>1 sa.
$\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$	Eu^{2+} , Nd^{3+}	465(mavi)	Aynı	>1 sa.
SrB_2O_4	Eu^{2+}	430(mavi)	Aynı	Bilinmiyor

2.4 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Özellikleri

Karıştırılma, öğütülme, 800 °C’ de 2 saat süresince ön sinterleme, toz haline getirilme ve 1200 °C’ de redüktif atmosfer altında ikinci sinterleme ile üretilen literatüre geçmiş katı hal reaksiyonu ile üretilmiş $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ye ait kompozisyon detayları aşağıdaki gibidir [2].

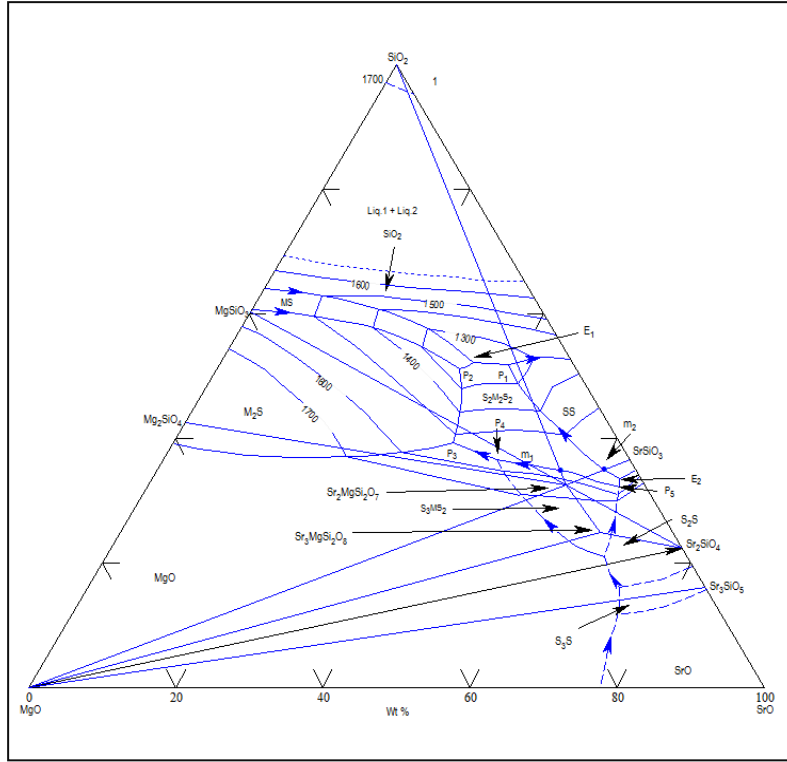
Çizelge 2.4 : $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ fosforunun başlangıç malzemeleri detayları [2].

İçerik	Mol (%)	Ağırlık (gram)
SrCO_3	39.84	10.00
MgO	19.92	1.369
SiO_2	39.84	4.072
Eu_2O_3	0.4	0.119
H_3BO_3	1.6	0.163



Şekil 2.4 : $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ fosforunun uyarılma ve ışınlama spektrumu [2].

Stronsiyum magnezyum silikat, 250-450 nm UV ışık ile uyarılabilen 470 nm değerinde ışıma pikine sahip mavi ışıldayan bir fosfordur.



Şekil 2.5 : Üçlü oksit faz diyagramı [20].

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ üzerinde yapılan çalışmalar, yeni kalıcı fosfor eldesi açısından umut vericidir. $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 'a benzeyen diğer fosforlar üzerinde araştırmalar yapıldığında, fosforun luminesans özelliğinin suya maruz kaldığında ciddi ölçüde etkilendiği ve pigment göreviyle boyalarda kullanımı başta olmak üzere, endüstride kullanımının bu sebeple kısıtlandığı bilinmektedir. Endüstride kullanımının yaygınlaştırılması hedef olarak belirlendiğinde $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ fosforunun sudaki kararlılığı üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

2001 yılında Yuahua Lin ve arkadaşları $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ üzerinde yardımcı aktivatör etkisi üzerinde çalışmışlardır. Sisteme disprosiyum eklenildiğinde ışık ömrünün uzadığı bilgisine kısa sürede erişilmiştir. Eu^{2+} ve Dy^{3+} üzerindeki molar oran 1/3 olduğunda, emisyon ömrü uzamış ve aynı zamanda şiddeti de artmıştır. [2] Fosforesansı açıklamak için genel olarak Aitasalo ve arkadaşlarının önerisinden söz edilmektedir. Fosfor aydınlatıldığında Eu^{2+} uyarılmasından dolayı yapıda boşluk oluşur. Bu boşluk, oksijen ya da toprak alkali katyonlardaki uygun alanlar tarafından tuzaklanır. Bu boşluklar serbest bırakıldığında ve bir elektronla birleştiklerinde, bu birleşmeden kaynaklanan enerji Eu^{2+} iyonuna aktarılır. $4f^7$ seviyesinden $5d^1$ seviyesine elektron uyarılır. Elektron $4f^7$ seviyesine geri dönerken emisyon gözlemlenir. [6]

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ' ın son 10 yılına bakıldığında fosforun optik özellikleri üzerinde birçok bilgiye erişildiği ve geliştirme yapıldığı göze çarpar. 2004 yılında Bo Liu ve arkadaşları UV ışık ile uyarıldığında 20 saatten fazla mavi ışıltama yapan $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ bileşimini bulmuşlardır. Termolüminesans ve fotolüminesans sonuçları tuzakların çokluğunun uzun süreli ışıltama olayından sorumlu olduğunu doğrulamıştır. [21]

Bu çalışmanın ardından Qin Fei ve arkadaşları; Sr yerine Ca kullanmış, katı hal reaksiyonu ile $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ sentezlemiş ve emisyon maksimum pozisyonun değiştiğini görmüşlerdir. Sr içeren fosforların tuzak konsantrasyonun yüksek olduğu bu sebeple Ca içerenlere göre performansının daha iyi olduğu kabul görmüştür [22].

2005 yılında G.B. Zhang ve arkadaşları; alışılmışın dışında olarak hızlandırıcı radyasyon ile fotolüminesans özellikleri üzerinde çalışmışlardır ve yine aynı sene içerisinde Y. Chen tarafından tuzakların kalıcı lüminesanstan ("Persistent Luminescence") sorumlu olduğu onaylanmıştır [23,24].

Çalışmalarına devam eden Bo Liu, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Dy}^{3+}$ 'da Dy^{3+} 'ün 4f seviyelerindeki geçişlerde mavi ve sarı emisyon kombinasyonun beyaz ışıltamaya sebep olduğunu kanıtlamıştır [25].

Fenglan Song ve arkadaşları Eu/Dy oranı üzerinde yoğunlaşıp, ışıltama özelliklerinin sisteme Nd eklenmesi ile nasıl değiştiğini araştırmışlardır. Kırmızı emisyon bandı, Dy^{3+} 'ün sadece tuzak merkezi olarak değil aynı zamanda ışıltama merkezi olarak sistemi etkilediğini gözler önüne sermişlerdir [26].

2009'da Haoyi Wu, Yinhai Wang ve Chojun Fu $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}$ üzerinde farklı katkı malzemeleri denemiş, emisyon spektrumunda pik pozisyonunun etkilenmediğini ancak ışık yoğunluğunu değiştirdiğini ortaya çıkarmışlardır. Er^{3+} 'ün Dy^{3+} 'ten daha derin tuzaklar içerdiğini bu sebeple daha iyi ışıltadığını ikinci kez doğrulamışlardır. [27,28]

$\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}$ yapısında Sr, Ca, Ba gibi 2A grubu elementleri kullanıldığında kristal yapının tetragonalden monoklik yapıya dönüştüğü T. Kim, Y. Kim, S. Kang tarafından teyit edilmiştir [29].

2014' e gelindiğinde ise $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ sentezlenilmesi için en popüler metot hala katı hal reaksiyonudur ve bu metotla Ravi Shrivastava ve arkadaşlarının sentezlediği

fosfor üzerinde artan Dy konsantrasyonu ile tuzakların arttığını bunun da fotoluminesansı iyileştirdiği bir kez daha gösterilmiştir [30].

2.5 Uzun Süreli Işıldama Mekanizması

2.5.1 Tuzak derinlikleri ve ışıldama

Uzun süreli ışıldama yapan fosforlar araştırıldığında mümkün olan en uzun süreli ışıldayan ve yüksek ışık şiddetine sahip fosforlar elde edilmek istenir, bu sebeple aktivatör Eu^{2+} ve yardımcı aktivatör olarak nadir toprak elementlerinin yapıda bulunma yüzdeleri önemlidir; fakat optimal katkı oranı bileşikten bileşiğe değişmektedir.

Yük taşıyıcı tuzaklar kalıcı luminesans mekanizmalarında hayati derecede önem taşır. En önemli özellikleri derinlikleridir; çünkü tuzaklanan yük taşıyıcısını serbest bırakmak için aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulur. Yük taşıyıcılar tuzaklarda tutulur ve malzeme yeteri kadar ısıtılana kadar burada kalmaya devam ederler. Kalıcı ışıldama özelliğini oda sıcaklığında koruyabilmek için tuzaklar 0.65 eV civarında makul aktivasyon enerjine sahip olmalıdırlar. Aşağıdaki grafikte birçok asimetric pik bulunmaktadır. Bu pik ışıldama eğrilerine aittir ve farklı tuzaklar ile tuzak dağılımlarından kaynaklanmaktadır. [18]

Çizelge 2.5 : Tanınmış kalıcı ışıldayan malzemelerin tahmin edilen tuzak derinlikleri [18].

Fosfor	Metot	Tuzak Derinlikleri (eV)
$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	InitialRise Chen Hoogensraaten TTL	0.55/0.60/0.65/0.75 0.3/0.65/0.95/1.2/1.4 0.65 1.1
$\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$	Initial Rise	0.55/0.65
$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	Chen Chen TTL	0.72 0.49 0.91
$\text{SrMgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	Chen	0.75
$\text{SrMgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$	Hoogenstraaten	0.08/0.18/0.29/0.23
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$	Chen	0.56

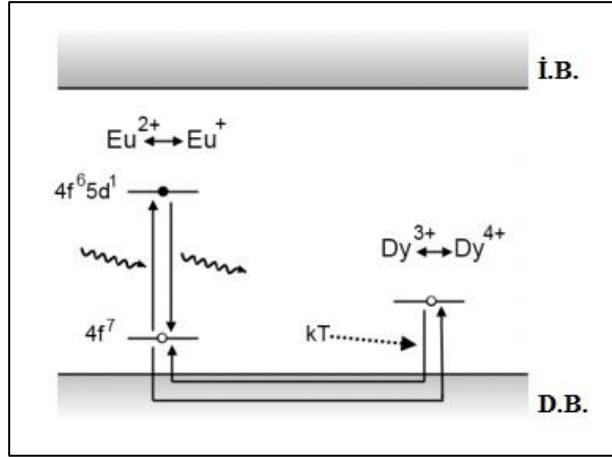
2.5.2 Kalıcı lüminesans mekanizmaları

Kalıcı lüminesans özellikleri, mekanizmalar üzerinde araştırmalar başlatmıştır. Genel olarak uyarılmadan sonra yük taşıyıcıların tuzaklar tarafından yakalandığı konusunda hemfikir olunmuştur. Tuzaklar yasak bant aralığında uzun ömürlü enerji seviyeleridir. Yük taşıyıcılar bu seviyelerden aktivatörlere ışıltama yaparak, aşama aşama serbest hale gelmeyi başarırlar. Tuzak derinlikleri ile ilgili bilgi sahibi olmak için termolüminesans eğrileri üzerinde çalışılmış basit modellerden kompleks sistemlere kadar birçok farklı mekanizma önerisinde bulunulmuştur.

Ana kristallerin çoğunda fosforesansın Eu^{2+} un $4f \rightarrow 5d$ geçişine dayandığı bilinmektedir. Eu^{2+} nin $4f$ elektronları, en dış kabuğun kalkan görevi görmesi dolayısıyla, yapıdaki değişikliklere karşı güçlü olmasına rağmen, $5d$ elektronları bu değişimle kolayca ayrılabilir. Yayınım tayfındaki pik pozisyonları Eu^{2+} nin bulunduğu konuma bağlıdır ve bu sayede, Eu^{2+} iyonları farklı dalga boylarında ışıklar yayabilirler. [18]

2.5.2.1 Matsuzawa modeli

1996 yılında Matsuzawa ve arkadaşları sıradışı kalıcı lüminesansın kaynağını makalelerinde duyurmuşlardır. Bu modelin şematik bir resmi aşağıda bulunmaktadır. Modelde boşluklar ana yük taşıyıcılarıdır. Bu varsayımın kaynağı ise Abbruscato'nun yardımcı aktivatör içermeyen $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ üzerindeki ölçümleridir. Abbruscato'nun araştırmalarına göre $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ fosforlarındaki foton taşıyıcılar, düzenli olmayan UV ışınlaması ile oluşurlar ve boşluklar UV uyarımı altında iletken haldedir. Bu olay Eu^{2+} ve Dy^{3+} tuzakların yayınım merkezi olmak üzere iki farklı merkez kaynaklanmaktadır. Matsuzawa da Abbruscato gibi değişken aydınlatma fotoiletkenlik ölçümleri gerçekleştirmiş ve yine boşluklar temel yük taşıyıcıları olarak kabul görmüştür. [18]



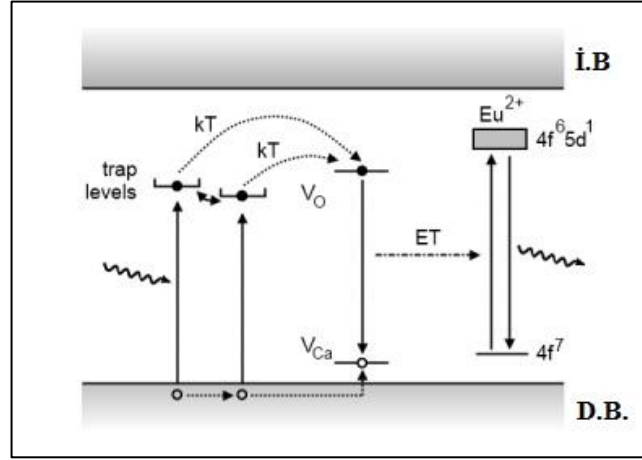
Şekil 2.6 : Bütün $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} fosforları için Matsuzawa modelinde lüminesans mekanizması [11].

Aslında bu model nadir toprak elementlerinin etkisini açıklamak için Abbruscato'nun varsayımını modifiye etmiştir. Eu^{2+} iyonu birincil foton ile uyarılır, bu uyarılma ile boşluklar üretilir. Serbest boşluklar değerlilik bandına salınır ve salınan boşluklar 3+ değerlikli nadir toprak elementleri tarafından tuzaklanır. $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{4+}$ dönüşür. Bir süre sonra termal enerjiden ötürü tuzaklanan boşluk tekrar değerlilik bandına bırakılır ve bırakılan boşluk Eu^{+} iyonuna geri döner. Bu model kısa zamanda popüler olmuş kalıcı ışılmadayı açıklamak için kullanılmıştır. Çeşitli termolüminesans, fotoiletkenlik, elektron paramanyetik rezonans ölçümleri ile desteklenilmeye çalışılmıştır. [18]

2.5.2.2 Aitasalo modeli

2003 yılında Aitasalo, Matsuzawa modelinden farklı olarak elektronları değerlilik bandından tuzak seviyelerine direkt uyaran bir model önermiştir. Bu modelle üretilen boşluk kalsiyum boşluğuna gider. Kalsiyum boşluğundan kastedilen yakalandığı yerdir. Elektron termal enerji ile tuzak seviyesinden çıkar ve oksijen boşluğu seviyesinde son bulur. Isıya ilişkin iletim bandına geçiş olanağını düşünüldüğünde, iletim bandı oksijen boşluğu tuzaklarından çok yüksek enerji seviyesinde olduğundan, enerjinin elektron-boşluk eşleşmesinden kaynaklandığı varsayılmaktadır. Disprosiyumun elektron aldığı ve evropiyum iyonuna direkt aktardığı kabul edilmektedir. Bu varsayım lüminesans merkezleri ile boşlukların yakın olmasını gerektirir. Yeniden birleşime ve kalıcı lüminesans emisyonuna meyilli evropiyum iyonunu, 5d seviyesinden bir elektron enerji transferi ile uyarırır.

Değerlilik bandında serbest yük taşıyıcı olarak sadece boşlukların varlığının iki modelde de kabul gördüğü unutulmamalıdır. [18]



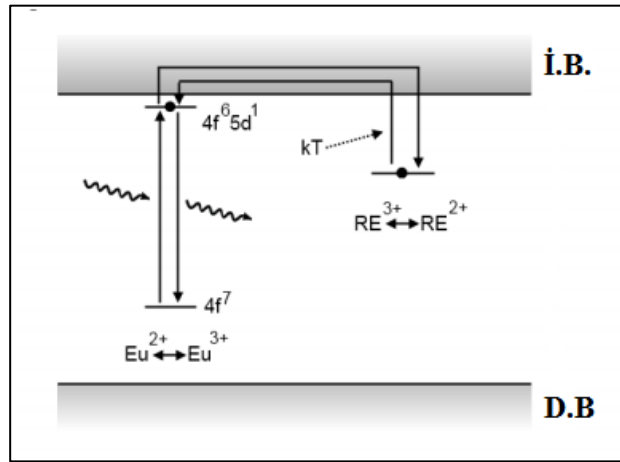
Şekil 2.7 : Bütün $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} fosforları için Aitasalo modelinde lüminesans mekanizması [31].

Hölsa ve çalışma arkadaşları, Matsuzawa modelinde yardımcı aktivatör bulunmayan fosforları göz ardı ettiği için, 3+ değerlikli nadir toprak elementlerini içeren $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ üzerinde bu modeli sunmuşlardır. Aitasalo, 3+ değerlikli yardımcı aktivatör olarak sistem içerisinde var olan lantanitlerin 2+ değerlikli toprak alkali metallerin yerlerini işgal ederek, latis kusurlarını kendiliğinden artırdığını açıklamıştır. Bu aynı zamanda, boşluk tuzakları olarak rol oynayan katyonların uzaklaştırılmasını, Sm^{3+} iyonunun Sm^{2+} iyonuna indirgenmesi üzerinden açıklar. Matsuzawa modelinin reddedilmesinin diğer sebebi ise 1+ değerlikli evropiyum ve 4+ değerlikli disprosiyum iyonlarının var olmasıdır. Aitasalo evropiyumun indirgenmesini ve disprosiyumun yükseltgenmesinin kimyasal kararsızlıktan kaynaklandığını iddia etmiştir. [18]

2.5.2.3 Dorenbos modeli

Dorenbos, sintilatör fiziği ve kalıcı lüminesans uygulamalarıyla inorganik bileşiklerdeki lantanit enerji seviyelerini araştırma konusunda büyük çaba göstermiştir. Evropiyum ve disprosiyumda gözlemlenen farklı değerlilikler konusunda Aitasalo'yu desteklemiştir. Matsuzawa modelindeki problemler Dorenbos'u yeni bir model sunma konusunda cesaretlendirmiştir. 2+ değerlikli evropiyum iyonundaki elektronlar uyarılır. 5d seviyesi iletim bandına yakında olduğu için bu seviyelerdeki elektronlar iletim bandının içerisine doğru serbest hale

gelirler. Aynı zamanda 3+ değerlikli nadir toprak elementi tarafından yakalanırlar ve 2+ değerlikli bir iyon üretirler. Termal enerji tuzaklanan elektronun lüminesans merkezine erişmesi ile geri salınır. Dorenbos, inorganik bileşiklerdeki lantanit seviyeleri araştırmalarına dayanarak, disprosiyumun tuzak derinliği hakkında bilgi veren enerji değerinin 0.9 eV olduğunu açıklamıştır. Bu model aynı zamanda Sm^{3+} ve Yb^{3+} iyonlarının ışıltamayı ne için azalttığını güçlü bir şekilde açıklar. Çünkü oda sıcaklığında bu iki elementin tuzak derinliği çok fazladır. [18]

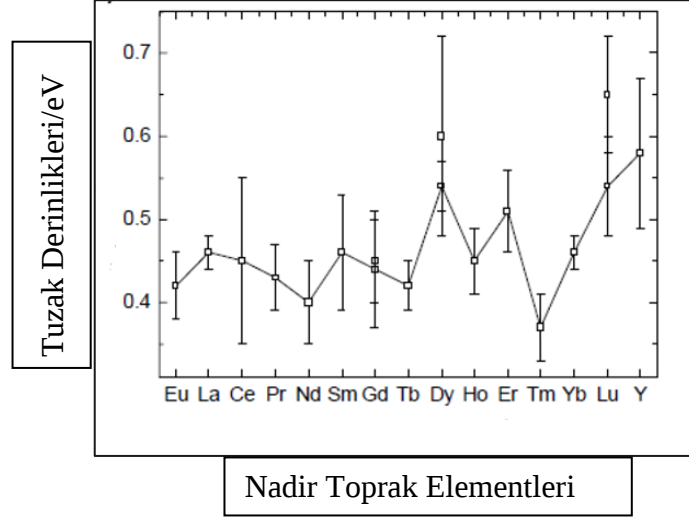


Şekil 2.8 : Alüminat ve silikatlar için Dorenbos modelinde fosforesans mekanizması [32].

2.5.2.4 Clabau modeli

Dorenbos ile aynı zamanlarda Clabau ve arkadaşları kalıcı lüminesans mekanizmalarını gözden geçirmiş ve bir revizyona ihtiyaç duymuşlardır. Dorenbos ile aynı sebeplerden ötürü Matsuzawa modelini onaylamamışlardır. Eu^{2+} nin tuzaklama prosesine mutlaka katılıyor olması gerektiğini bir kez daha vurgulamışlardır. Bu model Dorenbos modeline benzerdir fakat bazı önemli ayırıcı noktalar vardır. Elektronların iletim bandına hareket etmemesi bunlardan bir tanesidir. Tuzaklar ve lüminesans merkezlerinin arasındaki elektron transferi, evropiyum iyonları-latis kusurları arasındaki yakınlığı gerektiren, doğrudan transfer ile gerçekleşir. İkinci bir fark ise Dorenbos mekanizmasından, tuzakların doğasının farklı olmasıdır. Yardımcı aktivatörün bulunduğu ve bulunmadığı $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ örneklerinin emisyon eğrilerine bakıldığında pik pozisyonlarının ve boyutlarının farklı olduğunu fakat formlarının aynı olduğunu tespit etmişlerdir. Yani kimyasal yapı yardımcı aktivatörden etkilenmemektedir. Bu aynı zamanda latis kusurlarının oksijen boşlukları olduğu konusunda fikir vermektedir. Yardımcı aktivatör olarak

lantanitlerin etkisi, oksijen boşluklarının dengede tutulmasını sağlamak olarak açıklanır. Nadir toprak elementlerinin iyonizasyon potansiyeli, bu stabilizasyonu dengede tutmak için kullanılabilir. Çünkü düşük iyonizasyon potansiyeli, tuzak derinliklerini artırarak yardımcı aktivatörlerin oksijen boşluklarını güçlü şekilde etkilemesine sebep olur. [18]



Şekil 2.9 : Nadir toprak elementlerinin tuzak derinlikleri [33].

2.6 Lüminesans Malzeme Üretim Yöntemleri

Fosforun ışıltama sürekliliğini sağlamak tuzak yoğunluğuna bağlıdır ve farklı metotların kristal yapıdaki tuzakları nasıl etkilediği üzerinde oldukça uzun süre çalışılmıştır. Lüminesans malzemeler genellikle katı hal reaksiyonu ile üretilmektedir, fakat son zamanlarda sol-jel yöntemi, çöktürme ve yanma metotları da tercih edilmektedir.

2.6.1 Katı hal reaksiyon metodu

Katı hal metodunda sentez esnasında, yüksek saflıkta başlangıç kimyasalları ve safsızlıklardan ana matris oluşturulur. Bileşik formülüne uygun şekilde elementlerin karbonatları ve oksitleri karıştırılır, aktivatör ve yardımcı aktivatörlerin kristal kafes içine difüz etmeleri sağlanır. Başlangıç malzemeleri: SrCO_3 , SiO_2 , MgO ve Eu_2O_3 tir. Seçilecek olan metot lüminesans malzemenin tipine göre değişkenlik göstermektedir.

Bu reaksiyonda fosforun ana matrisinin oluşumu için, katkılandırma prosesi en mühim noktadır ve reaksiyon sıcaklığından etkilenir. Başlangıç malzemeleri yüksek

sıcaklıkta olmalıdır. Fe, Ni, Co gibi fosfor kalitesini düşüren elementler içermemelidir. Karıştırılan başlangıç malzemeleri, flaks olarak H_3BO_3 eklendikten sonra etanol ortamında öğütülür ve 100-120 °C’de kurutulur. Ardından 1300 °C’de redüktif atmosferde 3 saat pişirilir (%5 H_2 , % 95 N_2). Bu süreçte tanelerin ısı ile işlemle sınırlarını birleştirip büyüyerek yeniden konumlanmaları flaks denilen yardımcılarla sağlanır. Katı hal reaksiyonu ile $Sr_2MgSi_2O_7$ sentezinde flaks olarak bor kullanılmaktadır. Bor ilavesi karışıma H_3BO_3 olarak, reaksiyon sırasında difüzyonu kolaylaştırması için yapılmaktadır. İlave edilen borun bir kısmı gazlaşarak ortamdan uzaklaşırken, bir kısmı kristal yapıdaki Si iyonlarının yerini almaktadır. Kristal yapıda oluşacak distorsiyon ile Dy^{3+} iyonlarının tuzaklama kabiliyetlerinin artacağı düşünülmektedir. Ek olarak $SrCO_3$ ’ ün parçalanma sıcaklığı da artan bor miktarı ile düşmektedir.

2.6.2 Sol-jel metodu

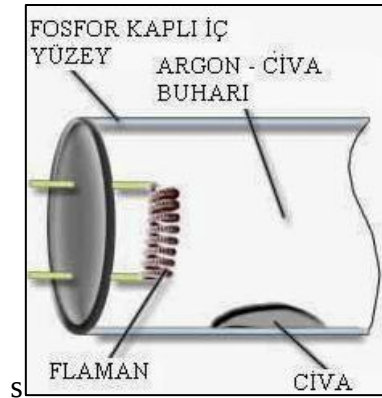
Sol-jel metodu ile reaksiyon yolunda moleküler seviyede kontrol imkanı bulunması katı hal prosesinin önüne geçmesini sağlamıştır. Sol-jel prosesi, çok yüksek saflık ve homojenlikte ve uniform kristal morfolojisinde, iyi tanımlanmış nanopartiküllerin sentezine olanak sağlar. Genellikle bu metod cam ve seramik malzemelerin sentezinde kullanılır. Dehidrasyon, jelleşme ve ısı işlem gibi basamaklar içerir. Sol-jel, sistemin sıvı fazdan katı faza geçişini tanımlamaktadır. Katı hal prosesinde ürün partikül boyutu kullanım alanlarını maalesef kısıtlamaktadır. Eğer öğütme işlemi yapılırsa, lüminesans özellikleri etkileneceğinden düşük sıcaklıklarda fosfor üretimi için sol-jel metodu, homojen yapıda ürün eldesi için tercih edilmelidir. Literatürde genel olarak katı hal reaksiyonunda silikatlı fosforlar yapıldığı görülmektedir. Yan Hao ve Yu-Hua Wang $M_2(Mg,Zn)Si_2O_7$ fosforunu 2006’da sol-jel metodu ile sentezlemiş ve fotolüminesans konusunda üzerinde çalışmışlardır. $M=Ca, Sr$ yada Ba olabilmektedir. Bu metotta, başlangıç malzemeleri olarak $Sr(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ba(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Si(C_2H_5O)_4$ [SiO_2 , 28.4 %] etanol ve suda çözülür. Amonyak supersonik titreşimler eşliğinde kademeli olarak damlatılır. Solüsyon oluşturulduktan sonra iki gün hava ortamında bırakılarak jelleşmesi sağlanır. Oluşan jel 110 °C’de kurutulur ve öğütülür. 1100 °C’de kalsine edilir. Oda sıcaklığında soğutulurak süreç tamamlanır. [34]

2.7 Lüminesans Malzemelerin Kullanım Alanları

Fosforlar, floresan lambalarda ışık kaynağı, katot ışını tüplerinde görüntüleme cihazı, X-Işını ekranları ve sintilatörlerin dedektör sistemleri ve uzun süreli ışıltama özellikleri ile boyalarda kullanım alanı bulurlar.

2.7.1 Aydınlatmalar için fosforlar

Floresan lamba elektriği kullanarak civa buharını tetikler ve ışık elde eder. Akkor lambalara kıyasla enerji verimliliği oldukça yüksektir. İç duvarı fosforesans malzeme ile kaplanmış bir cam tüp ve iki uca yerleştirilmiş elektrottan oluşmaktadır ve ilk kullanımları 1939 yılında üreticisi “General Electric” tarafından olmuştur. Lambanın elektrotlarından yayılan elektronlar, tüp içerisindeki civa ile çarpışır ve civa atomunun elektronlarını uyarır. Uyarılmış seviyelerden taban durumuna dönen civa elektronları UV ışınım yaparlar. Floresan lambanın iç yüzeyindeki fosforesans malzeme tarafından UV ışık, görünür ışığa dönüştürülür. [35]

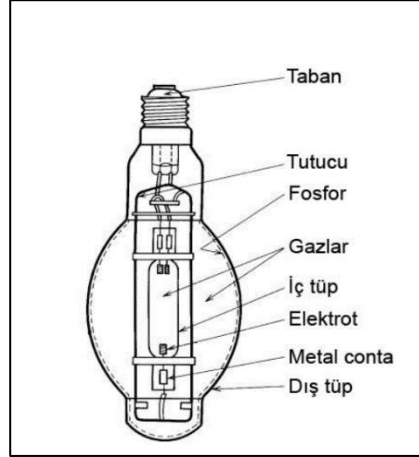


Şekil 2.10 : Floresan tüpü iç yapısı [35].

2.7.2 Yüksek basınçlı civa lambaları

Işığı, dolaylı ya da dolaysız olarak en çok civa buharının ışıınımı ile oluşmuş olan, yanma durumunda kısmi buhar basıncı 100.000 Pa üzerinde bulunan lamba türü yüksek basınçlı civa buharlı lambalar olarak tanımlanır. Civa lambalarında deşarj tüpü, elektrotlar, deşarj tüpünün içinde damıtılmış civa ve az miktarda asal gaz bulunmaktadır. Ayrıca ampulün içinde oluşabilecek parlamaları ve oksitlenmeyi önlemek için argon ya da argon-azot karışımı gaz bulunur. Lambanın çalıştırılmasıyla birlikte ana ve yardımcı elektrotlar arasındaki gaz iyonize olmaya başlar ve tüp içindeki gazın direncinin düşmesiyle deşarj başlar. Lambanın dış

çeperini oluşturan koruyucu dış ampul soda-kireç ya da bor-silikat camdan imal edilir. Ayrıca yüksek basınçlı civa buharlı lambanın ışık tayfı belli dalga boylarında yoğunlaşmış (sarı, yeşil, mavi ve mor) ve kırmızı ışığın üretilmediği bir yapıdadır. Bu yüzden lambanın renksel geri verimini düşürmek için dış ampulün iç kısmı fosfor tabakasıyla kaplanır. [36]



Şekil 2.11 : Yüksek basınçlı civa lambası [36].

2.7.3 Işık saan diyotlar

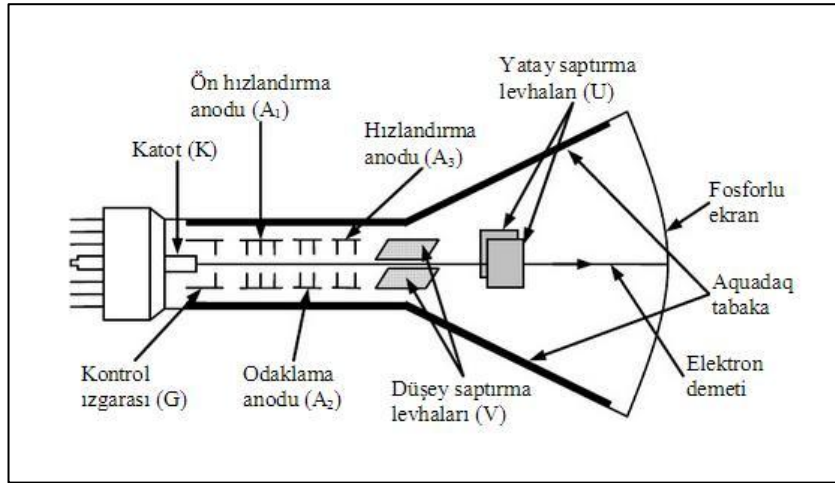
Light emitting diode kısaca LED olarak tanınan yarı iletken teknolojisine dayalı ışık saan elektronik malzemelerdir. Doğru yönde ve istenen voltaj uygulandığında p/n jonksiyonunda elektronların boşluklara doğru hareketiyle açığa çıkan enerjinin kimyasallar etkisiyle foton adı verilen ışık kaynağına dönüşmesi söz konusudur. Ledler görünür bölgede dar aralıkta dalga boyu üretir. Beyaz LED aydınlatmalarda floresans ve fosforesans malzemeler kullanılarak elde edilir.

Led'lerin yaydığı ışık, Led çipi içerisindeki yarı iletken katkı maddeleri ile ilgilidir. Led'in hangi renkte ışık yayması isteniyorsa galyum, arsenit, alüminyum, fosfat, indiyum, nitrit gibi kimyasal malzemelerden uygun oranda yarı iletken malzemeye katkı yapılır (GaAlAs, GaAs, GaAsP, GaP, InGaAlP, SiC, GaN). Böylece Led çipinin istenen dalga boyunda ışıma yapması sağlanır. Örneğin kırmızı renk (660nm) için GaAlAs, sarı renk (595nm) için InGaAlP, yeşil renk (565nm) için GaP, mavi renk (430nm) için GaN kullanılır. Led çipinde kullanılan katkı maddesine bağlı olarak aynı renkli Led'lerin dalga boyu farklı olabilmektedir. Örneğin InGaAlP katkılı Led 640nm dalga boyunda; GaAlAs katkılı Led 660nm dalga boyunda; GaP katkılı Led ise 700nm dalga boyunda kırmızı ışık yayar. Led'ler diğer ışık kaynaklarından farklı olarak sadece bir renk üretmektedirler. Farklı renklerin

kombinasyonları oluşturularak beyaz ışık elde edilmektedir. Bu noktada floresans ve fosforesans malzemeler oldukça önemlidir. [37]

2.7.4 Katot ışınlı tüp

Katot ışınlı tüpü, elektronik devre sistemleriyle görüntü veren bir aygıttır ve televizyon alıcıları, radar ekranları ve osiloskop gibi aletlerde kullanılır. Katot ışınlı tüpü, havası boşaltılmış iki cam tüpten oluşmaktadır. Cam tüpün bir yüzüne, ekran görevi yapmasını sağlayacak bir biçim verilmiştir ve iç tarafı fosforesan özelliği olan malzeme ile kaplanmıştır. Tüpün diğer ucunda elektron tabancası bulunmaktadır. Elektron demeti, elektron tabancası sayesinde odaklanır. Ekrandaki fosforesans malzemeye çarpan elektronlar bu maddedeki atomları uyararak, ışıldamaya sebep olur. Ekrandaki parıldamalar sayesinde görüntü oluşur. Fosforesans malzemeler aynı zamanda plazma görüntü panellerinde floresans malzemeler ise sağlık alanında radyolojide, havaalanlarında çanta kontrol cihazlarında X-Işını floresans ekranları kullanımıyla karşımıza çıkmaktadır. [38]



Şekil 2.12 : Katot ışınlı tüp [39].

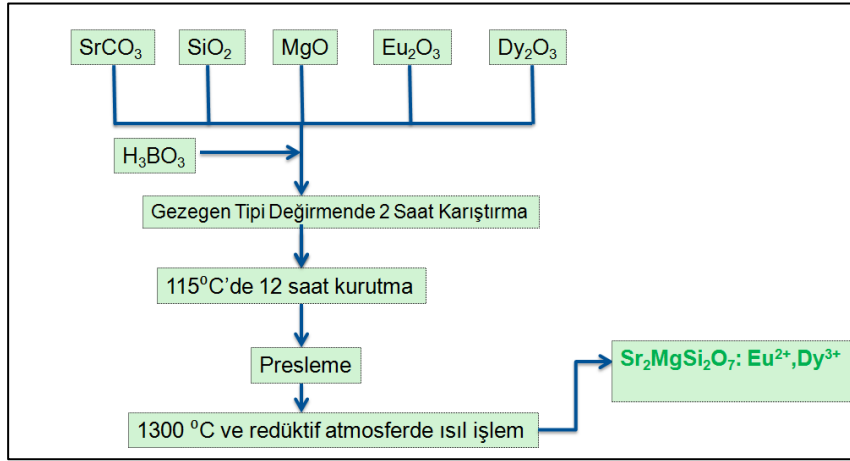
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada görüntü panelleri, işaret levhaları, aksesuar malzemeleri, tekstil ürünleri ve boyalarda kullanım alanı bulan stronsiyum magnezyum silikat ($\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) katı hal yöntemiyle ve farklı nadir toprakları kullanılarak sentezlenecek, katkılılandırılan malzemenin kristal yapıyı ve lüminesans özelliklerini nasıl etkilediği incelenecektir. İkinci aşamada borik asit miktarlarındaki değişikliğin fosforun karakterinde sebep olduğu değişiklikler gözlemlenecektir.

3.1 Numunelerin Hazırlanması

Bu deneysel çalışmada başlangıç malzemeleri olarak SrCO_3 , SiO_2 , MgO , H_3BO_3 , La_2O_3 , CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 tozları kullanılmıştır. $\text{Sr}_{(2-x-y)}\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}_x, \text{R}_y$ formülüne ve $x/y = 1/3$ oranına uygun olacak şekilde, 0,026 mol için kompozisyon hesaplanmış ve on dört numune hazırlanmıştır. Yapılan literatür incelemesinde fotolüminesans özelliklerinin aktivatör oranı sabit tutulduğunda, yardımcı aktivatör oranına bağlı olarak iyileştiği görülmüştür. Bozunma zamanı yüksek fosforlarda $\text{Eu}/\text{Re} = 1/3$ oranının sıklıkla görülmesi, $\text{Sr}_{(2-x-y)}\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}_x, \text{R}_y$ fosforunda x/y oranının 1/3 olarak belirlenmesinde etkili olmuştur. Çizelge 3.1' de 1 mol ve Çizelge 3.2' de 0,026 mol $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}, \text{Dy}_{0,06}$ için kompozisyon içeriği kütlece belirtilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise N1 ve N9 örnekleri için sistemde %16 flaks kullanarak, ardından aynı örneklerinde flaks kullanılmadan sentez yapılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılacak tozlar, hassas terazide ($\pm 0,001$ gram hassasiyette) tartılarak zirkonya bilyeler ile birlikte potaya konulmuş ve yeterli miktarda etanol ilavesi ile birlikte öğütölmek üzere gezegen tipi değirmene yerleştirilmiştir. Gezegen tipi değirmende 300 rpm'de iki saat öğütülen karışım daha sonra etanolü uzaklaştırmak için 115 °C'de etüvde yaklaşık 12 saat bekletilmiştir. Kuruyan toz karışımının bir kısmı önceden hazırlanmış silikon kalıplara doldurulduktan sonra 1 dakika boyunca 1300 kN basınca maruz bırakılmıştır. Preslenen numuneler 10 °C/dk ısıtma hızıyla N_2 atmosferinde ısıtılmaya başlanılmış ve 800 °C'de H_2 gazı sisteme

dahil edilmiştir. Redüktif atmosferde (%5 H₂, %95 N₂) 1300 °C'ye sıcaklığa çıkılarak 3 saat sinterleme işlemi yapılmıştır. Sistemdeki stronsiyum karbonatın parçalanması atmosferden bağımsızdır bu sebeple ön kalsinasyon yapılmadan sinterlenmiştir. Eu³⁺ iyonunun indirgenerek Eu²⁺ değerlikli olması, Re³⁺ iyonlarının yükseltgenerek Re⁴⁺ olması ve Sr²⁺ iyonlarına ait boşluklara yerleşebilmeleri için reaksiyon atmosferi redüktiftir. Sinterleme hedeflenen kristal yapının oluşması için iki kez tekrar edilmiştir. Isıl işlem sonlandıktan sonra azot atmosferinde numuneler soğumaya bırakılmıştır ve bu sinterleme işlemi iki kez tekrar edilmiştir. Elde edilen numunelerde, sırasıyla XRD ve spektrofotometre teknikleri kullanılarak; faz ve optik analiz işlemleri yapılmıştır. Yardımcı aktivatörün ve borik asitin etkileri irdelenmiştir.



Şekil 3.1 : Katı hal reaksiyonu akış şeması.

Çizelge 3.1 : 1 mol Sr_(1,92)MgSi₂O₇:Eu_{0,02}²⁺, R_{0,06}³⁺ için kompozisyon içeriği (373,63392 gram/mol).

Bileşik	1 mol üründe (gram/mol)
SrCO ₃	283,84
SiO ₂	120,17
MgO	40,31
Eu ₂ O ₃	3,52
Dy ₂ O ₃	11,19
H ₃ BO ₃	4,94

Çizelge 3.2 : 0,026 mol $\text{Sr}_{(1,92)}\text{MgSi}_2\text{O}_7$: $\text{Eu}_{0,02}^{2+}$, $\text{Dy}_{0,06}^{3+}$ için kompozisyon.

Başlangıç Malzemeleri	Kütle (gram)
SrCO_3	7,58
SiO_2	3,21
MgO	1,07
Eu_2O_3	0,09
Dy_2O_3	0,29
H_3BO_3	0,13

3.2 Numunelerin Karakterizasyonu

3.2.1 Numunelerin faz karakterizasyonu

Üretim sonunda elde edilen numunelere, X-Işınları difraksiyonu (XRD) yöntemi uygulanarak faz analizi gerçekleştirilmiştir. X-Işınları difraksiyon (XRD) çalışmaları Şekil 3.2’ de görülen PhilipsTM 3710 X-Ray cihazı ile Cu-K_α radyasyonu kullanılarak ($\lambda=0.15418$), $V=40$ Kv ve $I=40$ mA ayarlarında $2\theta=10^\circ - 80^\circ$ aralığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan incelemeler sonucu elde edilen kristal fazlar pik pozisyonları ve şiddetlerine göre JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) toz kırınım dosyalarıyla karşılaştırılarak belirlenmiştir.



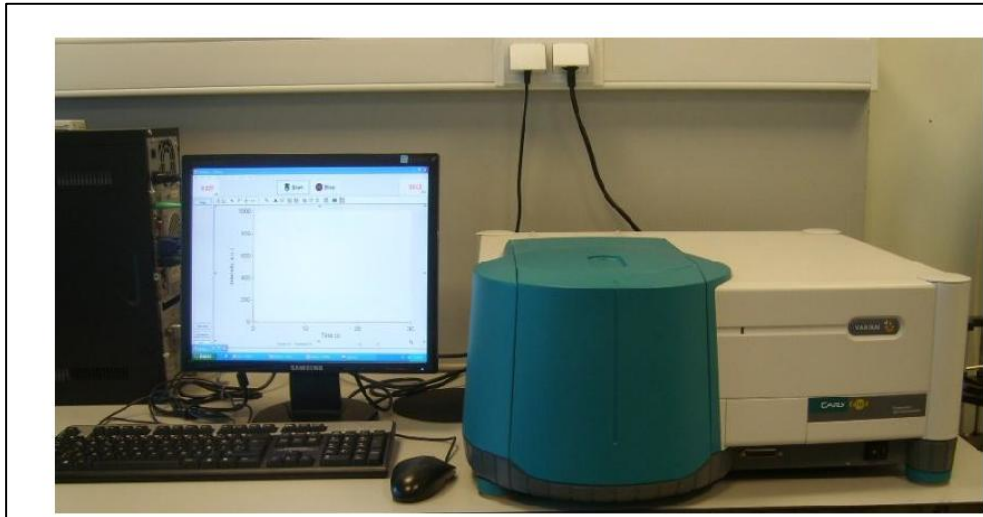
Şekil 3.2 : PhilipsTM PW 3710 X-Ray difraktometresi.

3.2.2 Numunelerin ışıma davranışı ve ışıma ömrü karakterizasyonu

Üretilen numunelerin spektrofotometre cihazı kullanılarak, uyarılma, ışıma ve ışıma süresi analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Şekil 3.2’ de görülen VARIANTM floresans spektrometre kullanılmıştır. Cihaz üç farklı modda çalıştırılabilmektedir. Bunlar floresans, fosforesans ve bio/kimyasal lüminesansdır. Dalga boyu, dalga sayısı yada eV cinsinden tarama yapmak için uygundur. Monokromatör ve çok bileşenli örneklerin ışıma davranışları dikkate alındığında senkron bir tarama yapılması önemlidir. Bu sebeple uyarılma ve ışıma aralıkları aynı olmalıdır [40]. Bitirme çalışmasında tüm numuneler uyarılma ve emisyon aralığı: 2.5 nm olacak şekilde, 360 nm’ de uyarılarak 400-650 nm aralığında ışıma davranışı, beklenen maksimum ışıma değeri kullanılarak da 300 nm- 450 nm aralığında uyarılma davranışı gözlemlenmiştir. Buna ek olarak numunelerin 0-5 saniye aralığında, Çizelge 3.4’ teki değerler dikkate alınarak ışıma şiddetlerindeki düşüşler ölçülmüştür. Işıma süresince yarı ömür karakteristiğini anlayabilmek için bozunma süresi eğrileri Denklem 3.1’e göre fit edilmiştir.

$$y = A_0 + A_1 * e^{-\frac{x}{\tau_1}} + A_2 * e^{-\frac{x}{\tau_2}} \quad (3.1)$$

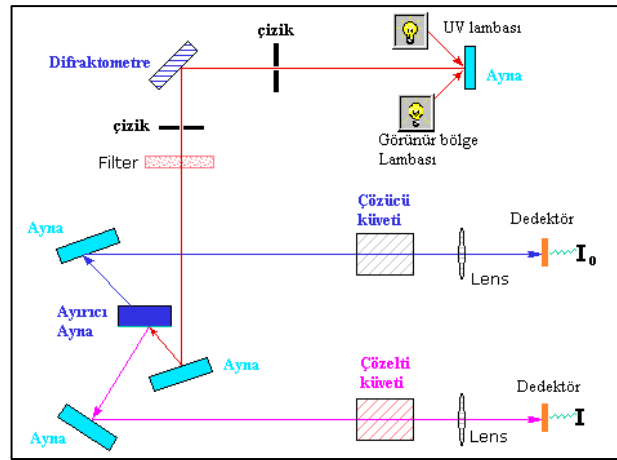
(y: herhangi bir zamanda ışıma şiddeti, A1 ve A2: sabitler, τ_1 ve τ_2 : eksponansiyel ışıma zamanları.)



Şekil 3.3 : VARIANTM floresans spektrometre.

UV-Görünür bölge spektrofotometrelerinin çalışma diyagramı Şekil 3.3’ te verilmiştir. Cihaz içerisinde UV ve görünür bölgede çalışan iki ışık kaynağı

bulunmaktadır. Ürettikleri ışık demetleri prizmadan geçirilerek içerdiği dalga boylarına ayrılır. Her bir monokromatik ışık ise bir ayna ile iki eş ışığa ayrılır. Birinci ışık demeti sadece UV ışığı geçiren ve çözücü içeren bir küvetten geçirilir. İkinci ışık demeti ise aynı çözücüde örnek madde ile oluşturulmuş çözeltiden geçirilir. Buradaki amaç küvet ve çözücüden gelebilecek etkileri ortadan kaldırmaktır. Sadece çözücü içeren küvetten geçen ışık şiddetine I_0 , numunenin olduğu küvetten geçen ışık şiddetine ise I denildiğinde, eğer numune herhangi bir dalga boyunda ışık absorblamaya başlarsa I ve I_0 arasında fark ortaya çıkar. Bu fark dalga boyuna karşılık edilir. [40]



Şekil 3.4 : UV-Visible spektrofotometresi çalışma diyagramı [40].

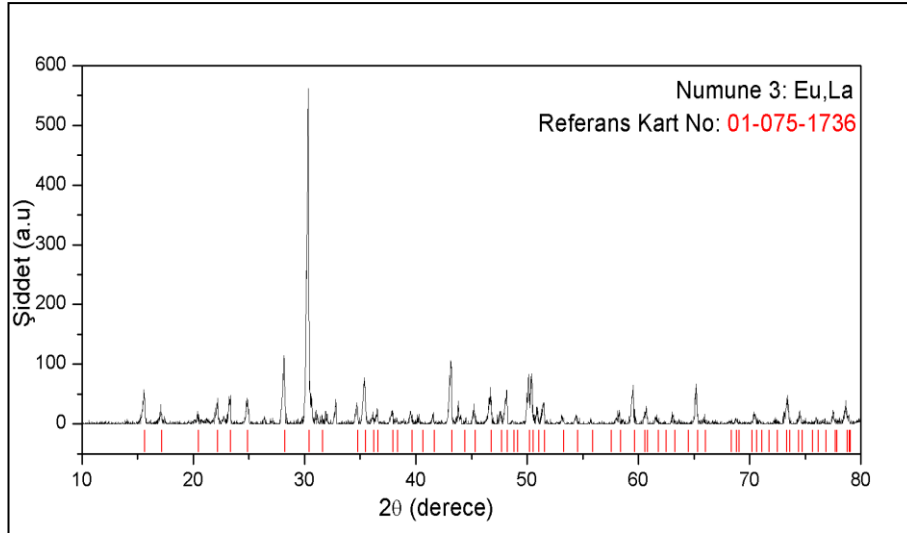
4. DENEYSEL SONUÇLAR

Sonuçların verilmesi iki aşamada olacak, yorumlar ve irdelemeler 5. bölümde paylaşılacaktır. Bu bölümde, birinci aşamada kristal yapı ve ışıma davranışları üzerinde nadir toprak elementlerinin etkileri, ikinci aşamada ise flaks olarak sisteme dahil edilen borik asidin etkilerine ilişkin sonuçlar verilecektir.

4.1 Nadir Toprak Elementlerinin, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Re^{3+} 'ün Kristal Yapısı ve Işıma Özelliklerine Etkileri

4.1.1 Lantan katkısının etkileri

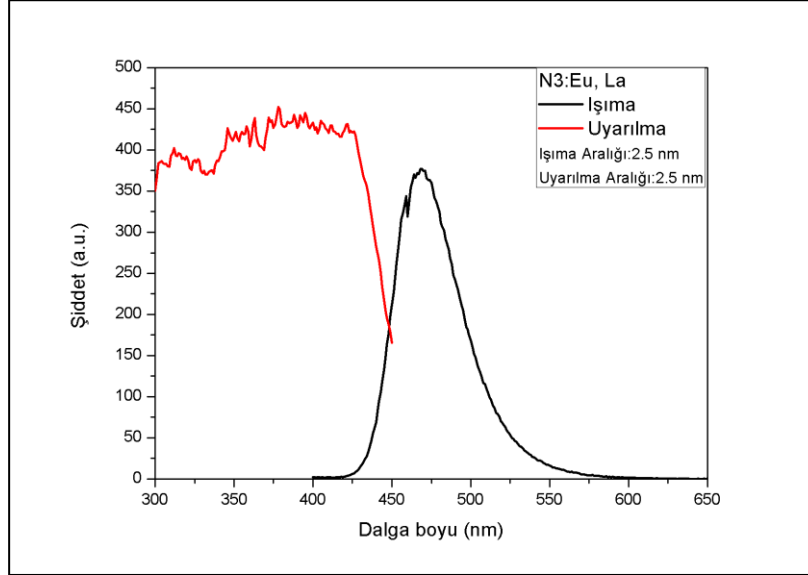
Üretim sonrası $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}$, $\text{La}_{0,06}^{3+}$ (N3) örneğinin fazlarını tespit etmek için X-Işınlı difraksiyon analiz çalışmaları uygulanmıştır. Yapıda %2 Eu, %6 oranında La katkıları ve %8 H_3BO_3 flaks bulunmaktadır. Şekil 4.1' de görüldüğü gibi 30° civarında ana pik görülmektedir ve bu paternde elde edilen bütün pikler tetragonal $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ fazıyla uyumludur [41].



Şekil 4.1 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}$, $\text{La}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.

Üretilen numunelerin uyarılma, ışıma ve ışıma süresi özelliklerinin belirlenmesi için spektrofotometre kullanılmıştır. Şekil 4.2'de 375 nm'de uyarılma maksimum piki veren N3 örneğini yaklaşık 410 nm' den sonra uyarmak mümkün değildir. Işıma

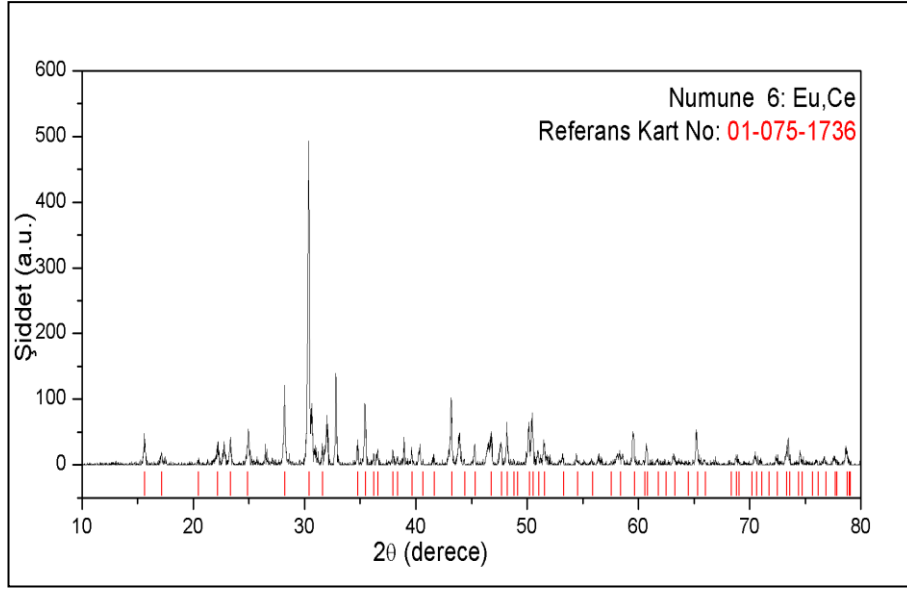
davranışına bakıldığında asimetrik bir pik görülmektedir. Maksimum emisyon 468 nm’ de olmakta ve yüksek dalga boylarına doğru gidildikçe ışıınım eğrisi genişlemektedir. 468 nm’deki emisyon piki $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ elektron geçişi ile ilişkilidir. Eu^{2+} iyonlarının emisyon merkezi olarak çalıştığı ve yardımcı aktivator olan La^{3+} iyonunun pik pozisyonunu üzerinde etkisi olmadığı bilinmektedir. [41]



Şekil 4.2 : $\text{Sr}_{1.92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}^{2+}, \text{La}_{0.06}^{3+}$ numunesinin uyarılma ve ışıma eğrileri.

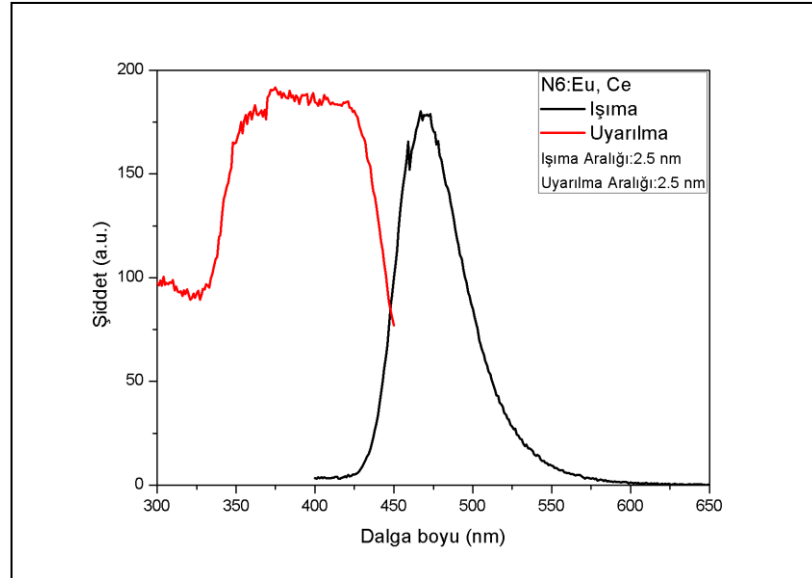
4.1.2 Seryum katkısının etkileri

$\text{Sr}_{1.92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}^{2+}, \text{Ce}_{0.06}^{3+}$ (N6) örneği üzerinde yapılan X-Işınları difraksiyon çalışmasında paternde görülen pikler JCPDS 01-075-1736 referansı ile uyumludur. Şekil 4.3’ te görülen fazlar tetragonal $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ fosforuna ait olduğu düşünülmektedir. Seryum katkısının kristal yapı üzerindeki etkileri stronsiyum magnezyum silikat üzerinde araştırılmamıştır. Atomik özellikler lantan ile oldukça yakın olduğu için ana pik pozisyonu ve şiddeti lantan katkılı örnek ile benzerdir.



Şekil 4.3 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Ce}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.

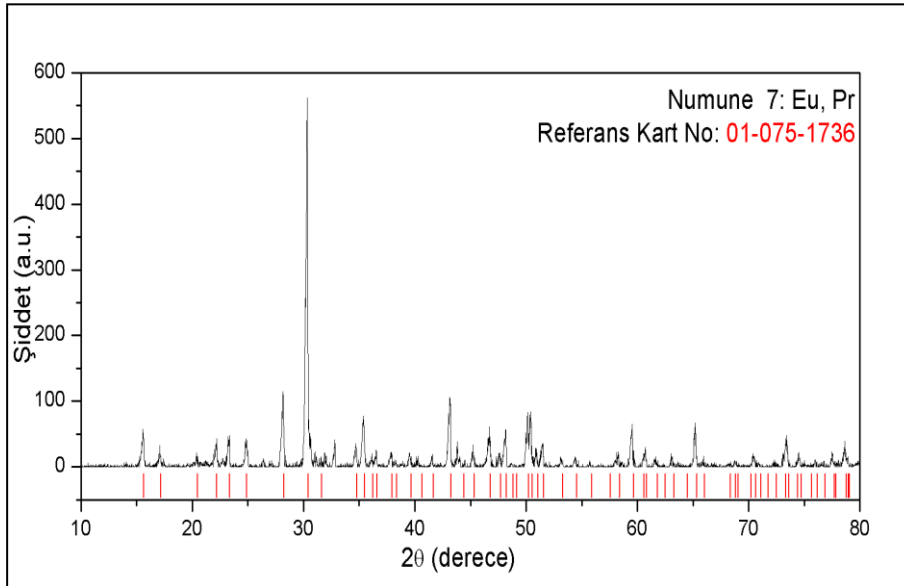
Şekil 4.4’ te görüldüğü N6 örneği 350-410 nm aralığında uyarılmakta ve 466 nm’de emisyon piki vermektedir. Bu pik lantan katkılı N3 örneğine göre daha simetrik olup, ışıma şiddeti düşüktür. Diğer lantanitler gibi seryum da ultraviyole ve görünür bölgede absorpsiyon yapmaktadır ve karakteristik absorpsiyon piki içermektedir. Literatürde seryumun yardımcı aktivatör olarak kullanıldığı silikatlı fosforlara rastlanmamaktadır.



Şekil 4.4 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Ce}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.

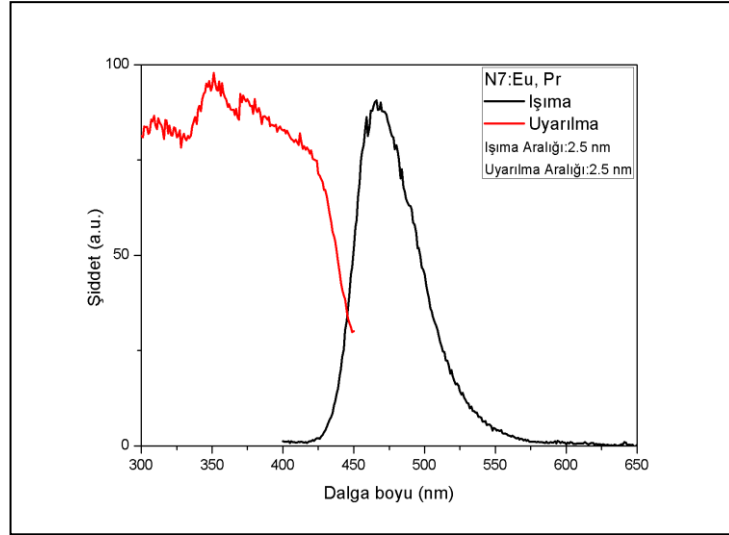
4.1.3 Praseodim katkısının etkileri

$\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Pr}_{0,06}^{3+}$ (N6) örneğinde uygulanan X-Işınları difraksiyon analiz çalışmasında görülen pikler tetragonal $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ fazına aittir. Şekil 4.5' te JCPDS 01-075-1736 kartı ile karşılaştırıldığında beklenmedik güçlü bir faz görülmektedir. Praseodimin, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ sisteminde yardımcı aktivatör olarak bulunduğu fosforların X-Işınları difraksiyon analiz çalışmalarına literatürde rastlanmamaktadır. Praseodim elementinin iyon yarıçapı, lantan ve seryum ile oldukça yakındır. Bu sebeple pik pozisyonları değişmemiştir. Şiddetleri karşılaştırıldığında ise seryumdan daha güçlü, lantan ile oldukça yakın değerler görülmektedir.



Şekil 4.5 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Pr}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.

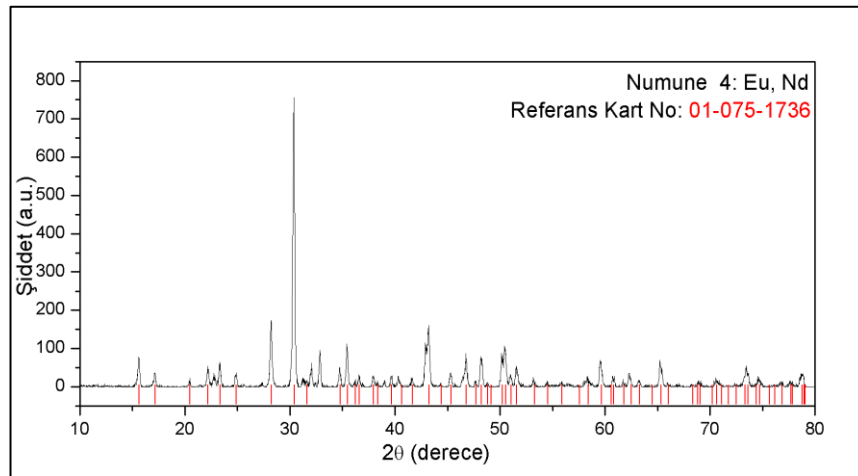
Şekil 4.6' da N7'nin, 350 nm'de uyarılma ve 468 nm'de ise ışıma pikine sahip olduğu görülmektedir. Işıma şiddeti seryum ile katkılanırılan N6 örneği ile yakındır. Fakat daha keskin bir pik vermektedir ve daha simetriktir. Seryum ve praseodim ile katkılanırılan fosforlar, uyarılmalarını takip eden 1-10 dakika içerisinde gözlemlendiklerinde ışıdamadıkları bilgisi literatüre geçmiştir [42].



Şekil 4.6 : $\text{Sr}_{1.92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}^{2+}, \text{Pr}_{0.06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.

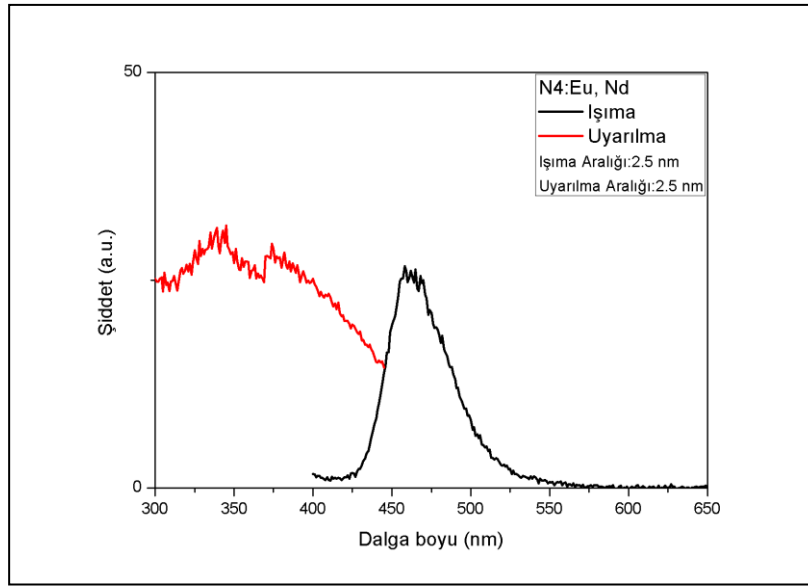
4.1.4 Neodimyum katkısının etkileri

$\text{Sr}_{1.92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}^{2+}, \text{Nd}_{0.06}^{3+}$ (N4) örneğinin XRD paterni Şekil 4.7’ de görülmektedir. La, Ce ve Pr kullanılmış örneklerde olduğu gibi ana pik 30° civarında görülmektedir. Pikler JCPDS 01-075-1736 referansı ile uyumludur ve tetragonal $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ fazına aittir. Tek fazlı yapı elde edilmiştir. Seryumdan daha sert bir element olan neodimyum ile hazırlanmış N4’e ait ana faz piki şiddeti daha yüksektir. Eu elementi yanında sisteme dahil edilen La, Ce, Pr yada Nd fosforda oluşan fazları etkilememektedir. Eu ve Dy lantanitleri ile çalışılan örneklerde ana pik şiddetlerinin Eu ve Nd ile katkılanırlardan çok daha iyi olduğu bilinmektedir. Sisteme dahil edilen Nd ile pik şiddeti azalmaktadır [26].



Şekil 4.7 : $\text{Sr}_{1.92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}^{2+}, \text{Nd}_{0.06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.

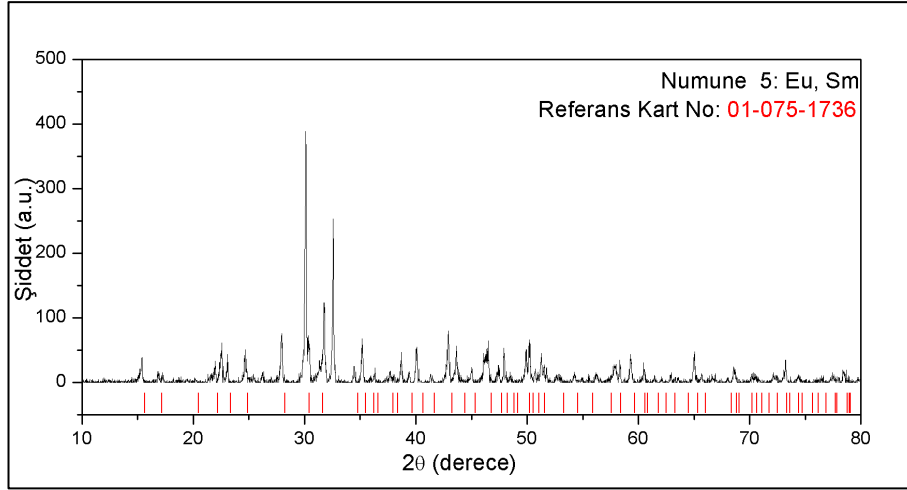
$\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Nd}_{0,06}^{3+}$ N4 örneğinin fotoluminesans özelliklerini gözlemleyebilmek için uyarılma ve ışıma spektrumları alınmıştır. Şekil 4.8' de görüldüğü gibi 350 nm değerinde uyarılma, 465 nm değerinde ise ışıma pikine sahiptir. Farklı katkıları kullanılan örneklerde ışıma piklerindeki şiddet farkları Nd^{3+} iyonlarının, Eu^{2+} iyonu gibi luminesans merkezi olduğu görüşünü desteklemektedir. Neodimyum kristal yapı ve ışıma pik pozisyonunda etkili değildir fakat ışıma şiddetinin sisteme Nd^{3+} girişi ile azaldığı Şekil 4.8' de görülmektedir ve bu durum literatürde tuzak derinlikleri sığlaşması ile ilişkilendirilmektedir. [27]



Şekil 4.8 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Nd}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.

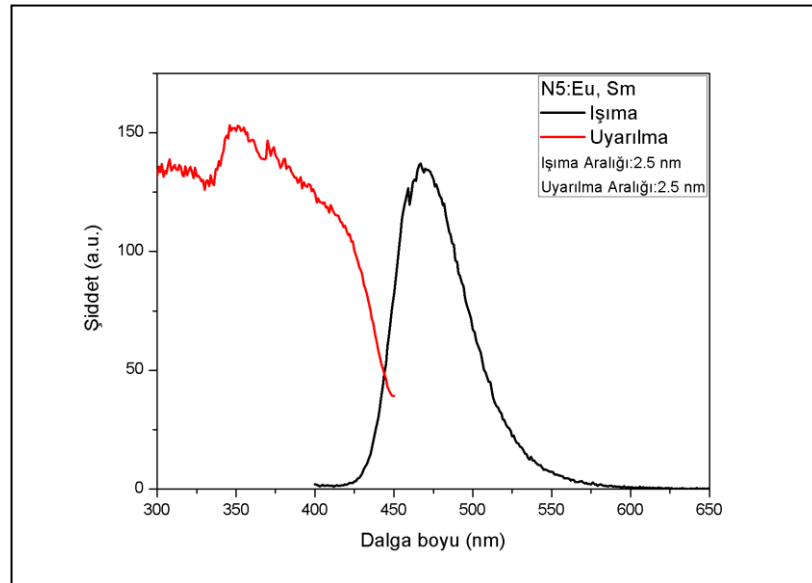
4.1.5 Samaryum katkısının etkileri

$\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Sm}_{0,06}^{3+}$ (N5) örneği üzerinde X-Işınları difraksiyon çalışması yapıldığında ve JCPDS 01-075-1736 ile karşılaştırıldığında 30° yakınlarında görülen ana pike ek olarak 32° civarında farklı bir pik daha elde edildiği Şekil 4.9' da görülmektedir. Bu pikin $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ fazından farklı olarak yapıda bulunan borat fazlarına ait olabileceği düşünülmektedir. Evropyum ve samaryum ile katkılanırılan stronsiyum magnezyum silikatın kristal yapısı üzerinde çalışılmamıştır.



Şekil 4.9 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Sm}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.

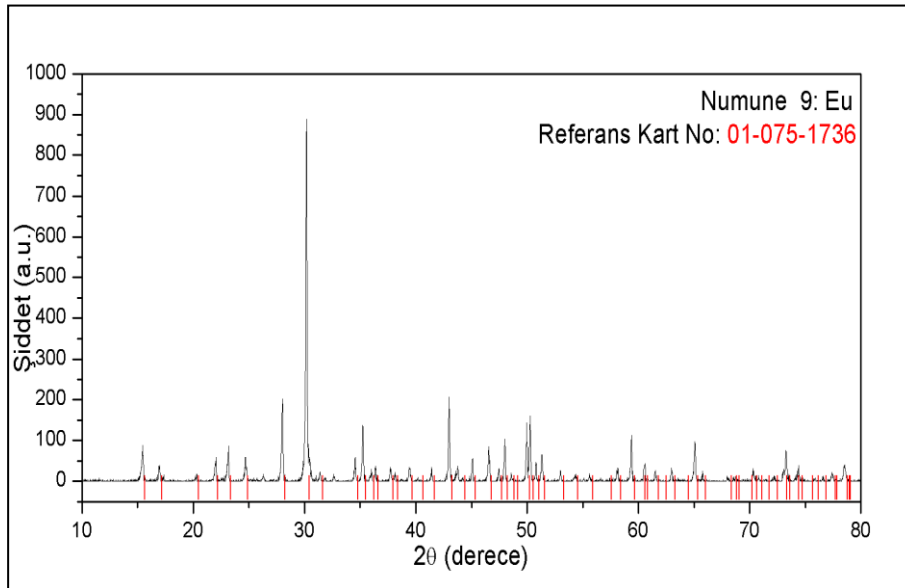
Şekil 4.10' da N5' e ait uyarılma ve ışıma spektrumu görülmektedir. 350 nm dalga boyunda şiddeti en yüksek uyarılma piki alınan N5 örneğini 370 nm'den daha büyük dalga boylarında uyarmak mümkün değildir ve 470 nm'de ise ışıma pikine sahiptir. Pik karakteri La, Ce, Pr ve Nd ile hazırlanan örnekler göre daha simetriktr. Yüksek dalga boylarına doğru genişleme görülmektedir. Kalıcı fosforlar üzerinde daha önce yapılmış olan nadir toprak elementleri çalışmalarında Sm^{3+} yardımcı aktivatörü, evropiyum kullanılarak hazırlanmış örnekler ile karşılaştırıldığında ($\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}$) lüminesans özelliklerini geliştirmediği görülmüştür ve literatüre geçmiştir [42].



Şekil 4.10 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Sm}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.

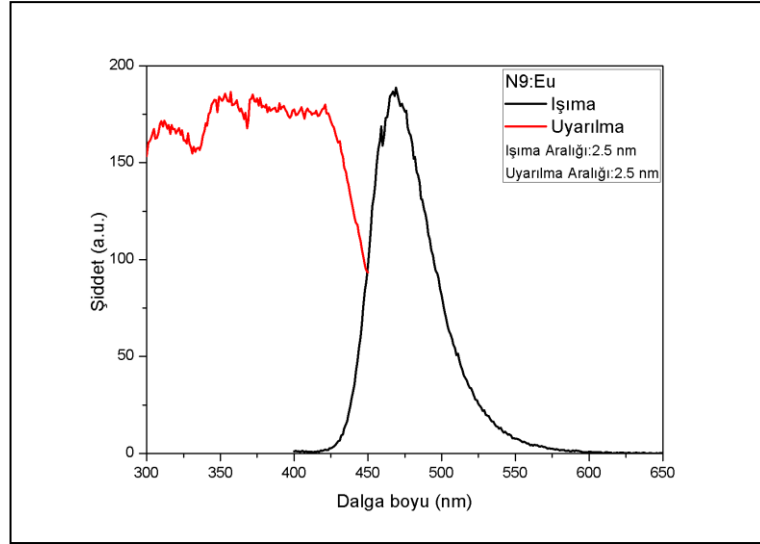
4.1.6 Evropyum katkısının etkileri

$\text{Sr}_{1,98}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}$ (N9) örneği yardımcı aktivatör yani ikinci bir katkı kullanılmadan hazırlanmış ve X-Işınları difraksiyon analizi yapılmıştır. Yapıda %2 evropyum aktivatörü ve %8 H_3BO_3 bulunmaktadır. Lantan, seryum ve praseodim, neodimyum ve samaryum ile hazırlanmış örneklerden çok daha yüksek şiddette ana pike sahiptir ve 30° yakınlarında görülmektedir. Şekil 4.11’ de görüldüğü gibi XRD paterni, JCPDS 01-075-1736 kartı ile karşılaştırıldığında tetragonal kafes yapısında, basit P4_2 uzay grubunda tek faz $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ elde edildiği anlaşılmaktadır. Eu^{2+} eklenmesi $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ yapısını bozmamaktadır. Eu^{2+} iyonik yarı çapı 0,112 nm ve Sr^{2+} iyonunun yarı çapı 0,113 nm olduğundan yapı içerisinde Sr boşluklarına Eu iyonlarının yerleştiği düşünülmektedir [43].



Şekil 4.11 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}$ örneğinin XRD analizi.

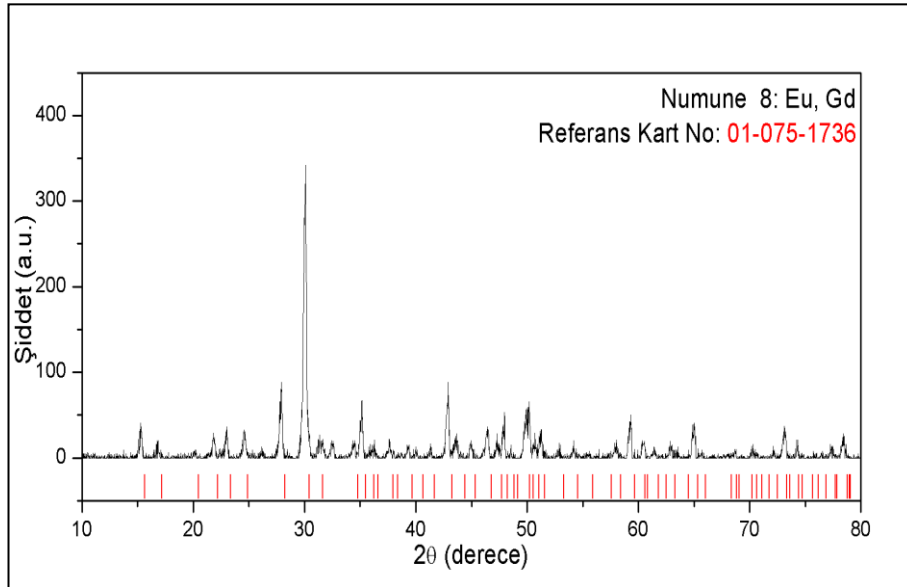
$\text{Sr}_{1,98}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}$, N9 örneğinin soğurduğu ve saldıgı ışık karakteri Şekil 4.12’ de incelenmiştir. Uyarılma ve ışınım eğrileri, literatürle uyumludur. 410 nm dalga boyundan daha büyük dalga boylarında örneğin uyarılamayacağı ve 470 nm dalga boyunda maksimum ışınım değeri görülmektedir. Işıma piki simetriğe yakın olan N9, lantan içeren N3 örneğinden daha düşük şiddette ışımakta bu sebeple yardımcı aktivatörlerin ışımada etkili olduğu görüşünü desteklemektedir. Bunun aksine Eu^{2+} iyonunun emisyon merkezi ve yardımcı aktivatörlerin tuzaklama merkezi olarak çalıştığı görüşü ise geçerliliğini hala korumaktadır [43].



Şekil 4.12 : $\text{Sr}_{1.98}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}^{2+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.

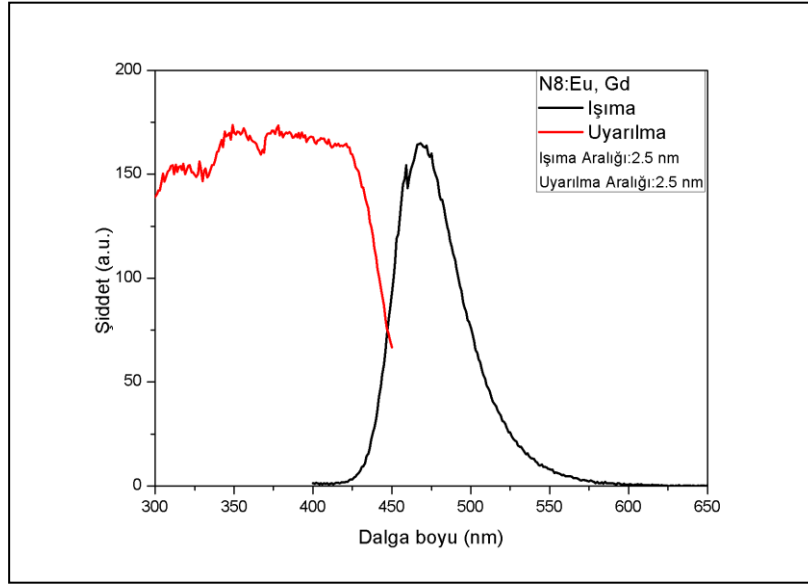
4.1.7 Gadolinyum katkısının etkileri

$\text{Sr}_{1.92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}^{2+}, \text{Gd}_{0.06}^{3+}$ (N8) örneğinde, diğer örneklerde olduğu gibi kristal yapının anlaşılması için X-Işınlari difraksiyon analiz çalışmaları uygulanmıştır. Şekil 4.13' te 30° civarında görülen pik, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ fazına aittir ve beklenmedik bir faz görülmemektedir. Pik şiddeti lantan, seryum, praseodim, neodimyum, samaryum ve evropyum ile karşılaştırıldığında daha düşüktür. Pik pozisyonlarında sola doğru kayma görülmektedir. XRD cihazına yerleştirilmesi sırasında enstrümantel bir hata olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.13 : $\text{Sr}_{1.92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}^{2+}, \text{Gd}_{0.06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.

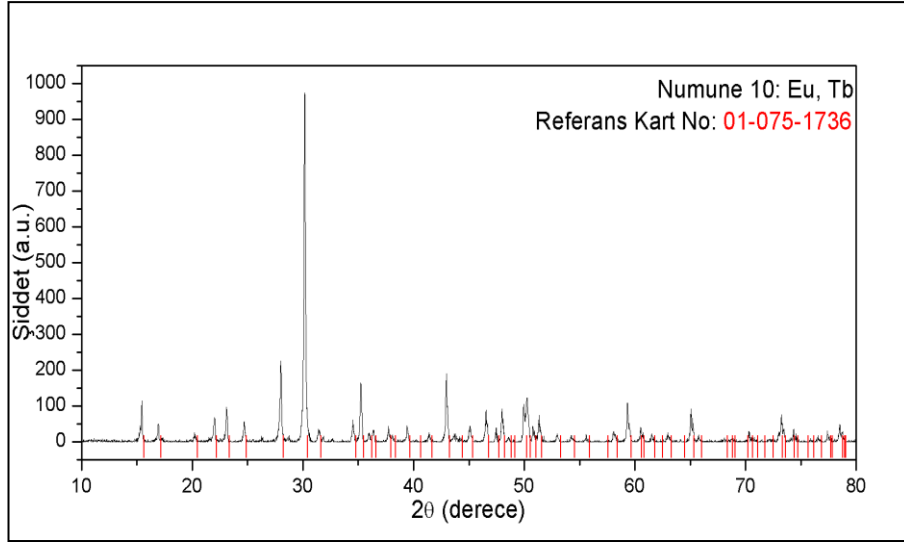
Şekil 4.14'e bakıldığında N8 numunesi $\lambda=300 - 450$ nm dalga boyu aralığında yüksek şiddetle uyarıldığında, 420 nm'den sonra uyarılamadığı ve 470 nm' de ışımının maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Simetrik ve zayıf bir ışım davranışı görülmektedir. Samaryumda olduğu gibi Gadolinyum da $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} fosforunu iyileştirecek bir etki izlenememiştir. Y^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} ve Yb^{3+} 'nin kullanıldığı fosfor çalışmalarında lüminesans özelliklerini geliştirecek bir sonuç alınmadığı bilinmektedir [42].



Şekil 4.14 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Gd}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışım eğrileri.

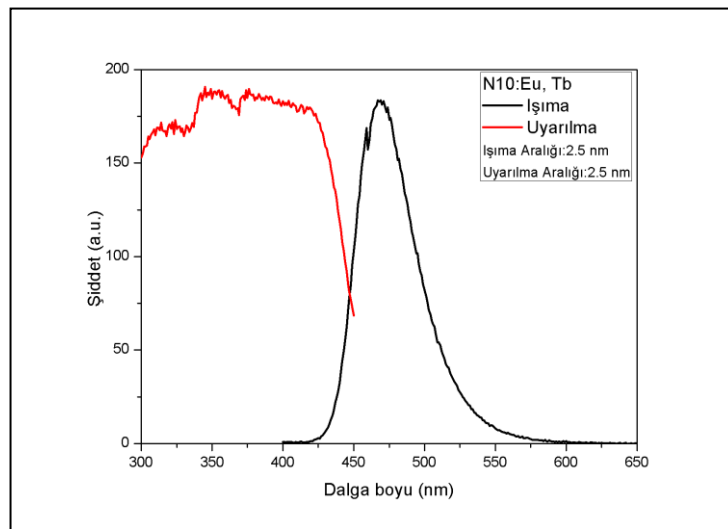
4.1.8 Terbiyum katkısının etkileri

$\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Tb}_{0,06}^{3+}$ (N10) örneğinde diğer numunelerde olduğu gibi %2 evropyum, %6 oranlarında terbiyum katkıları ve %8 oranında H_3BO_3 flaks bulunmaktadır. Şekil 4.15' te JCPDS 01-075-1736 kartı referans alınarak incelenilmiş olan, yedi farklı katkı içeren numune ile karşılaştırıldığında 30° civarında en yüksek şiddette ana pik görülen örnek N10'dur. Tetragonal kafes yapısı korunmaktadır. Tek kristal olduğu düşünülen bu numunenin fazlarındaki kaymanın enstrümental bir hatadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Katyonların iyonik yarıçaplarına bakıldığında Sr^{2+} (1.12 Å) iyonunun yarıçapı Eu^{2+} (1.09 Å) ve Tb^{3+} (1.04 Å) ile yakın olduğundan Sr konumlarına Eu ve Tb'lerin yerleşmesi beklenmektedir [44].



Şekil 4.15 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Tb}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.

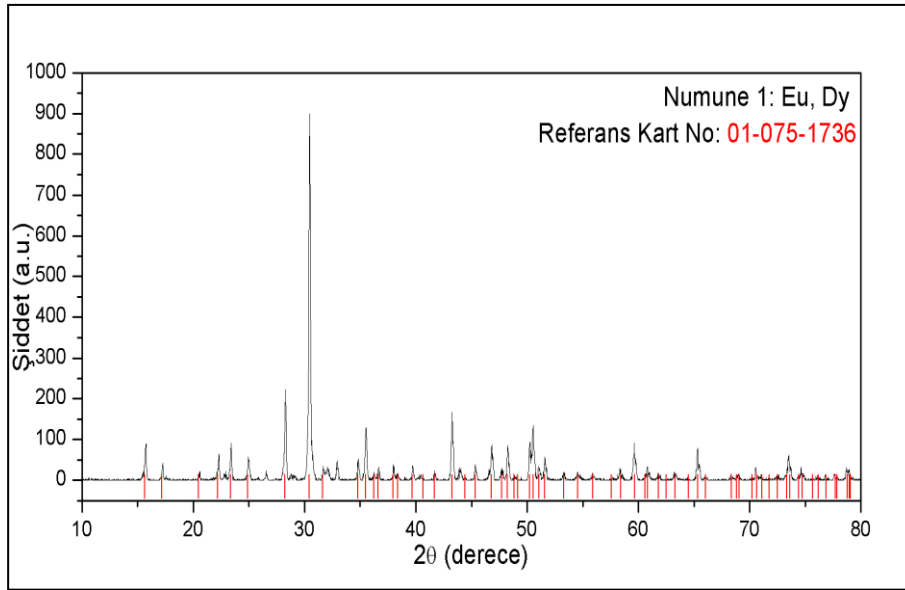
Şekil 4.16’ te N10’ a ait uyarılma ve ışıma spektrumu bulunmaktadır. 375 nm civarında başlayan karakteristik, optik bir geçiş söz konusudur. Işınım bandına bakıldığında 470 nm’de tepe noktası görülen, asimetrik bir ışıma davranışı izlenmektedir. Yüksek dalga boylarına doğru genişleme söz konusudur. Çok küçük bir bölgede uyarılma ve ışıma grafiklerinin üst üste geldiği görülmektedir. Bunun anlamının ışınım olan ya da olmayan enerji transferinin varlığı olduğu düşünülmektedir. Terbiyumla katkılandırılmış numune geniş bantta soğurma ve ışınım davranışı göstermektedir, bu sebeple mavi-yeşil ışıldayan bir fosfor varlığı için Tb ile katkılandırma önemlidir [44].



Şekil 4.16 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Tb}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.

4.1.9 Disprosiyum katkısının etkileri

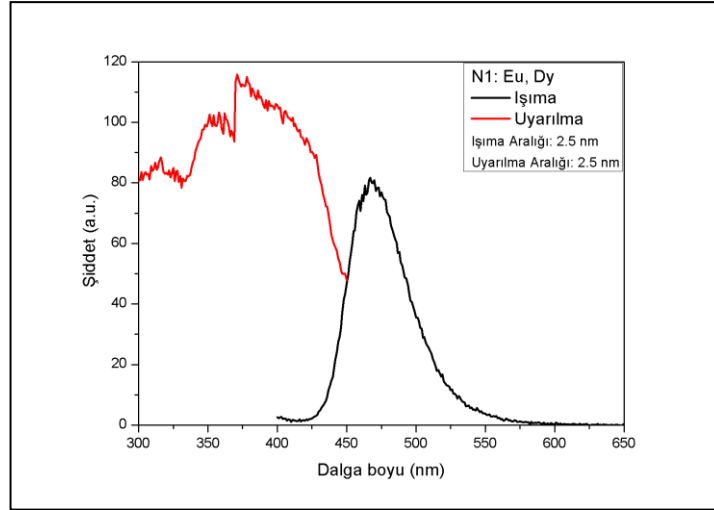
$\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Dy}_{0,06}^{3+}$ (N1) örneği üzerinde en çok çalışma yapılan silikattır. X-Işınları difraksiyon analiz çalışmaları uygulandığında, fazların JCPDS 01-075-1736 kartı ile oldukça uyumlu olduğu, Şekil 4.17’ de görülmektedir. Ana pik şiddeti terbiyum ile katkılanırılan örneğine yakındır. Hemen hemen bütün fazlar endekslidir ve farklı bir faz görülmemektedir. Tek kristal olan N1’in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ fazına ait pikler, tetragonal kristal sistemde $P4_2$ uzay grubunun varlığını doğrulamaktadır [21].



Şekil 4.17 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Dy}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.

Şekil 4.18’ de evropyum ve disprosiyum ile katkılanırılmış stronsiyum magnezyum silikat örneğine ait ışıma davranışı gösterilmektedir. $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Dy}_{0,06}^{3+}$ (N1) üzerinde en çok çalışma yapılan bu fosfor, ışıldama şiddeti ve ömrü açısından üstünlükler göstermektedir. Uyarılma ve ışımaya ilişkin geniş bant spektrumu söz konusudur. 372 nm değerinde uyarılma ve 470 nm değerinde ışıma pikine sahiptir. Işıma piki simetriktir. Söz konusu uyarılma $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ geçişine karşılık gelmektedir [45].

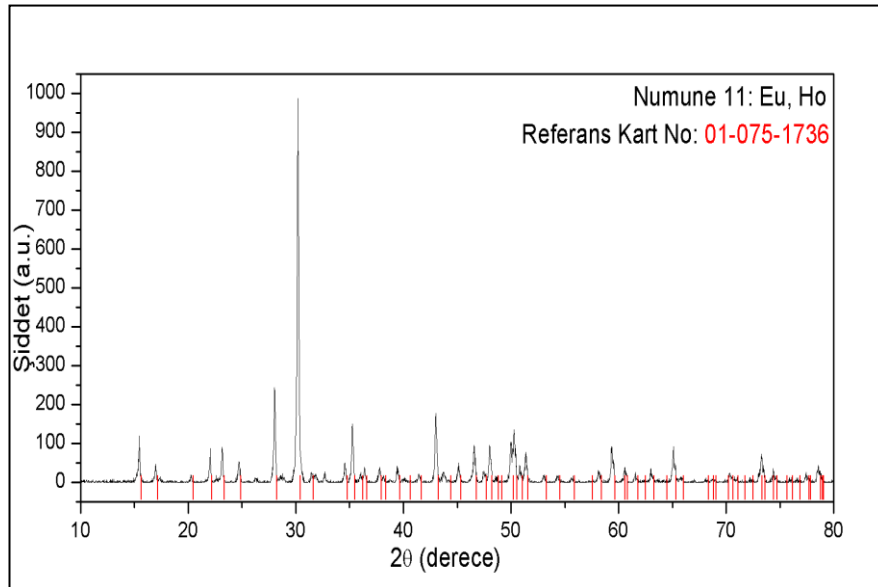
Eu/Dy mol yüzdelerinin ışıma şiddeti ve ışıldama süresini nasıl etkilediği üzerinde yapılan çalışmalarda, 1/3 oranının en iyi çalışan fosfor olduğu görülmektedir. Bu tez çalışmasında da Eu/Dy: 1/3 oranı dikkate alınarak numuneler üretilmiştir. 470 nm’de maksimum ışıma olması ve geniş bir eğri olmaması mavi renk ışıldadığı görüşünü desteklemektedir. [30]



Şekil 4.18 : $\text{Sr}_{1.92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}^{2+}, \text{Dy}_{0.06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.

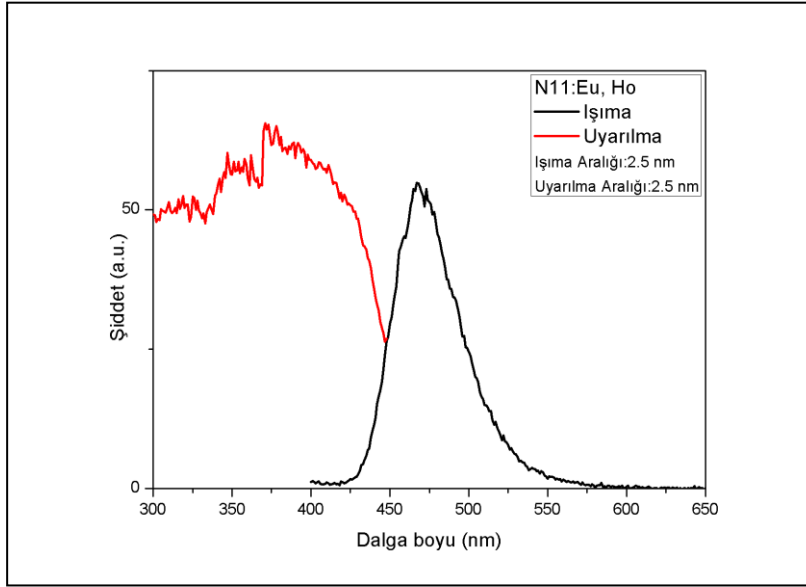
4.1.10 Holmiyum katkısının etkileri

Şekil 4.19’ da $\text{Sr}_{1.92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}^{2+}, \text{Ho}_{0.06}^{3+}$ (N11) örneğinde X-Işınları difraksiyonu ile kristal yapı denetlenildiğinde tek bir faz varlığı görülmekte ve farklı bir faza rastlanmamaktadır. Disprosiyum, evropyum ve terbiyum örneklerinin şiddetine ve konumuna benzer olarak 30° yakınlarında en şiddetli pikini vermektedir. Birkaç derecelik bir kayma söz konusudur, bu kayma toz numunenin X-Işını difraktometresine yerleştirilmesi sırasında enstrümantel bir hatadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürde Ho ile katkılan stronsiyum magnezyum silikatın kristal yapısı üzerinde çalışmaya rastlanmamıştır.



Şekil 4.19 : $\text{Sr}_{1.92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}^{2+}, \text{Ho}_{0.06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.

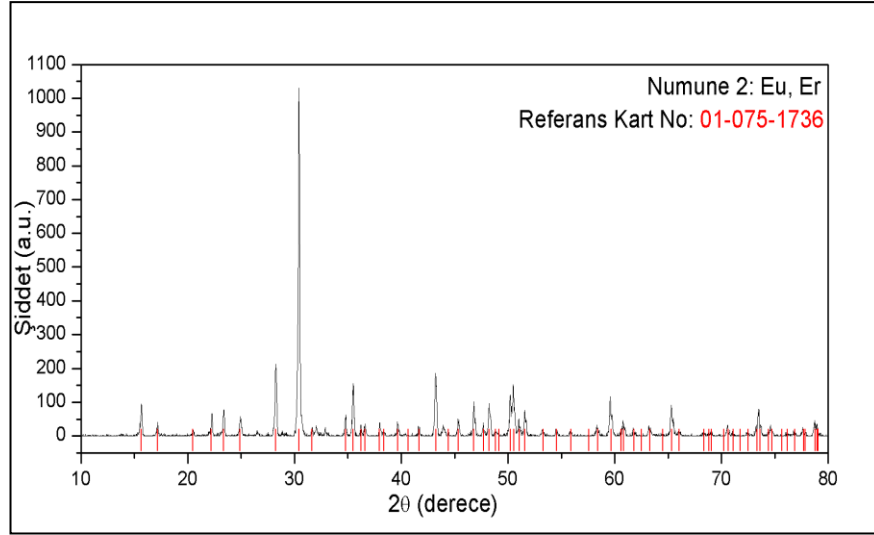
Şekil 4.20’de N11’e ait uyarılma ve ışıma spektrumu bulunmaktadır. Maksimum uyarılma şiddeti 370 nm’de, ışıma şiddeti ise 468 nm de görülmektedir. Simetrik bir pik olarak değerlendirilebilecek nitelikte olan N11 örneği, uzun dalga boylarına doğru genişlemektedir. Uyarılma ve ışıma eğrilerinde 400-450 nm aralığında üst üste gelme gözlemlenmektedir. Bu aralıkta gerçekleşen bir enerji transferinin ışınım olarak görülmeyebileceği düşünülmektedir. Literatürde Ho ile katkılandırılmış stronsiyum magnezyum silikat üzerinde lüminesans özellikleri incelenmemiştir.



Şekil 4.20 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Ho}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.

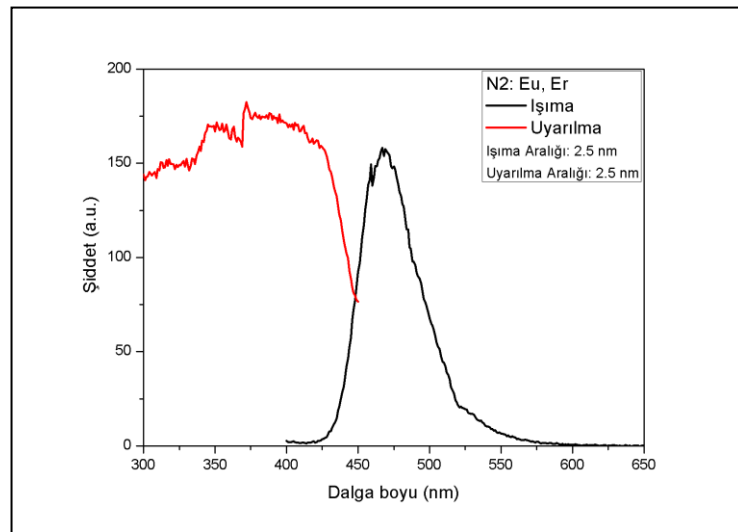
4.1.11 Erbiyum katkısının etkileri

$\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Er}_{0,06}^{3+}$ (N2) örneği için X-Işınları difraksiyon analiz çalışması yapılmıştır. Şekil 4.21’ de disprosiyum katkılı N1 örneği ile benzer kırınım sergilediği görülmektedir. 30° civarında yüksek şiddetli pik veren tek fazlı bir yapı elde edilmiş ve pik pozisyonları 01-075-1736 ile uyumludur. N1 örneği gibi kafes yapısı tetragonal olup, Er katkısı ile yapıda değişiklik olmamakta ve beklenmedik bir faz görülmemektedir. Pik şiddeti N1 örneği ile mukayese edildiğinde daha iyi bir kristal oluştuğu söylenilebilir. Er^{3+} ’ün iyonik yarıçapı 189 pm’dir. İndirgendiğinde ise Er^{2+} değerlikli olup 198 pm’dir. Sr^{2+} iyonunun yarıçapı (195 nm) ile oldukça yakın olduğundan, stronsiyum konumlarını erbiyumun işgal ettiği düşünülmektedir [17].



Şekil 4.21 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Er}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.

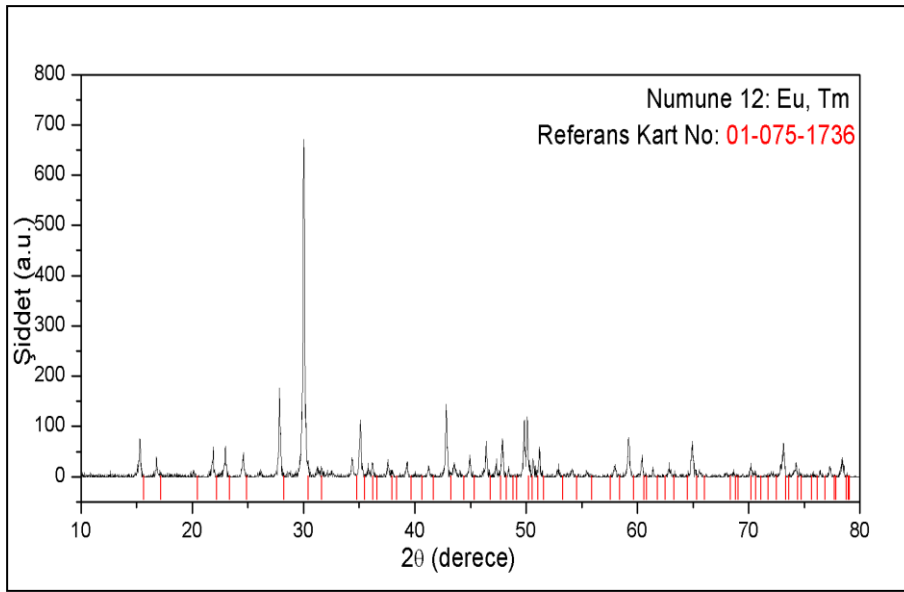
Şekil 4.22’ de evropyum ve erbiyum ile katkılandırılmış stronsiyum magnezyum silikatın uyarılma ve emisyon eğrileri görülmektedir. 468 nm dalga boyunda ciddi bir emisyon görülmektedir. 365 nm’ de ise uyarılma maksimum değerine ulaşmaktadır ve 400 nm dalga boyundan daha büyük dalga boylarında N2 örneğini uarmak mümkün değildir. Bu emisyon, $4f^65d \rightarrow 4f^7$ geçişini tanımlamaktadır. UV ışığı absorblama kabiliyeti oldukça iyidir. Işınım piki asimetriktir ve büyük dalga boylarına doğru kırılmanın ardından genişlemektedir. Emisyon, disprosiyum katkılı N1 örneğinden daha yüksektir. Erbiyum, pik pozisyonu değiştirmemekle beraber ışıma niteliklerini etkilemektedir. [17]



Şekil 4.22 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Er}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.

4.1.12 Tulyum katkısının etkileri

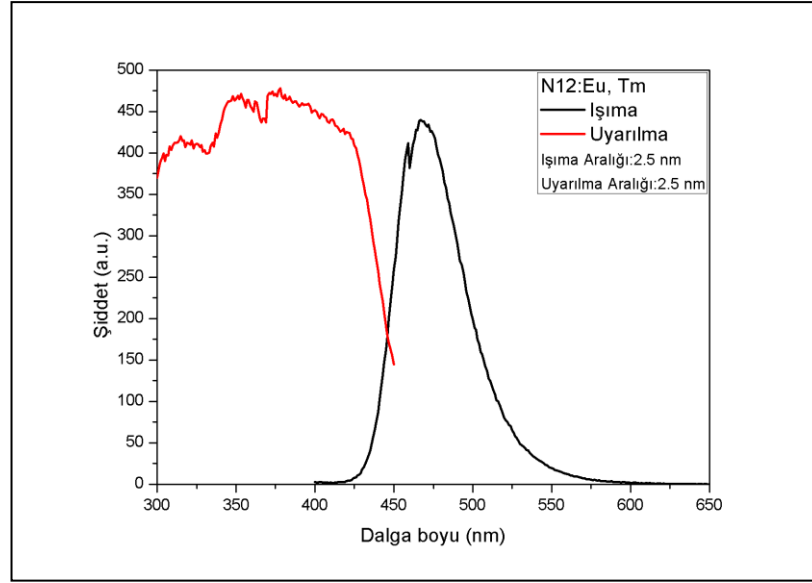
$\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Tm}_{0,06}^{3+}$ (N12) örneğinin X-Işını difraksiyon datası JCPDS 01-075-1736 referansına göre incelendiğinde, 30° yakınlarında ana pik alınmakta ve neredeyse bütün fazların $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 'ye ait olduğu Şekil 4.23' te görülmektedir. Farklı bir faza rastlanmamaktadır. Ancak pik pozisyonlarında farkedilir ölçüde sola kayma gözlemlenmektedir. Bu kaymanın, X-Işını kırınım cihazına numune yerleştirilmesine bağlı olduğu düşünülmektedir. Literatürde N12 örneği ile benzer kompozisyona sahip malzemelerde kristal yapı konusunda çalışmaya rastlanmamıştır.



Şekil 4.23 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Tm}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.

Şekil 4.24' te N12' nin soğurduğu ve yaydığı ışık karakteri incelenmiştir. $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ üzerinde H. Fermi Brito ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda sadece evroppyum ile katkılanırılan fosforların, ikinci bir yardımcı aktivatör olan Tm ile katkılanırıldığında kalıcı lüminesans özelliklerini geliştirildiği bilgisine ulaşmışlardır. Aşağıdaki uyarılma ve ışıma davranışı da bu hipotezi destekler niteliktedir. Sadece evroppyum ile katkılanırılan N9 örneği ile karşılaştırıldığında ışıma şiddetinin 2 kat arttığı görülmektedir. [42]

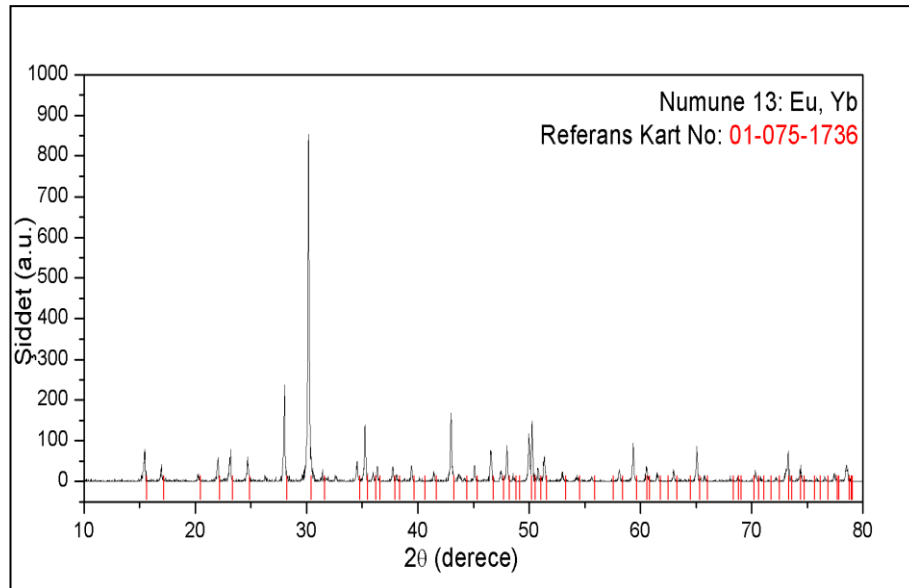
Görünür bölgede uyarılma kabiliyeti zayıf olan ve 468 nm maksimum ışıma değerine ulaşan N12 emisyon eğrisinin simetriğe yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.24 : $\text{Sr}_{1.98}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}^{2+}, \text{Tm}_{0.06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.

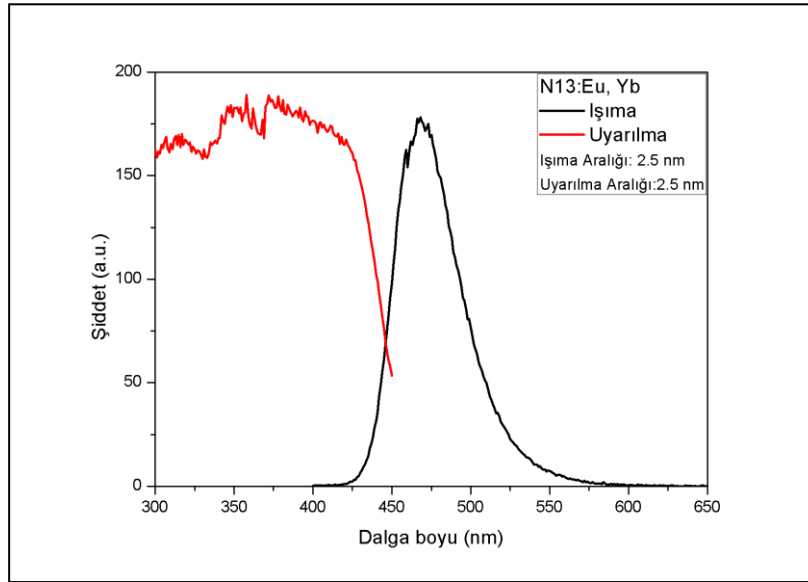
4.1.13 İterbiyum katkısının etkileri

$\text{Sr}_{1.92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}^{2+}, \text{Yb}_{0.06}^{3+}$ (N13) örneği üzerinde yapılan X-Işınları difraksiyon analiz çalışması neticesinde ana faz pikinin diğer örneklerle uyumlu olarak 30° yakınılarında olduğu Şekil 4.25’ te görülmektedir ve fazlar $\text{S}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ’a aittir. Pik şiddeti La, Nd, Sm, Ce, Pr, Gd, Tm ve Lu ile katkılanırılan örneklerde görülenlerden daha yüksektir. Literatürde iterbiyum ile katkılanırılan stronsiyum magnezyum silikat kristal yapısına ilişkin bilgi bulunmamaktadır.



Şekil 4.25 : $\text{Sr}_{1.92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}^{2+}, \text{Yb}_{0.06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.

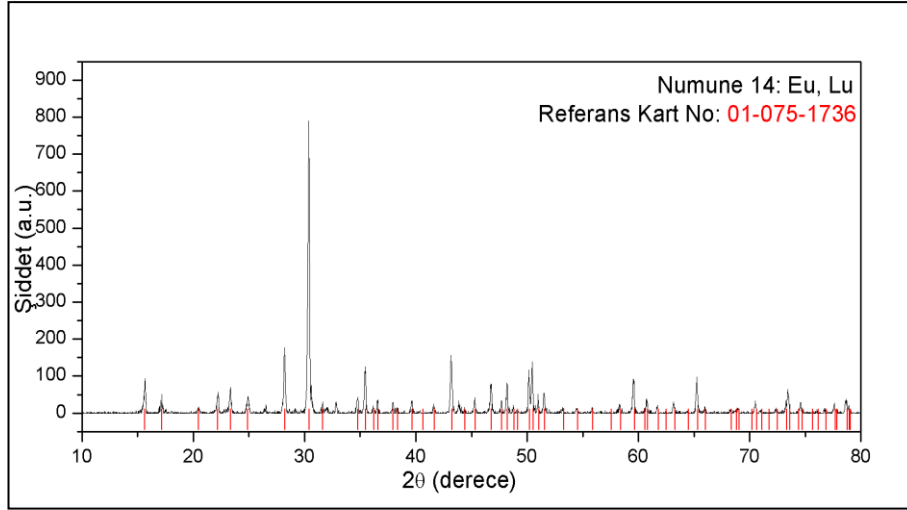
N13 örneği 300-450 nm ile uyarıldığında 400 nm'den daha büyük dalga boylarında çalışırken, uyarılma şiddetinin düştüğü Şekil 4.26' da görülmektedir. Emisyon piki asimetrik ve içerisinde birden fazla farklı dalga boylarına ait pik sakladığı düşünülmektedir. Emisyon piki 470 nm'dedir ve diğer örneklerle bu pozisyon uyumludur. Uzun dalga boylarına doğru ışıma eğrisinde genişleme görülmektedir. Diğer katkılarda olduğu gibi iterbiyumda da yardımcı aktivatörün emisyon pik konumunu ciddi ölçüde değiştirmede fakat ışıma şiddetine etki ettiği bilgisine spektrofotometre çalışmalarında ulaşılmaktadır. Yb ile katkılan fosforlarda floresans-fosforesans özellikleri ile ilgili detaylı çalışma literatürde bulunmamaktadır.



Şekil 4.26 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Yb}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.

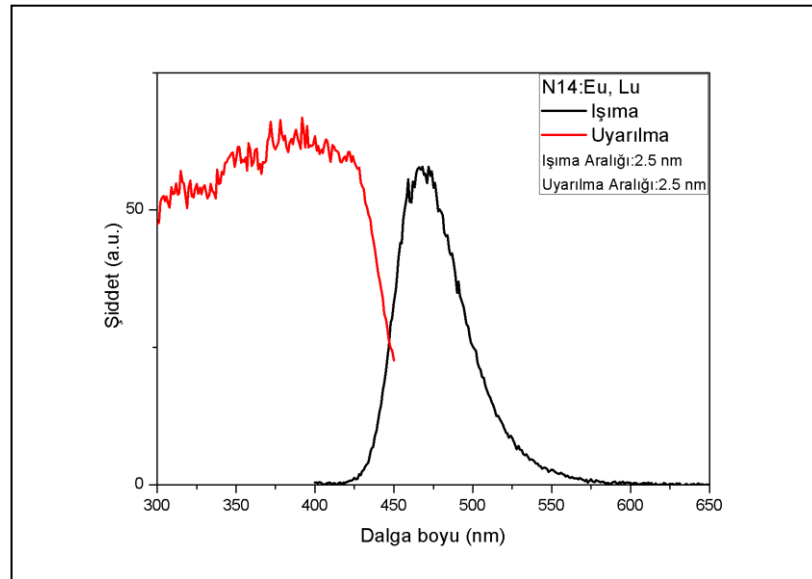
4.1.14 Lutesyum katkısının etkileri

$\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Lu}_{0,06}^{3+}$ (N14) örneğinde, ana pik diğer örneklerde olduğu gibi 30° civarında bulunmakta ve numune içerisinde beklenmedik bir faz olmadığı Şekil 4.27' de görülmektedir. Pik şiddeti La, Nd, Sm, Ce, Pr, Gd ve Tm oksitleri kullanılarak hazırlanan örneklerin şiddetinden daha yüksektir. Literatürde lutesyum ile katkılan fosforun silikatlı fosforun kristal yapısına ilişkin bilgi bulunmamaktadır.



Şekil 4.27 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Lu}_{0,06}^{3+}$ örneğinin XRD analizi.

Şekil 3.28’de $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Lu}_{0,06}^{3+}$, N14 örneğine ait 378 nm’de maksimum uyarılma piki ve 468 nm dalga boyunda maksimum emisyon değeri görülmektedir. 425-500 nm arasında simetrik gözüken ışınlım eğrisi 510 nm değerinden sonra genişlemeye başlamaktadır. Lutesyum içeren stronsiyum magnezyum silikatların fosforesan karakterleri literatürde incelenmemiştir.



Şekil 4.28 : $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Lu}_{0,06}^{3+}$ örneğinin uyarılma ve ışıma eğrileri.

4.2 Borik Asidin $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Re}^{3+} (\text{Dy}^{3+})$ Kristal Yapısı ve Işıma Özelliklerine Etkileri

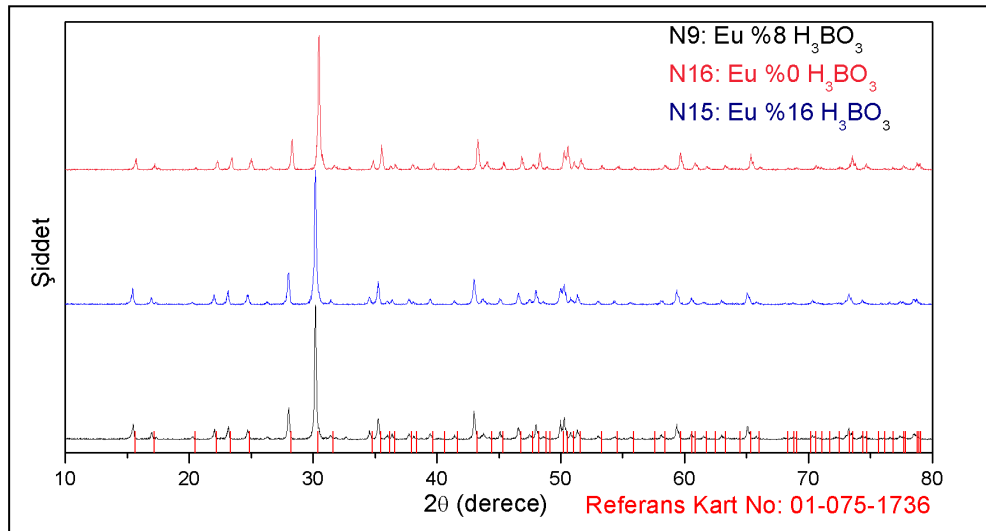
I. Aşamada sentezlenen $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Re}_{0,06}^{3+}$ fosforları güneş ışığına maruz bırakıldıktan sonra, gözle görülür ölçüde iyi ışıldayan örnekler üzerinde borik

asit oranı değiştirilerek, katı hal reaksiyonu ile yeniden sentez yapılmıştır. N1 (Eu^{2+} , Dy^{3+}) ve N9 (Eu^{2+}) örnekleri üzerinde %0 ve %16 oranlarında H_3BO_3 kullanılmıştır. Fosforlarda borik asit oranlarındaki farkın kristal yapı ve ışıma özelliklerini nasıl etkilediği %0, %8, %16 gibi farklı oranlarda borik asit içeren numunelerde yapılan X-Işınlari difraksiyon çalışmaları ve spektrofotometre gibi karakterizasyon metotları kullanılarak anlaşılmaya çalışılmıştır. Yüksek oranda borik asit içeren örnekler arasında özellikle spektrofotometre sonuçları ışıldama şiddeti ve ömrü gibi özellikler açısından karşılaştırılarak üstün fosfor konusunda yorum yapılmaya çalışılmıştır.

4.2.1 Evropiyum ile katkılanırılan örnekler üzerinde borik asidin etkileri

4.2.1.1 X-Işını karakterizasyonu

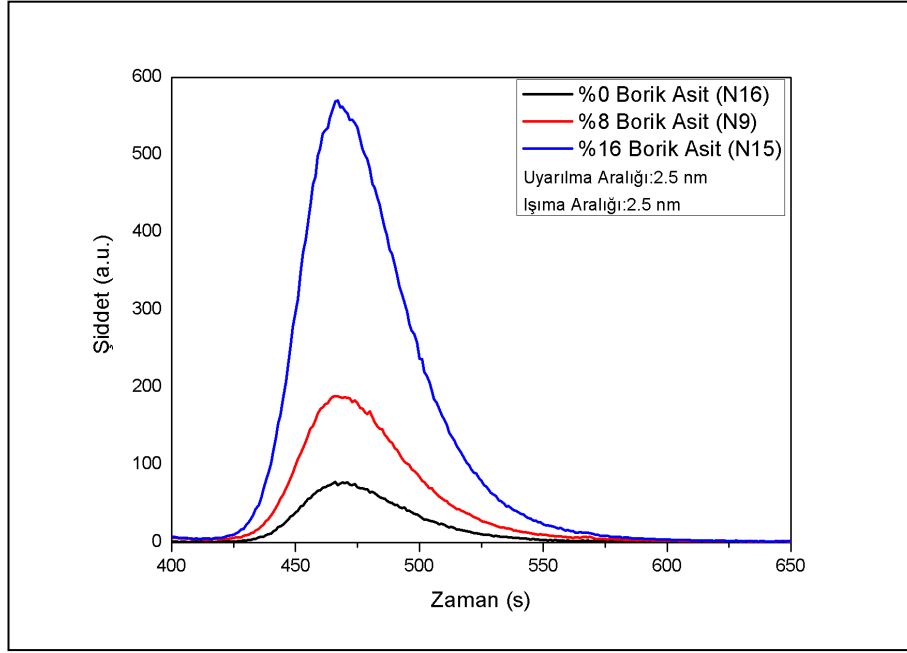
$\text{Sr}_{1,98}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}$ fosforu N9, N15, N16 örnekleri için sırasıyla %8, %16, %0 H_3BO_3 (Borik asit) kullanılarak hazırlanmıştır. Üç örneğin de $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ fazına ait pikleri referans kart 01-075-1736 ile karşılaştırıldığında beklenen pozisyonlarda oldukları Şekil 4.29' da görülmektedir. Fakat flaks oranı değiştirilerek hazırlanan örnekler N15 ve N16' da 37° - 38° civarında düşük şiddette pikler görülmektedir. Fosfor kompozisyonlarında %10 değerinin borik asit için eşik olduğu ve bu orandan uzaklaşıldığında, özellikle üzerine çıkıldığında borik asidin flaks olarak çalışmadığı reaksiyona giren madde ve borat fazlarının ürün olarak sistemde bulunabildiği bilinmektedir [46].



Şekil 4.29 : N9,N15 ve N16 Örneklerinin XRD analizi.

4.2.1.2 Spektroskopik karakterizasyon

Farklı yüzdelerde borik asit içeren $\text{Sr}_{1,98}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}$ fosforuna ait ışıma eğrileri Şekil 4.30’ da görülmektedir. Borik asit kullanılmayan örnekte ışıma şiddetinin minimum olduğu, %8 oranında borik asit kullanıldığında pik şiddetinin arttığı ve %16 borik asit içeren örnekte ışıma şiddetinin artmaya devam ettiği görülmektedir. Borik asidin sistem içerisinde flaks olarak çalışması, katkıların yapıya nüfuz etmesini sağlar ve beklenen kristal yapıya ulaşılması bu sayede kolaylaşır.

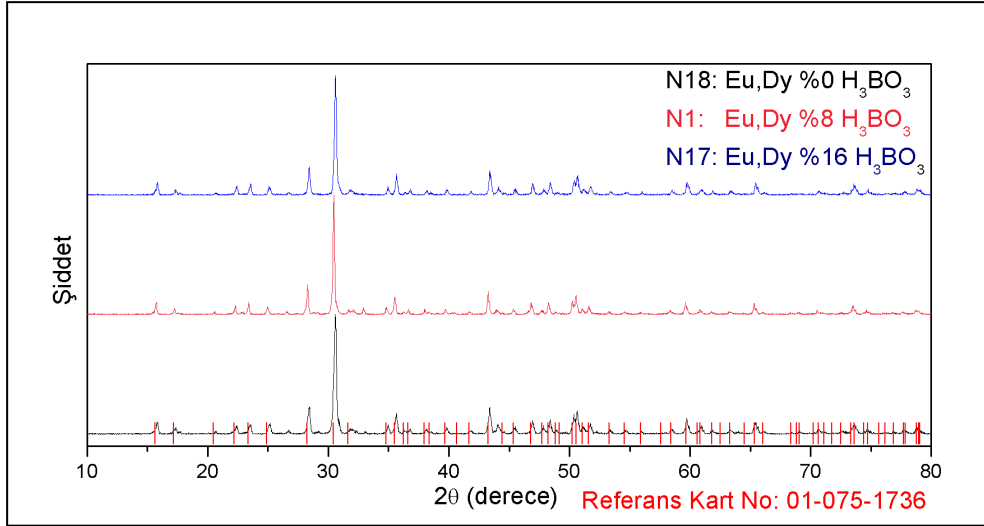


Şekil 4.30 : N9, N15 ve N16 örneklerinin ışıma eğrileri.

4.2.2 Eu ve Dy ile katkılandırılan örnekler üzerinde borik asidin etkileri

4.2.2.1 X- Işını karakterizasyonu

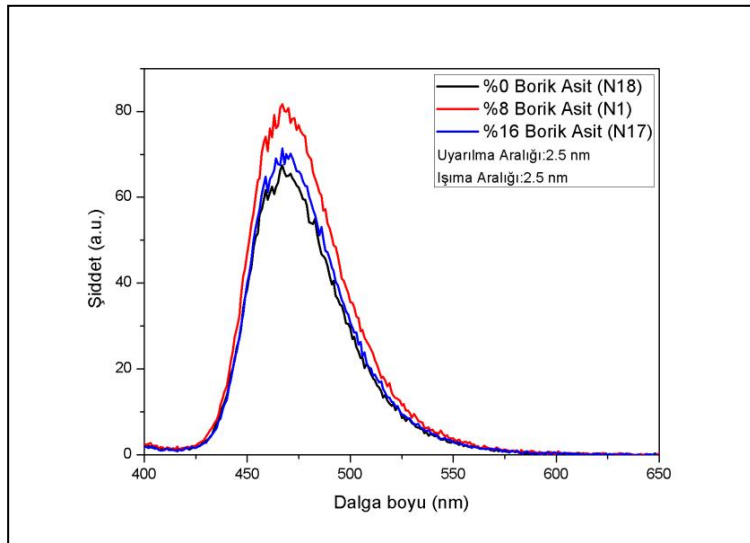
$\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}$, $\text{Dy}_{0,06}^{3+}$ fosforu %0, %8 ve %16 oranlarında H_3BO_3 (Borik asit) kullanılarak hazırlanmıştır. Şekil 4.31’ de N18, N1 ve N17 üzerinde yapılan X- Işınları difraksiyon çalışması verilmiştir. $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ fosforuna ait fazların şiddeti borik asitin %0’dan %8 ve %16’ya ’e çıkması ile artmıştır. Ana pik 30° civarında olup, diğer pikler ise beklenen pozisyonlardadır.



Şekil 4.31 : N1, N17 ve N18 örneklerinin XRD analizi.

4.2.2.2 Spektroskopik karakterizasyon

Literatürde katkı oranları konusunda en çok çalışılan silikatlı fosfor $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Dy}_{0,06}^{3+}$ 'dür. N18 örneği flaks kullanılmadan, N1 örneği literatürde olduğu gibi molce %8 ve N17 örneği %16 borik asit içerecek şekilde hazırlanmıştır. Şekil 4.32' de örneklerin borik aside bağlı olarak ışımaya pik pozisyonlarının değişmediği, fosfor örneğinde %8 borik asit kullanıldığında, farklı miktarda borik asit içeren örneklerle göre daha iyi ışıldadığı görülmektedir. Borik asidin kullanılması emisyon spektrumunu şiddet açısından iyileştirmektedir. Flaksın belli bir seviyenin çok üzerinde ve çok altında kullanılması fosforun optik özellikleri üzerinde etkili olduğu bilinmektedir.



Şekil 4.32 : N1, N17 ve N18 örneklerinin ışımaya eğrileri.

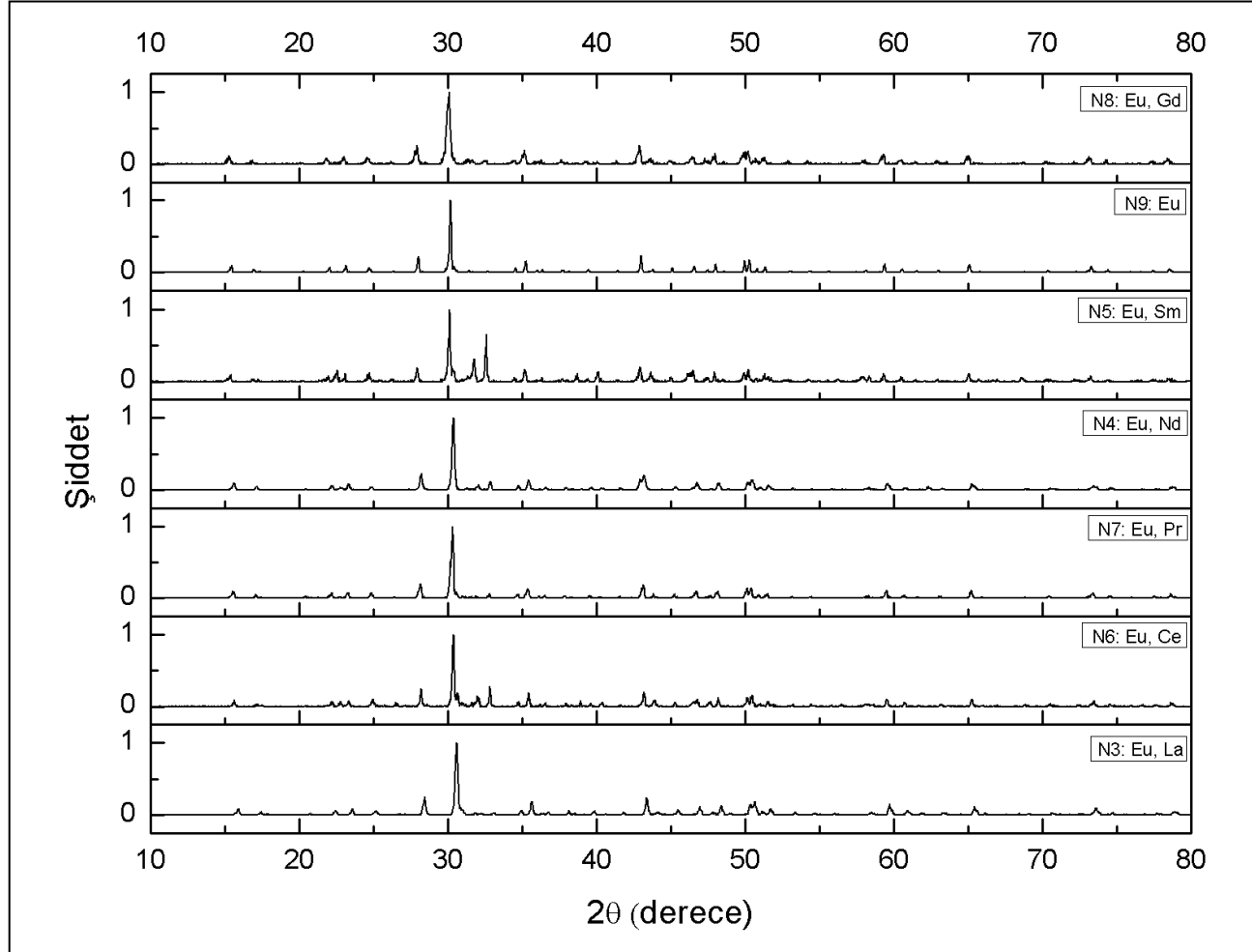
5. SONUÇLAR VE İRDELEMELER

5.1 Katkıların Kristal Yapı Üzerindeki Etkileri

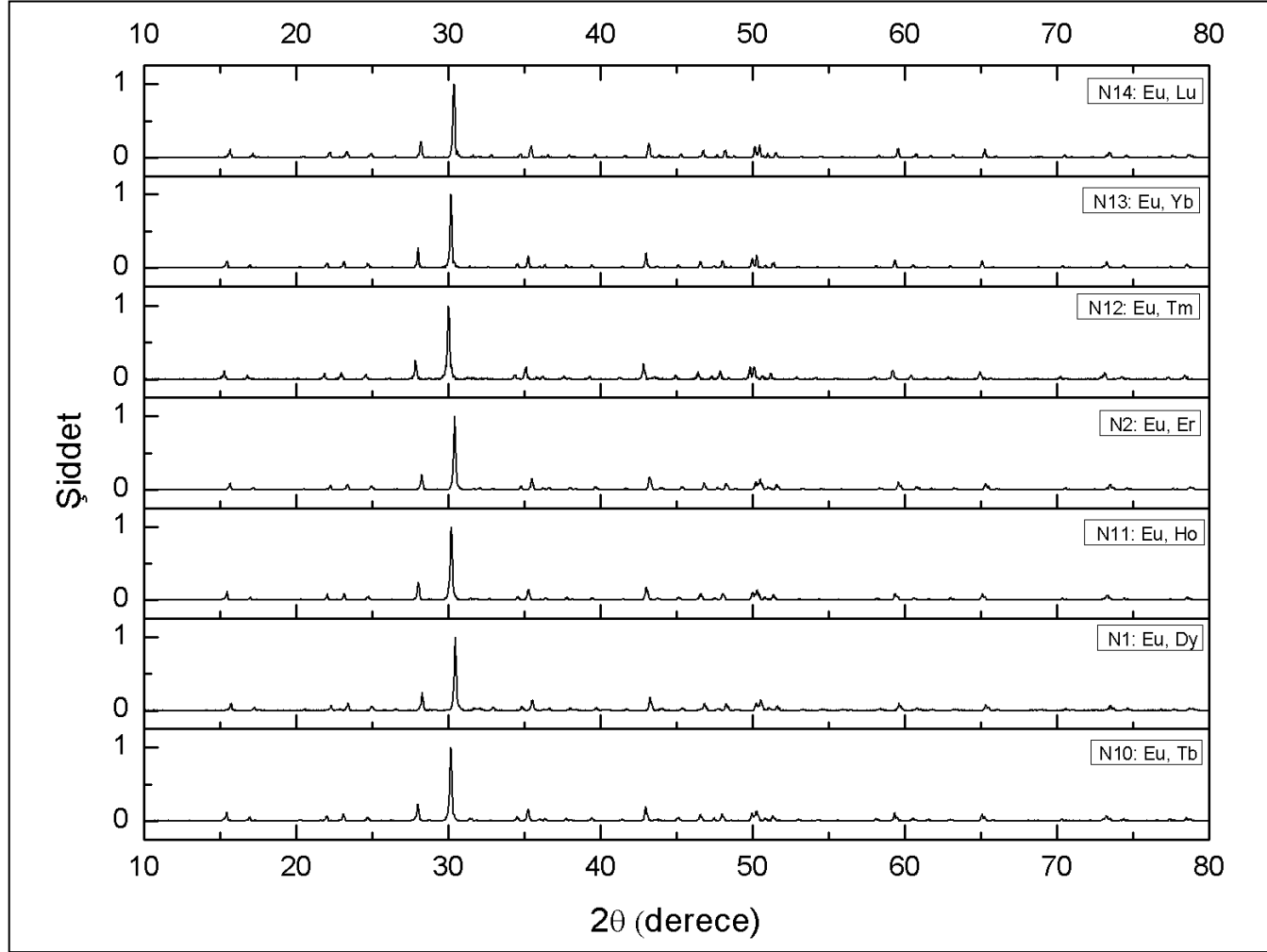
Kalıcı ışıltama yetisine sahip en iyi bilinen silikat olan $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ esas alınarak , geçiş metallerinin alt serisi olan lantanitler düzenli bir şekilde sisteme dahil edilmiş ve yardımcı aktivatörlerin kristal yapı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’ de %2 aktivatör (“dopant”), %6 yardımcı aktivatör (“codopant”) içeren numunelere uygulanan XRD analizlerinin karşılaştırmalı sonuçları verilmektedir. JCPDS 01-075-1736 kartı ile karşılaştırıldığında beklenildiği gibi ana pikler $30,4^\circ$ civarındadır ve şiddetleri oldukça yakındır. Genel olarak $\pm 0,02^\circ$ lik sapmalar görülmektedir.

$$n.\lambda=2.d.\sin(\theta) \quad (5.1)$$

Enstrümental hataların olmadığı varsayıldığında bu sapmalar denklem 5.1’ de verilen Bragg Yasası ile ilişkilendirilmektedir. Yasa formülünde n tam sayı olup kırınımın derecesini, d düzlemler arası uzaklığı ve θ kırınım açısını ifade etmektedir. Nadir toprak elementlerinin her biri farklı iyonik yarıçapa sahiptir ve fosfor kompozisyonlarında Sr^{2+} iyonu ile nadir toprak elementlerinin iyonları yer değiştirir. İyonik yarıçaplardaki fark kafes parametresinde değişim meydana getirmektedir. Bu değişimler kırınım açısı üzerinde görülmektedir. Söz konusu difraksiyon açısındaki sapmalar ve iyonik yarıçap ilişkisi bu şekilde kurulmaktadır. Katkı oksitlerine ait herhangi bir ilave faz görülmemesi, katı eriyik varlığını desteklemektedir. Ek olarak, %6 oranında katkı kullanılmasının $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ fazlarında değişiklik meydana getirecek etkiye sahip olmadığı Y. Lin ve arkadaşlarının alüminatlı fosforlar üzerindeki çalışmalarında görülmektedir. [46]



Şekil 5.1 : N3, N6, N7, N4, N5, N9 ve N8 örneklerinin karşılaştırmalı XRD paternleri.



Şekil 5.2 : N10, N11, N1, N2, N12, N13 ve N14 örneklerinin karşılaştırmalı XRD paternleri

5.2 Katkıların Işıma Davranışı Üzerinde Etkileri

Şekil 5.3'te $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Re}^{3+}$ formülüne uygun olarak sentezlenen, %2 evropyum ve %6 diğer nadir toprak elementlerini (La-Lu) ihtiva eden örneklerde, katkıların ışıma davranışına etkilerini gösterilmektedir. Bütün örnekler eşit pencere aralıklarda ışığa maruz bırakılarak uyarılmış ve yine eşit pencere aralıklarda gözlemlenerek ışıma verisi toplanmıştır. N1-N14 numuneleri 465-470 nm aralığında pikler vererek ışıdamaktadırlar. Pik karakterleri genel olarak asimetriktir ve uzun dalga boylarına doğru genişlemektedir. 460 nm' de hemen hemen bütün numunelerde ikincil bir ışıma piki görülmektedir. Farklı nadir toprak elementleri farklı şiddetlerde ışıma davranışı sergilemektedir.

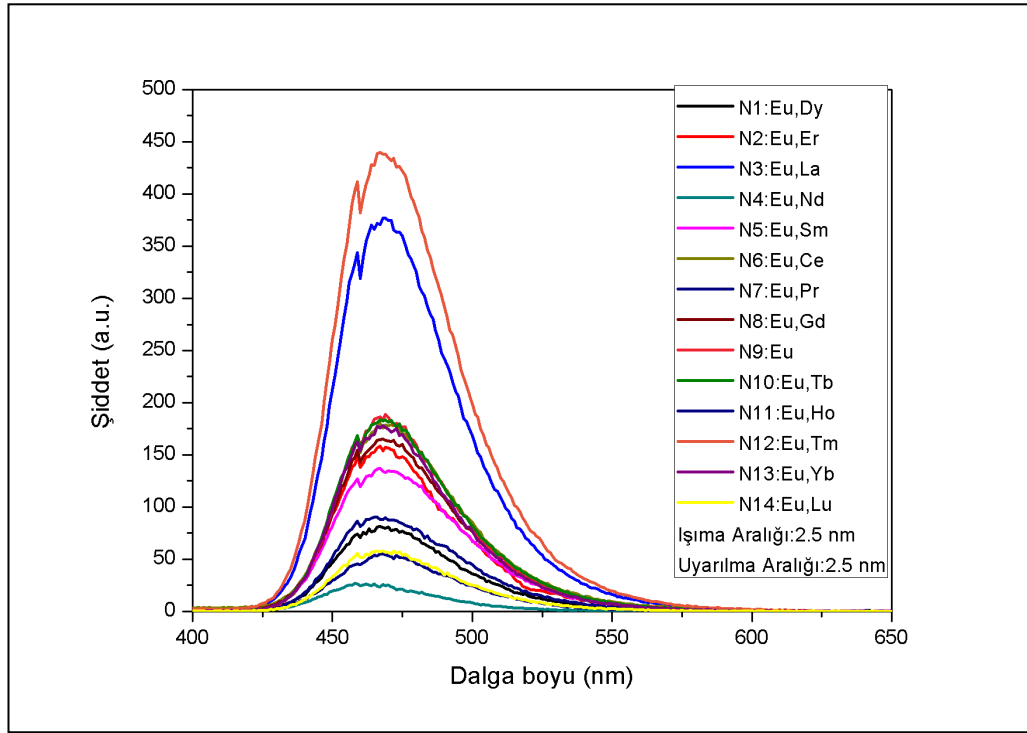
Emisyon eğrileri Eu^{2+} yapılanmasıyla gerçekleşen $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ geçişine atfedilmektedir [17].

İkincil aktivatörler emisyon piki pozisyonlarında etkili değildirler fakat; şiddetinde etkilidirler. Uyarılma ve ışıma aralıkları eşit olarak alınan bu ölçüm datasına ait karşılaştırmalı grafikler Şekil 5.3' te verilmiştir. Buradaki grafiklere bakılarak N3 ve N12 örneklerinin en iyi ışıldayan numuneler olduğu gibi bir yorum yapılabilir. Fakat daha yüksek şiddette ve daha uzun süreli ışıma yapabilen örneklerin daha geniş aralıklarda ışık ile uyarılması ve gözlemlenmesi gerekmektedir. Satürasyon problemi göz önünde bulundurularak ortak pencere aralıklarında spektrofotometre datası toplanılmıştır. Bu sebeple performansı en iyi olan fosfor yorumunu grafiklere istinaden yapmak mümkün değildir.

Yardımcı aktivatörler sistemde tuzaklayıcı olarak çalışmaktadırlar ve her biri farklı derinliklerde tuzak oluşturacak kabiliyettedirler. Tuzak derinliğinin fazla olması, ışıma şiddetinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir ve yüksek şiddette ışık ile uyarılma gerektirmektedir. Grafikte görülen farklı nadir toprak elementlerine karşılık farklı ışıma şiddetleri bu hipotezi desteklemektedir. [28]

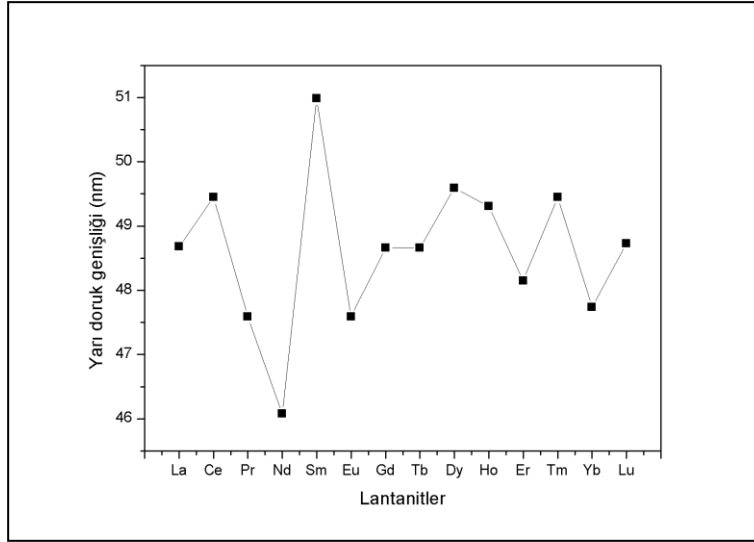
Aynı şartlarda uyarılma durumu göz önüne alındığında, farklı şiddetlerde emisyon olmasının sebebi, lantan, seryum, praseodim, neodimyum, samaryum, evropyum, gadolinyum, terbiyum, disprosiyum, holmiyum, erbiyum, tulyum, iterbiyum ve lutesyumun farklı seviyelerde tuzaklar yaratmaları ve bu sebeple ışıldama yapabilmek için farklı uyarılma enerjilerine ihtiyaç duymalarıdır.

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ içerisinde Eu^{2+} ($1.07\text{\AA}^\circ$) ve Re^{3+} iyonları için Sr^{2+} ($1.26\text{\AA}^\circ$) konumları iyonik yarıçaplarının yakın olması sebebiyle birleşmeye uygundur. Sr konumlarına Eu ve farklı Re iyonlarının yerleşmesi ile değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki enerji farkı değişmektedir. İyonik yarıçap büyüdüğünde yasak bant aralığının büyüdüğünü ve bu sebeple ışıma şiddetinin numuneler arasında değişkenlik gösterdiğini söylemek de mümkündür. Yasak bant aralığındaki bu değişim tuzakların konumlanmasına da bağlı olarak ışıma dalga boyunun 465-470 nm aralığında seyretmesine sebep olduğundan, nadir toprak elementlerinin sadece tuzak merkezi olarak değil, aynı zamanda ışıldama merkezi olarak da çalıştığı düşünülmektedir. [26]



Şekil 5.3 : Katkıların ışıma davranışı üzerinde etkileri.

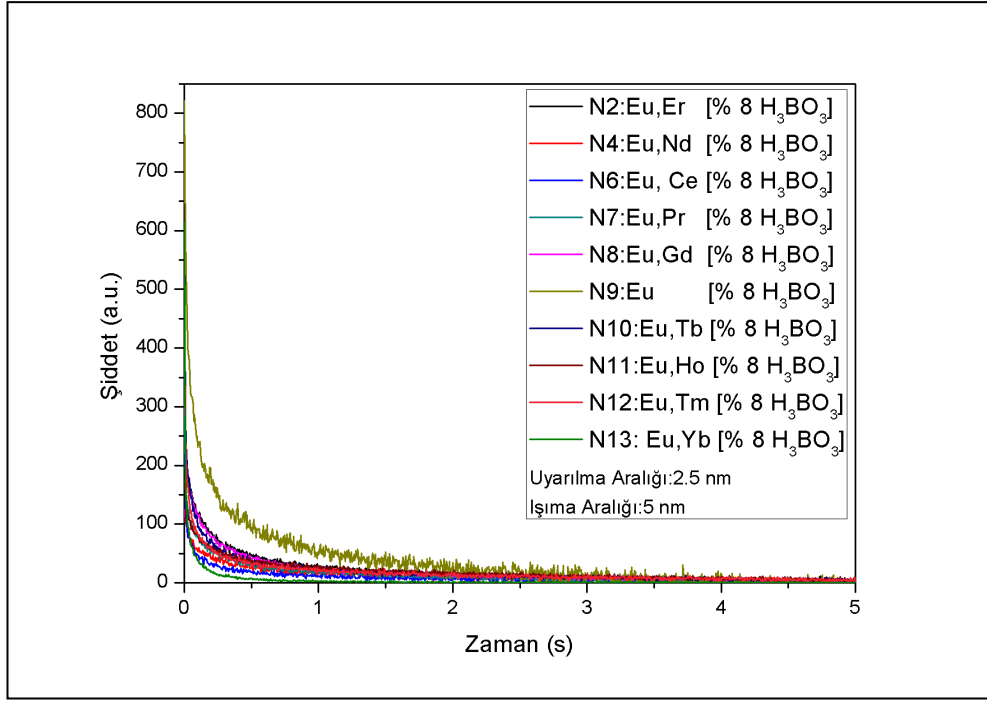
Şekil 5.4' te ışıma eğrilerinin yarı doruk genişlikleri gösterilmektedir. Yarı doruk genişliği bilgisi, ışıldama renkleri ile ilgili yorum yapabilmek açısından önemlidir. İnsan gözü birçok parametrenin etkisinde kalarak bunları çok iyi ayırt edemez. Spektrofotmetre ölçümlerine göre yarı doruk genişliği küçük olan örnekler için, belirli bir dalga boyunda ışıldama yaptığını söylemek mümkündür. Örneğin Nd içeren N4 örneği mavi ışıldama yaparken bu değer daha yüksek olduğu Sm içeren N5 örneği ve diğerlerinde yeşil renge kayma söz konusudur ve mavi-yeşil ışıdamadan söz edilir.



Şekil 5.4 : Katkıların yarı donuk genişliklerine etkileri.

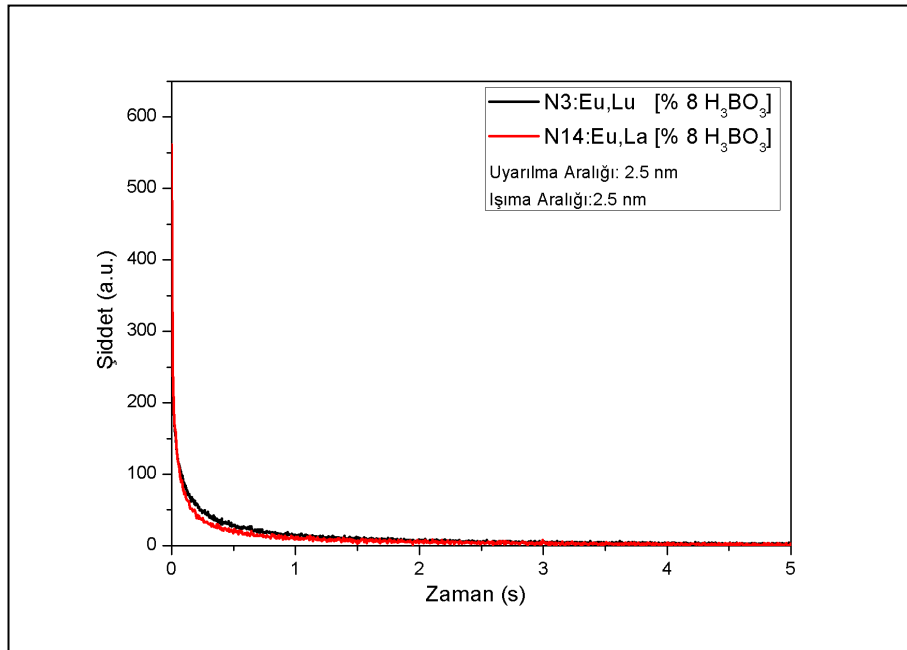
5.3 Katkıların Işıma Ömrüne Etkileri

Örneklerin ışıma ömürleri karşılaştırılırken, spektrofotometre çalışmasında kullanılan uyarılma ve ışıma pencere aralıklarına göre sınıflandırma yapılmıştır. Şekil 5.5’ te on farklı oksit ile katkılandırılan örneklerin ışıma süreleri karşılaştırılmıştır. Uyarılma: 2,5 nm; ışıma: 5 nm pencere aralığında çalışılmıştır. 5 saniye boyunca gözlemlenen numunelerde sadece Eu ile katkılandırılan N9’ un ışıma şiddeti her an diğer numunelerden yüksektir. Fosforlar farklı lantanitler ile katkılandırıldıklarında ışıma şiddetlerinde farklar gözlenmektedir. 0.5 saniye geçtikten sonra numunelerin ışıma şiddetleri karşılaştırıldığında $I_9 > I_2 > I_8 > I_{10} > I_{11} > I_{12} > I_7 > I_4 > I_6 > I_{13}$ olarak sıralanırlar. Yb ile katkılandırılan N13 ışıma şiddeti en düşük ve bozunma zamanı en kısa olan numunedir. N2, N4, N6-N8 ve N10-N12’ nin ışıma trendleri benzerdir. Örneklerin τ_1 , eksponansiyel ışıldama zamanları karşılaştırıldığında $\tau_{1,Yb} < \tau_{1,Er} < \tau_{1,Ce} < \tau_{1,Ho} < \tau_{1,Nd} < \tau_{1,Tb} < \tau_{1,Tm} < \tau_{1,Gd} < \tau_{1,Pr} < \tau_{1,Eu}$ şeklinde sıralama yapılmaktadır. Eksponansiyel ışıldama zamanı yüksek olan numunenin ışıma şiddeti daha yüksektir.



Şekil 5.5 : N2, N4, N6, N7-N13 örneklerinin ışıınım bozunma eğrileri.

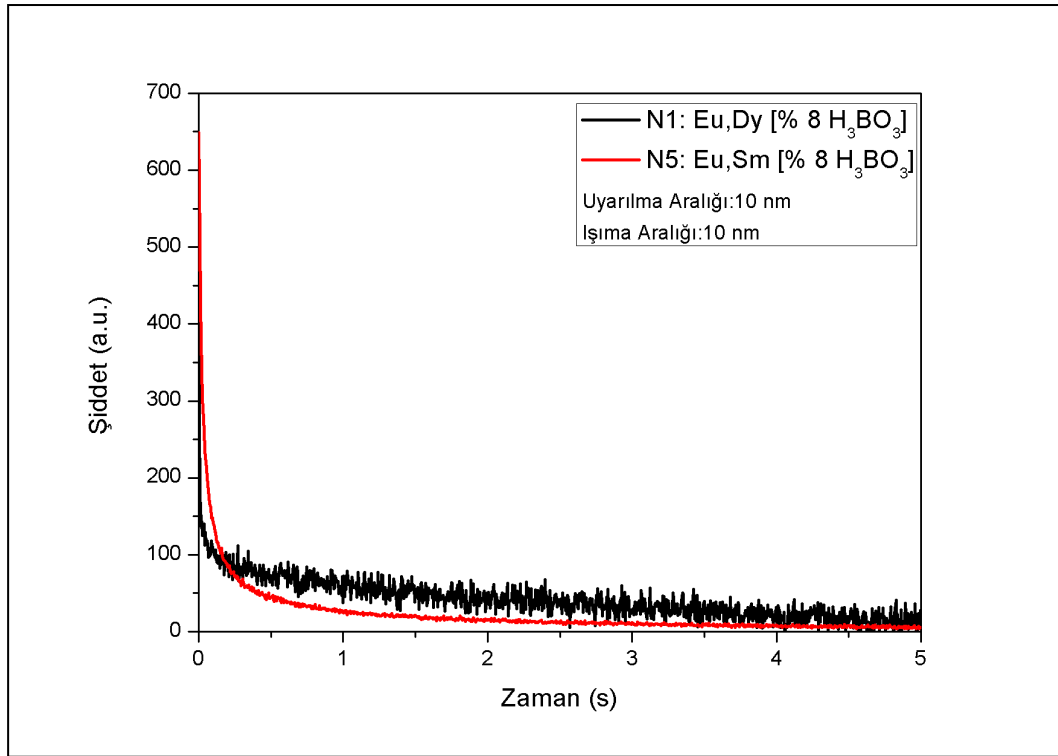
Lu ve La içeren N3, N14 örneklerinin ışıma ömrü değişimleri Şekil 5.6' da gösterilmektedir. Uyarılma ve ışıma için 2,5 nm pencere aralığında çalışılmıştır. Lutesyum ölçüm süresi boyunca lantan katkılı örnekten daha yüksek ışıldama şiddetine sahiptir. Hızlı bozunma zamanları $\tau_{1La} < \tau_{1Lu}$ olduğu grafikte de görülmektedir.



Şekil 5.6 : N3 ve N14 örneklerinin ışıınım bozunma eğrileri

Eu ve Dy kullanarak sentezlenen ve en iyi bilinen silikatlı fosfor olan $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} N1 örneğinde ve Eu, Sm ile katkılandırılan N5 örneğinde saturasyon olduğundan dolayı diğer numunelerle aynı aralıkta çalışılamamıştır. Bozunma eğrileri Şekil 5.7’ de gösterilmektedir. Diğer numuneler beş saniyenin sonunda çoğunlukla ışıdamıyorken, N1 örneği ışıdamaya devam etmektedir. Yavaş bozunma zamanı oldukça uzundur. N5 örneğinin ise fosfor karakteri oldukça resesiftir. Hızlı bozunma zamanı yüksek olan malzemenin, bozunma hızı en yüksektir. N5 örneği, grafikten anlaşılacağı gibi bozunma hızı yüksekken; N1 örneğinin bozunma hızı yavaştır.

Uzun süre ışıldama latisteki kusurlarla bağlantılıdır. Bu kusurlar yardımcı aktivatör olarak görevli, nadir toprak elementleri sayesinde meydana gelirler. Elektron ve boşluklar kusurlarda tuzaklanırlar. Tuzak yoğunluğunun artmasına bağlı olarak ışıldama daha uzun süre devam etmektedir. Bu sebeple τ değeri küçük olan örneklerin, tuzak yoğunlukları daha yüksektir ve ışıldama süreleri daha uzundur. N1 örneği için tuzak yoğunluğu en yüksek numune olduğunu söylemek mümkündür. [22, 27]

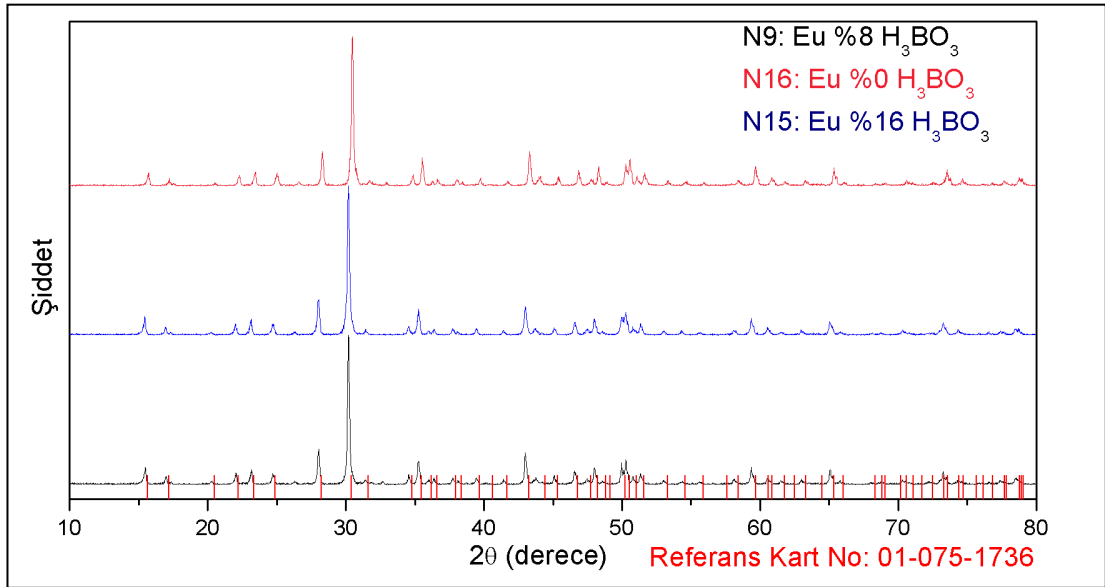


Şekil 5.7 : N1 ve N5 örneklerinin ışınlam bozunma eğrileri.

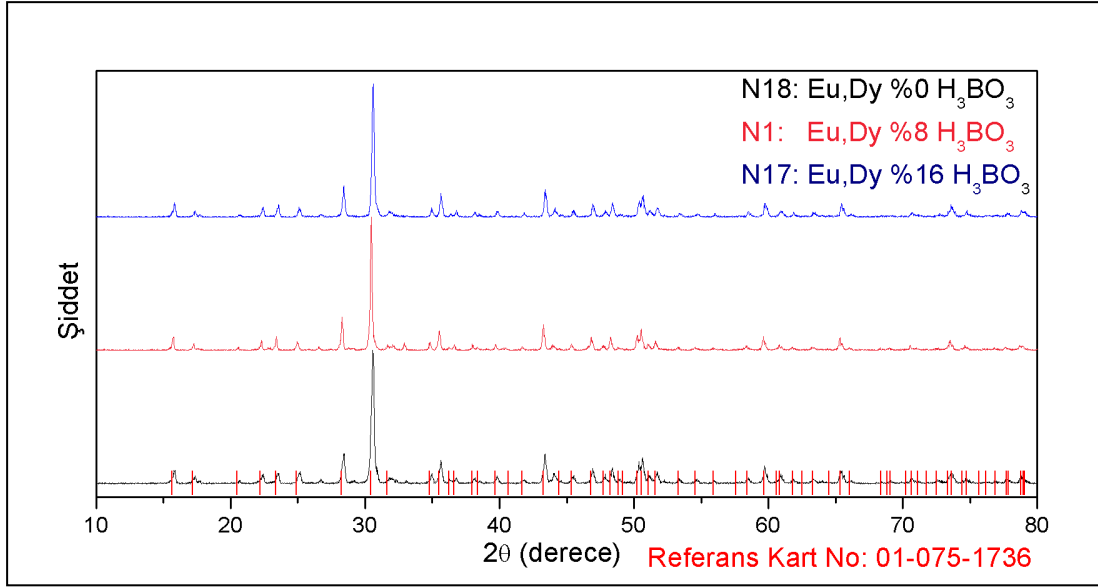
5.4 Borik Asit Oranına Bağlı Olarak Kristal Yapı ve Fosforesan Özelliklerindeki Değişimler

Borik asit oranları farklı olan (%0, %8, %16) $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} ve $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} Dy^{3+} bileşimlerine ait XRD paternleri JCPDS 01-075-1736 değerleri ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’ da gösterilmiştir. Borik asit kullanılmadan hazırlanılmış olan N18 ve N16’ da yüksek sayım alınan pikler $\text{P2}_1\text{m}$ tetragonal $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ fazına endekslidir. İkincil piklerin, artan H_3BO_3 muhteviyatıyla azaldıkları N9 ve N1 örneklerinde görülmektedir. Tek fazlı yapı genel olarak korunmaktadır.

Borik asit sistem içerisine eklendiğinde ve arttığında, oksit diyagramının SrO , SiO_2 , MgO gibi bileşeni olmaktadır. Bunlardan herhangi biri ile reaksiyona girmemektedir. Artan sıcaklıkla reaksiyonu hızlandırdıktan sonra uçabilir yada yapıda amorf olarak da bulunabilir. XRD paterninde görülen reflekslerin geniş olmaması yapı içerisinde Sr-borat, borosilikat gibi borat fazlarının varlığından söz edilmesine sebep olur. Çalışılan borik asit oranında %18 üzerine çıkmamış ve geniş refleksler görülmemesine istinaden amorf fazların bulunduğu düşünülmektedir. [47,48]

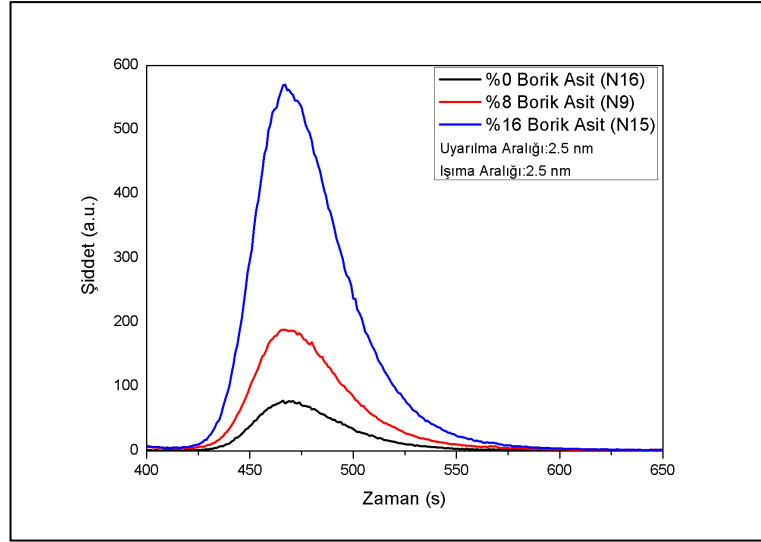


Şekil 5.8 : N9, N15, N16 örneklerinin karşılaştırmalı XRD paternleri.

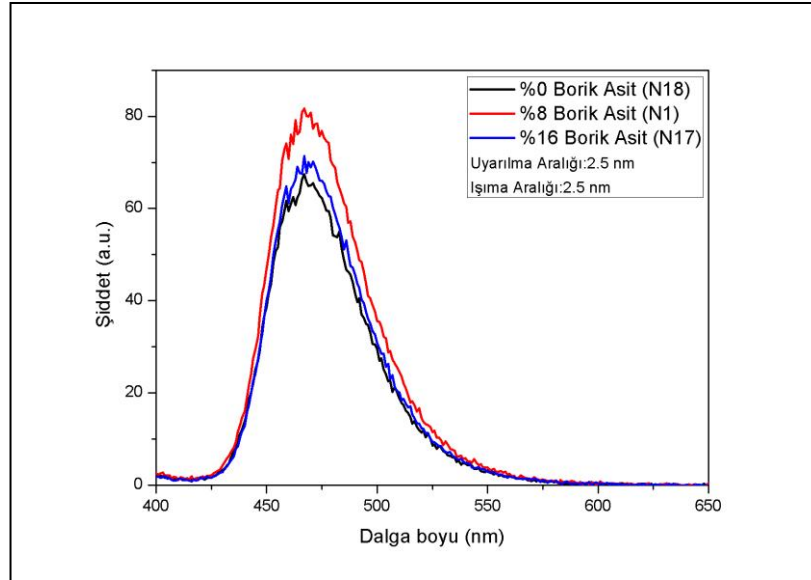


Şekil 5.9 : N1, N17, N18 örneklerinin karşılaştırmalı XRD paternleri.

Hazırlanan fosfor örneklerinin tamamında optik özellikler üzerinde borik asit etkilidir. $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ve $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+} \text{ Dy}^{3+}$ bileşimleri üzerinden bu etki incelenilmek için Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’ de karşılaştırmalı emisyon grafikleri verilmiştir. Borik asit kullanılmadan hazırlanan örneklerde ışıma şiddetinin zayıf olduğu görülmektedir. Tane büyümesine katkıda bulunacak olan bor kullanılmadığında difüzyon zorlaşır, Eu^{2+} ve Eu^{2+} , Dy^{3+} iyonları yapı içerisine iyi nüfuz edemezler. Bu sebeple üretilen fosforların optik özellikleri zayıf olur. %8 borik asit ile çalışıldığında emisyon pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir. %16 borik asit kullanıldığında ise sadece Eu^{2+} ile katkılanırılan N9 örneğinin ışıma şiddeti artmakta, optik özellikleri iyileşmektedir. Eu^{2+} ve Dy^{3+} ile katkılanırılan N1 örneği içinse %8 borik asit sistemde bulunduğu yetkin fosfor elde edildiği düşünülmektedir. Bu orandan uzaklaşılması fosfor iç morfolojisini ve optik özelliklerini iyileştirmemektedir. Borik asidin belirli bir eşik değerine kadar ışımayı artırdığını, eşik değerin üzerinde farklı fazlar oluşumuna sebep olduğu ve fosfor karakterini bozduğu bilinmektedir [48].

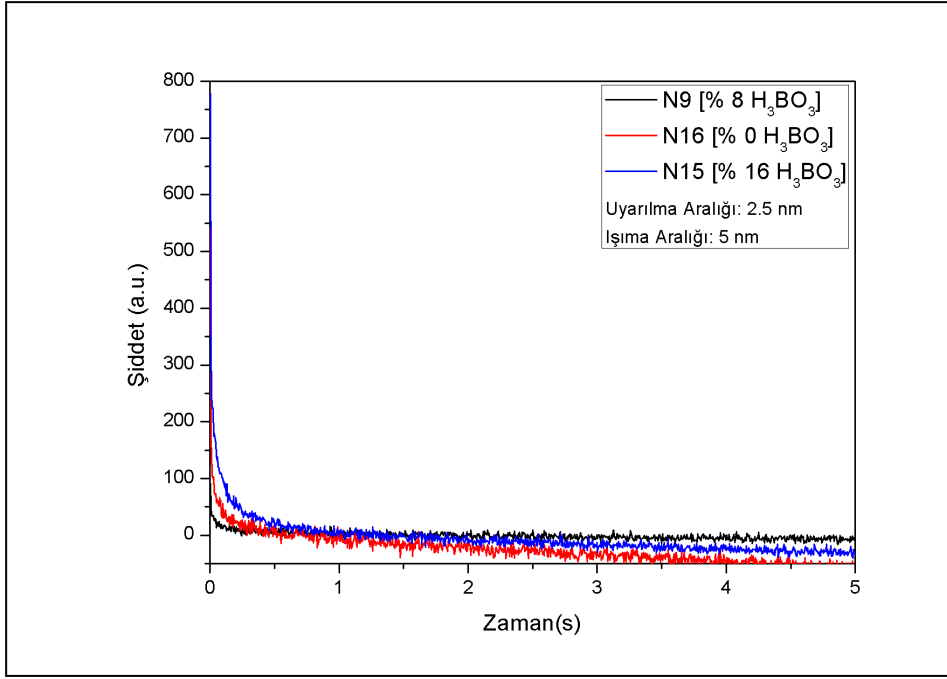


Şekil 5.10 : Borik asit oranının yarı doruk genişliğine etkileri.

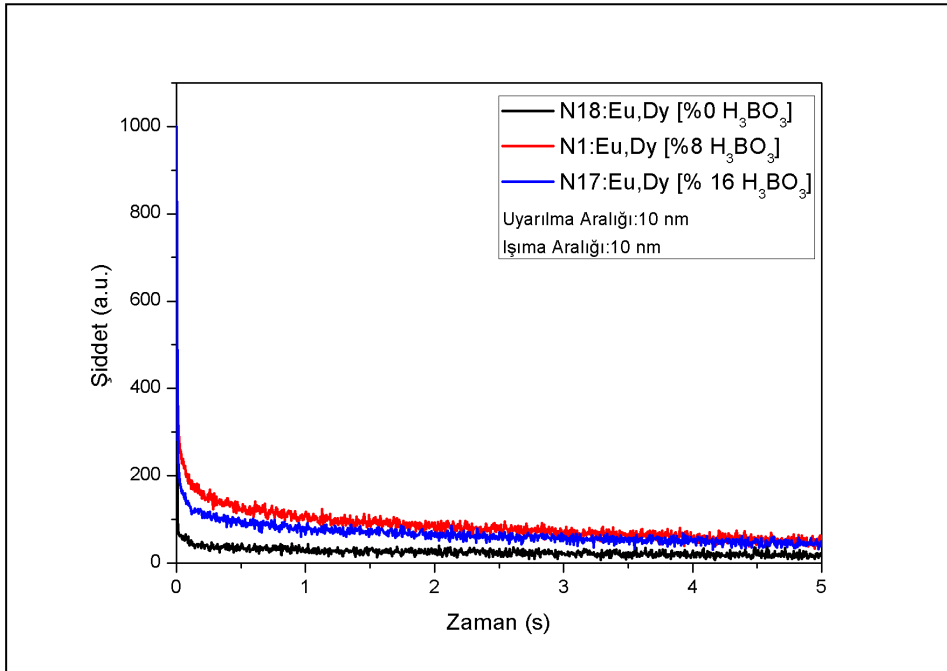


Şekil 5.11 : Borik asidin yarı doruk genişliğine etkileri.

Şekil 5.12 ve 5.13'te farklı borik asit oranlarında çalışılan $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ve $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+} \text{ Dy}^{3+}$ örnekleri için bozunma profili ve süreleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Işımanın başladığı ilk anda %16 borik asit içeren N15 ve N17 numunelerinin ışıma şiddeti yüksek olup, takip eden süre içerisinde N9 ve N1 numunelerinin şiddeti diğer iki örnekten daha yüksektir. Borik asit kullanılmadığında Eu^{2+} ve Dy^{3+} iyonlarının yapıya difüz etme olasılığı düşük olduğundan lüminesans özellikleri oldukça zayıftır.



Şekil 5.12 : Farklı borik asit oranlarında ışıma süresi eğrileri.



Şekil 5.13 : Farklı borik asit oranlarında ışıma süreleri eğrileri.

6. GENEL SONUÇLAR

Gerçekleştirilen bu deneysel çalışmada bilinen en iyi ışıldayan silikat olan $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} örneğinden başlanarak, $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}$, $\text{Re}_{0,06}^{3+}$ kimyasal formülüne uygun şekilde bütün nadir toprak elementleri kullanılmış, (Re: La-Lu) katı hal reaksiyonu metoduyla fosforlar üretilmiş, nadir toprak elementlerinin fosforesan özelliklerine etkileri incelenmiştir. $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}$ ve $\text{Sr}_{1,92}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0,02}^{2+}$, $\text{Dy}_{0,06}^{3+}$ örnekleri seçilerek farklı borik asit oranlarında çalışılmış, kristal yapının ve optik özelliklerin nasıl değiştiği tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin tamamının değerlendirmesi iki ana başlık altında verilmiştir. Birincisi nadir toprak elementlerinin ikincisi ise borik asidin etkilerinin X-Işını difraksiyonu ve spektrofotometre ile incelenilmesine dayalıdır. Fosfor üretimi için seçilen katı hal reaksiyonu 1300 °C’ de üç saat redüktif atmosferde gerçekleştirilmiştir. (%5 H_2 , %95 N_2) Üretim sırasında meydana gelebilecek safsızlıkları minimize etmek için ısıtma işlem süreci iki kez tekrar edilmiştir.

XRD paternlerine göre bütün örneklerde tek fazlı tetragonal $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ yapısı elde edilmiştir. Spektroskopik analiz sonuçlarına göre örneklerin uyarılma ve ışıma mekanizmaları benzer olsa da emisyon pik pozisyonları, şiddetleri ve ışıma ömürleri farklılıklar göstermektedir. Genel olarak 470 nm’ de görülen ışıma pikleri $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ geçişine atfedilmektedir. Görülen ikincil pikin, iki farklı emisyon merkezinin varlığından kaynaklandığı görüşüne varılmıştır. Örnekler arasında ışıma şiddetinin farklı olması, her bir nadir toprak elementinin yarattığı tuzak derinliğinin farklı olmasıyla ilişkilidir. Işıldama sürelerinin birbirinden farklı olması ise tuzakların yoğunluğuna bağlanmaktadır. Tuzak yoğunluğunun artmasına bağlı olarak ışıma süresi uzamaktadır.

Benzer analizler farklı borik asit oranları ile sentezlenen örneklerde yapılmış, flaks etkisi açıkça görülmüştür. Tetragonal $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ fazının elde edilmesinde borik asit doğrudan etkilidir. Borik asit oranları farklı numuneler referans paternlerle

karşılaştırıldığında, ikincil fazlara ve çok daha yüksek yüzdelerde borik asit kullanılan örneklerde yeni fazlara yapı içerisinde rastlandığı görülmüştür. Borik asit oranının daha fazla artırıldığında borat içeren bileşikler görülmesi beklenmiştir. Borik asidin düşük oranlarda kristalizasyonu kolaylaştırdığı ve lüminesans özelliklerini iyileştirdiği düşünülmektedir. Yüksek oranlarda kullanıldığında ise beklenen tek fazlı kristal yapının oluşmadığı, ışıma şiddetinin azaldığı ve ışıma ömrünün kısaldığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

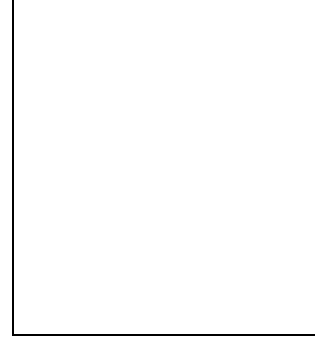
- [1] Yen, W.M., Shionaya, S. ve Yamamoto, H. (2006). *Phosphor Handbook* (Second Edition) (Sf. 27-29). Florida: CRC Press.
- [2] Lin, Y., Tang, Z., Zhang, Z., Wang, X. ve Zhang, Y. (2001). Preparation of a new long afterglow blue emitting $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: based photoluminescent phosphor. *Journal of Mater. Sci. Lett*, 14(16), 1505-1506.
- [3] Yıldız, A., Genç Ö. ve Bektaş S. (1997). *Enstrümental Analiz Yöntemleri*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları.
- [4] Bulut, S. (2009). *Optical stimulated luminescence*. (Lisans Bitirme Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [5] Blasse, G. ve Grabmaier, B.C. (1994). *Luminescent Materials*. Berlin: Springer.
- [6] Hannah, M. E. (2008). Mechanism for long persistent phosphorescence in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} . (Yüksek Lisans Tezi). The University of Georgia.
- [7] Url-1 < <http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumetal/Molekuler%20Lüminesans%20Spektroskopisi.ppt>>, alındığı tarih: 13.06.2014.
- [8] Leveren, H.W. (1949). *An Introduction to Luminescence of Solids*. New York: John Wiley&Sons.
- [9] Lehmann, W. (1972). Activators and co-activators in calcium sulfide phosphors. *Journal of Lumin*, 5(2), 87-107.
- [10] Garlick, G. F. J ve Mason D. E. (1949). Electron traps and infrared stimulation of phosphors. *Journal of Electrochem. Soc.*, 96(2), 90-113.
- [11] Matsuzawa, T., Aoki, Y., Takeuchi, N. ve Murayama, Y. (1996). A new long phosphorescent phosphor with high brightness, SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} . *Journal of Electrochem. Soc.*, 143(8), 2670-2673.
- [12] Akiyama, M., Xu C., Liu, Y., Nonaka, K. ve Watanabe T. (2002). Influence of Eu, Dy co-doped strontium aluminate composition on mechanoluminescence intensity. *Journal of Luminescence*, 97(1), 13-18.
- [13] Yeşilay, S., Karasu, B., and Karacaoglu, E. (2011). Process parameters determination of phosphorescent pigment added, frit-based wall tiles vetrosa decorations. *Journal of Ceramics International*, 38(4), 2757-2766.
- [14] Sho, A., Kazuyoshi, U., Kenji, T. ve Mineo, S. (2006). Luminescent properties of red long persistence phosphors $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Mn^{2+} . *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, 911-914.

- [15] Jung, M. K., Park W. J. ve Yoon D.H. (2007). photoluminescence characteristics of red phosphor Eu^{3+} , Sm^{3+} co-doped Y_2O_3 for white light emitting diodes. *Sensors and Actuators B: Chem*,126, 328-331.
- [16] Chai, Y., Zhang, P. ve Zheng, Z. (2008). Eu^{2+} and Dy^{3+} co-doped $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ red long-afterglow phosphors with new flower-like morphology. *Physica B*,403(20-21), 4120-4122.
- [17] Wu, H., Hu, Y., Chen, L., ve Wang, X. (2011). Enhancement on the afterglow properties of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} by Er^{3+} codoping. *Journal of Materials Letters*, 65(17-18), 2676-2679.
- [18] Eeckhout K., Poelman D. ve Smet P. (2013). Persistent luminescence in Eu^{2+} -doped compounds: A Review. *Materials*, 6(7), 2789-2818.
- [19] Aitasalo, T., Hölsä, J., Kirm, M., Laamanen, T., Lastusaari, M., Niittykoski, J. ve Valtonen R. (2007). Persistent luminescence and synchrotron radiation study of the $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , R^{3+} materials. *Radiation Measurements*, 42(4-5), 644–647.
- [20] The American Ceramic Society, 11, Referans No: 09600
- [21] Bo, L., Chaoshu, S., Min, Y., Lin, D. ve Zhiguo, X. (2004). The trap states in the $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ and $(\text{Sr,Ca})\text{MgSi}_2\text{O}_7$ long afterglow phosphor activated by Eu^{2+} and Dy^{3+} . *Journal of Alloys and Comp.*,387(1-2), 65-69.
- [22] Qin, F., Chengkang, C. ve Dali, M. (2005). Luminescent properties of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ and $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ long lasting phosphors activated by Eu^{2+} , Dy^{3+} . *Journal of Alloys and Comp.*,390(1-2), 133-137.
- [23] Zhang, G.B., Qi, Z.M., Zhou, H.J, Fu, Y.B., Huo, T.L., Luo, X.X. ve Shi, C.S. (2005). Photoluminescence of $(\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+})$ co-doped silicate long lasting phosphors. *Journal of Elec. Spec. and Rel. Pheno.*,144-147, 861-863.
- [24] Chena, Y., Liub, B., Kirma, M., Qib, Z., Shib, C. ve Truea, M. (2006). Luminescent properties of blue-emitting long afterglow phosphors $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Dy^{3+} . *Journal of Luminescence*,118(1), 70-78.
- [25] Liu, B., Kong, L. ve Shi, C. (2007). White-light long-lasting phosphor $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Dy^{3+} . *Journal of Luminescence*,122-123, 121-124.
- [26] Song, F., Donghua, C. ve Yuan, Y. (2008). Synthesis of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$:Eu, Dy and $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$:Eu, Dy, Nd by a modified solid-state reaction and their luminescent properties. *Journal of Alloys and Comp.*,458(1-2), 564-568.
- [27] Wu H., Hu Y., Wang Y., Zeng B., Mou Z., Deng L. ve Xie W. (2009). Influence on luminescent properties of the $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} by Dy^{3+} , Nd^{3+} co-doping. *Journal of Alloys and Comp.*,486(1-2), 549-553.
- [28] Wu, H., Hu, Y., Chen, L., ve Wang, X. (2011). Enhancement on the afterglow properties of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} by Er^{3+} codoping. *Journal of Materials Letters*, 65(17-18), 2676-2679.

- [29] Kim, T., Kim, Y. ve Kang, S. (2012). Luminescence properties of Eu^{2+} in $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (M = Ca, Sr, and Ba) phosphors. *Journal of Appl. Phys. B.*, 106(4), 1009-1013.
- [30] Shrivastava, R., Kaur, J. ve Dubey, V. (2014). Effect of co-dopant concentration on photoluminescence properties of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Dy^{3+} phosphor. *Journal of Advance Phy. Lett.*, 1(1), 16-18.
- [31] Aitasalo, T., Hölsä, J., Jungner, H., Lastusaari, M. ve Niittykoski, J. (2006). Thermoluminescence study of persistent luminescence materials: Eu^{2+} - and R^{3+} -doped calcium aluminates, CaAl_2O_4 : Eu^{2+} , R^{3+} . *Journal of Phys. Chem. B.*, 110(10), 4589–4598.
- [32] Dorenbos, P. (2005). Mechanism of persistent luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} codoped aluminate and silicate compounds. *Journal of Electrochem. Soc.*, 152(7), H107–H110.
- [33] Aitasalo, T., Deren, P., Hölsä, J., Jungner, H., Krupa, J.C., Lastusaari, M., Legendziewicz, J., Niittykoski, J. ve Strek, W. (2003). Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions. *Journal of Solid State Chem.*, 171(1-2), 114–122.
- [34] Yen, W.M., Shionaya, S. ve Yamamoto, H. (2006). *Phosphor Handbook* (Second Edition) (Sf. 384). Florida: CRC Press.
- [35] Yen, W.M., Shionaya, S. ve Yamamoto, H. (2006). *Phosphor Handbook* (Second Edition) (Sf. 445). Florida: CRC Press
- [36] Yen, W.M., Shionaya, S. ve Yamamoto, H. (2006). *Phosphor Handbook* (Second Edition) (Sf. 462). Florida: CRC Press.
- [37] Yen, W.M., Shionaya, S. ve Yamamoto, H. (2006). *Phosphor Handbook* (Second Edition) (Sf. 463). Florida: CRC Press.
- [38] Yen, W.M., Shionaya, S. ve Yamamoto, H. (2006). *Phosphor Handbook* (Second Edition) (Sf. 569). Florida: CRC Press.
- [39] Yen, W.M., Shionaya, S. ve Yamamoto, H. (2006). *Phosphor Handbook* (Second Edition) (Sf. 570). Florida: CRC Press.
- [40] Url-2 <<http://w3.balikesir.edu.tr/~hnamli/oya/uvvis/cihazcalisma.php>>, alındığı tarih: 01.04.2015.
- [41] Wu, H., Hu, Y., Wang, Y. ve Fu, C. (2010). Influence on the luminescence properties of the lattice defects in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , M (M= Dy^{3+} , La^{3+} or Na^{1+}). *Journal of Alloys and Comp.*, 497(1-2), 330-335.
- [42] Brito, H.F., Hassinen, J., Holsa, J., Jungner H., Taneli L., Lika L., Marja M., Janne N., Pavel N. ve Lucas C.V. Rodrigues (2011). Optical energy storage properties of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , R^{3+} persistent luminescence materials. *Journal of Therm. Analy and Calor.*, 105(2), 657-662.
- [43] Zhang, H., Terasaki, N. ve T. ve Hamada. H. (2009). Blue light emission from stress-activated $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$:Eu. *Intern. Journ. of Modern Phys. B.*, 23(6-7), 1028-1032.

- [44] Li, B., Yang, T., Wang, J. ve Wu M. (2014, Ağustos). Two-color emitting of Eu^{2+} and Tb^{3+} co-doped $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ for UV LEDs. *Optical Materials*,36(10), 1649-1654.
- [45] Alvani, A.A., Moztarzadeh, F. ve Sarabi A.A. (2005). Preparation and properties of long afterglow in alkaline earth silicate phosphors co-doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 . *Journal of Lumines*.115(3-4), 147-150.
- [46]Lin, Y., Zhang, Z., Thang, Z. ve Chen, Q. Preparation of the ultrafine $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ needle-like phosphor and its optical properties.*Journal of Mater. Chem. Physics*.6.103-106.
- [47] Maghsoudipour, A., Sarrafi, M.H., Moztarzadeh, F. ve Bazazi A.A. (2010). Influence of boric acid on properties of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} . *Journal of Pigment&Resin Technology*. 39/, 32-35.
- [48] Nag, A. ve Kutty, T.R.N (2002). The role of B_2O_3 on the phase stability and long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$. (2003). *Journal of Alloys and Compound*. 354. 221-231.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Birgül AYVALI

Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul / 02.08.1989

E-Posta : ayvali@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2012, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- E3TAM A.Ş: 2012- , Ar-Ge Mühendisi