

**BEYAZ IŞILDAMA SERGİLEYEN
İNORGANİK ESASLI FOSFORESANS
PİGMENTLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Erkul KARACAOĞLU
Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs-2014

**Bu tez çalışması KOSGEB tarafından Araştırma-Geliştirme, İnovasyon ve
Endüstriyel Uygulama Destek Programı projesi olarak desteklenmiştir.**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Erkul KARACAOĞLU'nun “Beyaz Işıldama Sergileyen İnorganik Esaslı Fosforesans Pigmentlerin Üretimi ve Karakterizasyonu” başlıklı **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 20.05.2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<u>Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Bekir KARASU
Üye	: Prof. Dr. Nuran AY
Üye	: Doç. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun
..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BEYAZ IŞILDAMA SERGİLEYEN İNORGANİK ESASLI FOSFORESANS PİGMENTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Erkul KARACAOĞLU

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bekir KARASU

2014, 92 sayfa

Tez çalışmalarında, katı hâl tepkimesi yöntemi ile esas kristal $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ kullanılarak, karanlıkta belirli dalga boyunda (~360 nm UV-A lamba) ışık altında beyaz bölgede ışıldama yapan pigmentler ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Ce}^{+3}$) sentezlenmiştir. Ayrıca, kırmızı ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Sm}^{+3}$) ve sarı-yeşil ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$) bölgede ışıldama yapan pigmentler de üretilmiştir. Uyarıcı kaynak altında beyaz bölgede ışıldama yapan ışıldar tozlar üçüncü pişirim (dekor pişirimi) duvar karosu vetroza uygulamaları ile sanatsal cam objelerde kullanılarak hem dekoratif/işlevsel yeni ürünlerin üretimi hem de üretilen pigmentlerin tekrar ısıya maruz kaldıklarında davranışlarının incelenmesi amaçlanmış ve laboratuvar ortamında denemeler gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Beyaz bölgede ışıldama, fosforesans ve floresans pigmentler, seramik, cam, dekorasyon.



ABSTRACT

Master Thesis

THE PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF INORGANIC BASED WHITE PHOSPHORESCENT PIGMENTS

Erkul KARACAOGLU

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Materials Science and Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Bekir KARASU

2014, 92 pages

In the thesis, the pigments ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Ce}^{3+}$) having $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ that absorb light in a certain wavelength (~ 360 nm, UV-A lamp) and emit in the white region were produced via solid state reaction method. Also, the pigments that emit in the red ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Sm}^{3+}$) and yellow-green ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) region were produced. Afterwards it was sought to derive decorative or functional new ceramic products by using those pigments emitting in the white region for 3rd firing (decor firing) wall tile vetrosa and glaze applications as well as the investigation of behaviour of pigments which were exposed to heat over agai, so the experiments were carried out in the laboratory.

Keywords: White region phosphorescence, phosphorescent and fluorescent pigments, ceramic, glass, decoration.



TEŞEKKÜR

Gerek Yüksek Lisans tez çalışmalarım gerekse birlikte çalıştığımız projeler sırasında bilgisini, tecrübelerini, hoşgörü ve iyi niyetini esirgemeyen, birçok tecrübe ve deneyim kazanmamı sağlayan değerli danışman hocam Prof. Dr. Bekir KARASU'ya çok teşekkür ediyorum.

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde gerçekleştirdiğim tüm çalışma ve analizler sırasında bilgi ve tecrübe kazanmamı sağlayan, yardımları ile daima katkı sağlayan tüm bölüm personeline, özellikle değerli hocalarıma, araştırma görevlilerine, teknisyen arkadaşlara, Seramik Araştırma Merkezi (SAM) personeline ve yöneticilerine, proje ve lisansüstü arkadaşlarıma ayrı ayrı teşekkürü bir borç bilirim.

2006 yılından bu yana hep yanımda olan, desteğini ve sevgisini hiç esirgemeyen, birlikte paylaştığımız tüm özel anlar ve şu an eşim olduğu için sevgili Çiğdem ÇETİNTAŞ'a teşekkür ederim.

Ayrıca, bu günlerime kadar varlıklarını hep hissettiren ve hayatım boyunca da her türlü desteklerini benden esirgemeyen çok değerli aileme sonsuz teşekkürler.

Erkul KARACAOĞLU

Mayıs 2014

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Işık Nedir?	2
1.1.1. Elektromanyetik Dalga Teorisi	2
1.1.2. Mor ötesi ışık	3
1.1.3. Görünür ışık	4
1.1.4. Renk modelleri	5
1.1.5. Kızılötesi ışık	5
1.2. Işık Enerjisi.....	6
1.2.1. Kuantum teorisi	6
1.2.2. Görünür ışık	7
1.2.3. Saçılma noktası (radyant) ve parlaklık akısı	8
1.2.4. Parlaklık ve aydınlık.....	9
1.2.5. Kosinüs kanunu	10
1.2.6. Kaynak mesafesi hesaplamaları	10
1.2.7. Işıma ve aydınlık şiddeti	11
1.2.8. İnsan gözünün ışık alıcıları	13
1.2.9. Temel radyometrik ve fotometrik birimler.....	14
1.2.10. Göz Hassasiyeti İşlevi	17

İÇİNDEKİLER (DEVAMI)

	<u>Sayfa</u>
1.2.11. Yakın kromatik yayınlayıcı renkleri.....	20
1.2.12. Parlama/parlama verimi	21
1.2.13. İnsan gözünün parlaklığı ve doğrusallığı	22
1.3. Fosforesans ve Beyaz Işıldar Malzemeler	23
1.4. Nadir Toprak Elementleri.....	33
1.4.1. Nadir toprak elementlerinin gelecekte talep ve tedarik durumları ...	34
1.4.2. Evropiyum ve lüminesans malzemeler açısından önemi	37
1.4.3. Günümüzde: Eu^{+2} ve Eu^{+3}	38
1.4.4. Gelecekte evropiyum ve beyaz lüminesans.....	40
1.5. Fosforesans Pigmentleri Sentezleme Yöntemleri.....	40
1.5.1. Katı-hâl tepkimesi yöntemi ile üretim.....	40
1.5.2. Alternatif ışıldar malzeme hazırlama yöntemleri.....	41
1.5.3. Yaş yeniden çöktürme yöntemi	42
1.5.4. Püskürtmeli kurutucu yöntemi	43
1.5.5. Yanma sentezi reaksiyonu ile üretim	43
1.5.6. Sol-jel yöntemi ile üretim.....	45
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	48
2.1. Fosforesans Pigmentlerin Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler	48
2.2. Fosforesans Pigmentlere Uygulanan Testler ve Analizler	51
2.2.1. Kimyasal analiz	51
2.2.2. Tane boyut dağılımı analizi.....	51
2.2.3. Mikroyapı ve elementel analiz	51
2.2.4. Faz analizi	51

İÇİNDEKİLER (DEVAMI)

	<u>Sayfa</u>
2.3.5. Yayınım / uyarma dalga boyu ve şiddeti ölçümü.....	51
2.3. Tez Çalışmalarında Işıldar Pigmentlerin Üretim Yöntemi.....	52
2.3.1. Ticari beyaz ışıldar üzerine çalışmalar	53
2.3.2. Beyaz ışıldar malzemelerin üretimi.....	55
2.3.3. Öğütme ve eleme.....	55
2.3.4. Pişirim	56
2.3.5. Pişirim sonrası öğütme ve eleme.....	56
2.4. Beyaz Işıldar İle İlgili Sonuçlar ve Tartışmalar	57
2.4.1. Kimyasal analiz sonuçları	57
2.4.2. Tane boyut analizi sonuçları	57
2.4.3. SEM analizi sonuçları	58
2.4.4. Fotoluminesans analizi sonuçları	59
2.4.5. Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ kristal sisteminde ışıldar malzeme çalışmaları.....	60
2.5. Çalışmalarda Elde Edilen Fosforesans Pigmentlere Ait Fotoğraflar.....	82
2.6. Çalışmalarda Elde Edilen Beyaz Fosforesans Pigmentlerin Seramik Ürünlerde Uygulama ve Cam Ürünlerde Kullanımlarına Ait Örnek Fotoğraflar	84
3. GENEL SONUÇLAR	86
KAYNAKLAR	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Elektromanyetik spektrumun optik kısmı	2
1.2. Yaygın mor ötesi band gösterimleri	3
1.3. CIE spektral tristimulus değerleri	5
1.4. CIE L*a*b renk uzayı	5
1.5. Kıızılötesi spektrum	6
1.6. Dalga boyu foton enerji ilişkisini gösteren Plank eşitliği	7
1.7. CIE Fotopik ve skotopik hassasiyet eğrileri.....	8
1.8. Parlaklık	9
1.9. Bazen kaynakla sensör arasındaki gerçek mesafenin çözülmesi gerekir	11
1.10. İnsan gözünden bir kesit (a); çubuk ve konik ışık algılayıcıları ile birlikte retinanın şematik gösterimi (b)	13
1.11. Görme ve algılama bölgelerinin yaklaşık aralıkları	14
1.12. 19. y.y.'da su tesisatçıların su borularını kurşun lehimle birleştirmek için kullandığı Plumber mumu	15
1.13. Bir LED'in parlaklık tanımında kullanılan LED alanı A, hedeflenen alan Acosθ	16
1.14. Fotopik görüş aralığında CIE 1931 ve CIE 1978 göz hassasiyeti işlevlerinin karşılaştırılması ve skotopik görüş $V'(\lambda)$ - düşük ortam ışığında- aralığı için göz hassasiyeti işlevi.....	18
1.15. Göz hassasiyeti işlevi $V(\lambda)$ ve parlama etkisi (lm/Watt). $V(\lambda)$ değeri 555 nm'de maksimumdur (1978 CIE verilerinden sonra)	19
1.16. CIE 1931 x, y renksel şemada maksimum olası parlama etkisi ve renkselliğin ilişkisi (MacAdam, 1950)	20
1.17. Nd^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+3} , Pr^{+3} , Eu^{+3} , Tb^{+3} ve Gd^{+3} lantanit iyonlarına ait enerji düzeyi gösterimleri.....	24
1.18. $Ca_xMgSi_2O_{5+x}:Dy^{+3}$ ışıldarı uzun ışıldama sürecinin şekilsel gösterimi.....	30
1.19. BASO:Eu ışıldarının enerji band gösterimi	32
1.20. SnO_2 ve Y_2O_3 'de Eu'un fotolüminesans spektrumları.....	39
2.1. Işıldar malzeme üretim akış şeması	53

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAMI)

Sayfa

2.2. Ticari PPSB-0B kodlu beyaz fosforesans pigmente ait tane-boyutu dağılım eğrisi.....	57
2.3. Üretilen beyaz ışıldar malzemeye ait tane-boyutu dağılım eğrisi.....	58
2.4. Ticari PPSB-0B kodlu beyaz fosforesans pigmente ait SEM görüntüsü	59
2.5. Üretilen beyaz ışıldar toza ait SEM görüntüsü	59
2.6. Ticari PPSB-0B kodlu beyaz fosforesans pigmente ait yayılım spektrumu ..	60
2.7. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ host kristalli ışıldara ait XRD deseni	62
2.8. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu},\text{Dy}$ ışıldar malzemesine ait fotoluminesans analizi	62
2.9. Farklı Eu_2O_3 miktarlarına sahip ışıldar pigmentlere ait XRD desenleri	63
2.10. Farklı Eu_2O_3 miktarlarına sahip ışıldar pigmentlere ait uyarma ve yayılım eğrileri	64
2.11. Farklı Dy_2O_3 miktarlarına sahip ışıldar pigmentlere ait XRD desenleri.....	66
2.12. Farklı Dy_2O_3 miktarlarına sahip ışıldar pigmentlere ait uyarma ve yayılım eğrileri	67
2.13. Yardımcı katkı olarak aynı miktarlarda farklı nadir topraklar içeren ışıldar pigmentlere ait XRD desenleri.....	69
2.14. Yardımcı katkı olarak aynı miktarlarda farklı nadir topraklar içeren ışıldar pigmentlere ait uyarma ve yayılım eğrileri	70
2.15. Yayılım merkezi olarak farklı nadir topraklar katkılanan ışıldar pigmentlere ait XRD desenleri.....	71
2.16. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ sisteminde fosforesans pigmente ait EDX analizi.....	72
2.17. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}$ sisteminde fosforesans pigmente ait EDX analizi.....	72
2.18. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Sm}$ sisteminde fosforesans pigmente ait EDX analizi.....	73
2.19. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Pr}$ sisteminde fosforesans pigmente ait EDX analizi.....	73
2.20. Yayılım merkezi olarak farklı nadir topraklar katkılanan ışıldar pigmentlere ait uyarma ve yayılım spektrumları (a) Nd_2O_3 katkılı, b) Ce_2O_3 katkılı, c) Sm_2O_3 katkılı, d) Pr_6O_{11} katkılı)	75
2.21. 4f-5d Ce^{+3} ile birlikte üç değerlikli nadir topraklar için absorpsiyon ve yayılım bandlarının da verildiği Dieke diagramı	78

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAMI)

Sayfa

- 2.22. Åkermanit $Ca_2MgSi_2O_7$ kristal yapısı. (a) Z eksenini boyunca görünüm. (b) XY düzlemi boyunca görünüm. O simgelerindeki numaralar Åkermanit kristalindeki farklı pozisyonlara işaret etmektedir.....79
- 2.23. $Ca_2MgSi_2O_7:Sm$ ışıldarına ait yayınım sürecinin enerji düzeyini gösterimi....81
- 2.24. Tez çalışmaları sırasında beyaz bölgede yayınım yapan da dahil olmak üzere çeşitli ışıldarlara ait aydınlık ortam görüntüsü.....83
- 2.25. Tez çalışmaları sırasında beyaz bölgede yayınım yapan da dahil olmak üzere çeşitli ışıldarlara ait mor ötesi ışık altında karanlık ortam görüntüsü83
- 2.26. Beyaz bölgede ışıldama yapan pigmentlerin kullanıldığı seramik çalışmalara ait aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri (Morötesi ışık ile uyarma).....84
- 2.27. Beyaz bölgede ışıldama yapan pigmentlerin kullanıldığı cam ürün çalışmalarına ait aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri (Mor ötesi ışık ile uyarım / Cam objede orta bölge).....85

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Birim dönüşümleri (güç).....	10
1.2. Birim dönüşümleri (akı yoğunluğu).....	12
1.3. Birim dönüşümleri (parlaklık ve aydınlık).....	12
1.4. Farklı ortamlar için tipik aydınlatma değerleri	15
1.5. Ekranların, organik ve inorganik LED'lerin çeşitli parlaklık değerleri	17
1.6. Fotometrik ve radyometrik birimler.....	17
1.7. Renkler ve ilgili karakteristik LED pik dalga boyu aralıkları.....	21
1.8. Farklı ışık kaynaklarına ait aydınlatma değerleri (a) akkor/parlak kaynaklar (b) floresan kaynaklar (c) Yüksek yoğunluk ateşleme (HID) kaynakları.....	21
1.9. Yayınım merkezlerine göre verilen bazı kalıcı ışıldar malzemeler ve özellikleri	26
1.10. Çin'in nadir toprak elementleri için koyduğu ihracat kotası tarihi	34
1.11. 2009-2011 yılları Dünya NTE üretimi ve rezervi	35
1.12. Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları ve kaynakları	36
2.1. Ticari PPSB-0B Bright White Glow Pigment tozunun kimyasal analizi.....	54
2.2. Beyaz ışıldara ait başlangıç model reçete için çalışılan mol aralıkları	54
2.3. Seçilen host kristal ve çalışılan mol aralıkları.....	55
2.4. $Ca_2MgSi_2O_7$: Eu, Dy ışıldar malzemeye ait başlangıç reçetesi	61
2.5. Farklı miktarlarda Eu_2O_3 içeren ışıldar pigmentlere ait uyarma ve yayınım değerleri	64
2.6. Farklı miktarlarda Dy_2O_3 içeren ışıldar pigmentlere ait uyarma ve yayınım değerleri	66
2.7. Yardımcı katkı olarak aynı miktarlarda farklı nadir topraklar içeren ışıldar pigmentlere ait uyarma ve yayınım değerleri	69
2.8. Yayınım merkezi olarak farklı nadir topraklar katkılanan ışıldar pigmentlere ait uyarma ve yayınım değerleri.....	74
2.9. λ_{ca} ve λ_{ex} sonuçlarının karşılaştırılması.....	80

1. GİRİŞ

Bu yüksek lisans tezinde, farklı dalga boylarındaki (görünür aralık ya da morötesi-UV) ışığı emerek (soğurarak) karanlıkta uyarıcı kaynak eşliğinde (floresans) ya da belirli bir süre (fosforesans) ışık yayan, farklı şiddet değerlerinde ve beyaz fotolüminesans özelliğe sahip ışıldarların üretimi, literatür ve ticari ürünler baz alınarak geliştirilmesine yönelik başlangıç çalışmaları, farklı çalışmalarda ya da sistemlerde elde edilen beyaz ışıldama özelliğine sahip ışıldarların seramik III. Pişirim dekor (vetroza) ya da dekoratif sıcak cam uygulamaları amaçlanmıştır.

Cam, seramik ve sırlarda ya da floresans lambalar haricinde farklı alanlarda (LED teknolojisi) kullanılan, kalıcı ya da belirli dalga boylarında uyarma altında ışıldama etkisine sahip beyaz ışıldar malzemeler üzerine gerçekleştirilen ve bilimsel makale olarak yayımlanmış sınırlı sayıda araştırma söz konusudur. Ticari olarak beyaz uzun ışıldama süreli ışıldarlar genellikle mavi, kırmızı ve yeşil fosforesans tozların fiziksel olarak karıştırılmaları sonucu elde edilerek pazara sunulmaktadır. Türkiye’de ise beyaz bölgede ışıldama özelliğine sahip inorganik esaslı ışıldarlar hiç çalışılmamıştır.

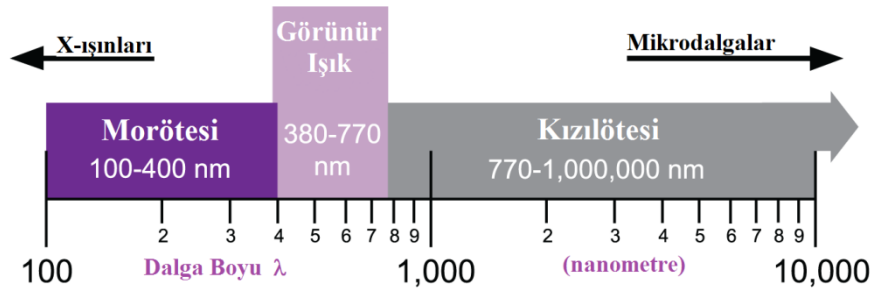
Çalışmalarda inorganik host kristal, farklı dalga boylarında ışımının sonucu olarak beyaz bölgede ışımayı sağlayacak ve nadir topraklardan seçilecek yayınım merkezi ve olası yardımcı katkılar belirli kurallar, literatür bilgileri ve genel olarak yapının özgün olması dikkate alınarak belirlenmiştir. Öncelikle ana kristalin ya da host yapının kararlı, kimyasal ve fiziksel olarak dayanıklı, kolay sentezlenebilir, nadir topraklar ile katkılı olduklarında fotolüminesans özelliği gösterebilecek bir sistem olması düşünülmüş, bu amaçla toprak alkali silikat esaslı yapılar incelenmiştir. Literatürde toprak alkali silikat yapıların fotolüminesans özelliği ile hem farklı renklerde (dalga boylarında) ışıldamanın elde edilebilmesi hem de kalıcılık yani uzun ışıldama süresi gösterebilmesi bakımından potansiyel olduğu belirlenmiştir. Bu amaçla bu tez çalışmalarında mellilit gruptan (genel formülü $A_2BT_2O_7$, A: Ca veya Na, B: Mg, Al ya da Fe(II) ve T: B, Al ya da Si) kalsiyum-magnezyum silikat yapı (åkermanit yapı) host kristal olarak seçilmiştir. Yine belirlenen host kristale eser miktarlarda katılanacak lüminesans ya da yayınım merkezi, diğer ifadeyle nadir topraklardan seçilecek aktivatör de farklı

bölgelerde ve renklerde yayınımları aynı anda sağlayıp beyaz ışıltama özelliği gösterebilmelidir. Bu amaçla host kristale eser miktarlarda Eu_2O_3 , Ce_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 ve Pr_6O_{11} nadir toprak oksitleri katkılanarak beyaz bölgede ışıltamayı sağlayacak yapının elde edilmesi düşünülmüştür.

1.1. Işık Nedir?

1.1.1.1. Elektromanyetik dalga teorisi

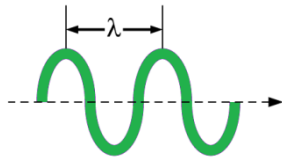
Elektrik ve manyetik alan tesiriyle, enerjinin dalgalar halinde taşınması olan elektromanyetik dalga; ışık, ısı dalgaları, x-ışınları, radyo dalgaları, gamma ışınları, ultraviyole ışın gibi ışınların hepsini kapsar ve birlikte değişen, birbirine dik düzlemdeki elektrik ve manyetik alanlardan oluşur. Bu değişim sinüzoidal (sinüs fonksiyonunun şekli) bir eğri şeklindedir. Bir ortamda elektrik alanı değiştirmek için yüklü cisimleri ivmeli hareket ettirmek gerekir. Dolayısıyla ivmeli hareket eden yükler elektromanyetik dalga yayar. Işık, uzayda çok hızlı hareket eden çeşitli elektromanyetik dalgaların yalnızca bir kısmıdır. Elektromanyetik spektrum, bir metre veya daha fazla dalga boyları ile radyo dalgalarından 1 metrenin milyarda birinden daha az dalga boylarına kadar oldukça geniş bir aralığı kapsar. *Işın*, ince bir seri olarak akan enerji ya da parçacıklar iken; *dalga*, sıklıkla enerjinin taşınmasına yol açan titreşime verilen isimdir. Optik ışımaya; ışın, dalga ve kuantum özelliklerinin ender bir karışımı olmakla birlikte spektrumda radyo dalgaları ile x-ışınları arasındadır.



Şekil 1.1. Elektromanyetik spektrumun optik kısmı [1]

Maddenin; elektron, proton, parçacıkları veya iyonlar gibi hızlandırılmış parçacıklarla etkileşmesinden ya da x-ışını tüpünden veya başka bir uygun

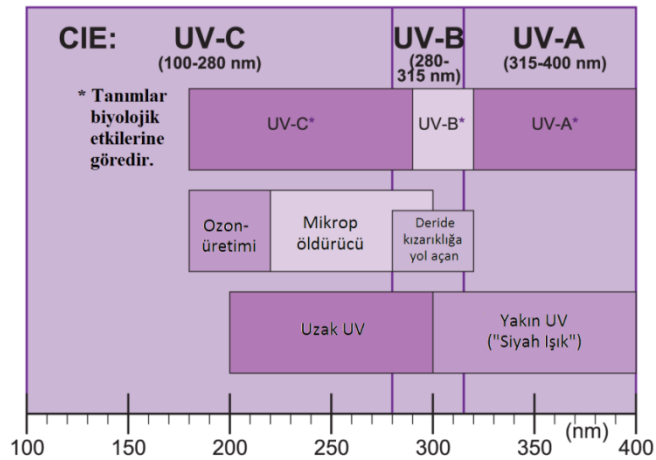
radioaktif kaynağından çıkan fotonlarla etkileşmesinden x-ışınları ortaya çıkar. X-ışını ve daha kısa dalga boylarındaki elektromanyetik ışımaya noktasal görünümü iken, daha uzun dalga boylarında, spektrumun sonlarında bu davranış daha çok dalga görünümündedir. Görünür aralık, değişen düzeylerde hem dalga hem de tane özellikleri gösterir. Tüm elektronik dalgalar gibi ışık dalgaları da, bir kenardan geçerken yönleri değişmek suretiyle veya doğrudan kutuplaşarak birbirini engelleyebilir. Bu özellikleri sayesinde ışık, dalga boyu açısından filtrelenebilir ya da lazerdeki gibi uygun bir şekilde genişletilebilir.



Radyometride ışığın yayılan dalga hareketi, yanda görüldüğü üzere düz bir çizgide yol alan ışın şeklinde modellenmiştir. Lensler ve aynalar ile bu ışınlar istenildiği gibi yönlendirilebilir. Dalga etkileri, ışık dalgalarının rastgele dağılmış olması ve bol miktarda foton varlığı sebebiyle tutarsızdır. Bu yüzden, optik sistemlerde dalga etkileri önemsiz varsayılır. Fotonlar; durgun, kütlesi sıfır olan, ışık hızıyla giden enerji paketçikleri gibi davranan parçacıklardır, ayrıca etkileşimlere parçacık olarak girebilir ancak dalga olarak yayılırlar [1].

1.1.2. Mor ötesi ışık

Kısa dalga boylu mor ötesi (UV) ışık, görünen ışın ile x-ışınları arasında kalan elektromanyetik radyasyonlardır; görünür ve kızıl ötesi benzerlerine göre daha çok kuantum özellik gösterir. Yani, bu aralıkta ışık enerjisi yüksektir.

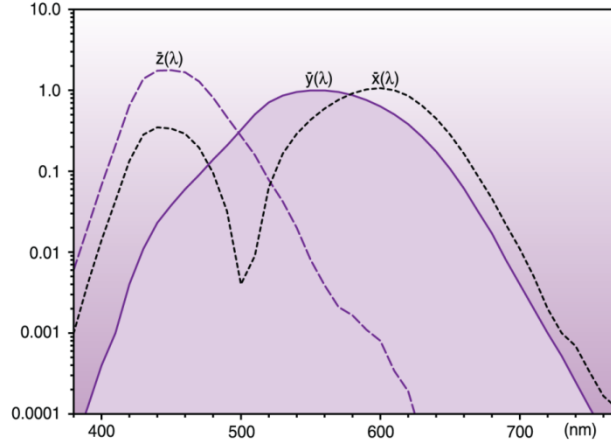


Şekil 1.2. Yaygın mor ötesi band gösterimleri [1]

- UV–A daha düşük enerjiye sahip olduğundan dolayı en zararsız ve en sık rastlanan UV ışık çeşididir. Genellikle siyah ışık (black light) olarak adlandırılır. Floresans malzemelerde görünür ışığın oluşmasını, dolayısıyla, karanlıkta parlamalarını sağlar. Herhangi bir zarar etkisi olmadığı için fototerapi ve bronzlaşma cihazlarında genellikle UV–A lambaları tercih edilir.
- UV–B, biyolojik organlara zarar verebilecek derecede enerjiye sahip oluşundan ve atmosfer tarafından tamamıyla soğurulmadığından mor ötesi ışığın en zararlı formudur. UV–B'nin deri kanserine de neden olduğu bilinmektedir. Dünya dışından gelen çoğu UV–B ışık atmosfer tarafından engellendiği için ozon tabakasındaki en ufak değişim insanlarda deri kanserinde ciddi derecede artışa yol açabilmektedir.
- Kısa dalga boylu UV–C ise havada hemen hemen tamamıyla soğurulur. UV–C fotonları ve oksijen atomları çarpıştıklarında enerji değişimi ile birlikte ozon oluşumunu sağlamaktadır. UV–C çok hızlı bir şekilde soğurulduğu için doğada neredeyse hiç gözlenmez. Mikrobiyal UV–C lambaları bakterileri öldürme özelliği sayesinde havayı ve suyu temizlemede sıklıkla kullanılır [1].

1.1.3. Görünür ışık

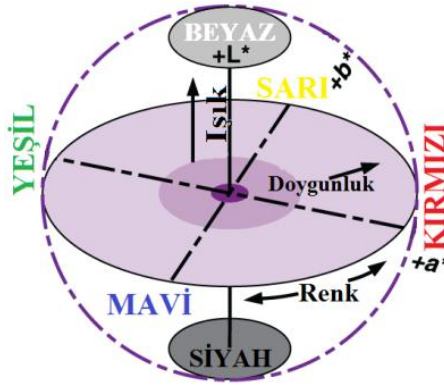
Fotometri, insan gözünün algılayabildiği optik ışımının ölçümü ile ilgilenir. Uluslararası Aydınlatma Kurulu'nca (Commission Internationale de l'Eclairage, CIE) renkölçümü alanında saptanan uluslararası ölçü birimleri ve bu ölçülere göre çeşitli renklerin sağlanmasında uygulanan yöntemlerden CIE 1931 Observer, 2° görüş alanı ile normal aydınlatmada insan gözünün duyarlılığına dayanan bir standart geliştirmiştir. Şekil 1.3'te üç farklı hassasiyet eğrileri kullanılarak insanlarda renk algulamalarını açıklamak amacıyla tristimulus değerleri verilmiştir. $y(\lambda)$ eğrisi CIE $V(\lambda)$ fotopik görüş işlevi ile benzerdir. Üç tristimulus ölçümleri ile herhangi bir renk tamamıyla tanımlanabilir [1].



Şekil 1.3. CIE spektral tristimulus değerleri [1]

1.1.4. Renk modelleri

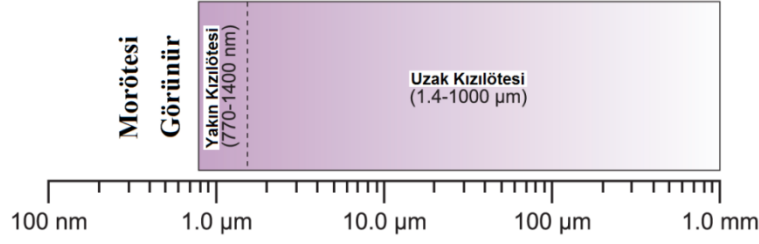
Görülen renklerin çoğu modelleri üç bileşen içerir; renk, doygunluk ve ışık. CIE L^*a^*b modelinde renk, ışığın beyazdan siyaha lineer dönüşümü sonucu oluşumu, rengin karşıt çiftler şeklinde ve doygunluğun ışık ekseninden bir uzaklık şeklinde olması ile bir küre formunda modellenmiştir (Şekil 1.4) [1].



Şekil 1.4. CIE L^*a^*b renk uzayı [1]

1.1.5. Kızılötesi ışık

Kızılötesi ışık, diğer bandlardaki fotonlardan en az enerjiye sahip olanıdır. Bu yüzden bir kızılötesi foton, kuantum dedektöründe tespit eşliğini geçmek için gereken enerjiden yoksundur. Kızılötesi genellikle soğurulan enerjiye göre sıcaklık değişimini belirleyen ısıl pil gibi bir ısıl tespit edici ile ölçülür.



Şekil 1.5. Kızılötesi spektrum [1]

Bu ısıl tespit ediciler oldukça düz spektral yanıt verdiği için sıcaklığa karşı hassasiyetleri düşer, dolayısıyla yapay olarak soğutulmalıdır. Isıl tespit edicilerin diğer bir işlevi ise bir dişli ile gelen ışığı ayarlamalarıdır. Bu cihaz karanlık ve aydınlık arasındaki farklılığı ölçmede kolaylık sağlar. Kuantum tipi ısıl tespit ediciler genellikle yakın kızılötesi bölgede özellikle 1100 nm altında kullanılır. Optik dedektörlerden InGaAs gibi özel tespit ediciler 850 ile 1700 nm arasında mükemmel ölçüm duyarlılığı sağlarlar. Tipik silikon fotodiyotlar 1100 nm'den yüksek dalga boylarında hassas değildirler. Bunlar uzun dalga boylarından ziyade yapay yakın kızılötesi kaynağı olarak bilinen bölgede ölçüm yapmak üzere tasarlanmışlardır. Bir enerji transfer biçimi olan ısı, kızılötesi ışığın bir formu olduğundan uzak kızılötesi tespit edicileri görüş alanında hareket eden bir kişi gibi çevresel etkilere ya da değişikliklere karşı duyarlıdır. Gece görüş gereçleri (dürbünleri) söz konusu etkinin avantaja dönüşen halidir ve kızılötesini yükselterek karanlıkta makine ve insanın ayırt edilmesini sağlar. Kızılötesi, dalga özellikleri göstermeleri yüzünden, görünür ve mor ötesine göre kontrol edilebilirlikleri daha zordur. Kızılötesi lenslerin, ışık kırınım lensler tarafından odaklanması ve yayılması çok zordur. Çoğu radyometrik kızılötesi ölçümleri lensler, filtreler, ya da yayıcılar olmadan, yalnızca tespit edici tarafından gelen parlaklığı belirlemek için yapılır [1].

1.2. Işık Enerjisi

1.2.1. Kuantum teorisi

Optik enerjinin temel birimi olan watt (W), saniyede bir joullük (J) enerji oranı şeklinde tanımlanır. Optik enerji hem foton sayısının hem de dalga boyunun

bir işlevidir. Her bir foton, Denklem 1.1’de verilen Plank eşitliği ile açıklanan bir enerjiye sahiptir;

$$Q = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

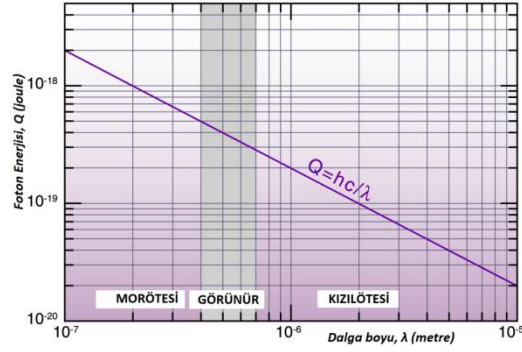
Q= Foton enerjisi (J)

h= Plank sabiti ($6,23 \times 10^{-34}$ J.s / bir fotonun enerjisi (E) ile elektromanyetik dalgasının frekansı (ν) arasında bir oran)

c= Işık hızı ($2,998 \times 10^8$ m.s⁻¹)

λ = Işıma enerjisi (metre)

Işık ölçüm birimlerinin hepsi optik enerjinin spektral, uzaysal veya zamanla ilgili saçılımlarıdır. Şekil 1.6’da görüldüğü üzere kısa dalga boylu mor ötesi ışık uzun dalga boylu kızıl ötesine ya da görünür ışığa göre foton başına daha çok enerjiye sahiptir [1].



Şekil 1.6. Dalga boyu foton enerji ilişkisini gösteren Plank eşitliği [1]

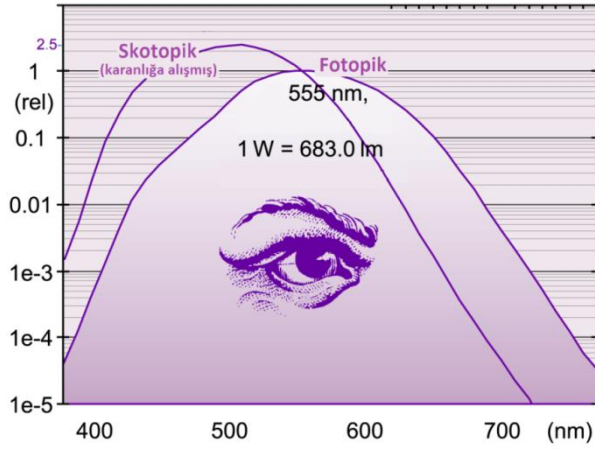
1.2.2. Görünür ışık

Lumen (lm), watt’ın fotometrik karşılığıdır, “standart gözlemci”nin göz hassasiyetini ölçmede kullanılır. Sarımsı-yeşil ışık, radyometrik güç eşitliğine göre kırmızı ya da mavi ışıktan daha fazla insan gözünü etkilediği için parlaklığı en yüksek şiddettedir (Şekil 1.7);

$$555 \text{ nm dalga boyunda } 1 \text{ watt} = 683.0 \text{ lumen}$$

Bu eşitliğe göre; insan gözü 555 nm dalga boyunda saniyede 10 fotonluk akıyı algılayabilir; bu da $3,58 \times 10^{-18}$ W’lık (veya J.s⁻¹) bir ışık saçan enerjiye

eşdeğerdir. Benzer şekilde göz, 450 ve 650 nm’de sırasıyla saniyede 214 ve 126 foton akısını algılayabilir.



Şekil 1.7. CIE Fotopik ve skotopik hassasiyet eğrileri [1]

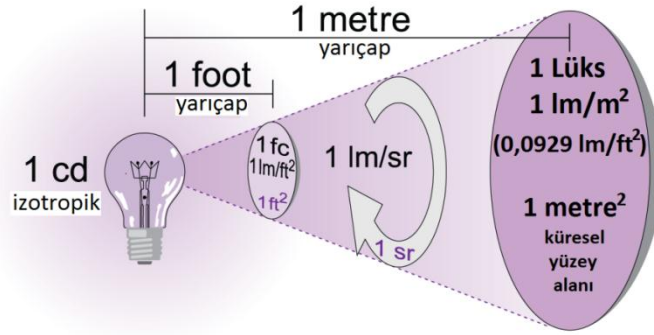
Fotopik doğrulama filtresinin kullanımı, bir insanın bir kaynağın parlaklığını algılamasını ölçmede önemlidir. Filtre, insan gözünde yaratabileceği etkinin gelen ışıkla orantılılığını tartar. Fotopik dedektör, kaynağın rengi ya da spektral dağılımı ne olursa olsun tekli okumada parlaklık ve aydınlatma ölçümlerini doğru bir biçimde belirleyebilir. Skotopik görüş, gözlerin karanlığa uyum hassasiyeti ile ilgilidir (gece görüş) [1].

1.2.3. Saçılma noktası (radyant) ve parlaklık akısı

Radyant akısı radyometrik gücün bir ölçüsüdür. Akı, watt olarak belirtilmiştir ve enerji akışının oranı joule/sn şeklinde ölçülür. Foton enerjisi dalga boyu ile ters olduğu için, mor ötesi fotonlar görünür ya da kızıl ötesi ışıktan daha kuvvetlidir. Parlaklık akısı görünür ışık gücünün bir ölçüsüdür. Fotopik akı ise, lümen olarak belirtilmiştir ve insan gözünün daha çok sarı–yeşil renklere karşı duyarlılığı ile ilgilidir. Skotopik akı ise ağırlıklı olarak insan gözünün karanlığa uyumu ile ilgili bir kavramdır [1].

1.2.4. Parlaklık ve aydınlık

Parlaklık, radyometrik akının birim alan başına ölçüsüdür ve akı yoğunluğu olarak da ifade edilir. Parlaklık W/cm^2 ya da W/m^2 olarak belirtilmiştir. Aydınlık ise fotometrik akının birim alan başına ölçüsüdür ve görünür akı yoğunluğu olarak da ifade edilir. Aydınlık lüks (lm/m^2) ya da foot-kandela ($lm/foot^2$) olarak belirtilmiştir.



Şekil 1.8. Parlaklık [1]

Şekil 1.8'de ampül 1 kandela olarak üretilmiştir. Kandela ışık ölçmede temel birimdir ve tanımdan da anlaşılacağı üzere 1 kandelalık ışık kaynağı izotropik olarak tüm yönlerde, steradyan başına 1 lümenlik yayımlama yapar. SI birim sisteminde uzay açısı birimi olarak kullanılan ve yardımcı açı birimi olan *Steradyan*, yarıçapı r olan bir kürenin, alanı r^2 kadar olan yüzeyini gören ve tepesi kürenin merkezinde bulunan uzay açısıdır, 1 steradyan (sr) olarak tanımlanır. Bir ışındaki steradyan sayısı ise, hedeflenen alanın mesafenin karesine bölünmesi ile elde edilir. Bu yüzden, 1 steradyan, 1 metre uzaklık için 1 metre karelik bir hedef alanına sahiptir. Dolayısıyla, 1 kandela ($1 lm/sr$) ışık kaynağı 1 foot mesafe, 1 foot kare başına 1 lumen ve 1 metre için metre kare başına 1 lumen ışık üretecektir. Dikkate almak gerekirse kaynaktan uzak ışık demeti yansıtma yaptıkça genişler ve daha az yoğun hale gelir. Şekil 2.3'de örneğin, ışık 1 foot'da $1 lm/ft^2$ iken 3,28 feet (1 m) mesafede $0,0929 lm/ft^2$ (1 lüks) olmaktadır. Çizelge 1.1'de ise güç başlığı altında bazı birimler ve birbirlerine dönüşümleri verilmiştir [1].

Çizelge 1.1. Birim dönüşümleri (güç) [1]

Radyant Akı		Parlaklık Akısı	
1 W (watt)	683.0 lm (555 nm)	1 lm (lümen)	$1,464 \times 10^{-3} \text{ W}$ (555 nm)
	1700.0 skotopik lm (507 nm)		$1 / (4\pi)$ kandela (izotropik)
1 J (joule)	1 W*s (watt*saniye)	1 lm*s (lümen*saniye)	1 talbot (T)
	107 erg		
	0,2388 gram*kalori		$1,464 \times 10^{-3} \text{ J}$ (555 nm)

1.2.5. Kosinüs kanunu

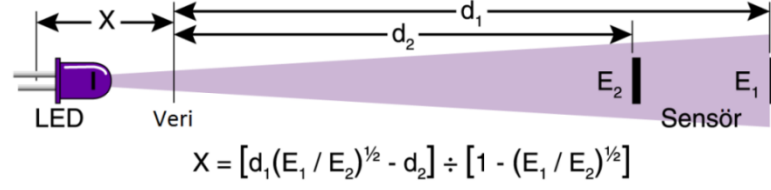
Parlaklık ölçümleri mümkün olduğunca kaynakla karşı karşıya getirilerek yapılmalıdır. Parlaklık, tespit edicinin normali ve optik eksenindeki kosinüse göre değişmektedir [1].

1.2.6. Kaynak mesafesinin hesaplanması

Lensler, kaynak noktasının pozisyonunu saptırabilmektedir. Bu yüzden iki noktadaki parlaklık ölçülerek ve Ters Kare Yasası kullanılarak kenardan uzaklık X hesaplanıp kaynağın sanal orjini bulunabilir (1.2):

$$E_1 (d_1 + X)^2 = E_2 (d_2 + X)^2 \quad (1.2)$$

Şekil 1.9’da bir LED sanal nokta kaynağının yerini belirlemek için kurulan düzenek gösterilmiştir. Bir referans noktadan bilinen mesafelerdeki iki farklı parlaklık ölçümü için sanal nokta kaynaklarının karşılığının hesaplanması gerekir [1].



Şekil 1.9. Bazen kaynakla sensör arasındaki gerçek mesafenin çözülmesi gerekir [1]

1.2.7. Işıma ve aydınlık şiddeti

Işıma şiddeti, birim katı açı başına radyometrik gücün bir ölçüsüdür ve W/sr olarak ifade edilir. Benzer şekilde, aydınlık şiddeti de birim katı açı başına görünür gücün bir ölçüsüdür ve kandela (lm/sr) olarak ifade edilir. Şiddet, tersi kare yasasına göre parlaklık ile bağlantılıdır (1.3):

$$I = E d^2 \quad (1.3)$$

Yukarıdaki ifadeye göre akı/sr elde etmek için, nasıl akı/alan çarpımından mesafenin karesi yok edildiği merak edilmiştir; bilindiği üzere steradyanlar boyutsuz miktardır. Katı açı, alanın yarıçapın karesine bölünmesi ile belirlendiği için $d^2 = A / \Omega$ ve yerine koyarak (1.4):

$$I = E * A / \Omega \quad (1.4)$$

ifadesi elde edilir.

Şiddet ölçümlerindeki karışıklığın en büyük kaynağı, Mean Spherical Kandela ve Beam Kandela arasındaki farktan dolayıdır. Her ikisi de kandela (lm/sr) birimi kullanmaktadır ve Mean spherical ölçümleri kürenin integrallenmesi ile yapılır, bir küredeki toplam çıkışın lümen olarak $4\pi sr$ 'ye bölünmesi ile elde edilir. Dolayısıyla, 1 kandela izotropik lamba 1 lümen/sr üretir.

Beam kandela da ise çok dar açıklık söz konusudur ve ışının pik şiddetinde steradyan başına lümenlerin tek karşılığıdır. Bu ölçüm, örnek açısının tanımlanmasına gerek duyulmadığı için genelde yanıltıcıdır [1].

Çizelge 1.2 ve 1.3'de sırasıyla akı yoğunluğu ile parlaklık ve aydınlık ile ilgili birimler ve birbirlerine dönüşümleri verilmiştir [1].

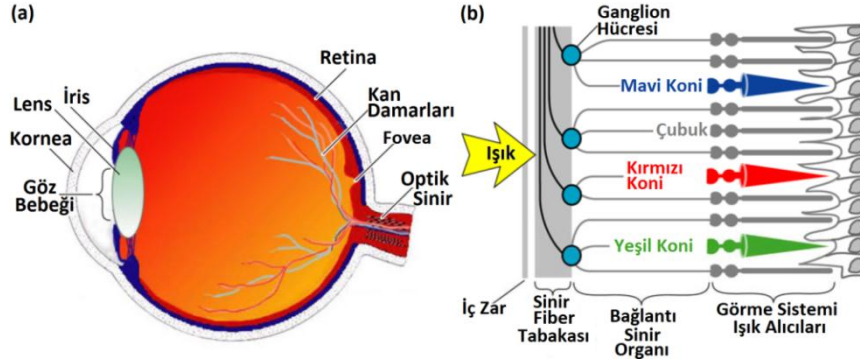
Çizelge 1.2. Birim dönüşümleri (akı yoğunluğu) [1]

Parlaklık (Irradiance)		Aydınlık (Illuminance)	
1 W/cm ²	10 ⁴ W/m ²	1 lm/m ²	1 lüks (lx)
			10 ⁻⁴ lm/cm ²
	6,83 x 10 ⁶ lüks (555 nm)		10 phot (ph)
	14,33 gr*kalori/cm ² /dk		9,290x10 ⁻² lm/ft ²
			9,290x10 ⁻² foot-kandela (fc)

Çizelge 1.3. Birim dönüşümleri (parlaklık ve aydınlık) [1]

Parlaklık		Aydınlık	
1 W/cm ² /sr	6,83 x 10 ⁶ lm/m ² /sr (555 nm)	1 lm/m ² /sr	1 kandela/m ² (cd/m ²)
			1 nit
			10 ⁻⁴ lm/cm ² /sr
			10 ⁻⁴ cd/cm ²
			10 ⁻⁴ stilb(sb)*
			9,290x10 ⁻² cd/ft ²
	9,290x10 ⁻² lm/ft ² /sr		
	π apostilb (asb)**		
	π cd/πm ²		
	π x 10 ⁻⁴ lambert (L)		
	π x 10 ⁻⁴ cd/π/cm ²		
	2,919x10 ⁻¹ foot-lambert (fL)		
2,919x10 ⁻¹ lm/π/ft ² /sr			
*Stilb: Yüzeysel parlaklık birimi, 1 cm ² 'ye dağılmış 1 mumluk ışığın parlaklığı			
**Apostilb: 1 lüks aydınlatmada tam beyaz yüzeyin parlaklığı (% 100 yansımaya)			

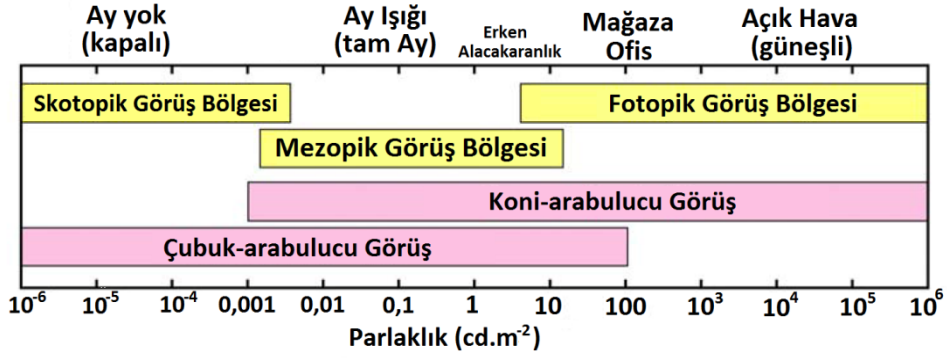
1.2.8. İnsan gözünün ışık alıcıları



Şekil 1.10. İnsan gözünden bir kesit (a); çubuk ve konik ışık algılayıcıları ile birlikte retinanın şematik gösterimi (b) [2]

Göz bebeğinin iç kısmı gözün ışığa duyarlı bölümü olan retina ile kaplıdır. Ayrıca, Şekil 1.10'da merkezi görüşün yüksek hassaslık özelliğini sağlayan ve retinanın konice zengin bölgesi olan fovea gösterilmiştir. Işığa duyarlı çubuk ve konik hücrelerini içeren retina yapısına ilâve olarak ganglion hücreleri ve görsel bilgiyi beyine taşıyan sinir fiberleri de gösterilmiştir. Çubuk hücreleri, konik hücrelere göre daha fazla sayıda ve ışığa daha duyarlıdır. Çubuklar tüm görülebilir spektruma hassastır. Kırmızı, yeşil ve mavi spektral aralıklara duyarlı üç adet koni hücre çeşidi vardır.

Üç farklı görme bölgesi, her bir bölgeyle alâkalı algılayıcılar ile birlikte Şekil 1.11'de sunulmuştur. Fotopik görüş insanda görme olgusunun çevrede yüksek ışık düzeyleri olduğu zamanla ve görme konileriyle ilişkilidir. Fotopik görme bölgesi parlaklık düzeyin 3 cd/m²'den fazla olduğu değerlerdedir. Skotopik görme ise insanda görme olgusunun çevrede düşük ışık seviyeleri olduğu zaman geçerlidir ve çubuklarla ilişkilidir. Çubuklar konilere göre daha hassastır. Ancak, renk duyarlılığı skotopik görme bölgesinde daha düşüktür. Ay olmayan tam karanlık gibi düşük ışık düzeylerinde objeler renklerini kaybeder ve gri renk tonlarında görünür. Skotopik görme düzeyi parlaklığın 0,003 cd/m²'den az olduğu bölgeyi kapsar. Mezopik görmede ise ışık düzeyi fotopik ve skotopik görme bölgeleri arasındadır (0,003 cd/m² < mezopik görme < 3 cd/m²) [2].



Şekil 1.11. Görme ve algılama bölgelerinin yaklaşık aralıkları [2]

1.2.9. Temel radyometrik ve fotometrik birimler

Elektromanyetik ışımının fiziksel özellikleri *Radyometrik Birimler* ile karakterize edilirler. Bunları kullanarak foton sayısı, foton enerjisi ve optik enerji (ışık akısı) gibi özellikler gösteren ışığı, fiziksel nicelik olarak karakterize edebiliriz. Ancak, radyometrik birimler insan tarafından ışık algısı ile ilgili değildir. Örneğin; kızılötesi ışıma gözde herhangi bir parlaklık ya da ışıldama duyarlılığına yol açmaz. İnsan gözü açısından renk ve ışık duyarlılığını karakterize etmek için *Fotometrik Birimler* gereklidir.

ışıldama şiddeti bir fotometrik nicelik olmakla birlikte insan gözünün algılayabildiği optik kaynağın ışık şiddetini gösterir. Işıldama şiddeti, Uluslararası Birim Sistemi'nde (SI birimi) temel birim olan kandela (candela, cd) cinsinden ölçülür. Işıldama şiddetinin güncel tanımı ise; 555 nm'de ve 1 steradyan (sr) açılı bir (1/683) watt'lık optik enerji yayan bir monokromatik ışık kaynağının sahip olduğu 1 kandela'lık (cd) ışıldama şiddetidir.

Kandela biriminin tarihi önemi büyüktür. Tüm ışık şiddeti ölçümleri kandela'dan ortaya çıkarılmıştır. Kandela da daha eski bir birim olan kandela enerjisi'nden ya da daha basitçe kandel (candle) değişime uğrayarak ortaya çıkmıştır. 1 kandela tanımı, Plumber'in Mumu'nun yaydığı ışık şiddetinden gelmektedir. Şekil 1.12'de belirli bir yapısı ve ölçüleri olan Plumber Mumu gösterilmiştir.

1 adet standart mum 1,0 cd değerinde ışıldama şiddetinde ışık yayar.



Şekil 1.12. 19. y.y.'da su tesisatçıların su borularını kurşun lehimle birleştirmek için kullandığı Plumber mumu [2]

Işıldama akısı da fotometrik bir nicelik olup insan gözünün algılayabildiği bir kaynağın ışık enerjisidir. Işık akısının birimi lümen'dir (lumen, lm). Işık akısı şu şekilde tanımlanmıştır; 555 nm'de bir (1/683) watt'lık optik enerji yayan bir monokromatik ışık kaynağının sahip olduğu 1 lümen'lik (lm) ışıldama akısıdır. Lümen de bir SI birimidir.

Kandela ve lümen arasındaki ilişki ise; $cd = lm/sr$

Dolayısıyla, 1 cd ışıldama şiddetine sahip bir izotropik ışık kaynağının ışıldama akısı, $4\pi lm = 12,57 lm$ olur.

Aydınlatma (illuminance) ise her birim alandan geçen ışıldama akısıdır. Aydınlatma lüks (lüks, $lüks = lm/m^2$) cinsinden ölçülür. Lüks de SI birimidir. Çizelge 1.4'de farklı ortamlar için tipik aydınlatma değerleri verilmiştir:

Çizelge 1.4. Farklı ortamlar için tipik aydınlatma değerleri [2]

Işıklandırma Durumu	Aydınlatma
Tam ay	1 lüks
Sokak aydınlatması	10 lüks
Ev aydınlatması	30–300 lüks
Ofis masa lambası	100–1.000 lüks
Ameliyat lambası	10.000 lüks
Doğrudan gün ışığı	100.000 lüks

Kaynak yüzeyinin parlaklığı (sıfırdan farklı değerde ışık yayan yüzey alanına sahip kaynak, ekran ya da LED) belirli bir yönde yayınan parlama şiddetinin (cd–candela) yine o yönde *hedeflenen yüzey alanına* (m^2) bölünmesi ile elde edilen orandır. Parlaklık cd/m^2 biriminde ölçülür. Çoğunlukla, ilgilenilen yön

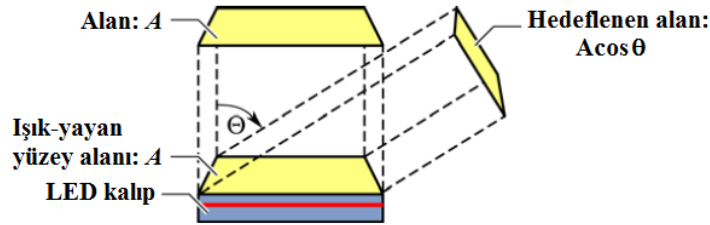
çip (mikrodevre–LED) yüzeyinin normalidir. Bu tür durumlarda parlaklık çip alanı tarafından bölünen çip normalinin yönü boyunca yayınan parlama şiddetidir.

Yukarıda belirtilen *hedeflenen yüzey alanı* Kosinüs Teoremi (1.5) ile hesaplanır:

$$A_{\text{hedeflenen}} = A_{\text{yüzey}} \cos\theta \quad (1.5)$$

θ : Yön ve yüzey normali arasındaki açı.

Yüzey alanının ve hedeflenen alanın ışık yayılımı Şekil 1.13’de gösterilmiştir.



Şekil 1.13. Bir LED’in parlaklık tanımında kullanılan LED alanı A, hedeflenen alan $A \cos\theta$ [2]

LED’lerin lambert (lumen/cm^2) yayılımı tayfi ile birlikte parlaklık şiddeti Kosinüs Teoremindeki açıya da bağlıdır. Dolayısıyla, lambert LED’lerin parlaklığı sabittir ve açıdan bağımsızdır. LED’lerde çip/mikrodevre alanını düşürürken, parlaklık şiddetini ve parlama akısını arttırmak hedeflenir. Dolayısıyla, parlaklık, yarıiletken devrenin, verilen akımda, belirli parlama şiddetine ulaşmayı hedeflemede ne kadar etkin olduğunun ölçüsüdür. Ekranlar, organik ve inorganik LED’ler için karakteristik parlaklık değerleri Çizelge 1.5’de verilmiştir. Çizelgeye göre ekranlar oldukça düşük parlaklığa sahiptirler, çünkü görüntüleyici ekranı yakın mesafeden doğrudan görür. Bu durum, trafik ışıkları ve aydınlatma gibi uygulamalarda kullanılan yüksek-güç inorganik LED’ler için geçerli değildir [2].

Çizelge 1.5. Ekranların, organik ve inorganik LED’lerin çeşitli parlaklık değerleri [2]

Cihaz	Parlaklık (cd / m ²)
Ekran	100 (işlem)
Ekran	250–750 (maks. değer)
Organik LED	100–10 000
III–V LED	1 000 000–10 000 000

Fotometrik ve bununla ilişkili radyometrik birimler ise Çizelge 1.6’de özetlenmiştir [2].

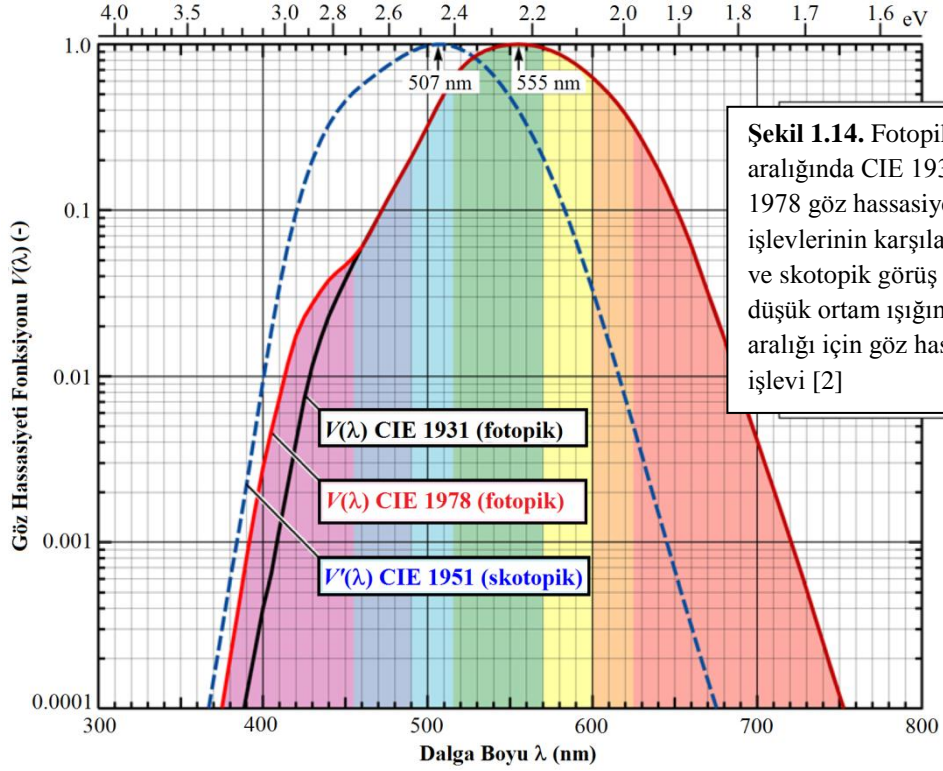
Çizelge 1.6. Fotometrik ve radyometrik birimler [2]

Fotometrik Birim	Boyut	Radyometrik Birim	Boyut
Parlaklık akısı	Lm	Radyan akı (optik güç)	W
Parlaklık şiddeti	lm/sr = cd	Radyan şiddeti	W/sr
Aydınlık	lm/m ² = lüks	Parlaklık (irradıyans - güç şiddeti)	W/m ²
Parlaklık	lm/(sr m ²) = cd / m ²	Radyans (Parlaklık)	W/(sr m ²)

1.2.10. Göz hassasiyeti işlevi

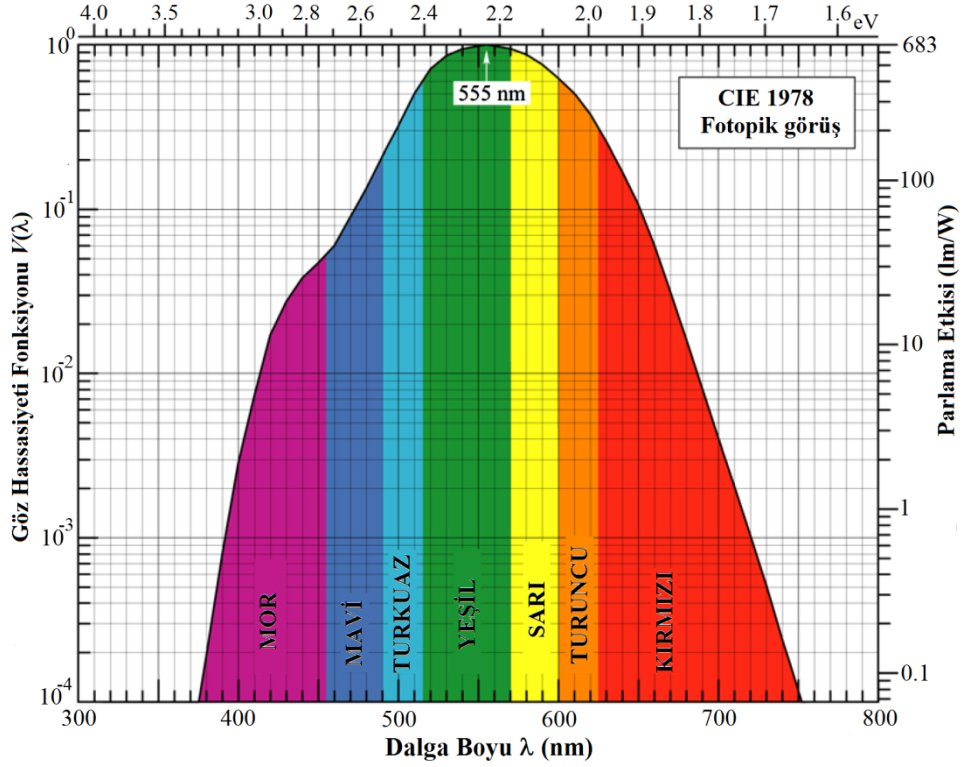
Radyometrik ve fotometrik birimlerin dönüşümü *parlaklık etkisi işlevi* ya da *göz hassasiyeti işlevi*, $V(\lambda)$ ile belirlenmektedir. 1924’te CIE fotopik göz hassasiyeti işlevini, $V(\lambda)$ görüş açısının 2° (CIE, 1931) olduğu noktasal ışık kaynakları için oluşturmuştur. Bu işlev **CIE 1931 $V(\lambda)$ İşlevi** olarak tanımlanmıştır.

$V(\lambda)$ işlevi Judd ve Vos tarafından 1978’de yenilenmiştir ve bu yeni işlev **CIE 1978 $V(\lambda)$** olarak tanımlanmıştır. Yenilenme ile **CIE 1931 $V(\lambda)$** tarafından sunulan mavi ve mor spektral bölgelerdeki insan gözü hassasiyetindeki eksiklik giderilmiştir. Yenilenmiş işlev $V(\lambda)$ 460 nm altındaki spektral bölgede daha yüksek değerlere sahiptir [2].



CIE 1931 $V(\lambda)$ ve CIE 1978 $V(\lambda)$ işlevleri Şekil 1.14'de gösterilmiştir. Fotopik göz hassasiyeti işlevi 555 nm'de yeşil spektral aralıkta maksimum değerdedir [$V(555) = 1$ birim değer]. Şekil incelendiğinde, CIE 1931 $V(\lambda)$ işlevinin mavi spektral aralıkta göz hassasiyetini çok sınırlı tuttuğu gözlenmektedir ($\lambda < 460$ nm). Yine aynı şekilde skotopik göz hassasiyeti işlevi $V'(\lambda)$ gösterilmiştir. Skotopik görüş aralığında hassasiyet 507 nm'dedir.

Her ne kadar CIE 1978 $V(\lambda)$ işlevi tercih edilse de, standartların değişmesi ile ortaya çıkan olası belirsizlikler gibi pratik nedenler yüzünden standartlaşmamıştır. Wyszecki ve Stiles (2000), CIE 1978 $V(\lambda)$ işlevinin standart olmadığını ancak, bir çok görsel çalışmada kullanıldığına dikkat çekmiştir. Fotopik görüş aralığında göz hassasiyetini en doğru şekilde açıklayan CIE 1978 $V(\lambda)$ işlevi Şekil 1.15'de verilmiştir.

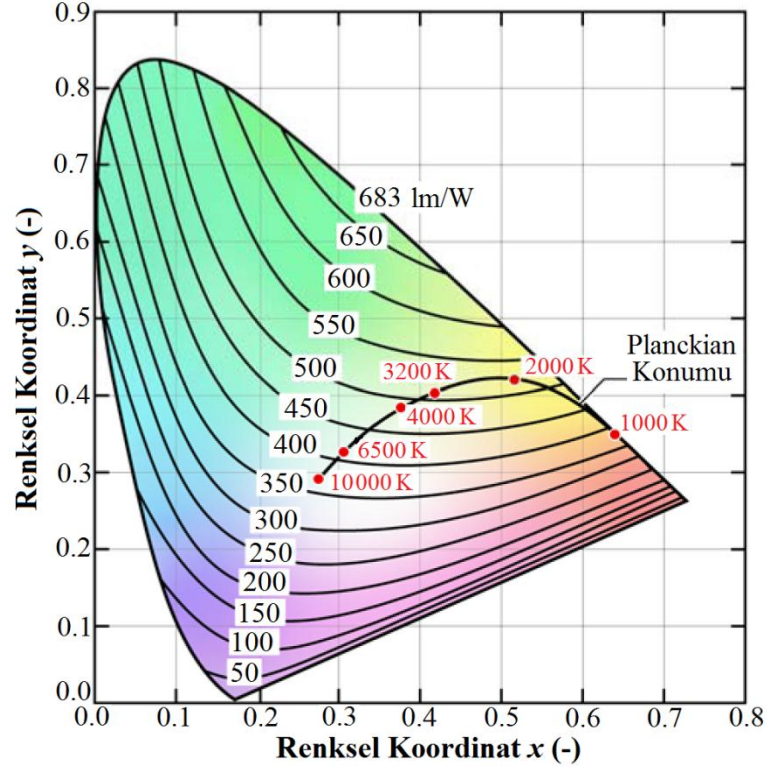


Şekil 1.15. Göz hassasiyeti işlevi $V(\lambda)$ ve parlama etkisi (lm/Watt). $V(\lambda)$ değeri 555 nm’de maksimumdur (1978 CIE verilerinden sonra) [2]

Göz hassasiyeti işlevi, $V(\lambda)$ değerinin bulunmasında ve parlaklık karşılaştırmalarında klasik yöntem olan *minimumflicker* (titrek ışık) yöntemi ile belirlenmektedir. Uyarıcı unsur küçük bir ışık yayan bölgedir, ya da alternatif olarak karşılaştırma rengi ve standart renk ile birlikte ışıklandırma (15 Hz frekans değerinde). Ton birleşme frekansı 15 Hz değerinden az olduğu için renkler birleşir. Parlaklık birleşme frekansı 15 Hz’den fazla olmasına rağmen ve dolayısıyla, eğer iki renk parlaklık açısından birbirinden farklı özellikte ise, ortaya görünür bir flicker (titreme, titrek ışık) çıkacaktır. Bu noktada flicker minimum olana kadar hedef rengi ayarlamak gerekir [2].

Herhangi bir renksel beklenti sınırsız çeşitlilikteki spektral güç dağılımları $P(\lambda)$ ile elde edilebilmektedir. Bu dağılımlardan bir tanesi en büyük olasılıklı parlama etkisine sahiptir. Bu sınır, iki monokromatik kaynak tarafından yayılan uygun şiddetlerin karışımı olmak üzere tek bir yolla elde edilmektedir (MacAdam, 1950). Yayınlayıcıların tekli monokromatik çifti ile ulaşılabilecek maksimum parlama etkisi değeri Şekil 1.16’da gösterilmiştir. Beyaz ışığın maksimum

parlama etkisi renk sıcaklığına bağlıdır. Bu değer 6500 K renk sıcaklığı için 420 lm/W ve daha düşük renk sıcaklıkları için 500 lm/W'ı geçebilir. Tam değer renksel şemanın beyaz bölge içerisindeki belirlenmiş yerine bağlıdır [2].



Şekil 1.16. CIE 1931 x, y renksel şemada maksimum olası parlama etkisi ve renkselliğin ilişkisi (MacAdam, 1950) [2]

1.2.11. Yakın-kromatik yayınlayıcı renkleri

390–720 nm dalga boyu aralığında göz hassasiyeti işlevi $V(\lambda)$ 10^{-3} değerinden büyüktür. Her ne kadar insan gözü < 390 nm ve > 720 nm dalga boylarında ışığa karşı hassas olsa da bu dalga boylarındaki hassasiyet oldukça düşüktür. Dolayısıyla, $390 \text{ nm} \leq \lambda \leq 720 \text{ nm}$ dalga boyu aralığı *görünür dalga boyu aralığı* olarak nitelendirilebilir. Renk ve dalga boyu arasındaki ilişki görünür dalga boyu ile birlikte olmak üzere Çizelge 1.7’de sunulmuştur. Bu ilişki, LED’ler gibi monokromatik ya da yakın-monokromatik ışık kaynakları için geçerlidir. Dikkate almak gerekir ki renk, bir ölçüde öznel bir niceliktir. Ayrıca, farklı renkler arası dönüşümler süreklidir [2].

Çizelge 1.7. Renkler ve ilgili karakteristik LED pik dalga boyu aralıkları [2]

Renk	Dalga Boyu (nm)
Ultraviyole (mor ötesi)	< 390
Mor	390–455
Mavi	455–490
Turkuaz	490–515
Yeşil	515–570
Sarı	570–600
Koyu sarı (kehribar)	590–600
Turuncu	600–625
Kırmızı	625–720
Kızıl ötesi	> 720

1.2.12. Parlama/aydınlatma verimi

Bir ışık kaynağının parlama ya da aydınlatma verimi, lm/W olarak da ölçülür ve ışık kaynağının parlama akısının elektrik gücünün girdisine bölünmesi ile hesaplanır (1.6).

$$\text{Aydınlatma verimi} = \Phi_{\text{lum}} / (IV) \quad (1.6)$$

(IV): Aygıtın elektrik girdi gücü

Bazı ışık kaynaklarının aydınlatma verimleri Çizelge 1.8’de verilmiştir.

Çizelge 1.8. Farklı ışık kaynaklarına ait aydınlatma değerleri (a) akkor/parlak kaynaklar (b) floresan kaynaklar (c) Yüksek yoğunluk ateşleme (high-intensity discharge/HID) kaynakları [2]

Işık Kaynağı	Aydınlatma Verimi (lm/W)
Edison’un ilk ampülü (C Flamentli) (a)	1,4
Tungsten filament ampüller (a)	15–20
Kuvars halojen ampüller (a)	20–25
Floresan tüpler ve kompakt lambalar (b)	50–80
Cıva buharlı lambalar (c)	50–60
Metal halid lambalar (c)	80–125
Yüksek basınç sodyum buharı lambalar (c)	100–140

Aydınlatma verimi görünür spektrum LED'ler için oldukça önemli bir konudur. LED'i çalıştırmak için harcanan elektrik gücüne algılanan ışık gücünün normalize edilmesinin ölçümüdür. Mükemmel bir şekilde elektrik gücünün optik güce dönüşümünün olduğu ışık kaynaklarında aydınlatma kaynağı verimi ışımının parlama etkisine eşittir [2]. Bazı LED yapılar çok küçük ışık yayan bölgeleri (çipin oldukça küçük bölgesinden akım çıkışı) ve ileri düzeyde ışık-verimi-bağlantı yapıları (Schmid ve ark., 2002) ile oldukça iyi güç verimliliği sergilerler. Ancak, bunun gibi aygıtlar akımın çip bölgesinde oldukça küçük bölümüne verilmesi yüzünden düşük parlaklığa sahiptir.

1.2.13. İnsan görüşünün parlaklığı ve doğrusallığı

Parlaklık terimi sıkça kullanılmasına rağmen, standartlaşmış bilimsel tanımdan yoksundur. Sıklıkla kullanımda, insanların fotometrik terimler olan *luminansı* ya da *parlama/aydınlatma şiddetini* tercih etmeleri başlıca sebeptir. Parlaklık, görsel algının bir özelliği olup lüminansın ve (hatalı olarak) radyometrik terim olan *radyansın* eşanlamlısı olarak kullanılmamıştır.

Kaynağın parlaklığını ölçmek için nokta ve yüzey alanı kaynakları arasındaki farkı ayırt etmek gerekir. Noktasal kaynaklar için parlaklık (fotopik görüş aralığında) parlama şiddetine (cd biriminde ölçülür) yakındır. Yüzey kaynakları için parlaklık (fotopik görüş aralığında) ise lüminansa (cd/m^2 biriminde ölçülür) yakındır. Her ne kadar parlaklık terimi resmi standartlaşmadan yoksun olsa da teknik yayınlarda bu konuda bir sakınma söz konusudur. Standart CIE fotometrisi insan görüşünü fotopik rejimde lineer olarak saymaktadır. İzotropik olarak mavi ve kırmızı yayınan, her biri 5 lm gibi bir parlama akısı değerine veren noktasal kaynaklar aynı parlama şiddetindedir. Fotopik görüşün lineerliği varsayılarak, her iki kaynak için parlama akıları 5'den 5000 lm değerine kadar artsa da aynı parlama şiddetine sahiptir. Ancak, eğer iki kaynağın da parlama akıları indirgenip, mezopik (mesopic, used in low light levels) ya da skotopik (scotopic, near darkness) rejimi girildiğinde, mavi kaynak skotopik rejimde daha kısa dalga boylarında göz hassasiyeti işlevindeki değişim dolayısıyla, kırmızı kaynaktan daha parlak görünür.

Şu çok iyi bilinmelidir ki, insan görüşünün fotopik rejimdeki lineerliği bir tahmindir. Lineerlik fotometriyi açık bir şekilde basitleştirmektedir. Ancak, insan denekler, özellikle parlama akısının büyüklük sırasına göre değiştiği renkli ışık kaynaklarında geçerli olmak üzere ölçülen luminansı ve parlaklık arasında farklılık ya da uyuşmazlık hissedebilmektedir [2].

1.3. Fosforesans ve Beyaz Işıldar Malzemeler

Kalıcı lüminesans ya da ışıldama olarak adlandırılan *fosforesans*, ışık yayınının uyarma kaynağı kaldırıldıktan sonra, morötesi ya da görünür aralıkta oda sıcaklığında devam etmesi olayıdır. Malzemelerde belirli bir süre ya da uzun ışıldamayı sağlamak için yalnızca geniş band aralığına sahip malzemelerde gerçekleşen bu olgu, ışıldarın uyarılması ile hatalardaki (safsızlıklar, anyonik ya da katyonik boşluklar) elektron ya da boşlukların tuzaklanmasından kaynaklanır. Işık kaynağı kaldırıldıktan sonra, soğurulan enerji kademeli olarak serbest bırakılır, lüminesans merkezlerindeki foto-üretken yük taşıyıcıları tekrar birleşmeden, ısı olarak yeniden tuzaklanırlar. Bu olay gecikmiş ışık yayınıını açıklamaktadır. Sonuç olarak, fosforesansa oda sıcaklığında gerçekleşen termolüminesans olgusu olarak da bakılabilir [3-6].

Yakın kızıl ötesi (Near Infra-red/NIR) bölgede yayınan Nd^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+3} , Pr^{+3} , Eu^{+3} , Tb^{+3} ve Gd^{+3} lantanit grubu iyonlarına ait (Pr^{+3} dahi görünür bölgede yayınmaktadır) enerji düzeyi gösterimleri Şekil 1.17’de verilmiştir [7].

Araştırmacılar fosforesans kalıcılığı uzun malzemeler üzerine farklı mekanizmalar geliştirmişler ve teorik olarak farklı birçok renkte uzun ışıltama süresi özelliğinde malzeme geliştirmek mümkündür. Ancak, bu tür malzemelerin geliştirilmesi süreci hala çok yavaştır. Fosforesans malzemelerin ışıltama sürelerinin dakikalardan 10 saate kadar çıkabilme özellikleri neredeyse 100 yıllık bir süreçte gerçekleştirilmiştir. Bunun sebeplerinden bir tanesi tuzakların doğası ve hala tam olarak anlaşılammış olan karmaşık enerji yakalama mekanizmalarıdır. Ayrıca, tasarlanan renklendirme ve/veya ömürleri ile birlikte ışıltamaları kalıcı malzemelerin genel olarak sentezlenmesi üzerine yöntem ve teknikler de kısıtlı kalmıştır [8].

Günümüze kadar, 100'den fazla farklı türde ışıltar malzeme geliştirilmiş ve bunlara hem yenileri eklenmekte hem de bu sistemler üzerine iyileştirmeler yapılmaktadır (Çizelge 1.9). Bu ışıltar malzemelerin birçoğu aktivatör (dopant/yayınım merkezi) olarak Eu^{+2} , Eu^{+3} , Ce^{+3} , Tb^{+3} , Sm^{+3} , Pr^{+3} , Dy^{+3} , Er^{+3} ve Tm^{+3} gibi nadir toprak iyonlarını içermektedir. Mor ötesi ve görünür ışık kaynakları ile uyarıldıklarında 3 değerlikli nadir toprak iyonları uzun süreli (kalıcı) ışımaya özelliği gösterirler. Bu iyonların 5d elektron hali ana (taşıyıcı) malzemenin iletim bandına enerji olarak çok yakın olması sayesinde elektronların yeniden konumlanmalarını ve tuzaklanmasını olanaklı hale gelir, dolayısıyla, kalıcı lüminesans (fosforesans) özellik ortaya çıkar. Bu olay genellikle gün ışığının uyarımı ile gerçekleşebilir ve host kristal türüne göre $4f^65d^1$ 'den $4f^7$ 'ye değişerek renk spektrumunda farklı bölgelerde yayınım gerçekleşebilir. Diğer tür farklı kalıcı ışıltarlarda ise V^{+3} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , Ti^{+4} , Sn^{+2} , Co^{+3} gibi ve ns^2 tipindeki Bi^{+3} , Pb^{+2} v.b. geçiş metal iyonları kullanılabilir [9].

Kalıcı süreli ışıltarlarda ana kristal ya da host kristaller ışıltarın özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir yere sahiptirler. İlk bulunan ve geliştirilen ışıltar ZnS türü host kristaller kullanılmıştır. Tarihte üretilebilir ilk inorganik fosforesans malzeme ZnS:Cu,Co olmuştur. Çoğunlukla, fosforesans kalıcılığını arttırmak amacıyla tiryum (^3H , hidrojenin radyoaktif izotopu) ile katkılandığı ve dolayısıyla radyoaktif element içerdiği için bu malzemenin kullanım alanları sınırlanmıştır [3-6]. Bu tür ışıltar malzemelerde düşük band

aralığı enerjileri (2,16 eV) ve kimyasal olarak kararsızlıkları sebebiyle daha uygun host/ana kristal malzemeler keşfedilmiştir [9].

Çizelge 1.9. Yayınım merkezlerine göre verilen bazı kalıcı ışıltar malzemeler ve özellikleri [9]

Yayınım Merkezi	Yardımcı Katkı	Ana Kristal	Yayınım Dalga Boyu (nm)	Kalıcılık Süresi (saat)
Eu ⁺²	Dy ⁺³	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	440	-
	Dy ⁺³	Ba ₂ MgSi ₂ O ₇	505	5
	Dy ⁺³	(Sr,Ca)MgSi ₂ O ₇	490	20
	Dy ⁺³	Sr ₂ SiO ₄	479, 493, 560	>5 min
	Dy ⁺³ /Cr ⁺³	Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅	490, 695	>5
	Nd ⁺³ /Cr ⁺³	CaAl ₂ O ₄	440	10
	Nd ⁺³	(Sr,Ca)Al ₂ O ₄	440-517	>10
Nd ⁺³	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	440	1	
Dy ⁺³	-	Sr ₂ SiO ₄	Beyaz	1
Sm ⁺³	-	CdSiO ₃	Turuncu-kırmızı	1
	Mg ⁺² ,Ti ⁺⁴	Y ₂ O ₂ S	Turuncu-kırmızı	1
	-	CaAl ₂ O ₄	Turuncu-kırmızı	-
	-/Ti ⁺⁴	Gd ₂ O ₂ S	Kırmızı	-
Tm ⁺³	-	Y ₂ O ₂ S	Turuncu-sarı	>1
Ho ⁺³	-	CaGaS ₄	560	>1
Mn ⁺²	-	CdSiO ₃	Turuncu	>1
	-	Mg ₂ GeO ₃	Kırmızı	>1
	Sn ⁺²	BaMg ₂ Si ₂ O ₇	400,660	>1
	Ga ⁺³	B-Zn ₃ (PO ₄) ₃	Kırmızı	0.6
Cu ⁺²	Sn ⁺²	Na ₄ CaSi ₇ O ₁₇	510	1.5
Cu ⁺	-	ZnS	530	0.6
	Co ⁺²	ZnS	530	1.5
Bi ⁺³	-	CaS	447	2
	Tm ⁺³	Ca _x Sr _{1-x} S	453	5
Pb ⁺²	-	CdSiO ₃	498	10
Ti ⁺⁴	-/Mg ⁺²	Y ₂ O ₂ S	594	5
V ⁺³	-/Ce ⁺³	MgAl ₂ O ₄	520	1

Çizelge 1.9. (Devamı) Yayınım merkezlerine göre bazı kalıcı ışıldar malzemeler ve özellikleri [9]

Yayınım Merkezi	Yardımcı Katkı	Ana Kristal	Yayınım Dalga Boyu (nm)	Kalıcılık Süresi (saat)
Eu ⁺²	–	CaAl ₂ B ₂ O ₇	510	8
	Dy ⁺³	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	440	–
	–	SrAl _{1.7} B _{0.3} O ₄	520	2
	–	SrAl ₂ SiO ₆	510	24
	–	CaMg ₂ SiO ₆	438	>4
	Dy ⁺³	SrAl ₂ O ₄	530	>10
	Dy ⁺³	BaAl ₂ O ₄	520	>10
	Dy ⁺³	CaAl ₂ O ₄	500	>10
	Dy ⁺³	MgAl ₂ O ₄	480	<1 dk
	Dy ⁺³	SrAl ₄ O ₇	480	<1 dk
	Dy ⁺³	SrAl ₁₂ O ₁₉	475	–
	Dy ⁺³	Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅	424, 486	>20
	Dy ⁺³	Sr ₃ Al ₂ O ₆	618	>1
	Dy ⁺³	Sr ₂ MgSi ₂ O ₇	466	5
	Dy ⁺³	CaS/SrS	616	> 1dk
	Dy ⁺³	Sr ₂ Al ₂ SiO ₇	484	> 1dk
	Dy ⁺³	Sr ₃ MgSi ₂ O ₈	475	5
Dy ⁺³	Sr ₃ Al ₁₀ SiO ₂₀	466	6	
Dy ⁺³	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	447,516	5	

1995'te Matsuzawa ve ark. herhangi bir radyoaktif element katkılanmaya gerek kalmadan, birkaç saat ışıldama yapabilen SrAl₂O₄: Eu⁺², Dy⁺³ ışıldarını geliştirmişlerdir [3-6]. Bazı sistemler ise; Lenard tarafından geliştirilen ışıldarlardan Ca/Sr/BaS, toprak alkali alüminatlardan SrAl₂O₄, Sr₄Al₁₄O₂₅, CaAl₄O₇, BaAl₂O₄, silikatlardan SrSiO₃, CaMgSi₂O₆, Sr₃Al₁₀SiO₂₀, Na₄CaSi₇O₁₇, oksitlerden SrO ve Y₂O₃ ve oksisülfürlerden Y₂O₂S, Gd₂O₂S'dır. Toprak alkali

alüminat sistemleri geniş band aralıkları (~6 eV), kimyasal kararlılıkları, % 90'dan fazla kuantum verimlilikleri ve geniş uyarım aralığına sahip olmalarından dolayı daha popülerdirler [9]. Yeni geliştirilen uzun ışıldaama süreli fosforesans malzemeler maviden kırmızıya değişen renklerde olabilmektedir. Ancak, ışık kaynaklarını en iyi şekilde gösterebilecek beyaz ışık için bugüne kadar ticari olarak uygulanabilir, uzun süre ışıldaayan beyaz ışılda malzeme geliştirilmemiştir. Geleneksel ışılda malzeme endüstrisinde beyaz renkte ışılda mevcut olan kırmızı, yeşil ve mavi temel üç renk ışılda tozların farklı oranlarda karıştırılması ile elde edilebilmektedir [10]. Benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip üç ana renkte yayınım yapan kalıcılığı uzun ışıldaaların karıştırılması ile herhangi bir renkte uzun ışımaya elde etmenin oldukça zor olduğu ve bu üç ışılda aynı uyarım dalga boylarına sahip olmadığı gerçeği göz önüne alındığında, bu tür malzemeler üzerine yapılan çalışmalar hala önemlidir [11].

Günümüze kadar farklı çalışma grupları tarafından geliştirilen **beyaz fosforesans pigment** sistemleri aşağıda detayları ile verilmiştir:

- Fosfat sistemlerinde uzun süreli ışıldaama özelliği uygun tuzak derinliğini sağlayan Zr^{+4} katkısı ile sağlanmıştır. Wang ve ark. katyon Zn sitelerine Zr^{+4} iyonlarının aliovalent (aynı değerlik electron sayılarına sahip olmayan) girmesi ile oluşan elektron tuzaklarının varlığına dayanarak $\beta-Zn_3(PO_4)_2:Zr^{+4}$ ışıldaalarının mavimsi-yeşil (485 nm) renkte uzun süreli ışıldaama özellik gösterdiğini rapor etmişlerdir. Uzun süreli ışıldaama özelliğine sahip $\beta-Zn_3(PO_4)_2:Mn^{+2},Zr^{+4}$ çok renkli ışılda üzerine de çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda Mn^{+2} iyonlarının lüminesans merkezi olduğu ve Zr^{+4} iyonunun lüminesans merkezi olmasının yanı sıra elektron tuzaklama özelliğine sahip olduğu gözlenmiştir. Ancak, kalıcılığı uzun, beyaz yayınım yapan fosfat ışıldaaları üzerine çalışmalar hala sınırlıdır. Başlıca kalıcı lüminesans özelliğe sahip beyaz ışılda malzemeler [12];

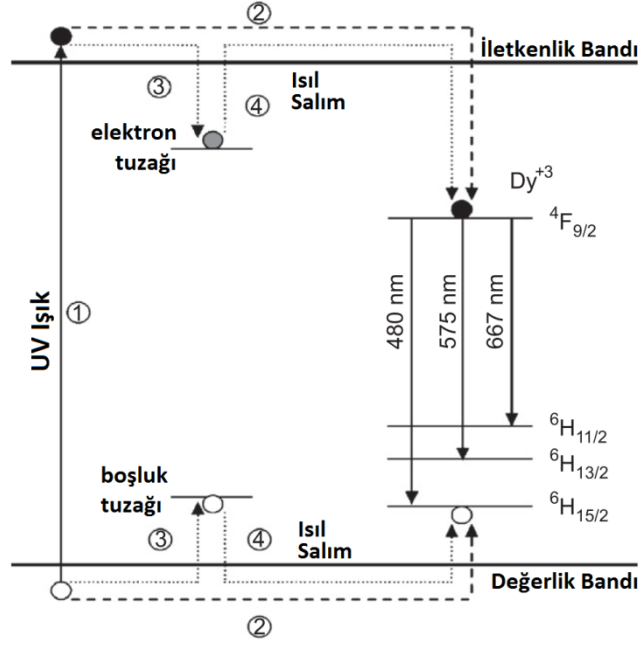
$Ca_xMgSi_2O_{5\pm x}: Dy^{+3}$ (1 saat), $SrSiO_3:Dy^{+3}$ (1 saat), $Sr_2Al_2SiO_7: Ce^{+3}, Dy^{+3}$ (50 dakika), $Sr_2MgSi_2O_7: Dy^{+3}$ (40 dakika), $Sr_2SiO_4:Pr^{+3}$ (40 dakika), $CaAl_2O_4: Dy^{+3}$ (32 dakika), $Y_2O_2S: Tb^{+3}, Sr^{+2}, Zr^{+4}$ (21 dakika).

- Uzun süreli beyaz ışıldaama yapabilen Dy^{+3} katkılı silikat ışılda ilk olarak 2005 yılında Liu ve ark. tarafından rapor edilmiştir. Tb^{+3} katkılı oksisülfit, Dy^{+3} katkılı silikat, Dy^{+3} katkılı alüminat ışılda malzemeleri ise Lin ve ark. tarafından

son yıllarda çalışılan sistemler olmuştur. Günümüze kadar geliştirilen kalıcı beyaz ışıldar malzemeler Tb^{+3} ya da Dy^{+3} gibi yalnızca bir çeşit nadir toprak iyonları tarafından katkılanmışlardır. Tb^{+3} iyonlarının avantajı katkılı oldukları birçok hostya, mor ötesi ışık ile uyarıldığında yüksek parlaklık sağlamalarıdır. Buna karşın Dy^{+3} katkılı host ışıldarlar genellikle daha zayıf ışığa göstermektedir. $Y_2O_2S: Tb^{+3}$ ışıldarında gözlenen uzun süreli beyaz ışıldama, Tb^{+3} yayınımlarının iki grubun farklı oranlarda karıştırılması şeklindedir; $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ (mor ve mavi) ve $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (ağırlıklı olarak yeşil) [13].

- Son yıllarda Çin’de iki grup tarafından beyaz uzun ışıldama süreli ışıldarları için yeni bir üretim yöntemi tasarlanmıştır. Leietal ilk önce $CdSiO_3: Dy^{+3}$ ve $SrSiO_3: Dy^{+3}$, daha sonra $CaAl_2O_4: Dy^{+3}$, $Sr_2MgSi_2O_7: Dy^{+3}$ ve $Y_2O_2S: Tb^{+3}$ sistemleri üzerine çalışmalar yapmıştır. Bu malzemeler içerisinde beyaz uzun süreli ışıldama özelliği, farklı renklerde dalga boylarının kombinasyonu şeklinde ve Dy^{+3} ya da Tb^{+3} yayınımlarının merkezi olduğunda gerçekleşmiştir. Örneğin, Dy^{+3} iyonunun iki ana yayınımlar grubu $^4F_{9/2} - ^6H_{15/2}$ ile $^4F_{9/2} - ^6H_{15/2}$ geçişlerine bağlı olarak 470–500 nm (mavi) ve 570–600 nm (sarı) aralıklarındaki dalga boylarındadır. Uygun miktarlarda Dy^{+3} katkılı malzemelerde beyaz fosforesans etki, iki farklı renkte dalgaboyu şeklinde elde edilebilmiştir. Işıldamada sönmelenme süreci hostlardaki tuzak özelliklerine bağlı olduğu için benzer lüminesans merkezlerinde farklı renklerde yayınımlar, benzer sönmelenme süreci gösterecektir, dolayısıyla ışıldama rengi değişmeden kalmaktadır [10].

- Dy^{+3} iyonları daha önce geliştirilen uzun ışıldama süreli ışıldarlarda yardımcı katkı olarak kullanılmıştır. Toprak alkali silikatlarda ve alüminatlarda iki değerlikli toprak alkali iyonları (Ca^{+2} veya Sr^{+2}) yerine üç değerlikli Dy^{+3} ile yer değiştirdiklerinde yük dengelenmesi mekanizmasına dayanarak birçok hata meydana gelebilir, bunlar arasında toprak alkali iyon boşluğu, temel olandır. Toprak alkali iyon sitelerini işgal eden Dy^{+3} , elektron tuzaklarının en muhtemel kaynağıdır. Yalnızca Dy^{+3} katkılanmış ışıldarlarda bu iyonlar hem tuzaklama görevi hem de aktivatör (yayınımlar merkezi) olurlar [10].



Şekil 1.18. $\text{Ca}_x\text{MgSi}_2\text{O}_{5+x}:\text{Dy}^{+3}$ ışıltarı uzun ışıltama sürecinin şekilsel gösterimi [10]

Şekil 1.18’de verilen $\text{Ca}_x\text{MgSi}_2\text{O}_{5+x}:\text{Dy}^{+3}$ sistemindeki uzun ışıltama süresi ile ilgili mekanizmaya göre, mor ötesi ışık kaynağı ile uyarıldıktan sonra (Süreç 1) uyarılmış taşıyıcılarla (elektron ya da boşluklar) ilişkili uyarma enerjisinin büyük bir kısmı boşluklarla birlikte doğrudan lüminesans merkezlerine doğru taşınırlar ve bunu takiben Dy^{+3} , 4f yayınımlı ile anlık lüminesans meydana gelir (Süreç 2). Ancak, uyarılmış taşıyıcıların bir kısmı temel düzeylerine dönmek yerine tuzaklara yakalandıkları zaman uyarma enerjisinin bir kısmı depolanacaktır (Süreç 3). Daha sonra uygun sıcaklıkta ısıl uyarımla birlikte bu taşıyıcılar tuzaklardan salınırlar ve host ile birlikte Dy^{+3} iyonlarına aktarılırlar ve süreç karakteristik Dy^{+3} yayınımlı ile uzun ışıltama olarak devam eder (Süreç 4) [10].

- Yiterbiyum önemli bir lüminesans merkezi nadir toprak elementidir. 486 nm’deki oldukça dar ve parlak yayınımlı etkisi sayesinde Yb^{+3} katkılı malzemeler üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Genellikle Yb^{+3} değerliğindedir ancak kalsiyum alüminatlar gibi birçok kristal sistemlerinde Yb^{+2} halinde de bulunabilir. Yb^{+2} katkılanmış host malzemeler, $4f^5d \rightarrow 4f$ geçişine bağlı olarak mavi–yeşil bölgede geniş yayınımlı özelliği gösterir. Lantanitlerin 4f düzenlenmelerinin düzeyleri arasındaki geçişlere zıt olarak $4f^5d \rightarrow 4f$ geçişleri hostnun doğasına hassas derecede bağlıdır. Yb ’nin belirli konsantrasyonu ve pişirim sıcaklık

değerlerinde, tüm görünür bölgeyi kapsayan yoğun geniş beyaz yayılım elde edilebilmektedir [14].

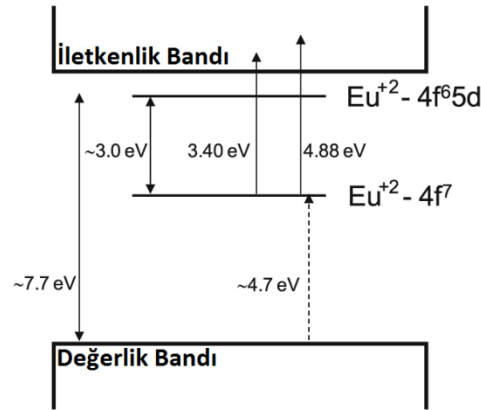
- 1995'te Blasse ve ark. tarafından $\text{Ca}_3\text{SnSi}_2\text{O}_9$ sistemde ışıldar geliştirilmiştir. Bu tür yapıda host kristale nadir toprak iyonlarını eklemek ve uygun derinliklerde tuzaklar yaratmak oldukça kolaydır, dolayısıyla, enerjiyi depolayarak oda sıcaklığında fosforesans etki gösterebilmektedir. Son yapılan çalışmalarda ise yeni, beyaz, uzun süre ışıldama yapabilen Dy^{+3} katkılı ışıldar başarıyla sentezlenmiştir [11].

- Kodama, katı hal lazerlerde kullanılabilir $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7: \text{Ce}^{+3}$ tek kristal malzemesinden, Yutaka ise Ce^{+3} ve Tb^{+3} -katkılı $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ışıldarından beyaz, kalıcılığı uzun lüminesans özellik elde etmiştir [15].

- Son zamanlarda Eu-katkılı Celcian- $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (M: Ca, Sr, Ba) bileşiği, Yang ve ark. tarafından Eu ve Mn-katkılı $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ beyaz LED ışıldarı, Li ve ark. Tarafından da beyaz LED uygulamaları için Eu^{+2} katkılı $\text{MAl}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{4-x}\text{N}_x$ ışıldarı çalışılmıştır [16].

- BASO: Eu olarak kodlanan Eu^{+2} katkılı $\text{Ba}_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}$ ($x \sim 6$) bileşiklerinin fosforesans özellikleri araştırılmıştır. Bu fazlar, baryumun ayrık üç kristalografik siteleri ile birlikte yüksek oranda bozulmuş tiridimit yapı göstermektedir. Morötesi uyarımı altında Eu^{+2} aktivatörleri Ba1, Ba2 ve Ba3 sitelerine yerleşirler ve 2,96 eV (419 nm), 2,81 eV (442 nm) ve 2,26 eV (549 nm) değerlerinde üç yayılım bandının oluşmasına neden olurlar. Yayılımın tümü görünür aralığa yayılır, dolayısıyla bu durum, beyaz fosforesansın morötesi aydınlatma altında çıplak gözle algılanabildiğini açıklamaktadır. Aydınlatma ya da uyarma kaynağı kaldırıldıktan sonra ise mavimsi-beyaz renkte ışıldama birkaç dakika devam edebilmektedir. $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}, \text{Dy}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}, \text{Nd}$ ve $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}, \text{Dy}$ gibi katkılı alüminatlarda meydana gelen Eu^{+2} iyonunun foto-iyonizasyonu, morötesi uyarma altında BASO: Eu'da da gerçekleşmektedir. Bu foto-iyonizasyon yarı kararlı Eu^{+3} iyonlarının oluşmasına neden olur ve serbest elektronlar hatalarda tuzaklanırlar. Uyarma kaynağı kapatıldığı zaman, oda sıcaklığında foto-iyonize aktivatör sitelerinde elektronların ısınmsal yeniden birleşme ile birlikte ısıl yeniden tuzaklanma sürecini de içeren tersine tepkime gerçekleşmektedir. İlk olarak, morötesi aydınlatma altında bir fotoakımının

görünümünü ortaya çıkaran BASO: Eu bileşiklerinde ön fotoiletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Bu durum foto-üretken elektronların iletkenlik bandı ile birlikte hatalara doğru ilerlediği düşüncesini pekiştirmektedir. İkincisi, Dorenbos modeline göre yükseltgenen BASO:Eu bileşiklerinde meydana gelen $O^{-2} \rightarrow Eu^{+3}$ yük transferi değeri 4,70 eV olarak, değerlik bandının üzerinde Eu^{+2} iyonunun $p-^8S_{7/2}$ temel halinde $4.70 \pm 0,50$ eV olarak ölçülmüştür. Ayrıca, $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ Eu^{+2} geçişinin sıfır fonon hattı yaklaşık olarak 3 eV olarak tahmin edilebilir. Bu değer iletkenlik bandının üzerinde $7,70 \pm 0,50$ eV değeri civarında en düşük $4f^65d^1$ haline yerleşir ki bu değer morötesi uyarım ile birlikte foto-akımın varlığında önerildiği gibi iletkenlik bandının altında muhtemelen birkaç yüz meV'dur. Morötesi-görünür spektroskopisi tarafından BASO hostsunun band aralığı ölçümü morötesi-vakum kurulumu gerektirir ve laboratuvarında gerçekleştirilemez. Söz konusu tartışmalara dayanarak, BASO: Eu sistemindeki enerji düzeylerinin şekilsel gösterimi Şekil 1.19'da sunulmuştur [3-6].



Şekil 1.19. BASO: Eu ışıldarının enerji band gösterimi [3-6]

Eu^{+2} uyarılmış hali morötesi uyarım altında Eu^{+2} aktivatörlerinin foto-iyonizasyonunu kolaylaştıran iletkenlik bandının yakınlarına yerleşebilir. Bu sonuç 365 nm ve 254 nm dalga boylarında uyarılan BASO: % 0,5 Eu ışıldarının termoluminesans ışıldaama eğrilerinden elde edilebilmektedir. Aslında, termoluminesans şiddeti, uyarma dalga boyu 254 nm'den (4,88 eV) 365 nm (3,40 eV) değerine yükselme sırasına göre azalmaktadır. Bu durum daha yüksek uyarma enerjisini, daha yüksek foto-iyonize aktivatör (uyarılmış düzeylerin daha

belirgin yöresizleşmiş karakterine göre) olasılığını ve uyardıktan hemen sonra doldurulmuş tuzakların (f) daha yüksek konsantrasyonunu göstermektedir [3-6].

1.4. Nadir Toprak Elementleri

Bu grup 17 elementten oluşur ve gerek sivil gerekse askeri ileri teknoloji uygulamaları açısından kritik öneme sahiptir. Nadir toprak elementlerinin bilinen % 36 ve % 13 oranlarında rezerve sahip Çin ve Amerika Birleşik Devletleri tarafından küresel arzı karşılanmaktadır. Bugün, rezervler bol olmasına rağmen, verimli bir şekilde işlendiği yeterli konsantrasyonlarda bulunmaları zordur. Nadir toprak elementlerinin potansiyel kaynak ya da maden bulunduktan sonra bir şirket tarafından işlenebilir hale gelmesi 10 yıl almaktadır. Ayrıca, çıkarma ve nadir toprak elementlerin ileri teknoloji uygulamalarında kullanılabilmesi amacıyla işleme süreci zahmetlidir ve yüksek sermaye gerekir; örneğin, bir hammaddeden 1 kg işlenmiş ürün elde edebilme maliyeti 40 \$'dan fazla olabilmektedir [17].

İletkenlik ve manyetik özellikleri ile birçok uygulamada kullanılmaktadırlar:

- **Ticari Uygulamalar:** Nadir toprak elementleri MRI makinelerinden bilgisayar hard diskleri ve cep telefonlarına kadar pek çok farklı alanda kullanılmaktadır. Ayrıca, yeşil teknoloji olarak adlandırılan doğaya zararın minimuma indirildiği elektrik ve hibrit araç motorları, rüzgar türbinleri ve enerji tasarruflu floresan ampüllerinin üretiminde gereklidirler.
- **Askeri Uygulamalar:** Koruma ve güvenlik sistemlerinde, ileri düzey optik teknolojilerin, radar ve radyasyon tespit cihazlarında ve yine ileri düzey iletişim sistemlerinde kullanılmaktadırlar. Nadir topraklardan faydalanılan bazı savunma amaçlı silahlar ve ekipmanlar; Predator insansız hava araçları, Tomahawk füze sistemleri, Zumwalt-sınıfı yok ediciler, gece görüş dürbünleri ve akıllı bombalardır [17].

1.4.1. Nadir toprak elementlerinin gelecekte talep ve tedarik durumları

Nadir topraklara Çin'deki yerli talepler, ekonomisindeki büyümeyle doğru orantılı olarak gün geçtikçe artmaktadır, dolayısıyla, nadir topraklar için gerekli yeni üretim teknolojileri de artış göstermektedir. Çin'in bu büyük çapta üretimi hem yerli hem de uluslararası talepleri karşılayabilecek düzeydedir. Ancak Çin, nadir toprak elementleri için ihracat kotası uygulaması da bulunmaktadır (Çizelge 1.10). Çizelge 1.11'de U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries kaynaklı Çin de dahil olmak üzere 2009-2011 yılları Dünya NTE üretimi ve rezervi verilmiştir. Dünyanın geri kalanında küresel finansal krize rağmen gelişen ve artan ileri teknoloji ürünlerine istekler de artmaktadır (Çizelge 1.12). Eğer eğilim böyle artmaya devam ederse, 2015 yılında arz-talep farkının 40,000 tonları bulacağı düşünülmektedir [17].

Çizelge 1.10. Çin'in nadir toprak elementleri için koyduğu ihracat kotası tarihi [17]

Çin'in İhracat Kotası Tarihi (2004–2010) (Nadir Toprak Maden Cevheri)					
Yıl	Nadir Toprak Kotası				Kalan Dünya Arzı (t)
	Yerli Şirketler (Çin) (t)	Çin'de Faaliyetini Sürdüren Yabancı Şirketler (t)	Yıllık Toplam (t)	Yıllık Yüzde Değişimi	
2006	45.752	16.069	61.821	– % 6	50.000
2007	43.574	16.069	59.643	– % 4	50.000
2008	40.987	15.834	56.939	– % 5,5	50.000
2009	33.300	16.845	50.145	– % 12	25.000
2010	22.513	7.746	30.259	– % 40	55.000

Çizelge 1.11. 2009-2011 yılları Dünya NTE üretimi ve rezervi [U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Ocak 2011-2012]

	Üretim Yılları			Rezerv
	2009	2010	2011	
ABD	-	-	-	13.000.000
Avustralya	-	-	-	1.600.000
Brezilya	550	550	550	48.000
Çin	129.000	130.000	130.000	55.000.000
Bağımsız Devletler Topluluğu	md	md	md	19.000.000
Hindistan	2.700	2.800	3.000	3.100.000
Malezya	350	350	30	30.000
Diğer Ülkeler	md	md	md	22.000.000
Dünya toplamı	132.600	133.700	133.580	113.778.000

Md: Mevcut değil.

Çizelge 1.12. Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları ve kaynakları [17]

Element	Atom No	Ticari Kullanım Alanı	Maden Kaynağı	Diğer Bilinen Kaynaklar
Skandiyum (Sc)	21	Stadyum ışıkları, lazerler, alüminyum alaşımlar (spor eşyaları)	Çin, Kazakistan, Rusya, Ukrayna	Avusturalya, Madagaskar, Norveç, A.B.D.
Yitriyum (Y)	39	Lazerler, yakıt tasarrufu, savunma ve uydu sanayii, mikrodalga iletişim, renkli televizyonlar, bilgisayar monitörleri, sıcaklık algılayıcıları	Brezilya, Çin, Hindistan, Malezya	Kanada, Avusturalya, A.B.D.
Lantanyum (La)	57	Elektrikli araba bataryaları, ileri teknoloji ürünü dijital kameralar, video kameralar, diz üstü bilgisayar pilleri, x-ışını filmleri, lazerler	Brezilya, Çin, Hindistan, Malezya	Avusturalya, Brezilya, Güney Afrika, Sri Lanka, Tayland, A.B.D.
Seryum (Ce)	58	Lens cilaları (düz ekran televizyonlar, aynalar, optik camlar, silikon mikroişlemciler, disk sürücüler)		
Prasedmiyum (Pr)	59	Projektörler, hava alanı sinyal lensleri, fotoğrafik filtreler		
Neodmiyum (Nd)	60	Yüksek dayanımlı magnetler (cep telefonları, bilgisayarlar), hava yastıkları, lazerler		
Prometyum (Pm)	61	Taşınabilir x-ışını birimleri		
Samaryum (Sm)	62	Camlar, minyatür hoparlörler, kapasitörler		
Evropiyum (Eu)	63	Floresan ampüller, renkli televizyonlar, bilgisayar ekranları		
Gadolinyum (Gd)	64	Nötron radyografi, magneto-optik kayıt teknolojisi		

Çizelge 1.12. (Devamı) Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları ve kaynakları [17]

Mineraller	Atom Numarası	Ticari Kullanım Alanı	Maden Kaynağı	Diğer Bilinen Kaynaklar
Terbiyum (Tb)	65	Yüksek dayanımlı magnetler, enerji tasarruflu floresan lambalar	Brezilya, Çin, Hindistan, Malezya	Avusturalya, Brezilya, Güney Afrika, Sri Lanka, Tayland, A.B.D.
Disporsiyum (Dy)	66	Yüksek dayanımlı magnetler, Luminesan malzemeler		
Holmiyum (Ho)	67	–		
Erbiyum (Er)	68	Metal alaşımlar, lazerler		
Tulyum (Tm)	69	Paslanmaz çelikler		
Yiterbiyum (Yb)	70	Lazerler		
Lutesyum (Lu)	71	Petrol rafine katolizörleri		

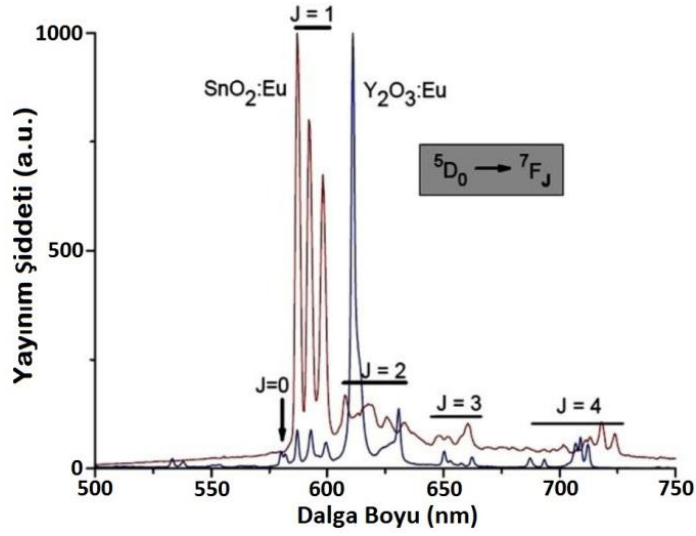
1.4.2. Evropiyum ve lüminesans malzemeler açısından önemi

Periyodik çizelgede 63. element olan ve Avrupa (European) kıtasından esinlenilerek adlandırılan Evropiyum, Eugène-Anatole Demarçay tarafından, 1991’de nadir toprak serilerinde en son kimliği belirlenmiş elementlerdendir. Doğada kolay oksitlenebilir özelliğinden dolayı metalik element formda bulunmamaktadır. Yer kabuğunda oldukça az miktarlarda (1 ppm) rastlanmaktadır ve yine yalnızca bir kısım mineralden elde edilebilmektedir. Doğada fazlaca bulunan ve *Floresans Sürecine* de adını veren florit (CaF_2) minerali ilk zamanlarda lüminesans özelliği ile bilinmekteydi. İngiltere’deki Blue John Cavern madeni mavi floresans florit kristalleri ile tanınmaktaydı. Daha sonra CaF_2 ’in tek başına lüminesans olmadığı, mavi floresans özelliğinin eldesinde kristallerde safsızlık olarak bulunan Eu^{+2} iyonlarının yol açtığı belirlenmiştir. Dolayısıyla, Eu–katkılı ışıldar malzemelerin tarihi binlerce yıl öncesine dayanmaktadır. 1960’lı yıllarda evropiyum katkılı yitriyum ortovanadat ($\text{YVO}_4: \text{Eu}^{+3}$), kırmızı

ışıldar olarak geliştirilmiş, o zamana kadar katot ışını tüplerin (CRT) kırmızı renk bileşenleri için parlak ve canlı ışıldar malzeme hali hazırda bulunmazken, bu buluşla birlikte renkli televizyon teknolojisinde önemli bir aşama kaydedilmiştir. Yaklaşık 10 yıl sonra, yine kırmızı bileşen olarak evropiyum–katkılı ışıldarın ($\text{YVO}_4: \text{Eu}^{+3}$) kullanıldığı, tatmin edici renkleri ve beyaz rengiyle üçlü-ışıldar floresan tüpleri geliştirilmiştir. Bu tür lambalar onlarca yıl boyunca iç mekân aydınlatmaları pazarında baskın rol üstlenmiş, sonrasında ise yine evropiyumun kullanıldığı *Kompakt Floresan Tüpleri* (CFL) yaygınlaşmıştır. Evropiyum herhangi bir renkte görünür yayınım eldesinde kullanımının yanı sıra etkin kırmızı ışıldar yayınımı için gereken nadir iyonlardandır [18].

1.4.3. Günümüzde: Eu^{+2} ve Eu^{+3}

Lantanitlerin çoğu +3 değerliğe sahiptir. Bir iyonda en düşük hal n tane değerlik elektron sayısı ile $4f^n$ temel halidir. Ce^{+3} ve bazı durumlarda Pr^{+3} iyonları dışında ilk uyarılmış hal $4f-4f$ -düzey ve ilgili optik geçişler $4f-4f^n$ dir. Her ne kadar $4f$ düzeyleri kendilerini çevreleyen matris tarafından sarmalansa da bu $4f-4f$ geçişleri uyarma ve yayınımlarında onları çevreleyen matris tarafından etkilenen keskin hatlara sahiptirler. Farklı yayınım çizgilerinin oranının bu katkı malzemesinin alan simetrisine karşı hassasiyeti yüksektir. Eu^{+3} iyonu için bu durum Şekil 1.20’de gösterilmiştir. Şekilde evropiyum iyonlarının merkezi simetrik sitelerine yerleştiği $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ malzemesinde kırmızımsı-turuncu yayınımı $^2\text{F}_2$ düzeylerinde biten geçişler dolayısıyla, baskı altında olduğu görülmektedir. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ malzemesinde ise $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ geçişleri tarafından ortaya çıkarılan daha yoğun kırmızı yayınımına neden olan ters simetrilerinin yer almadığı latis siteleri de mevcuttur. Bu etki aynı zamanda evropiyum iyonlarının derinlemesine araştırılmasında kullanılmaktadır [18].



Şekil 1.20. SnO₂ ve Y₂O₃'de Eu'un fotoluminesans spektrumları [18]

Eu⁺³ katkılı ışıldar malzemelerde yayılım spektrumlarının detayları hostun (Şekil 1.20'de olduğu gibi) dikkatli bir şekilde seçilmesiyle değiştirilebilmesine rağmen genel itibariyle spektrum 600 nm civarında gerçekleştiği aşikardır. Şekilde fotoluminesans spektrumları verilen ışıldarlar katot ışını tüplerinde ve floresan lambalarında kullanılan en popüler kırmızı ışıldar malzemelerdendir [18].

Parlak mavi LED'ler üretildikten sonra bu tür sistemler farklı renklerde ışığa yapabildiği beyaz LED'leri elde etmede kullanılan ilk malzemeler olmuşlardır. Aslında tipik bir beyaz LED, mavi LED malzemeye dayanır dolayısıyla, bir veya iki ışıldar malzeme birlikte mavi rengin bir kısmını yeşil ve kırmızıya dönüştürür ve bütünüyle beyaz yayılım elde edilir. Yalnızca YAG: Ce (oldukça geniş sarı spektruma sahip) ışıldarının kullanıldığı ilk beyaz LED'ler spektrumlarında yeterli miktarda yeşil ve kırmızı renklerden yoksun oldukları için vasat bir beyaz renk verimliliğine sahipti. Hali hazırda var olan Eu⁺³ iyonu bazlı kırmızı ışıldarlar ise mavi ışık (460 nm) kullanılarak etkili bir şekilde uyarılmadıkları için bu amaçla kullanılamamaktaydı. CaS: Eu ve SrS: Eu ışıldarlarının sahip olduğu uyarılma spektrumu uyarıcı LED'lerden mavi spektrum ile tamamiyle uyumludur ve bu tür ışıldar malzemeler birçok üstün özellikte renk sunabilen ticari beyaz LED'lerde kullanılmaktaydı. Bu sülfitler ne yazık ki iki dezavantaja da sahiptir: birincisi, malzeme saflığına ve katkı konsantrasyonuna bağlı olarak yayılımın ısıl sönmü (thermal quenching) oldukça önemlidir. Bu durum da dalga boyu dönüşümünde çip (mikrodevre) operasyon sırasında 150 °C sıcaklık sınırına kadar ulaşabildiği

için malzemenin doğrudan LED çip (mikrodevre) üzerine uygulanmasını zorlaştırmaktadır. İkincisi ise sülfidler neme karşı hassas malzemelerdir. Bu etkinin üstesinden (her ne kadar ilâve maliyet ve karmaşıklık katsa da) ışıldar toz tanelerini inert bir matris içerisinde kaplanması ile gelinebilmektedir. Her iki dezavantajdan nitritlerin kullanımı ile büyük ölçüde kaçınılabılır. Nitrit sınıfındaki malzemeler üzerine araştırmalar çok yakın zamanda başlamış, sentezlenmeleri ve özellikleri ile ilgili mükemmel incelemeler mevcuttur. Nitritler ve oksinitrit malzemelerden olan, 615 nm–650 nm dalga boyları arası kırmızı (geniş band) yayılım yapan, geniş uyarma spektrumuna sahip, yüksek kimyasal kararlılık ve yeterli ısıl sönümlenme davranışı gösteren $M_2Si_5N_8: Eu^{+2}$ (M=Ca,Sr,Ba) and $CaAlSiN_3: Eu^{+2}$ ışıldarları üzerine detaylı çalışılmalar yapılmıştır. Bu tür ışıldarlar yüksek-güç LED uygulamalarında kullanılmaktadır. Son zamanlarda üstün özellikli bu ışıldarların olumsuz yönleri, elde edilebilirliklerinde 1500–1800 °C sıcaklık aralığındaki hazırlanma koşullarıdır. Bu yüksek sıcaklıkları düşürmeye yönelik çalışmalarda ise gelinen nokta, her ne kadar 100 MPa amonyak atmosfer koşulları gerekse de 800 °C sıcaklıkta sentezlenebilir duruma gelmişlerdir [18].

1.4.4. Gelecekte evropiyum ve beyaz lüminesans

Özellikle son zamanlarda evropiyum yeni ışıldar malzemelerin geliştirilmesinde baskın rol oynamıştır. Katot ışını tüplerinde (CRTs) ve floresan lambalarda kullanılan birçok ışıldar malzemenin geliştirilmesinde bu nadir toprak elementinden faydalanılmıştır. 100 lum/W üzerinde ışıldama özelliğine sahip beyaz LED teknolojisi son dönemde daha da ilerlemiştir [18].

1.5. Fosforesans Pigmentlerin Sentezleme Yöntemleri

1.5.1. Katı hâl tepkimesi yöntemi ile üretim

Hemen hemen tüm ışıldar çeşitleri, yüksek sıcaklıklarda bileşenleri arasındaki katı-hâl tepkimeleri ile sentezlenebilirler. Bu yöntem de ilk olarak yüksek saflıkta host kristalin, aktivatörlerin (ana ve yardımcı katkıları) ve ergitici

hammadeleri öğütülür, karıştırılır ve daha sonra bir pota aracılığı ile sinterlenir. Sinterleme sıcaklıkları fosfat sistemleri için 900–1200 °C, silikatlar için 1000–1300 °C ve alüminatlar için 1200–1500 °C'dir. Çinko sülfür ve toprak alkali ortofosfatlar gibi maddelerin farklı kristal hallerde de bulunabilmesi durumu, yani polimorf malzemeler için sinterleme sıcaklığı, gereken kristal yapının oluşabilmesi için, seçilen iki fazın geçiş sıcaklığının üzerinde veya altında olabilir [19].

Katı hâl tepkimelerinin avantajı, tepkime girdilerinin kolaylıkla bulunabilirliği ve endüstriyel açıdan hammaddelerin üretimindeki düşük maliyettir. Sinterlemenin temel amacı yalnızca katı–hal tepkimelerinin oluşumunu sağlamak değil, uygun özelliklerde yapıları oluşmuş taneleri de elde etmektir. Kristal büyümesine yardımcı olmak ve sinterleme sıcaklığını düşürmek amacıyla ilâve edilen madde ergitici olarak adlandırılmaktadır. Ergiticiler düşük ergime sıcaklığına sahip alkali ya da toprak alkali metallerdir. Halojenler ergitici olarak en sık kullanılanlardır.

Katı hâl tepkime mekanizmaları faz değişimleri, faz sınırlarının oluşumu, çekirdeklenme, difüzyon süreçleri ve son olarak difüzyon kontrollü katı hal tepkimelerinden ibarettir. 4 çeşit katı hal tepkimesi vardır:

- (a) Bozunum $A \rightarrow B + C$
- (b) Sentez $A + B \rightarrow C$
- (c) Yer–değiştirme $A + B \rightarrow C + D$
- (d) Ardarda $A \rightarrow B \rightarrow C$

Katı hâl tepkimesi yönteminin süreç sonrası öğütme ve yüksek sıcaklıklara çıkma gereksinimi açısından dezavantajları vardır [19].

Tez çalışmalarında fosforesans pigmentler katı hal tepkimesi yöntemi kullanılarak üretilmiştir.

1.5.2. Alternatif işıldar malzeme hazırlama yöntemleri

Fosforesans pigmentlerin ticari üretimi ve araştırma–geliştirme sürecinde çoğunlukla kullanılagelen geleneksel yöntem *karıştırma ve pişirme tekniği* olmuştur. Bu yöntemde reaksiyona girecek malzemeler kuru ya da yağ olarak homojen bir şekilde karıştırılır, sonrasında uygun atmosferde ve belirli

sıcaklıklarda sinterlenirler. Bileşenler arasındaki tepkime oluşturabilme olasılığını arttırmak amacıyla, mikron mertebesinde tane boyutlara sahip hammaddeler seçilir.

Reaksiyonu daha da kolaylaştırmak, kristalleşmeyi arttırmak ve sinterleme sıcaklığını düşürmek için çeşitli ergiticiler veya erimiş tuzlar sisteme ilave edilebilir. Etkileşimi yüksek bir medyum (uygun ortam), düşük tepkime sıcaklığı sağlar ve sentezlenecek ışıldarın tane boyutunun optimizasyonuna olanak verir. Uygun ergitici bileşen önce ergiyerek diğer reaktantlar arasındaki etkileşimi artırır ve bu sayede fosforesans pigmentin kristalizasyonu için ortam sağlanır. Işıldar sentezinde uçucu olan ve olmayan iki tür ergitici kullanılmaktadır. Uçuculuğu kolay ergitici maddeler genellikle başlangıç malzemeleriyle tepkimeye girerler ve bozunarak ya da buharlaşarak sistemi kendiliğinden terk ederler. Amonyum klorit (NH_4Cl), amonyum bromit (NH_4Br), alüminyum florit (AlF_3) ve borik asit (H_3BO_3) en çok kullanılan ergiticilerdir. Oranları genellikle çok düşüktür. Daima eriyik formda bulunan tuzlar uçmayan ergitici olarak kullanılırlar ve başlangıç malzemeleriyle reaksiyona girmezler. Yüksek oranlarda, ışıldar bileşiminin ağırlıkça % 30'u kadar tuz kullanılır. Erimiş tuzlar, karışımı kendiliğinden terk etmezler, genellikle su veya uygun başka bir sıvıyla yıkanarak sistemden uzaklaştırılmaları gerekir. Sodyum molibdet (Na_2MoO_4), sodyum borat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), sodyum silikat (Na_2SiO_3) ve tetra sodyum piro fosfat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) bu tuzlara örnek olarak verilebilir.

Tepkimeleri hızlandırmanın bir başka yolu da kararsız başlangıç malzemelerin kontrollü olarak seçilmesidir. Böylesi maddeler karbonat ve hidroksit içerir ve karışımın sinterlenmesi ya da ön-pişirimi (kalsinasyonu) sırasında karbondioksit (CO_2) ve suyun (H_2O) sistemden uzaklaştırılması ile bileşenlerine ayrılırlar. Bu durum ile birlikte geride kalan bileşenler, interaktif spesifik yüzeylerinin artmasıyla etkileşimi daha yüksek bir karışımın oluşmasını sağlar [20-21].

1.5.3. Yaş yeniden-çöktürme yöntemi

Bu yöntemde, başlangıç hammaddeleri birbirleriyle atomik veya iyonik seviyede etkileşime girmeleri amacıyla bir çözücü içinde dağıtılırlar ve yeniden

çöktürme işlemi, bu maddelerin derinlemesine ve homojen bir biçimde karıştırılmasıyla gerçekleştirilir. Örneğin; su içinde çözülmüş yitrium nitrat ($Y(NO_3)_3$) ve terbiyum nitrat ($Tb(NO_3)_3$) karışımı, 2'ye 1 oranında sıcak su içerisinde çözülmüş oksalik asit ilavesiyle çöktürülebilir. Oksalatlar, düşük sıcaklıklarda (~ 800 °C) ısıtılarak oksitlere dönüşebilen çökeltilerden elde edilebilirler. Ayrıca, oksitler işlenebilir çökelti elde etmek amacıyla, doğrudan sıcak seyreltilmiş nitrik asit içinde çözünebilirler. Bu yöntem, her bir reaksiyon bileşeni için tanımlanabilen çözünmez tuzların varlığında kullanılır [20-21].

1.5.4. Püskürtmeli kurutucu yöntemi

Lüminesans malzemelerin sentezinde başvurulan bir diğer yöntemdir. Bu yöntemde, tepkimeye girecek malzemeler bir çözelti (genellikle su) içerisinde dağıtılırlar. Solüsyonun damlaları gaz buharına enjekte edilirler ve aşağı doğru tanecikler (granüller) şeklinde düşürülerek ısıtılırlar. Buharın ısıtılması sonucu çözücü veya su çok hızlı buharlaşır. Sonuç olarak homojen bir yapı oluşur ve akış yönünde toplanır [20-21].

1.5.5. Yanma sentezi reaksiyonu ile üretim

Yanma sentezi reaksiyonu homojen, kristalin yapıda ve ince tane boyutuna sahip ışıldarların üretimi için katı-hal yöntemi ve sol-jel sürecine alternatif olarak 1980'li yılların sonlarına doğru keşfedilmiştir. Bu yöntem, uygun oksitleyici (metal nitratlar, amonyum nitrat, amonyum perklorat v.b.) ve organik yakıtlar (üre, karbohidraz veya gliserin) kullanılarak; hızlı ve egzotermik bir tepkime şeklinde gerçekleşir. Yanmanın gerçekleşiyorken, ürünlerin oluşumu sırasında yüksek miktarda ısı açığa çıkar. Alüminyum nitrattan [$Al(NO_3)_3$] ve karbohidrazdan (CH_6N_4O), alüminyum oksitin (Al_2O_3) eldesi negatif entropiye sahip oldukça yüksek ekzotermik tepkimeye bir örnektir.

Oksit bazlı ışıldar malzemelerin sentezlenmesinde 1990'ların sonlarında, yanma sentezi reaksiyonu yönteminden faydalanılmıştır ve popüler hale gelmiştir. Oksit bazlı ışıldarlarda bu yöntem sayesinde uzun süreli yüksek sıcaklık sinterlemesi ve mekanik ayrışma kademelerini gerektirmeyen kısa zamanda iyi kristalize olmuş, ince boyutlu ışıldarların üretimi mümkündür [21-22].

Aşağıda verilen eşitlik yitrium nitrat ve karbohidraz arasında meydana gelen, stokiyometrik (*kimyasal bir tepkimeye giren ve çıkan maddeler arasındaki kütleli (bazen de hacimsel) hesaplamalarla ilgili*) yanma reaksiyonuna bir örnektir. Tepkime sonucunda yitrium alüminyum garnet elde edilir (YAG) [21-22].



Yanma tamamen gerçekleştiğinde $\text{N}_2(g)$, $\text{CO}_2(g)$ ve $\text{H}_2\text{O}(g)$ açığa çıkar. Sentezlenen YAG içinde kalıntı ya da ikincil faz kalmaz [21–22].

Metal nitrat–yakıt karışımlarının stokiyometrisi, elementel stokiyometrik katsayı (Φ_e) ile açıklanabilir. Bu katsayı, başlangıç karışımın indirgen bileşenlerinin oksidasyonu olarak tanımlanır ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilir (2.1).

$$\Phi_e = \frac{\Sigma (\text{spesifik formüldeki oksitleyici bileşenlerin katsayısı})}{(-1) (\text{spesifik formüldeki indirgen bileşenlerin katsayısı})} \quad (2.1)$$

Yükseltgen ve indirgen bileşenlerin katsayıları, metal nitrat–yakıt karışımının yanma reaksiyonunun eşitlenmiş kimyasal denkliğine göre bulunur. $\Phi_e=1$ olduğunda karışım stokiyometrik, $\Phi_e>1$ ise yağsız, $\Phi_e<1$ ise yakıtça zengin demektir [22–23].

Stokiyometrik karışım (Φ_e) için gerekli olan yükseltgen madde/yakıt mol oranı, oksitleyici bileşik içindeki toplam yükseltgen ve indirgen yüklerin toplanarak, bu toplamın yakıt bileşimi içindeki yükseltgen ve indirgen yüklerinin toplamına bölünmesiyle hesaplanır. Hesaplamalarda, oksijen negatif yüke sahip tek yükseltgen bileşen; karbon, hidrojen ve metal katyonları pozitif yüke sahip indirgen bileşenlerdir. Nitrojen ise inerttir. Örneğin; YAG tepkimesinde $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ve $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ yükseltgen, $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ indirgendir.

Yanma tepkimeleri, 500 °C veya daha düşük sıcaklıklarda örtülü fırın ya da ısıtıcı tablolarda gerçekleştirilir. Sinterleme sıcaklıkları, istenilen fazın kristal yapılarının oluştuğu geleneksel yöntemlerde ihtiyaç duyulan sıcaklıklardan çok daha düşüktür. Tipik bir yanma tepkimesinde saf su, metal nitratlar ve yakıttan oluşan başlangıç karışımı 3–5 dk kaynar, bileşenlerine ayrılır, su kaybeder ve gevrek hâle gelir. Elde edilen ürün poroz bir köpük görünümündedir. Egzotermik

tepkime esnasında açığa çıkan kimyasal enerji, sistemi çok hızlı bir şekilde yüksek sıcaklıklara (>1800 °C) ısıtabilir ve bu sayede ilave bir ısı kaynağına ihtiyaç duymadan gerekli olan yüksek sıcaklık sağlanır [22–23].

Yakıtın türü ve yakıt/yükseltgen oranı adiyabatik (ısı ve kütle geçişine karşı tamamen yalıtılmış) alev sıcaklığını (T_f) etkiler. Yakıt, tepkimenin egzotermik özelliği ile enerjisini başkalaştırır ve adiyabatik alev sıcaklığını arttırmaya veya azaltmaya yarayan bir yöntem sağlar. Alev sıcaklığı, amonyum nitrat gibi bazı yükseltgenlerin fazlaca ilâvesiyle veya yakıt/yükseltgen madde mol oranının $\Phi_e=1$ 'e ayarlanmasıyla arttırılabilir. Yanma tepkimesinin sıcaklığı için Hess Kanunu kullanılabilir (2.2):

$$T_f = T_o + \frac{\Delta H_r - \Delta H_p}{C_p} \quad (2.2)$$

Burada ΔH_r ve ΔH_p reaksiyona giren ve çıkan ürünlerin oluşum entalpilerini yani maddenin yapısında depoladığı her türden enerjilerin toplamını, C_p ise ürünlerin sabit basınçtaki ısı kapasitesini ifade etmektedir. Yanma sentezi ile üre ve karbohidraz yakıt kullanılarak elde edilen tozlar sentezlendiklerinde lüminesans özellik taşırlar [22–23].

1.5.6. Sol-jel yöntemi ile üretim

Işıldarlar yayılım yapan görüntüleme aygıtlarında toz formunda kullanılırlar. Bu aygıtların görüntü kalitesi, kullanılan sentetik tozların özelliklerine bağlıdır.

Katı-hâl tepkimesi yöntemi ile hazırlanan ışıldarların tane boyut dağılımları sinterleme sıcaklığına ve süresine bağlıdır. Dolayısıyla, sinterleme sonucu elde edilen fosforesans yapılara ilâve öğütme işlemi uygulanabilmektedir. Düşük sıcaklıkta gerçekleşen ve kısa sinterleme süreci sonucunda eğer işlem parametreleri kimyasal reaksiyonların tamamlanmasına yeterli gelmemişse, ince tanelerin sayısı fazla olur ve kristal yapının homojenliği azalır. Bu tür sorunları aşmak amacıyla genellikle yaş yöntemler kullanılır ve bu yöntemlerde spesifik bileşenli metalik tuzların sulu çözeltileri tercih edilir. Amonyum hidroksit ($\text{NH}_4(\text{OH})$) veya oksalik asit, metalik hidroksitler veya oksalatların karışım

içerisinde çökmesine neden olurlar. Böylelikle çöktelinin bileşenleri moleküler düzeyde birbirleriyle etkileşime girerler ve tepkimenin de verimi artar [24].

Işıldar malzemelerin sol–jel yöntemi ile hazırlanmaları yaş yöntem şeklinde bir sınıflandırmaya dâhildir. Başlangıç malzemeleri alkoksitler olarak bilinen metal–organik bileşikleridir. Bu bileşikler, sıvı formda veya organik bir çözelti içerisinde çözünmüş olabilirler. Uygun maddelerin kullanılmasıyla hidroliz ve jelleşme süreçleri sonucunda alkoksit karışımından homojen jeller elde edilir. Toz veya seramik numune elde etmek için, jeller pişirilebilir, sinterlenebilir veya öğütülebilir.

Sol–jel tekniğinin avantajları:

- Yüksek homojenlikte kimyasal bileşime sahip malzemeler elde edilir. Çok bileşenli moleküler seviyede homojen olan malzemeler üretilebilir.
- Katkılanan iyonların homojen dağılımı söz konusudur. Safsızlıkların kümelenmeleri sebebiyle belirli bir bölgede konsantrasyon yoğunluğu olmaz.
- Çok düşük sinterleme sıcaklıklarında çalışılabilir. Bu sayede hassas organik ve biyolojik moleküller gözenekli inorganik malzemelere ilave edilebilirler ve organik-inorganik hibrid malzemeler üretilebilir.
- Malzeme mikroyapısı kontrol edilebilir. Yüksek sıcaklıklarda yüksek yoğunluğa sahip malzemeler üretilirken, ortalama süreç sıcaklıklarında nano boyutta homojen porlar elde edilebilmektedir.
- Sol–jel ile üretilen malzemeler ince filmler ve çok katmanlı kaplamalar şeklinde, hızlı jelleşme sürecinde daldırma veya döndürme yöntemleriyle hazırlanabilirler.
- Sol–jel yönteminde az miktarda kirlilik meydana gelebilir. B_2O_3 , H_3BO_3 ve NH_4Cl gibi seramik teknolojisinde nihai üründe safsızlıklara ya da ikincil fazların oluşmasına neden olabilen akışkanların kullanımı zorunlu değildir.

Sol–jel tekniğinin dezavantajları:

- Kurutma ve sinterleme basamakları yavaş ve itinalı yapılmak zorundadır. Aksi durumda, numunelerde çatlak ve çizikler görülebilir.
- Sol–jel numunelerinden kalıntı hidroksilin tamamen uzaklaştırılması çok zordur. Bu organik bileşikleri uzaklaştırmak için, numuneler $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin

üzerinde sinterlenmelidir, ancak bu durumda istenmeyen yan etkilerin oluşabileceği de göz ardı edilmemelidir.

Sol-jel yöntemi, ilk olarak 1975’de Willi Lehmann tarafından katı hâl tepkimesi ile üretilen $\text{SiO}_2: \text{CaX}_2\text{-Eu}^{+2}/\text{Mn}^{+2}$ (X: Cl, Br veya I) sisteminde çalışılmış ve yüksek verimlilikte lüminesans özellik elde edilmiştir [24–25].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Fosforesans Pigmentlerin Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler

Fosforesans malzemelerin üretiminde yüksek saflıkta, ticari kimyasal hammaddeler kullanılmaktadır. Ancak, sülfür bazlı ışıldarlar olası safsızlıklara karşı çok hassas olmaları sebebiyle istisnadırlar. ZnS ve CdS tozları yeterli düzeyde saf olmaları durumunda ZnS-tipi ışıldarların eldesinde kullanılabilir. Özel ışıldar malzeme harmanlarının hazırlanmasında kullanılan kimyasal hammaddeler ise genellikle kolay elde edilebilen kimyasallardır. Reçetelerde kullanılan kimyasallar da birbirinin yerine kullanılabilir. Örneğin; CaCO_3 yerine CaO , CaO_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ veya $\text{Ca}(\text{OH})_2$, yine MnCO_3 yerine MnO_2 , MnO , MnS , MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ hammaddelerinden bir tanesi kullanılabilir. Molce miktarlar hesaplanmak suretiyle hammaddeler, ışıldar bileşeninin sinterlenmesi sırasında kolaylıkla ayrışarak nihai ürün için gerekli yapı taşlarını sağlarlar [26].

Yüksek miktarlarda ışıldar malzeme üretiminin yapılmadığı durumlarda, yani laboratuvar koşullarında, her bir bileşenin reçetede mol oranlarına uymak koşulu ile miktarlar sabit bir faktör kullanılarak azaltılabilir. Başlangıç hammaddelerinin tartımı hassas bir şekilde, olası safsızlıklara sebep olmadan yapılmalıdır. Özellikle host malzemeyi (ana kristal) oluşturacak bileşenler maksimum $\% \pm 1$ hatayla tartılmalıdır. Seçilen aktivatör (ana katkı) ve yardımcı aktivatörlerin bileşimdeki oldukça düşük miktarları daha hassas bir şekilde ayarlanmalıdır [26].

Reçetelerdeki miktarları belirlenen başlangıç hammaddelerin tartımları yapıldıktan sonra dikkatli bir şekilde karıştırma sürecine tabi tutulması, sinterleme sonrası başarılı bir ışıldar malzeme sentezlemek için çok önemlidir. Uygulanan bazı karıştırma yöntemleri:

Çamur Hazırlama: Düşük tane boyutuna sahip başlangıç hammaddeler, homojen bir çamur elde etmek için su, alkol ve inert veya uçucu bir sıvıyla karıştırılır. Suda çözünen aktivatör kimyasalları suyun içine atılarak çözündürülür.

Bilyeli Yaş Öğütme: Çamur karışımındaki topaklanmaları önlemek ve homojen bir kompozisyon elde etmek amacıyla çeşitli ebatlarda zirkonyum oksit ya da alümina bilyelerle öğütülürler. Karışımlar kurutulduktan sonra havanda öğütülerek toz formuna getirilirler. Bu yöntem az miktarda hazırlanacak numuneler için pek elverişli olmayan, ancak etkili bir yöntemdir.

Bilyeli Kuru Öğütme: Kuru toz karışımı, zirkonyum oksit ya da alümina bilyeler ile öğütülür. Bu yöntemin avantajı tozların yaş yöntemdeki gibi kurutulması için zaman harcanmaz; fakat bu yöntem sadece serbest akış gösteren toz hammaddeler için kullanıma uygundur. ZnO gibi serbest akış özelliği sergilemeyen tozlar için elverişsizdir. Bu tür tozlar hızlı granüle olur, yapışkanlık veya hızlı nem tutma özellikleri sebebiyle kuru öğütmeye uygun değildir.

Havanda Karıştırma: Kuru hammaddeler mümkün olduğunca homojen bir karışım hazırlamak amacıyla agat ya da porselen havanlarda otomatik olarak ya da el ile yeterli bir biçimde karıştırılırlar. Diğer yöntemler içinde en az zaman harcanan ve az miktardaki numuneler için en pratik yöntemdir. Ancak, diğer yöntemlerle üretilen karışımlara göre mikroskobik ölçekte homojenlik yeterli düzeyde sağlanamaz [26].

Fosforesans pigmentlerin üretiminde kullanılabilecek en uygun altlık malzemesi yüksek saflıkta kuvars camıdır. Ancak bazı bileşenler (örn., alkaliler) sinterleme esnasında kuvars camla reaksiyona girebilirler. Böylesi problemleri engellemek için yüksek saflıkta alümina potalar gibi sinterleme sürecine ve bileşenlere uygun alternatif altlık malzemeleri kullanılmaktadır.

Uçucu bileşenler içermeyen ham karışımlar fırın atmosferiyle tam bir etkileşim için üstü açık potalarda pişirilmelidirler. Uçucu bileşenlere sahip karışımlar ise fırın atmosferiyle etkileşimi engellemek için çok sıkı kapatılmamış, en azından bazı uçucu bileşenleri altlık içinde tutmaya yarayan potalarda pişirilmelidirler. Işıldar malzeme üretiminde sıklıkla tek tarafı kapalı silika tüpler kullanılır ve birbiri içerisine girerek kullanılırlar [26].

Işıldar malzeme sinterleme süreci genellikle 500–1600 °C sıcaklık aralığında çalışmaya uygun elektrikli fırınlarda (atmosfer kontrollü) gerçekleştirilir. Yüksek hassasiyette otomatik sıcaklık kontrolörüne sahip fırınlar tercih edilmelidir. Atmosfer kontrollü fırınlarda atmosfer çok iyi bir şekilde

yapılmalı ve fırın bağlantıları (gaz giriş-çıkışı) herhangi bir gaz sızıntısına sebep olmayacak şekilde olmalıdır [26].

Gerçekleşmesi istenilen tepkimeye ve elde edilmesi hedeflenen malzemeye bağlı olarak fosforesans pigmentlerin sinterlenmesi birbirinden farklı atmosfer koşullarında yapılmaktadır. Oksijen ağırlıklı fosforesans yapılar; istenen ışıldar malzeme sistemine (oksitler, silikatlar, fosfatlar v.b.), oksitleyici (O_2), inert (N_2 , Ar_2) veya indirgen (CO , H_2 , NH_3) atmosferde sinterlenebilirler. Kükürt esaslı ışıldarların sülfürizasyonu H_2S veya inert CS_2 atmosferinde gerçekleştirilmektedir. Bu gazların birçoğu birbirleriyle değiştirilerek kullanılabilir. Örneğin; ışıldar malzeme bileşiminin N_2 veya Ar gaz ortamlarında sinterlenmeleri fark yaratmaz. Çünkü her iki gaz ortamı da inerttir [26].

Reaktif olmayan veya durgun gaz (N_2 gibi) veya çok az indirgen gaz ($< H_2$, N_2 'ye göre hacimce % 1) ortamlarında, özellikle Eu^{+2} gibi iyonların tekrar oksitlenmesini engellemek veya minimuma indirmek ve tek değerlikli veya sıfır değerlikli (metal) hale indirgenmesinden kaçınmak, üretilmesi hedeflenen ışıldarın rengi ve kristal yapısının tam olarak oluşabilmesi açısından önemlidir [27].

Uygun tane boyutu aralığında olmak ve ışıldar malzeme yapısının çeşitli özellikleri korumak suretiyle daha ince tozların elde edilebilmesi amacıyla sinterlenen ışıldarlar öğütme işlemine tabii tutulmaktadır. Fırından çıkan katı kütle halindeki yapılara hassas bir şekilde değirmende öğütme yapılmalıdır. Sert ve yapıyı bozacak bir öğütmeden kaçınılmalıdır.

Sinterleme sonrası ışıldarlar kötü ya da yapısı deforme olmuş topraklar içeriyorsa bu durum sinterlemede veya karışımında hata olabileceğinin bir göstergesidir. Bazı ışıldar malzeme bileşimlerinin pişirim sonrası istenmeyen kalıntılardan (örneğin; halojenler) arındırılması amacıyla yıkanması gerekebilir. Tüm ışıldar tozları üretim sonrası kapalı ve etiketli kaplarda saklanmalıdırlar. Bazı ışıldarlar uzun süre hava ortamında kaldıklarında kararlı olmayabilirler, dolayısıyla nem kapma veya hidrate olma ihtimali vardır. Özellikle alüminat sistemindeki ışıldarlar için ek işlemlerle ışıldar tanecikler hidrate olmaya karşı dayanıklı hale getirilirler [26].

2.2. Fosforesans Pigmentlere Uygulanan Testler ve Analizler

2.2.1. Kimyasal analiz

Çalışmalarda kullanılan hammaddelerin, ticari beyaz ışıldarın kimyasal bileşimleri Rigaku Marka, ZSX Primus model XRF (X-Işını Floresans) cihazıyla tespit edilmiştir.

7 gr lityum tetraborat ile 0,7 gr analizi yapılacak toz tartılarak agat havanda homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Karışım otomatik eritiş cihazında platin kroze içerisinde ergiyik hale gelerek kalıba dökülür ve 40x3 mm (çapxkalınlık) boyutlarında cam tablet haline gelmektedir. İlgili hammaddenin analizi, söz konusu tabletin XRF cihazına yerleştirilmesi ile yapılmıştır.

2.2.2. Tane boyut dağılımı analizi

Ticari beyaz ışıldarın ve çalışmalarda üretilen numunelerin tane boyutu ve dağılımı analizleri Malvern marka Hydro 2000G model lazer tane boyut analizi cihazı ile belirlenmiştir.

2.2.3. Mikroyapı ve elementel analiz

Ticari beyaz ışıldara ve çalışmalarda üretilen ışıldar tozlara ait mikroyapı çalışmaları Zeiss marka EVO50 model taramalı elektron mikroskopunda (SEM) yapılmıştır. Ayrıca, belirli sistemlerde oluşan kristallerin kimyasal bileşimini belirlemek amacıyla yine aynı cihazda enerji dağılımlı x-ışınları (EDX) analizi uygulanmıştır.

2.2.4. Faz analizi

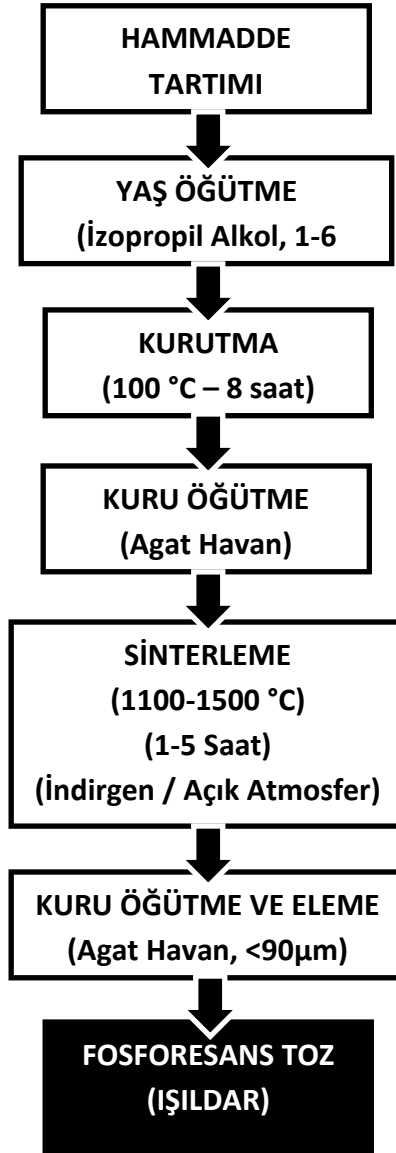
Ticari beyaz ışıldar ile çalışmalarda üretilen numunelere ait fazlar Rigaku marka Rint 2000 serisi XRD (X-ışını kırınım) cihazı ile Cu tüpüne 40 kV gerilim ve 30 mA akım uygulanarak belirlenmiştir. Analizler toz numunelere (<90 µm) 10–70° arasında 2°/dk hız ile 2θ açısında taranarak yapılmıştır.

2.2.5. Yayınım (emisyon)/uyarma (eksitasyon) dalga boyu ve şiddeti ölçümü

Ticari beyaz fosforesans pigment ile çalışmalarda üretilen ışıldarlara ait yayılım/uyarma dalga boyu ve şiddeti ölçümleri; Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü bünyesindeki laboratuvarında bulunan Perkin Elmer marka LS55 model floresans spektrofotometre ve Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü bünyesindeki laboratuvarında bulunan Photon Technology International (PTI) marka, QuantaMaster™ 30 model florometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizler Fosforesans ya da Floresans modlarda gerçekleştirilmiştir. Toz numuneler için yüksek saflıkta ergitilmiş silika (fused silika) camlı hazne kullanılmıştır. 200–900 nm dalga boyu aralığında yapılan ön–tarama (pre–scan) analizi ile her bir numunenin uyarma ve yayılım dalga boyu belirlenmiş, elde edilen sonuçlara göre gerçek uyarma-yayılım dalga boyları ve şiddetleri belirlenmiştir.

2.3. Tez Çalışmalarında Işıldar Pigmentlerin Üretim Yöntemi

Tez çalışmalarında ışıldar malzemeler, ışıldar malzeme üretim yöntemlerinden katı-hal tepkimesi yöntemi doğrultusunda aşağıdaki üretim akış şemasına göre hazırlanmıştır.



Şekil 2.1. Işıldar malzeme üretim akış şeması

2.3.1. Ticari beyaz ışıldar üzerine çalışmalar

Çalışmalara Amerikan Risk Reactor Firması'ndan temin edilen "PPSB-0B Bright White Glow Pigment" kodlu ticari beyaz ışıldar pigmentin kimyasal analiz sonucu (Çizelge 2.1) ile başlanmıştır.

Çizelge 2.1. Ticari PPSB-0B Bright White Glow Pigment tozunun kimyasal analizi

Hammadde	Bileşenler (ağ.%)									
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	SrO	Eu ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	MgO	Y ₂ O ₃	TiO ₂	A.K.*
PPSB-0B Bright White Glow Pigment	9,04	14,22	0,11	38,67	0,88	0,61	5,66	30,08	0,73	-

*Ateş Kaybı.

İlk olarak ticari beyaz fosforesans pigmentin kimyasal bileşim sonucuna göre stronsiyum karbonat (SrCO₃), alüminyum oksit (Al₂O₃), kalsiyum karbonat (CaCO₃), magnezyum oksit (MgO), silisyum oksit (SiO₂), yitrium oksit (Y₂O₃), titanyum dioksit (TiO₂), evropiyum oksit (Eu₂O₃) ve disporisyum oksit (Dy₂O₃) hammaddeleri ve kristal sistemin sinterleme sıcaklığını (faz oluşum sıcaklığı) düşürücü bileşen olarak borik asit (H₃BO₃) kullanılmak suretiyle belirlenen model reçete doğrultusunda farklı karışım harmanı hazırlanmıştır (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Beyaz ışıldara ait başlangıç model reçete için çalışılan mol aralıkları

Hammadde	Mol Aralığı
Y ₂ O ₃	0,01-0,5
SrCO ₃	0,01-0,5
SiO ₂	0,01-0,5
Al ₂ O ₃	0,01-0,5
MgO	0,01-0,5
TiO ₂	0,001-0,1
Eu ₂ O ₃	0-0,01
Dy ₂ O ₃	0-0,01
H ₃ BO ₃	0-0,5

Ticari fosforesans pigmentin kimyasal analiz sonucu esas alınarak laboratuvar şartlarında hazırlanan model reçete, gerek oksitleyici ortamda (hava ortamı) gerekse zayıf indirgen atmosferde (% 1,5-10 H₂ / % 98,5-90 N₂) sentezlenmiştir. Ancak elde edilen ışıldar malzemelerde herhangi bir beyaz

ışıldama özelliği gözlenmemiştir. Bu çalışma sonucunda ticari beyaz fosforesans pigmentle ilgili olarak Risk Reactor firması ile iletişime geçilmiş, ayrıntılı bilgi talep edilmiştir. Firma beyaz fosforesans pigmentin 3 temel fosforesans pigmentin fiziksel olarak karışımından elde edildiğini söylemiştir. Mavi, kırmızı ve yeşil fosforesans pigment karışımından oluşan bu beyaz ışıldar malzemenin kimyasal analiz sonucuna göre tekrar sentezlenememe sebebi teyit edilmiştir.

Tez çalışmalarında ticari beyaz fosforesans pigmentin fotoluminesans analizi sonuçlarının referans malzeme olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

2.3.2. Beyaz ışıldar malzemelerin üretimi

Çalışmalara literatür bilgileri ve çalışmaları ışığı altında farklı sistemlerin denenmesi, optimum reçetenin belirlenmesi ve özgün beyaz fosforesans sistem hedeflenerek devam edilmiştir. Yararlanılan kaynaklardan seçilen ışıldar malzeme sistemleri, laboratuvarında mevcut hammadde potansiyeli ve çeşidi göz önünde bulundurularak belirlenmiştir.

Tez çalışmalarında Çizelge 2.3'te verilen host malzeme ve farklı yayınım merkezleri ile yardımcı katkı nadir topraklar üzerinde durulmuştur.

Çizelge 2.3. Seçilen host kristal ve çalışılan mol aralıkları

Host Malzeme (Ana Kristal)	Yayınım Merkezi (Aktivatör)		Yardımcı Katkı	
	Çeşidi	Miktar (Mol Aralığı)	Çeşidi	Miktar (Mol Aralığı)
Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	Eu ₂ O ₃	0,001-0,1	Dy ₂ O ₃	0,001-0,1
			Ce ₂ O ₃	
	Ce ₂ O ₃		Nd ₂ O ₃	
	Nd ₂ O ₃		Sm ₂ O ₃	
	Sm ₂ O ₃		Yb ₂ O ₃	
			Y ₂ O ₃	
	Pr ₆ O ₁₁		Pr ₆ O ₁₁	
			Er ₂ O ₃	

2.3.3. Öğütme/karıştırma ve eleme

Hassas terazide her bir reçete harmanı için 10'ar gram tartılan karışımlar 250 ml kapasiteli, farklı boyutlarda zirkonyum oksit bilyeler içeren zirkonyum oksit hazneye yüklenerek, izopropil alkol ortamında aksel değirmene hem öğütmek hem de karıştırmak amacıyla yüklenmiştir. Tüm reçetelerin karıştırma ve öğütme işlemleri 250 dev/dk hızda 2 saat sürelerde gerçekleştirilmiştir. Bu işlemde süre belirlenirken literatür bilgileri, daha önce yapılan çalışmalardan edinilen deneyim, kullanılan hammaddelerin tane boyutları ve fosforesans pigmentlerin spektroskopik özelliklerine etki göz önünde bulundurulmuştur.

Yaş öğütme/karıştırma sonrası izopropil alkollü karışımlar beherlere alınmış ve 100 °C'ye ayarlanan etüvde yaklaşık 8 saat sürede kurutulmuştur. Daha sonra beherlerdeki kurumuş karışımlarda oluşan agregaları yok etmek ve homojen karışımı tekrar sağlamak amacıyla agat havanda kuru öğütme/karıştırma yapılmıştır.

2.3.4. Pişirim

Pigment karışımlarının sinterleme işlemleri, laboratuvar şartlarında üretilen, yüksek saflıkta alümina kayıkçık şeklindeki potalara yüklenerek çalışılan ışıldar malzeme sistemine göre Protherm marka PTF 16/50/450 model atmosfer kontrollü tüp fırında veya Protherm marka ELV 180/8 model asansörlü fırında oksitleyici/açık atmosferde gerçekleştirilmiştir. Atmosfer kontrollü ortamda yapılan sinterlemelerde, her iki tarafından sızdırmazlığa sahip alümina tüp içerisine özel hazırlanmış gaz karışımı verilmiştir. Özel gaz karışımı % 95-98,5 Azot (N₂) ve % 5-1,5 Hidrojen (H₂) aralıklarında bileşimlerde seçilmiştir. Işıldar malzeme sistemleri farklı sıcaklıklarda (1200-1550 °C), farklı pişirim sürelerinde (1-6 saat) ve farklı atmosfer koşullarında sinterlenmiştir.

2.3.5. Pişirim sonrası öğütme ve eleme

Farklı beyaz ışıldar malzemeler sinterleme sonrasında sert agregalar şeklinde elde edilmiş, bu yüzden ışıldarların kullanılabilir ve analiz edilebilir toz formlara dönüştürülmesi için belirli bir tane boyutunun aralığına getirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, sinterleme sonrası agregalar otomatik agat öğütücüde

öğütölüp 90 µm'lik elekten geçirilerek, ticari beyaz fosforesans pigmentin tane boyut dağılımına uygun hâle getirilmiştir.

2.4. Beyaz Işıldar İle İlgili Sonuçlar ve Tartışmalar

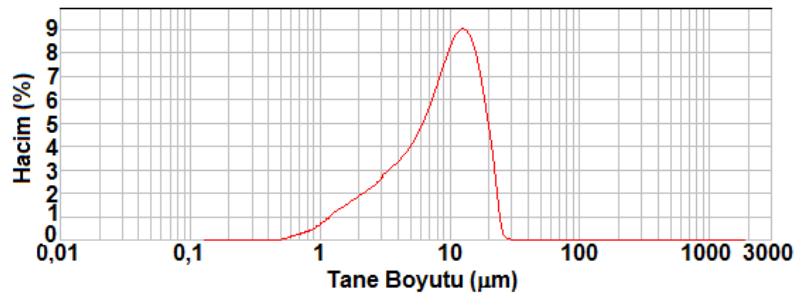
Tez çalışmalarında öncelikle Amerikan Risk Reactor Firması'ndan temin edilen PPSB-0B kodlu beyaz fosforesans pigment ve laboratuvar şartlarında sentezlenen ışıldar sistemleri incelenmiştir.

2.4.1. Kimyasal analiz sonuçları

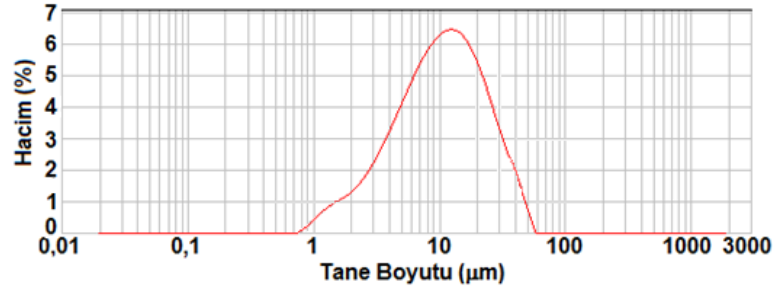
Çalışmalarda kullanılan ticari fosforesans pigmentin kimyasal analiz sonucu Bölüm 9'da sunulmuştur.

2.4.2. Tane boyut analizi sonuçları

Ticari beyaz fosforesans pigmentin ve çalışmalarda üretilen ışıldar tozlarının tane boyut dağılımları Malvern marka Hydro 2000G model lazer tane boyut analizi cihazında yapılmıştır (Şekil 2.2 ve 2.3). Lazer kırınım yönteminin temeli, tanelerin büyüklüğü ile ışınların kırılma açısı arasındaki ters orantı ilişkisine dayanmaktadır. Lazer kırınım yönteminde, tanelerin üzerine lazer ışınları gönderilmekte ve tanelere çarparak kırılan ve ileri yönde yansıyan ışınlar bir mercekten geçtikten sonra dedektörün üzerine düşmektedir. Dedektörün üzerine düşen ışınlar bir dönüştürücü vasıtasıyla sayısallaştırılarak bilgisayar aracılığıyla tane büyüklüğü ve yüzdesi hesaplanmaktadır.



Şekil 2.2. Ticari PPSB-0B kodlu beyaz fosforesans pigmente ait tane-boyutu dağılım eğrisi



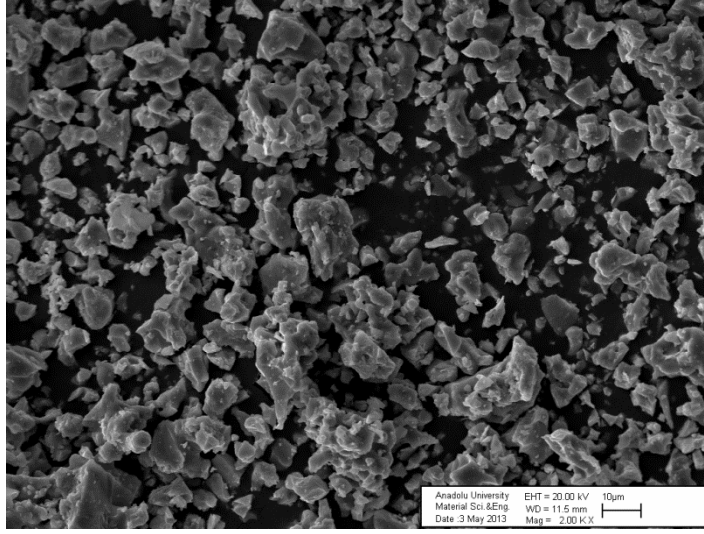
Şekil 2.3. Üretilen ışıldar malzemeye ait tane-boyutu dağılım eğrisi

Şekil 2.2’de verilen analiz sonucuna göre, ticari toza ait tane boyut dağılımı $d(0,1)$: 1,513 μm , $d(0,5)$: 12,946 μm ve $d(0,9)$: 63,105 μm olarak belirlenmiştir. Çalışmalar sonucu sentezlenen beyaz ışıldarda da benzer tane boyutu aralığı elde etmek için otomatik agat öğütücüde kuru öğütme yapılarak 90 μm elekten geçirilmiştir.

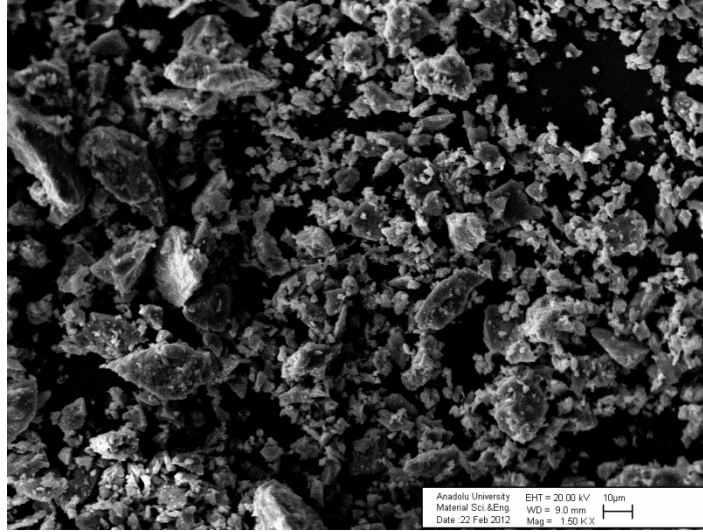
Çalışmalarda üretilen tüm beyaz ışıldar malzemelerin tane boyut-dağılımları genel olarak Şekil 2.2’de sunulan analiz sonucu esas alınarak öğütülmüştür. Elde edilen tane boyut dağılımı temsili ve ortalama olarak $d(0,1)$: 4,707 μm , $d(0,5)$: 13,431 μm ve $d(0,9)$: 70,923 μm ’dir. Böylelikle, optimum koşullarda öğütme işlemi ile ticari pigmentlerle benzer tane boyut dağılımına sahip beyaz ışıldar tozlar üretilmiştir.

2.4.3. SEM analizi sonuçları

Ticari PPSB-0B kodlu beyaz fosforesans pigmente ve çalışmalarda üretilen ışıldar tozlara ait SEM analiz sonuçları Şekil 2.4 ve 2.5’te sunulmuştur.



Şekil 2.4. Ticari PPSB-0B kodlu beyaz fosforesans pigmente ait SEM görüntüsü

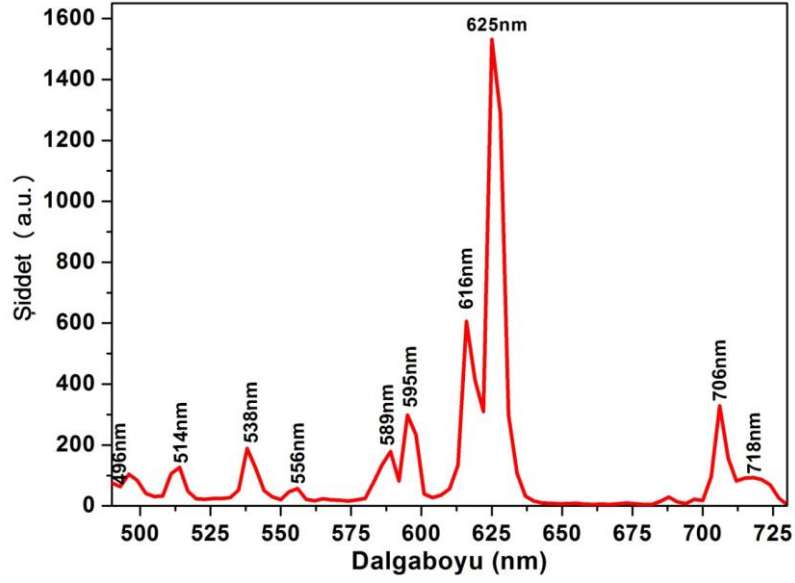


Şekil 2.5. Üretilen beyaz ışıldar toza ait SEM görüntüsü

Mikroyapı görüntüleri karşılaştırıldığında her iki tozun da benzer tane boyut dağılımına ve morfolojik olarak düzensiz şekilli kırık tanelerden oluştuğu fakat çalışmada üretilen beyaz ışıldar tozun 10 µm üstü taneleri daha fazla içerdiği görülmektedir.

2.4.4. Fotoluminesans analizi sonuçları

Ticari PPSB-0B kodlu beyaz fosforesans pigmente ait yayınım dalga boyu/şiddeti Şekil 2.6'da sunulmuştur.



Şekil 2.6. Ticari PPSB-0B kodlu beyaz fosforesans pigmente ait yayılım spektrumu

Ticari beyaz fosforesans pigmentin 360 nm uyarma altında elde edilen yayılım dalga boyu spektrumu incelendiğinde, mavi (450-500 nm), yeşil (500-550 nm) ve kırmızı (550-750 nm) bölgelerde ışımalar gözlenmiştir. Kırmızı bölgedeki ışımaların şiddetinin en yüksek olduğu da ortaya çıkmıştır. Ayrıca ticari toza yaklaşık olarak 363 nm uyarma dalga boyuna sahip bir lamba yaklaştırıldığına kırmızı renkte ışıltama ağırlıklı olarak gözlenmiş, lamba kaldırıldığında ise karanlıkta beyaz ışımaya gözlenmiştir. Ticari beyaz fosforesans pigmentin fiziksel olarak bu üç renk bölgelerinde fosforesans pigmentlerin karışımı sonucu elde edildiği düşünüldüğünde elde edilen tozun analiz sonucunda bu üç renk dalga boyunda ışımaya vermesi de beklenen bir durumdur.

2.4.5. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ kristal sisteminde ışıldar malzeme çalışmaları

Silikat esaslı ışıldarlar, alüminat esaslı fosforesans malzemelerle kıyaslandığında suya dayanım, kimyasal kararlılık ve renk çeşitliliği bakımından son zamanlarda ilgi çeken bir araştırma konusu haline gelmiştir. Eu^{+2} katkılı $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ sisteminin optik özellikleri Smith tarafından, daha sonra $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ve $\text{BaSrMgSi}_2\text{O}_7$ host sistemlerin lüminesans özellikleri Blasse ve ark. ile Brill tarafından, $\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{+2}$ (M= Ca, Ba, Sr) ve $\text{BaMgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{+2}$

ışıldarları üzerine de Barry tarafından yapılan çalışmalar bu konuda temel teşkil etmiştir [28].

Åkermanit yapıdaki $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ silikat bileşiği $P-42_1m$ uzay grubu ve $a=7,8338(6)$ Å ve $c=5,0082(5)$ Å latis parametreleri ile tetragonal kristal sistemde kristalize olmuştur. Kristal latiste kristalografik olarak üç bağımsız katyon sitesi; Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Si^{+4} olarak bulunmaktadır. Ca^{+2} iyonu, Ca-O mesafesi ortalama 2,573 Å olmak suretiyle 8 oksijen atomu ile düzenlenmiştir. Mg^{+2} ve Si^{+4} iyonların her ikisinin de tetrahedral sitede, ortalama M-O mesafeleri 1,916 Å ($M= \text{Mg}$) ve 1,624 Å ($M= \text{Si}$) olacak şekilde yer aldığı belirlenmiştir [29].

Bu sistemde literatür araştırmalarının ışığı altında ilk olarak ana kristal yapıda CaCO_3 , Mg(OH)_2 , SiO_2 , H_3BO_3 ve katkı malzemesi olarak Eu_2O_3 ve Dy_2O_3 hammaddeleri kullanılmak suretiyle belirlenen model reçete doğrultusunda harman hazırlanmıştır (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu, Dy ışıldar malzemeye ait başlangıç reçetesi

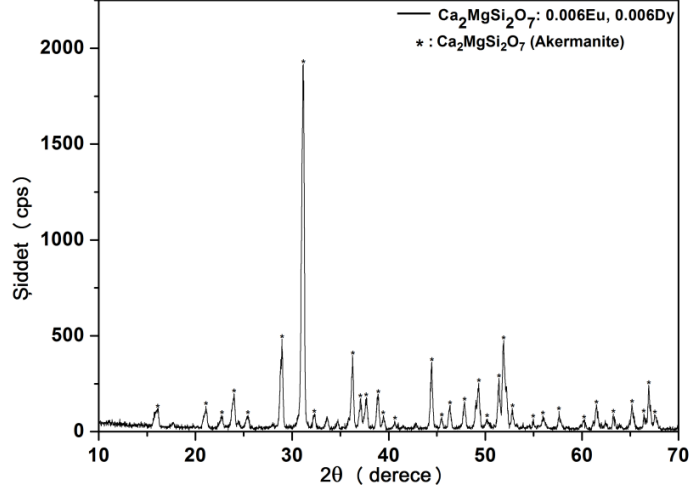
Oksit	Miktar (mol)
CaO	0,5 – 2,5
MgO	0,1-1,5
Eu_2O_3	0,001 – 0,01
Dy_2O_3	0,001 – 0,01
B_2O_3	0,001-1

Başlangıç reçetesi olarak üretilen $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$:Eu, Dy ışıldar toza ait XRD analizi Şekil 2.7’de verilmiştir.

$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ konut kristal olarak hazırlanan reçeteye ait XRD deseni incelendiğinde, söz konusu sistemde ana kristal $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ fazı standart XRD deseni PDF37-0045 verisi dahilinde tek başına ortaya çıkmıştır. Bu kristal yapı, $P4_2/m$ uzay grubu ile tetragonal bir simetriye sahiptir. Bu yapıda benzer çaplara sahip olan Eu^{+2} ve Dy^{+3} iyonlarının genellikle Ca^{+2} sitelerinde bulunması beklenen bir durumdur [30].

Gerek tozun fiziksel görünümü gerekse karanlıkta yaydığı renk sarımsı yeşildir. Fosforesans özelliğe sahip $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ fazının tek başına, homojen faz

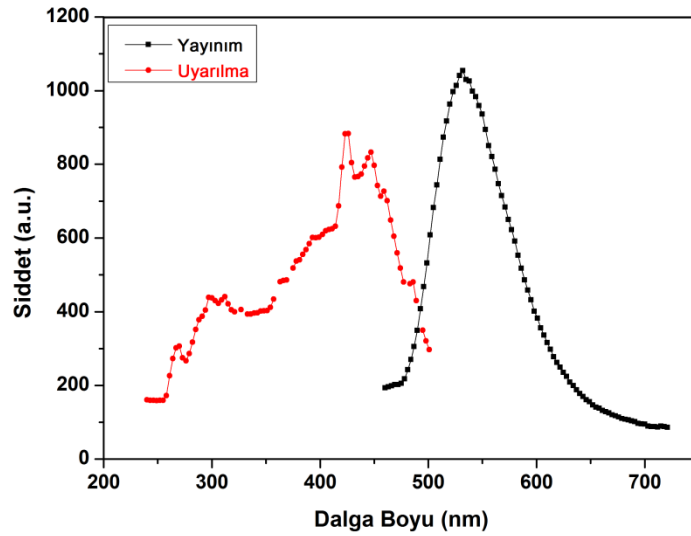
olarak bulunması sonucu istenilen özellikte sarı-yeşil renkte ışıldama yapan tozun üretimi literatür bilgilerini de destekler şekilde mümkün olmuştur.



Şekil 2.7. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ host kristalli ışıldara ait XRD deseni

XRD analizi gerçekleştirilen ışıldarın fotoluminesans cihazı ile uyarma ve yayılım dalga boyu ve şiddetleri belirlenmiştir.

Şekil 2.8’de gösterilen $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{+2}$ ışıldarının fotoluminesans analiz sonucu, 426 nm’de uyarıldığında 532 nm’de (yeşil bölgede) geniş band yayılım piki vermektedir. Bu yayılım Eu^{+2} iyonunun $^8\text{S}_{7/2}(4\text{f}^7)$ temel hali ile $4\text{f}^65\text{d}^1$ uyarılmış hali arasındaki geçişler sebebiyle gerçekleşmektedir [30].

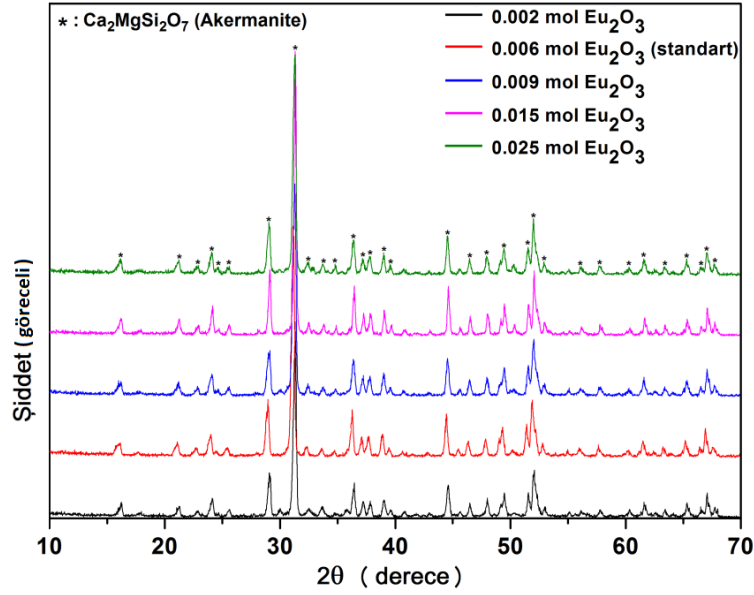


Şekil 2.8. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}, \text{Dy}$ ışıldar malzemesine ait fotoluminesans analizi

Başlangıç reçetesinde host kristal malzeme $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, aynı kalmak koşulu ile ilk olarak yayılım merkezi evropiyum miktarı üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

Evropiyum Oksit (Eu_2O_3) Miktarı Üzerine Yapılan Çalışmalar

Başlangıç model reçetesi üzerinden evropiyum oksitin molce miktarları değiştirilerek, 0,001-0,3 mol aralığında Eu_2O_3 kullanılmasının tozun spektroskopik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla belirtilen mol aralığında değişen miktarlarda Eu_2O_3 içeren 4 farklı reçete hazırlanmıştır. Hazırlanan reçeteler sırasıyla B-Eu1, B-Eu2, B-Eu3 ve B-Eu4 olarak kodlanmıştır. Farklı mol değerlerinde Eu_2O_3 içeren fosforesans sistemlerin toplu haldeki XRD desenleri Şekil 2.9'da sunulmuştur.



Şekil 2.9. Farklı Eu_2O_3 miktarlarına sahip ışıldar pigmentlere ait XRD desenleri

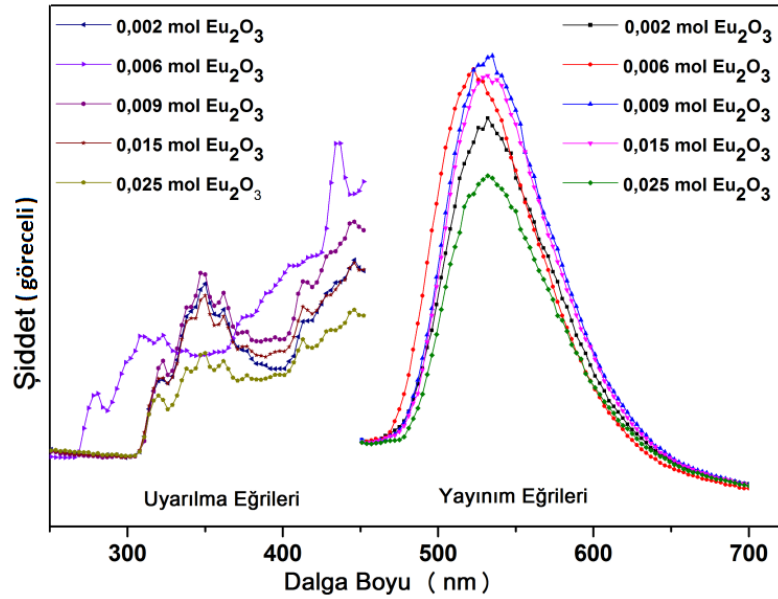
Farklı mol değerlerinde Eu_2O_3 içeren fosforesans sistemlerin toplu haldeki XRD desenleri incelendiğinde çalışmalar kapsamında Eu_2O_3 miktarındaki değişimler ana kristal yapının bozulmasına ya da ikincil fazların oluşmasına neden olmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 2.5'de başlangıç reçetesi de dâhil olmak üzere elde edilen ışıldar pigmentlere ait uyarma ve yayılım değerleri görülmektedir.

Çizelge 2.5. Farklı miktarlarda Eu_2O_3 içeren ışıldar pigmentlere ait uyarma ve yayılım değerleri

Numune	Uyarma Taraması		Yayılım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
B-Eu0,002	446	583,58	532	841,41
B-Eu0,006 standart	426	783,31	532	954,22
B-Eu0,009	446	727,06	535	985,65
B-Eu0,015	446	657,36	532	939,32
B-Eu0,025	446	569,63	532	708,21

Şekil 2.10'da farklı Eu_2O_3 miktarlarına sahip ışıldar pigmentlerine ait uyarma ve yayılım spektrumları verilmiştir.



Şekil 2.10. Farklı Eu_2O_3 miktarlarına sahip ışıldar pigmentlere ait uyarma ve yayılım eğrileri

Ortalama 430 nm uyarma altında ışıldarların yayılım verilerine göre Eu_2O_3 miktarının 0.006, 0.009 ve 0.015 mol olduğu bileşimlerde 532 nm'de geniş bandda maksimum şiddet değerleri birbirine yakındır. Eu^{+2} konsantrasyonundaki değişimlerin yayılım ve uyarma eğrilerinde hem şekilsel hem de pozisyon açısından dikkate değer farklılıklara yol açmadığı ortaya çıkmıştır.

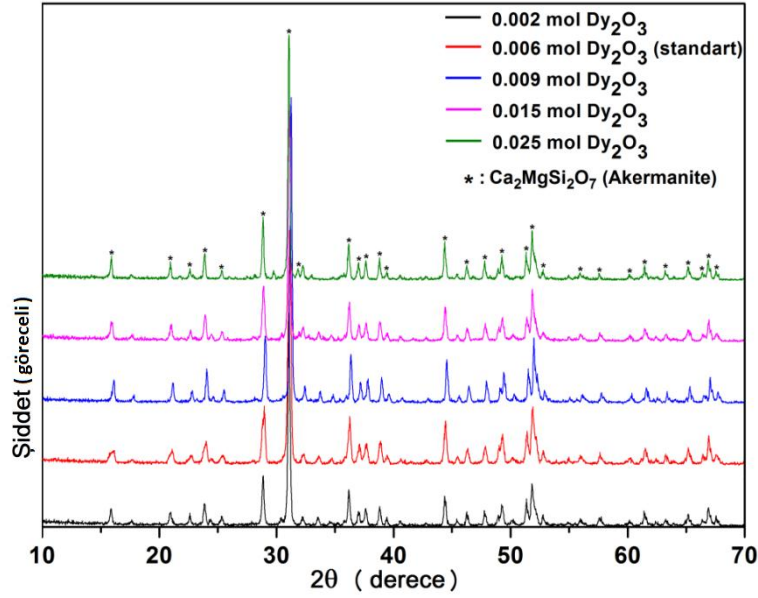
Sonuçlar irdelendiğinde, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ latisinde Eu^{+2} iyonlarının yalnızca Ca^{+2} sitelerine girebildiği ve 532 nm’de yayınım merkezi olarak görev aldığı belirlenmiştir [31]. Yayınım şiddetleri göz önüne alındığında Eu^{+2} iyon konsantrasyonunun optimum olduğu değer, 0.009 mol Eu_2O_3 içeren ışıldar malzemesindedir.

Herhangi bir Eu^{+2} iyonundan diğer bir Eu^{+2} iyonuna gerçekleşebilecek ışımaz enerji transferi ancak değişim etkileşimi, ışıma geri absorpsiyonu veya multipol-multipol etkileşimi ile gerçekleşebilir. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{+2}$ ışıldarında Eu^{+2} izole edilmiş yayınım merkezidir. Eu^{+2} ’deki $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ geçişi ancak değişim etkileşiminin yasaklı geçişler ile kritik aralıklarının 5Å ve enerji transferlerinden sorumlu olduğu durumlarda gerçekleşebilir. Bu durum, değişim etkileşimi mekanizmasının $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{+2}$ ışıldarında Eu^{+2} iyonları arasındaki enerji transferinde herhangi bir rol üstlenmediğini kanıtlamaktadır. Işıma geri absorpsiyon mekanizması ise yalnızca yardımcı katkı ve yayınım merkezinin floresans spektralarındaki geniş üst üste gelme durumlarında gerçekleşir. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{+2}$ ışıldarında ise yayınım ve uyarma spektralarına bakılarak bu durumun oluşması pek mümkün gözükmemektedir. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{+2}$ ışıldarında Eu^{+2} floresans mekanizması $4f \rightarrow 5d$ izin verilmiş elektrik-dipol geçişi olduğu için Dexter’in teorisine [29] dayanarak enerji transfer süreci elektrik multipol-multipol etkileşimine bağlı olmalıdır. Ayrıca literatür bilgilerine dayanarak, multipol-multipol etkileşimi iki iyon arasındaki mesafe 5Å olduğu anda oluşmaktadır. Eğer benzer çeşitte aktivatörler arasında enerji transferi gerçekleşirse multipolar etkileşim şiddeti, multipolar etkileşime sahip olan yayınım düzeyinden, yayınım şiddetindeki değişimlerle belirlenebilir [31].

Disporsiyum Oksit (Dy_2O_3) Miktarının Etkisi

Eu_2O_3 miktarı başlangıç değeri olan 0,006 mol seçilmiştir. Bir önceki aşamada Eu_2O_3 miktarının 0,009 mol olduğu çalışma en yüksek şiddette yayınım pik verse de 0,006 mol Eu_2O_3 içeren çalışmanın yayınım piki de çok az farkla benzer şiddette yayınım pikine sahiptir. Dy_2O_3 ’ün bileşimdeki molce miktarı değiştirilerek 0,001-0,1 mol aralığındaki Dy_2O_3 ’ün, ışıldar malzemenin spektroskopik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla belirtilen mol

aralığında değişik oranlarda Dy₂O₃ içeren 4 farklı reçete hazırlanmış ve sırasıyla B-Dy1, B-Dy2, B-Dy3 ve B-Dy4 olarak kodlanmışlardır. Farklı mol değerlerinde Dy₂O₃ içeren ışıldar tozların toplu haldeki XRD desenleri Şekil 2.11’de verilmiştir.



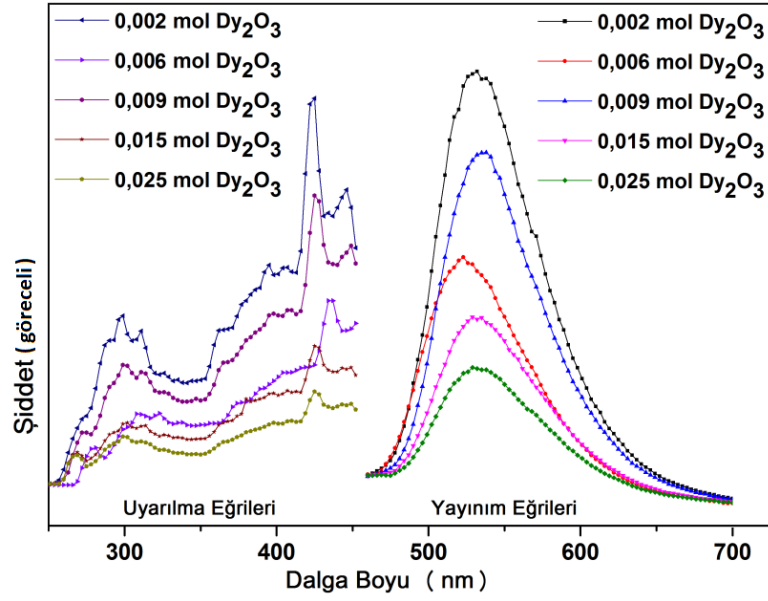
Şekil 2.11. Farklı Dy₂O₃ miktarlarına sahip ışıldar pigmentlere ait XRD desenleri

Sisteme farklı miktarlarda Dy₂O₃ ilave edilmesi ile hazırlanan tozlara ait XRD desenleri incelendiğinde temel faz olan Ca₂MgSi₂O₇ yanında ikincil fazlar oluşmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 2.6 ve Şekil 2.12’de her bir reçetenin spektroskopik ölçüm sonuçları, uyarma ve yayılım spektrumları verilmiştir.

Çizelge 2.6. Farklı miktarlarda Dy₂O₃ içeren ışıldar pigmentlere ait uyarma ve yayılım değerleri

Numune	Uyarma Taraması		Yayılım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
B-Dy0,002	425	1577,20	532	1682,78
B-Eu0,006 standart	426	783,31	532	954,22
B-Dy0,009	423	1195,62	532	1363,30
B-Dy0,015	423	603,89	529	719,59
B-Dy0,025	423	427,18	529	521,63



Şekil 2.12. Farklı Dy_2O_3 miktarlarına sahip ışıldar pigmentlere ait uyarılma ve yayılım eğrileri

Farklı miktarlarda Dy^{+3} içeren ışıldarların uyarılma ve yayılım dalga boyu ve şiddeti analizlerine göre 0,002 mol Dy_2O_3 içeren B-Dy0,002 kodlu bileşimde 532 nm’de maksimum şiddet değeri elde edilmiştir.

Daha önce yapılan literatür çalışmalarında Dy^{+3} iyonlarının tuzak görevi üstlendiği ve ışıldar malzemeye uzun ışıldama süresi özelliği verdiği belirlenmiştir. $(Sr,Ca)Al_2O_4:Eu^{+2}$, Dy^{+3} ışıldarında Dy^{+3} , boşluk tutucu ya da tuzaklayıcıdır. Uzun ışıldama özelliği veren, Eu^{+2} ’nin Eu^{+} ’ya indirgenmesi ile Dy^{+3} ’ün Dy^{+4} ’e yükseltgenmesini kapsayan bu modelin gerçekleşmesi yeterli enerji sağlanmadığı için yakın morötesi ya da görünür uyarılma altında imkânsızdır.

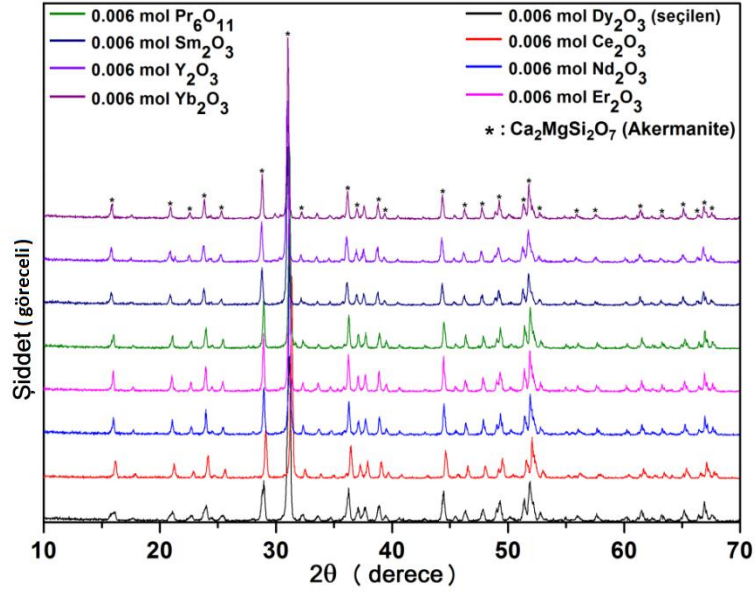
Son zamanlarda Dy^{+3} ’ün elektron tuzaklamasına yönelik olarak bir mekanizma geliştirilmiştir. Bu mekanizma, Eu^{+2} fotoiyonizasyonu ve Dy^{+3} iyonlarının elektronları iletkenlik bandı üzerinde tuzaklaması esasına dayanmaktadır. Eu^{+2} iyonlarının fotoiyonizasyonu uygun olmasına rağmen iletkenlik bandında 5d düzeyleri kısmi olarak yerleşmiştir. Aitasalo ve ark. $CaAl_2O_4: Eu^{+2}$, R^{+3} (R: yardımcı katkı) sisteminde ışıldar malzemeler üzerinde yaptıkları çalışmalar Eu^{+2} ’nin 5d düzeylerinden iletkenlik bandına doğru bir fotoiyonizasyonu olayına ve bunu takiben bir oksijen boşluğu ile elektron tuzaklamaya (kalsiyum boşluğu ve sonrasında R^{+3} iyon oluşumu ($R^{+3}-e^-$))

dayanmaktadır. Bir elektronun tuzaklardan Eu^{+2} iyonuna serbest bırakılmasının tersi süreci ışıldamayı sağlamaktadır [32].

Yukarıda anlatılan mekanizma silikat bazlı ışıldarlar için de geçerlidir. Bu mekanizmalara dayanarak ışıldar malzemelerde ışıldama süresi tuzakların varlığına ve enerji düzeyinin tuzak derinliğine bağlı bir kavramdır. Tuzağın enerji düzeyi ne kadar derinse, tuzaktan taşıyıcılara salınan enerji de o kadar fazla olmaktadır, dolayısıyla ışıldama süresi de daha uzun gerçekleşebilmektedir. Işıldama olayı, oda sıcaklığında yüksek enerjiyi belirlemek oldukça zor olduğu için açık bir şekilde ifade edilemez. Diğer bir ifadeyle eğer fosforesans numuneler ısıtılırsa, tuzaklanan taşıyıcılar daha çabuk serbest kalacaktır ya da salınacaktır. Bu sebeple bir tuzağın enerji düzeyi daha derinleştikçe tuzaklanan taşıyıcıları serbest bırakmak için daha yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulacaktır [32].

Yardımcı Katkı Olarak Farklı Nadir Toprakların Etkisi

Çalışmaların bu aşamasında Eu_2O_3 miktarı 0,006 mol olacak şekilde, Dy_2O_3 dışında farklı nadir toprak elementlerinin bileşimdeki molce miktarları 0,002 mol alınarak ışıldar malzemenin spektroskopik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla belirtilen miktarda farklı nadir toprak elementleri oksitlerini içeren 8 farklı reçete hazırlanmış ve sırasıyla B-Yb0,002, B-Y0,002, B-Dy0,002, B-Nd0,002, B-Pr0,002, B-Er0,002, B-Ce0,002 ve B-Sm0,002 olarak kodlanmıştır. Aynı miktarlarda ayrı ayrı nadir toprak oksitleri katkılanan ışıldar pigmentlerin toplu haldeki XRD desenleri Şekil 2.13’de verilmiştir.



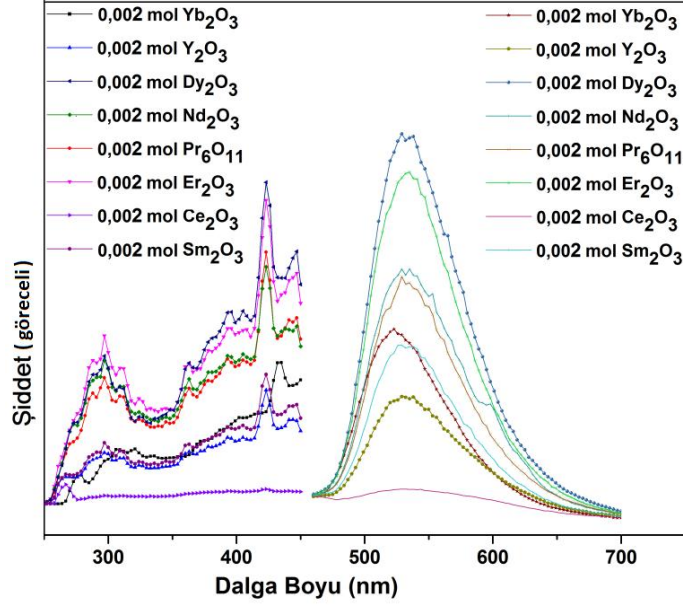
Şekil 2.13. Yardımcı katkı olarak aynı miktarlarda farklı nadir topraklar içeren ışıldar pigmentlere ait XRD desenleri

Sisteme aynı miktarlarda farklı çeşitte nadir toprak elementleri oksitleri ilave edilmesi ile hazırlanan tozlara ait XRD desenleri incelendiğinde temel faz olan $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ dışında ikincil fazlar oluşmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 2.7 ve Şekil 2.14’de her bir reçetenin spektroskopik ölçüm sonuçları, uyarma ve yayılım spektrumları verilmiştir.

Çizelge 2.7. Yardımcı katkı olarak aynı miktarlarda farklı nadir topraklar içeren ışıldar pigmentlere ait uyarma ve yayılım değerleri

Numune	Uyarma Taraması		Yayılım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
B-Yb0,002	423	883,31	529	1054,23
B-Y0,002	423	743,06	529	709,44
B-Dy0,002	435	1805,12	523	2055,11
B-Nd0,002	423	1373,24	535	1363,64
B-Pr0,002	423	1448,45	529	1324,32
B-Er0,002	423	1714,21	535	1857,20
B-Ce0,002	423	235,11	532	235,13
B-Sm0,002	423	823,22	529	973,10



Şekil 2.14. Yardımcı katkı olarak aynı miktarlarda farklı nadir topraklar içeren ışıldar pigmentlere ait uyarma ve yayılım eğrileri

Yayılım merkezi olarak Eu_2O_3 miktarı 0,006 mol iken, aynı miktarlarda farklı yardımcı katkıların kullanılması sonucu ışıldar malzemelerde genel olarak 530 nm’lerde maksimum yayılım ve 420 nm’lerde maksimum uyarma dalga boyu değerleri elde edilmiştir. Bu çalışmalarda da, daha önce de bahsedildiği gibi Eu^{+2} nin $^8\text{S}_{7/2}(4f^7)$ temel hal ve $4f^65d^1$ uyarılmış hali arasındaki geçişler sebebiyle 530 nm’lerde yayılım elde edilmiştir [30].

Bu nadir toprak elementleri oksitleri içerisinde standart reçete olarak belirlenen ve Dy_2O_3 ’ün kullanıldığı reçete en yüksek değerde şiddete sahiptir. Ancak şimdiye kadar yapılan çalışmalarda henüz beyaz fosforesans özellikle bir toz sentezlenememiştir. Dolayısıyla bu duruma etken olarak $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ kristal sistemi için beyaz fosforesans pigment elde etmede Eu^{+2} iyonlarının, yani Eu_2O_3 ’in yayılım merkezi olarak kullanılması gösterilebilir. Çalışmalara Eu^{+2} yerine farklı yayılım merkezleri kullanılması suretiyle devam edilmiştir.

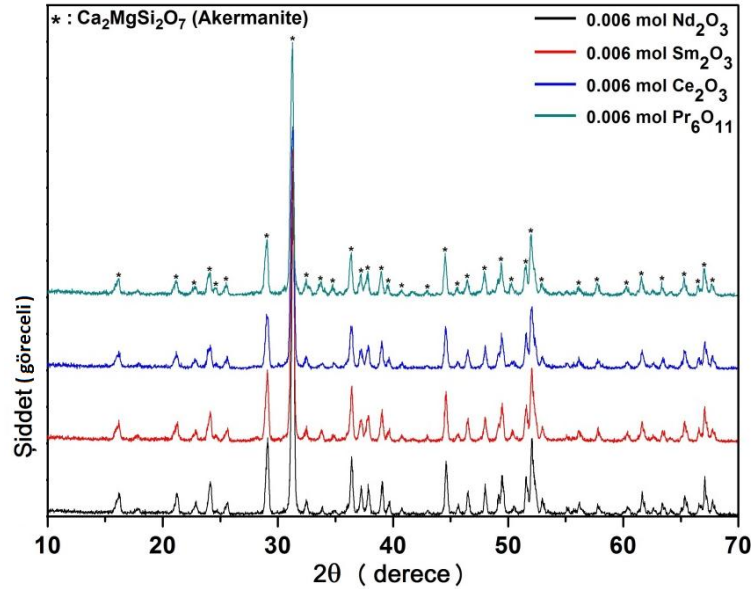
Yayılım Merkezi Olarak Eu_2O_3 Yerine Farklı Nadir Toprakların Etkisi

Çalışmalarda Eu_2O_3 0,006 mol ve 0,002 mol Dy_2O_3 olacak şekilde maksimum şiddette yayılım veren reçete optimum seçilmiştir. Ancak, beyaz fosforesans pigment elde etmek hedefi doğrultusunda host kristale farklı nadir

toprak elementi oksitlerinin yayılım merkezi olarak katkılanıp, bu yayılım merkezlerinin etkisi amaçlanmıştır.

Yayılım merkezi olarak Eu_2O_3 dışında farklı nadir toprak elementlerinin de bileşimdeki molce miktarları 0,006 mol olacak şekilde ortaya çıkan yeni ışıldar malzemelerin spektroskopik özellikleri incelenmiştir. Bu aşamada yardımcı katkı olarak Dy_2O_3 sistemde kullanılmamıştır. Deneysel süreçte belirtilen miktarda yayılım merkezi olarak farklı nadir toprak elementleri oksitlerini içeren 4 farklı reçete hazırlanmış ve sırasıyla B-Nd0,006, B-CeEu0,006, B-Sm0,006 ve B-Pr0,006 olarak kodlanmıştır.

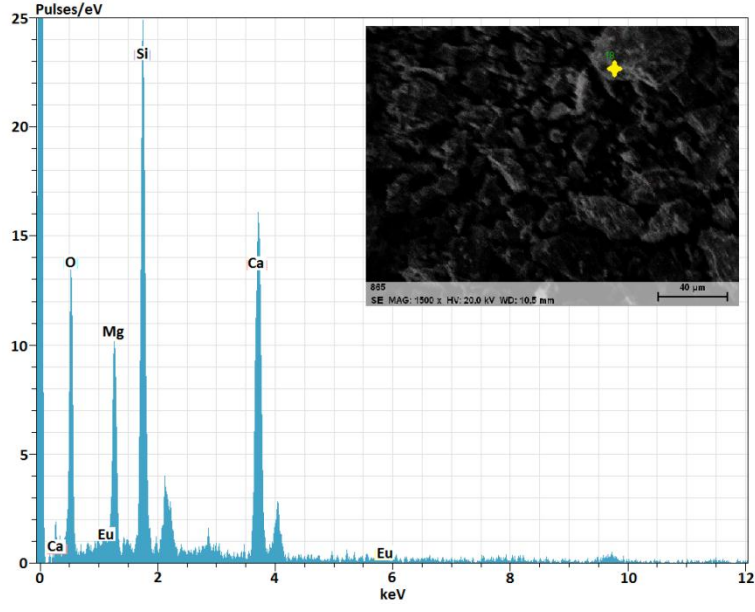
Elde edilen ışıldarların toplu haldeki XRD desenleri Şekil 2.15’de verilmiştir.



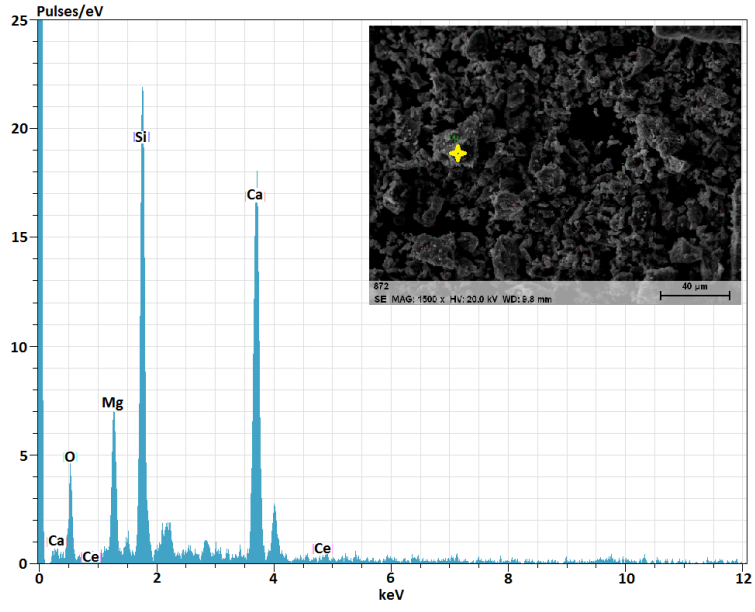
Şekil 2.15. Yayılım merkezi olarak farklı nadir topraklar katkılanan ışıldar pigmentlere ait XRD desenleri

XRD desenleri incelendiğinde temel faz olan $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ dışında ikincil fazların oluşmadığı belirlenmiştir. İkincil fazların oluşmaması ve host kristalin uygulanan sinterleme koşullarında % 100 oluşması elde edilen fosforesans pigmentin ışıldama verimi açısından önemli bir parametredir.

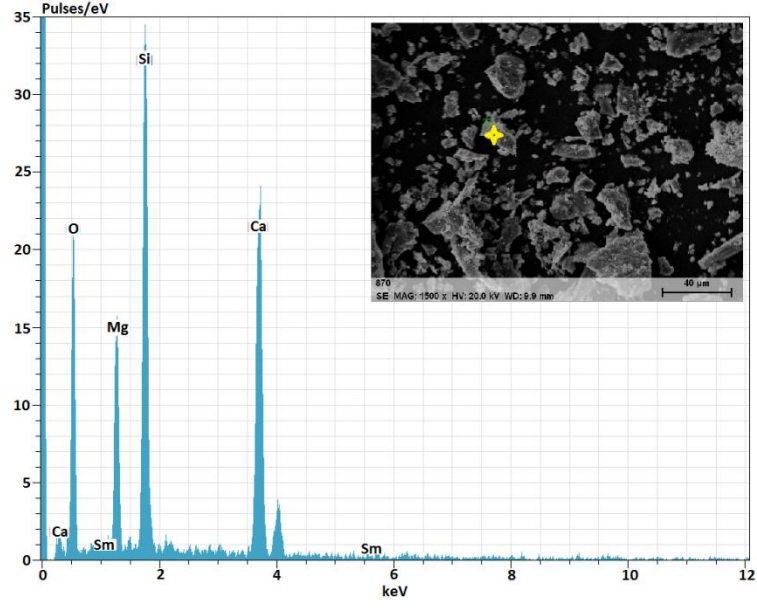
Üretilen fosforesans tozlara ait SEM ve EDX analizi sonuçları ise Şekil 2.16-19’da sunulmuştur.



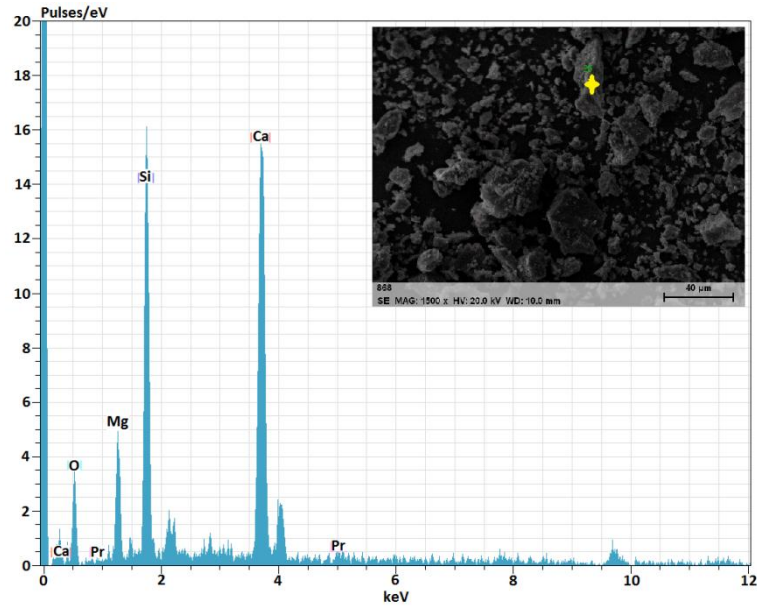
Şekil 2.16. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu sisteminde fosforesans pigmente ait EDX analizi



Şekil 2.17. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Ce sisteminde fosforesans pigmente ait EDX analizi



Şekil 2.18. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Sm sisteminde fosforesans pigmente ait EDX analizi



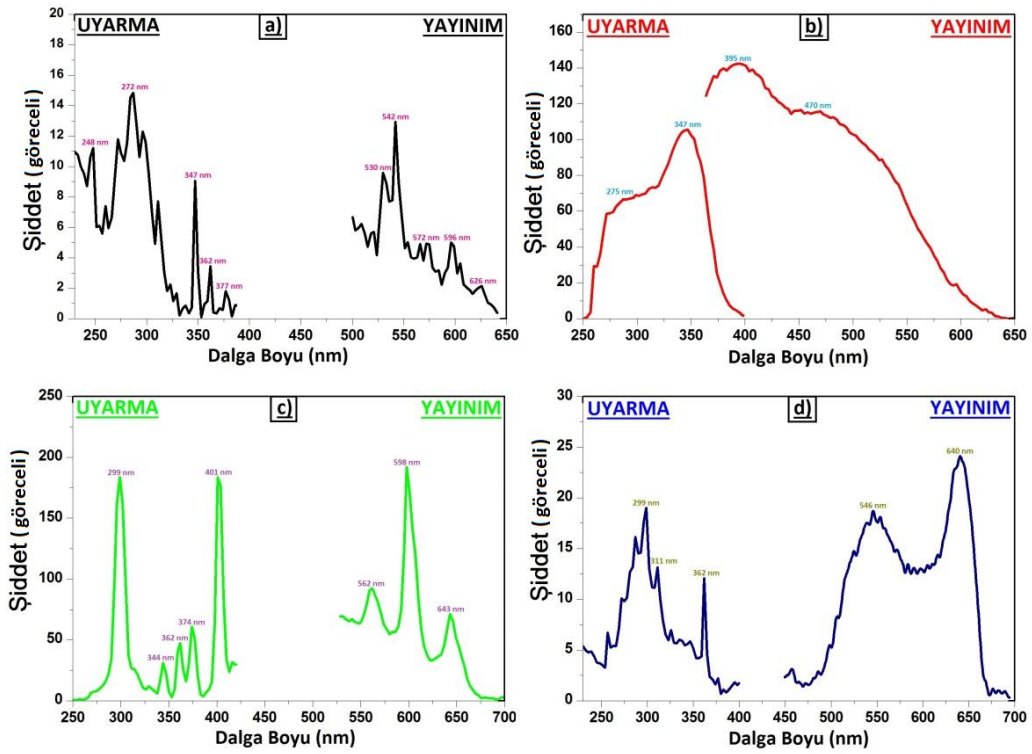
Şekil 2.19. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Pr sisteminde fosforesans pigmente ait EDX analizi

EDX analizi sonuçlarında $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ sistemine yayılım merkezi olarak katkılanan her bir nadir toprak elementi ayrı ayrı ortaya çıkmıştır. Katkılamalar oldukça az miktarda olduğu için EDX analizine de bu durum Pulse/eV şiddetinin çok düşük çıkması şeklinde yansımıştır.

Çizelge 2.8 ve Şekil 2.20’de her bir reçetenin spektroskopik ölçüm sonuçları ile uyarma ve yayılım spektrumları verilmiştir.

Çizelge 2.8. Yayınım merkezi olarak farklı nadir topraklar katkılanan ışıldar pigmentlere ait uyarma ve yayınım değerleri

Numune		Uyarma		Yayınım			
		Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)		
B-Eu0,006 standart		426	773,31	532	954,22		
a)	B-Nd0,006	<i>248</i>	<i>11,23</i>	530	9,58		
		272	11,79	<i>542</i>	<i>12,94</i>		
		347	9,07	572	4,93		
		362	3,45	596	5,01		
		377	1,82	626	2,15		
b)	B-Ce0,006	275	58,78	395	142,37		
		<i>347</i>	<i>105,56</i>	470	115,81		
c)	B-Sm0,006	299	183,77	562	92,18		
		344	30,96				
		362	47,21			598	192,07
		374	60,85			643	71,17
		<i>401</i>	<i>183,81</i>				
d)	B-Pr0,006	<i>299</i>	<i>19,01</i>	546	18,71		
		311	13,14	640	24,12		
		362	12,07				



Şekil 2.20. Yayınım merkezi olarak farklı nadir topraklar katkılanan ışıldar pigmentlere ait uyarma ve yayınım spektrumları (a) Nd_2O_3 katkılı, b) Ce_2O_3 katkılı, c) Sm_2O_3 katkılı, d) Pr_6O_{11} katkılı).

- Nd_2O_3 'ün yayınım merkezi olarak kullanıldığı sistem (Şekil 2.20-a), 272 nm uyarma sonucu 542 ve 530 nm'de belirgin, 572, 596 ve 626 nm'de düşük şiddette yayınımlar sergilemiştir. Nd^{+3} enerji seviyeleri diyagramına ve literatür çalışmalarına göre $^4I_{9/2}$ temel halden ($^4D_{3/2}$, $^4D_{5/2}$, $^2I_{11/2}$, $^4D_{1/2}$, $^2L_{15/2}$), $^2P_{3/2}$, ($^2P_{1/2}$, $^2D(1)_{5/2}$), ($^2K_{15/2}$, $^2G(1)_{9/2}$, $^2D(1)_{3/2}$, $^4G_{11/2}$), ($^2K_{13/2}$, $^4G_{7/2}$, $^4G_{9/2}$), ($^4G_{5/2}$, $^2G(1)_{7/2}$), $^4H_{11/2}$, $^4F_{9/2}$, ($^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$), ($^4F_{5/2}$, $^2H(2)_{9/2}$), $^4F_{3/2}$ uyarılmış hallerine uygun elektronik f-f geçişleri ortaya çıkmaktadır [33]. 542 nm'deki yayınım Nd^{+3} iyonunun $^2G_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ geçişi sonucu oluşmuştur [34]. Burada 345 nm'lerdeki geçişler ($^4D_{3/2}$, $^4D_{5/2}$, $^2I_{11/2}$, $^4D_{1/2}$, $^2L_{15/2}$) tez çalışmalarında elde edilen 347 nm'deki uyarma spektrumu için de geçerlidir. 596 nm'deki yayınım ise Nd^{+3} 'ün ($^4G_{5/2}$, $^2G(1)_{7/2}$) geçişi ile açıklanabilir.

Nd^{+3} katkılı kristaller ve cam sistemler katı-hal lazer malzemelerde sıklıkla kullanılmaktadır. Nd^{+3} $4f_3$ elektronlarının $^4F_{3/2}$ üzeri lazer seviyelerinden 4I_j tüm seviyelerine $J= 15/2$ (geçiş dalga boyu $\lambda \approx 1.8 \mu m$), $J= 11/2$ ($\lambda \approx 1.06 \mu m$) ve $J= 9/2$ ($\lambda \approx 0.88 \mu m$, temel hal) ile pek çok ve çeşitli geçişler gerçekleşmektedir.

Literatür çalışmaları incelendiğinde, yüksek güç ve kısa puls katı hal lazerleri gibi malzemelerden ve yüksek performans özelliği sergileyen Nd: cam lazerleri genellikle 1,06 μm dalga boyunda yayınan ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{11/2}$ geçişlidir. ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{13/2}$ (oda sıcaklığında flaş lamba ile uyarılmış) ve ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{9/2}$ (oda sıcaklığında lazer ve düşük sıcaklık flaş lamba ile uyarılmış) geçişine sahip Nd: cam lazerlerin lazer eylemi daha önce detaylı bir şekilde çalışılmıştır [35].

- Ce_2O_3 'ün yayınım merkezi olarak kullanıldığı sistem (Şekil 5.20-b), 345 nm uyarma sonucu 395 nm'de geniş band yayınımı göstermiştir. Bu yayınım, Ce^{+3} iyonlarının $5d \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ geçişi kaynaklıdır [36, 37]. 345 nm'deki morötesi bölgede gerçekleşen uyarma sonucu 395 nm'de oluşan mavi bölgedeki asimetric geniş yayınım, Ce^{+3} iyonlarının 5d halinden ${}^2\text{F}_{5/2}$ ve ${}^2\text{F}_{7/2}$ seviyelerine eşit izin verilmiş geçişlerinin sonucudur. Ayrıca, 275 nm'deki uyarma spektrumu, 5d halinin kristal alan ayrışması ile bölünen ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow 5d$ geçişi kaynaklıdır [38]. Ce^{+3} iyonunun 5d uyarma bandı yüksek enerjili olduğu için, genellikle bu iyonlar 200-400 nm aralığında etkin olarak uyarılabilmektedir.

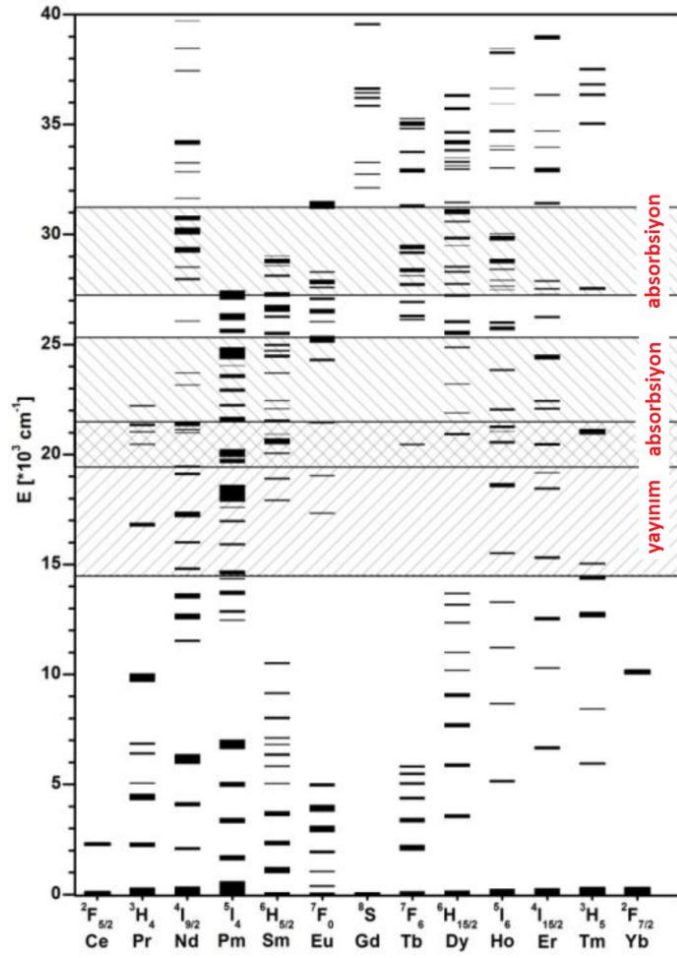
Ce^{+3} iyonu fotoluminesans malzemeler içinde ayrı bir yere sahiptir. Bu iyon izinli f-d geçişleri sebebiyle yoğun geniş band yayınımı vermektedir. Maksimum yayınım pozisyonu, Ce^{+3} iyonunun ligand ortamına bağlıdır [39].

Seryum katkılı malzemeler morötesine yakın bölgelerde birçok kullanım alanı bulmuştur. $4f^{n-1}5d$ düzey enerjileri ile kristalin ortam arasındaki ilişki konusunda özellikle Ce^{+3} iyonu katkılı sistemler üzerinde durulmuştur. Son zamanlarda Jia ve ark. 400 nm mavi bölgede, 10 saatten uzun süre ışıltama özelliğine sahip $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{+3}$ ışıltarını geliştirmiştir. Ce^{+3} 'ün özellikle Tb^{+3} için etkin bir sensitizer olduğu bilinmektedir. Ayrıca Ce^{+3} , temel konfigürasyondaki tek 4f elektrona sahip iyonudur. Ce^{+3} 'ün uyarılmış konfigürasyonunda, boş 4f kabuğu ile birlikte yalnızca bir 5d elektronu vardır. Bu yüzden, birden fazla 4f elektrona sahip nadir toprak iyonlarının uyarılmış konfigürasyonları için enerji seviyesi yapısını güçlü bir şekilde etkileyen 4f-5d geçişlerin yapısı Ce^{+3} 'ün 5d hallerinin kristal alan ayrışmasının hakimiyetindedir. Bu sebep dolayısıyla Ce^{+3} iyonunun uyarma spektrumu ve 4f-5d absorpsiyonu en düşük enerji kıyısındaki alüminat kristallerinin yayınımı geniş band absorpsiyonundan oluşmaktadır [40].

Lantanit f-d yapısını daha iyi anlayabilmek için Ce^{+3} iyonunun belirli bir host latisindeki uyarma spektrumu hakkında bilgi sahibi olmak önemlidir. Ce^{+3} iyonu $4f^1$ konfigürasyona sahiptir ve morötesi ile ışımaya uğradığında bu 4f elektronun 5d orbitaline uyarılması gerçekleşir. Dolayısıyla, Ce^{+3} iyonun uyarma spektrumu 5d orbitallerinin kristal alan ayrışması hakkında doğrudan bilgi vermektedir. Benzer kristal alan ayrışması aynı host latise sahip tüm nadir toprak iyonlarında gerçekleşmesi beklenen bir hadisedir [40].

Ce^{+3} iyonu $4f^1$ elektronik temel hal konfigürasyonuna sahiptir. Bu iyonun lüminesans özelliği en düşük 5d seviyesinden, spin-orbit çiftleşmesi ile $^2F_{5/2}$ ve $^2F_{7/2}$ bileşenlerine ayrıldığı temel hale geçişlerden kaynaklanır. En düşük 5d düzeyi pozisyonu yerel koordinasyon tarafından etkilendiği için Ce^{+3} yayınım dalga boyları farklı host latislerde, maviden kırmızıya kadar ki yayınım renklerden sorumlu morötesi bölgeden görünür aralığa kadar olabilmektedir. Oksit bazlı host latislerde Ce^{+3} yayınımı genellikle morötesinden mavi bölgeye (300-500 nm) kadarki spektral aralıktadır.

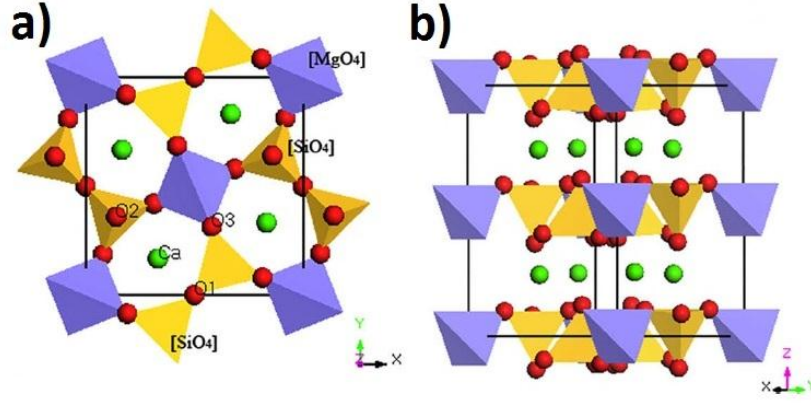
Ce^{+3} 'ün yayınım merkezi olduğu sistemlerde tuzaklamayı kusurlarla tamamlamak için aktivatör konsantrasyonu yükseltilebilir. Ancak, Ce^{+3} iyon konsantrasyonunun artırılması konsantrasyon sönümlenmesine yol açabilir, bu da uyarma enerjisinin Ce^{+3} komşuları arasına transfer edilebilmesi, kusurlara enerji göçünün gerçekleşmesi anlamına gelmektedir. Host latisten yayınan Ce^{+3} iyonlarına enerji akışını iyileştirmenin bir çözümü bir yardımcı katkının da sisteme ilave edilmesidir. Bu yardımcı katkı uyarma enerjisini yakalayabilir (eksitonları tutarak) ve bu enerjiyi Ce^{+3} iyonun etkin bir şekilde aktarabilir. Yardımcı katkı seçimi ise Dieke Diyagramı incelenerek yapılabilir. Şekil 2.21'de verilen Dieke Diyagramı'nda LuAG sistemi için Ce^{+3} 4f-5d absorpsiyon ve yayınım bandları işaretlenerek gösterilmiştir [41].



Şekil 2.21. 4f-5d Ce^{+3} ile birlikte üç değerlikli nadir topraklar için absorpsiyon ve yayınım bandlarının da verildiği Dieke diagramı [41]

Uygun yardımcı katkı Ce^{+3} yayını ve host latisin absorpsiyonu arasında konumlanan absorpsiyon düzeyleri ile karakterize edilerek seçilebilir. Ayrıca, seçilen yardımcı katkının yayını Ce^{+3} iyonu absorpsiyonu ile üst üste gelecek şekilde olmalıdır. Fazla yardımcı katkı konsantrasyonlarında ise yüksek enerjili uyarımlar altında ortaya çıkan elektron-boşluk çiftlerinin etkin bir şekilde yakalanabilmesi (tutulabilmesi) bu yardımcı katkılar sayesinde gerçekleşir ve bu olayı Ce^{+3} iyonlarına enerji transferi takip eder. Şekil 10.20 incelendiğinde Pr^{+3} , Tb^{+3} ve Tm^{+3} iyonlarının 3P_0 , 5D_4 ve 1G_4 yayını düzeyleri 450 nm Ce^{+3} absorpsiyon bandı ile üst üste geldiği için, bu iyonlar Ce^{+3} yayını merkezli bir sistemde potansiyel yardımcı katkı olarak seçilebilir [41].

Tez çalışmalarında ise $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ host kristaline yalnızca Ce^{+3} yayılımı merkezi olarak katılanmış, yardımcı katkı olarak yukarıda belirlenen üç nadir toprak iyonu ilave edilmemiştir.



Şekil 2.22. Åkermanit $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ kristal yapısı. (a) Z eksenine boyunca görünüm. (b) XY düzlemi boyunca görünüm. O simgelerindeki numaralar Åkermanit kristalindeki farklı pozisyonlara işaret etmektedir [42]

Mellilit grup maddelerde kristal yapısı, Warren tarafından belirlenen $\text{M}_2\text{T}_1\text{T}_2^2\text{X}_7$ genel formülüne sahiptir. Püskürük kayalarda, meteoritlerde ve maden eritme ocağı eriyiklerinde sıklıkla oluşan $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ gibi Åkermanit yapılar ise silikalarda mellilit grubun son üyesidir. Bu yapının yüksek kimyasal kararlılığı dolayısıyla ile fotoluminesans araştırmalar için uygun bir host olduğuna da daha önce değinilmişti [42].

Åkermanitin temel yapısı N fazı ile birlikte aynı uzay grubu ($\bar{\text{P}}4_21\text{m}$, tetragonal sistem) içerisinde (Şekil 2.22). Bu yapı ayrı tetrahedral ve [001] düzlemine paralel Ca katyon tabakalarından ($[\text{CaO}_8]$ polihedral katman olarak da adlandırılır) oluşmuştur. Tetrahedral tabakalar, 5-üyeli halkalardan oluşan $[\text{MgO}_4]$ tetrahedronları ile birbirine bağlı $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ dimmerlerinden ve tetrahedral tabakalar arasında köprü görevi gören 8-koordinatlı sitelerdeki büyük Ca katyonlarından oluşmuştur [42].

$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 'in kristal yapısı dolayısıyla bağımsız 4 katyon siteleri Ca_1^{+2} , Ca_2^{+2} , Mg^{+2} ve Si^{+4} kristal latiste yer almaktadır. Ca_1^{+2} 8 oksijen atomu tarafından, Ca_2^{+2} de 6 oksijen atomu tarafından çevrelenmişken, hem Mg^{+2} ve Si^{+4} katyonları tetrahedral sitelerdedir [28].

Katyonlarda etkin iyonik yarıçaplara bakıldığında, Eu^{+2} 'nin iyonik yarıçapı (1,12 Å) ile Ca_1^{+2} (1,12 Å) ve Ca_2^{+2} (1,00 Å) iyonik yarıçapları birbirine uygun olduğu için, Eu^{+2} iyonlarının Ca^{+2} sitelerine yerleşebileceği aşikârdır. Bununla birlikte Mg^{+2} (0,58 Å) ve Si^{+4} (0,26 Å) siteleri Eu^{+2} ile uyum sağlama açısından oldukça küçüktürler [28].

Çeşitli bileşiklerde Eu^{+2} ve Ce^{+3} iyonlarının düşük d-band kenarı enerji pozisyonları, Eu^{+2} yayının pikine iyi uyum sağlayan aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmaktadır [28]:

$$E = Q \left[1 - \left(\frac{V}{4} \right)^{1/v} x 10^{-n \cdot ea \cdot r} / 8 \right] \quad (1)$$

Q: Serbest bir iyon için düşük d-band kenar enerjisindeki pozisyonu (Eu^{+2} iyonu için genellikle 34.000 cm^{-1} değerinde),

V: Aktif kationun değeri (burada +2'dir),

N: İyonun şimdiki kabuğundaki anyonlarının sayısı (n değeri, bu iyon için 6 ve 8),

ea: Anyonları oluşturan atomların elektron afinite değerleri,

r: Host kristalde aktif kation ile yer değiştirilen host kationun yarıçap değeri.

Eu^{+2} iyonu, çeşitli koordinasyon numaralarına sahip farklı anyon kompleksleri içine sokulduğu zaman, ea değerleri de farklı olmaktadır. Jiang ve ark. yaptıkları çalışmada $[\text{CaO}_6]$ veya $[\text{CaO}_8]$ içerisindeki Ca^{+2} iyonlarının ea değerleri hesaplanmıştır. Yu Gong ve ark. yaptıkları bir başka çalışmada, denklem (1) yardımı ile yayının pikleri değerleri bulunmuş ve karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.9'da elde edilen bu veriler gösterilmiştir [28].

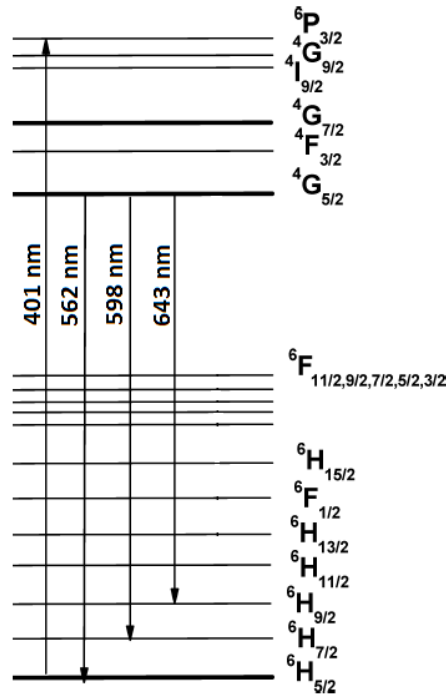
Çizelge 2.9. λ_{ca} ve λ_{ex} sonuçlarının karşılaştırılması [28]

n	r (nm)	ea (eV)	E (cm^{-1})	λ_{ca} (nm)	λ_{ex} (nm)
6	0,100	4,2	22412,8	446	454
8	0,112	1,9	18477,6	541	535

λ_{ca} Jiang ve ark., λ_{ex} ise Yu Gong ve ark. yaptıkları çalışmada bulunan yayının dalga boyu değerleridir. Her iki çalışmada da birbirine yakın değerler hesaplanmıştır. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ yapısındaki kısa dalga boyu yayının piki $[\text{CaO}_6]$

içinde Eu^{+2} 'ye ve uzun dalga boyu yayını piki de $[\text{CaO}_8]$ içinde Eu^{+2} 'ye ait olduğu da ortaya çıkmıştır [28].

- Sm_2O_3 'ün yayını merkezi olarak kullanıldığı sistem (Şekil 2.20-c), kırmızı-turuncu yayını 562, 598 ve 643 nm dalga boylarında göstermiştir. Bu yayınımlar ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_j$ ($J= 5/2, 7/2$ ve $9/2$) geçişlerine karşılık gelmektedir. Özellikle ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ geçişli 598 nm'deki yayını bandı en şiddetlidir. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Sm sisteminin temel 598 nm yayını bandı için uyarma spektrumu 299, 344, 362, 374 ve 401 nm dalga boylarındadır. Bu keskin pikler Sm^{+3} iyonunun 4f-4f iç kabuk geçişleri kaynaklıdır. Bu piklerden de 401 nm'deki uyarma bandı Sm^{+3} 'ün ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ({}^6\text{P}, {}^4\text{P})_{5/2}, {}^4\text{L}_{13/2}, {}^4\text{F}_{7/2}, {}^6\text{P}_{3/2}$ geçişlerine karşılık gelmektedir [43-45, 37]. Şekil 2.23'de $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Sm ışıldarına ait yayını sürecinin enerji düzeyi gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.23. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Sm ışıldarına ait yayını sürecinin enerji düzeyi gösterimi [44]

Çalışmalarda elde edilen Sm_2O_3 katkılı bu sistem mor ötesi lamba (360 nm uyarma) altında kırmızı-turuncu yayını da çıplak gözle görünebilir şekilde vermektedir.

- Pr_6O_{11} 'in yayını merkezi olarak kullanıldığı sistem (Şekil 2.20-d), 299 nm uyarma sonucu 640 nm'de (kırmızı) temel ve 546 (yeşil) ikinci geniş band

yayınımı göstermiştir. 640 nm'deki temel yayını Pr^{+3} iyonlarının $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ geçişi, 546 nm'deki yayını ise Pr^{+3} iyonlarının $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ geçişi kaynaklıdır [46-48].

1960'larda keşfedilen ve son yıllarda üzerinde araştırmaların yoğunlaştığı Pr^{+3} , kuantum kesici özelliği ile de bilinen bir iyondur. 4f5d tabakaları $^1\text{S}_0$ seviyesinin üzerinde konumlandığı zaman, yüksek enerjili morötesi bir foton spin-izinli ve eşit-izinli 4f \rightarrow 5d geçişi tarafından absorbe edilebilir. Enerji, ışısız durulma yoluyla daha az kararlı $^1\text{S}_0$ enerji haline sonradan transfer edilir. Burada, görünür bölgede çeşitli yayınımların gerçekleşmesi mümkün olabilmektedir [47].

2.5. Çalışmalarda Elde Edilen Fosforesans Pigmentlere Ait Fotoğraflar

Tez çalışmaları sırasında farklı birçok sistemde ve renkte ışıldama özelliğine sahip ya da ışıldama elde edilemeyen fosforesans pigmentler geliştirilmiştir. Çalışmalardaki amaç gerek uyarma altında gerekse uyarma kalktıktan sonra ışıldamaya bir süre devam eden beyaz fosforesans pigmentlerin üretilmesiydi. Dolayısıyla, karanlıkta mor ötesi ışık uyarımı altında ve uyarma kaldırıldıktan sonra düşük şiddette ve kısa süreli de olsa beyaz ışıldar pigmentler başarıyla sentezlenmiştir.

Çalışmalar sırasında elde edilen, beyaz da dahil olmak üzere karanlıkta farklı renklerde ışıldama yapabilen, iyileştirmeye ve geliştirmeye açık olan bu sistemde fosforesans pigmentlere ait fotoğraflar aşağıda sunulmuştur. Fotoğraflar aydınlık ve mor ötesi uyarma altında karanlıkta çekilmiştir. Fotoğraflar aynı değerlerde çekilmiştir ve photoshop programı ile üzerlerinde herhangi bir oynama kesinlikle yapılmamıştır.



Şekil 2.24. Tez çalışmaları sırasında beyaz bölgede yayılım yapan da dahil olmak üzere çeşitli ışıldarlara ait aydınlık ortam görüntüsü



Şekil 2.25. Tez çalışmaları sırasında beyaz bölgede yayılım yapan da dahil olmak üzere çeşitli ışıldarlara ait mor ötesi ışık altında karanlık ortam görüntüsü

2.6. Çalışmalarda Elde Edilen Beyaz Fosforesans Pigmentlerin Seramik Ürünlerde Uygulama ve Cam Ürünlerde Kullanımlarına Ait Örnek Fotoğraflar

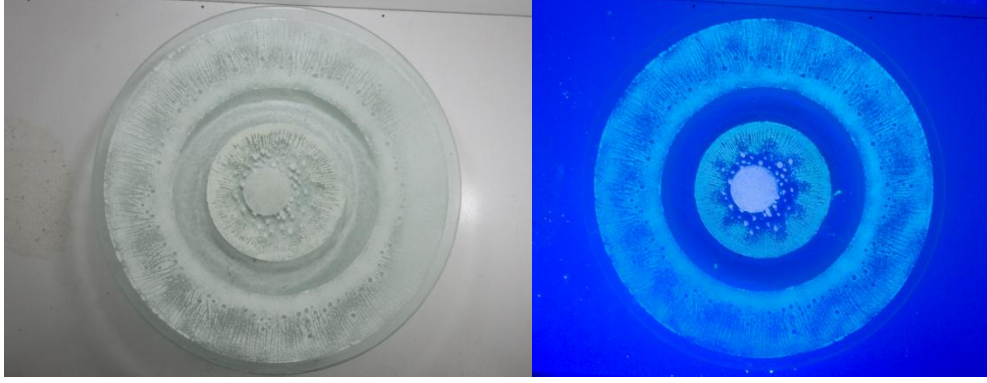
Tez çalışmaları sonucunda üretilen ve gerekli karakterizasyon testleri yapılan beyaz ışıldamalı fosforesans pigmentlerin seramik ürünlerde uygulama ve cam ürünlerde kullanım safhalarında başarılı ilk örnekler elde edilmiştir.

Çalışmalar sırasında elde edilen beyaz ışıldama yapabilen fosforesans pigmentlerin III. pişirim seramik dekor uygulamasına ve sıcak cam dekor ürününe ait fotoğraflar sunulmuştur. Fotoğraflar aydınlık ve mor ötesi uyarma altında karanlıkta çekilmiştir. Fotoğraflar aynı değerlerde çekilmiştir ve photoshop programı ile üzerlerinde herhangi bir oynama kesinlikle yapılmamıştır.



Şekil 2.26. Beyaz bölgede ışıldama yapan pigmentlerin kullanıldığı seramik çalışmalara ait aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri (Morötesi ışık ile uyarma)

İlk çalışmada (Şekil 2.26) beyaz zeminli ve parlak şeffaf sırlı duvar karosu üzerine, fosforesans pigmentli vetroza uygulamasına ait ilk örnek ürün üretilmiştir. Seramik sektöründe endüstriyel vetroza uygulamaları genellikle şeffaf fritler kullanılarak III. Pişirim (dekor pişirimi) ile yapılmaktadır, dolayısıyla bu çalışmada kullanılan şeffaf ve düşük ergime sıcaklığına (~790 °C) sahip vetroza frit de yine laboratuvar şartlarında geliştirilmiştir. İleride, özellikle beyaz ve farklı renk tonlarındaki ışıldarlarla renkli bir desen üzerine vetroza uygulaması bu çalışmanın devamı niteliğinde olabilecek durumdadır.



Şekil 2.27. Beyaz bölgede ışıltama yapan pigmentlerin kullanıldığı cam ürün çalışmalarına ait aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri (Mor ötesi ışık ile uyarım / Cam objede orta bölge)

Cam üründe kullanıma yönelik çalışmalarda (Şekil 2.27) ise yine laboratuvar şartlarında tez süresince geliştirilen firit, sarımsı-yeşil ve mavimsi-yeşil pigmentlerle birlikte beyaz fosforesans pigment de kullanılmıştır. Cam obje, Anadolu Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Cam Bölümü Öğretim Üyesi sayın Doç. Dr. Mustafa Ağatekin'in işbirliği ve desteği ile üretilmiştir. Dekoratif cam obje, iki adet 12 mm'lik dairesel düz cam arasına fosforesans pigmentlerin desen şeklinde serpilmesi, sandiviç formundaki objenin füzyon fırınında özel bir sıcaklık rejiminde birleştirilip, çökertme metoduyla çanak haline getirilmesi süreci takip edilerek üretilmiştir.

3. GENEL SONUÇLAR

Tez çalışmalarında öncelikle seçilen $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ host kristal yapı tek fazlı, herhangi bir ikincil faz içermeyen, optimum sinterleme sıcaklığı belirlenerek oluşturulmuştur. Bu yapıya hali hazırda literatürde yer alan çalışmalarda olduğu gibi yayılım merkezi olarak Eu_2O_3 , yardımcı katkı olarak Dy_2O_3 katkılanarak başlangıç reçetesi hazırlanmıştır. Bu sistem, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{+2} , Dy^{+3} ortalama 532 nm dalga boyu civarında verdiği yayılım ile sarı-yeşil bölgede ışıltama göstermiştir. Yine başlangıç reçetesi üzerinden sırasıyla Eu_2O_3 ve Dy_2O_3 miktarı üzerinden çalışmalar yapılarak optimum miktarlar Eu_2O_3 için 0,006 mol, Dy_2O_3 için 0,002 mol fotoluminesans özellikler dikkate alınarak belirlenmiştir. Yardımcı katkı Dy_2O_3 yerine farklı nadir topraklar (0,002 mol Yb_2O_3 , Y_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Er_2O_3 , Ce_2O_3 , Sm_2O_3) ayrı ayrı kullanılarak da ışıltama parlaklığı ve süresi için iyileştirme hedeflenmiş, sonuçta Dy_2O_3 kullanılan yapı optimum fotoluminesans özellikler göstermiştir. Ancak hali hazırda gelinen nokta yine sarı-yeşil bölgede ışıltama yapan ışıltar olmuştur, dolayısıyla çalışmaların sonraki aşamasında yayılım merkezi olarak Eu_2O_3 yerine ayrı ayrı 0,006 mol Ce_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 ve Pr_6O_{11} kullanmak suretiyle beyaz bölgede ışıltama elde etmeye yönelik deneyler gerçekleştirilmiştir. Nd_2O_3 katkılı yapı, sarı-yeşil bölgede (~540 nm) maksimum yayılımı göstermiş ancak şiddeti hem oldukça düşük hem de 363 nm uyarma dalga boyuna sahip UV-A lambası altında, karanlıkta gözle görülür bir ışıltama sergilememiştir. Ce_2O_3 katkılı yapı, yakın mor ötesinden (~390 nm) kırmızıya (~650 nm) kadar geniş bölgede yayılım (maksimum 395 nm) sergilemiş, 363 nm uyarma dalga boyuna sahip UV-A lambası altında, karanlıkta gözle görülür bir beyaz ışıltama sergilemiştir. Sm_2O_3 katkılı yapı, genellikle sarı ve kırmızı bölgede (562, 598 ve 643 nm) yüksek şiddette yayımla birlikte 363 nm uyarma dalga boyuna sahip UV-A lambası altında, karanlıkta gözle görülür bir kırmızı ışıltama göstermiştir. Pr_6O_{11} katkılı yapı ise sarı-yeşil (540 nm) ve kırmızı bölgede (640 nm) yayılımı düşük şiddette vermiş, ancak 363 nm uyarma dalga boyuna sahip UV-A lambası altında, karanlıkta gözle görülür bir ışıltama sergilememiştir.

Elde edilen genel sonuç, gözle görülür beyaz ışıltamanın yanı sıra kırmızı bölgede yayılımın da âkermanit yapıda özgün sistemde sentezlenebildiğidir.

Ayrıca Pr_6O_{11} ve Nd_2O_3 katkılı sistemler de fotoluminesans analizi sonuçlarına dayanarak ayrı ayrı hem beyaz hem de sarı-yeşil bölgede gözle görülür yayınım verme potansiyeline sahiptir. Dolayısıyla, tüm sonuçlar dikkate alınarak her bir sistem için ayrı ayrı yardımcı katkıları kullanılarak beyaz da dahil olmak üzere farklı renklerde ve kalıcı fotoluminesans özellik sağlanabileceği aşikardır. Daha sonraki çalışmalar $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ host kristaline ayrı ayrı Ce_2O_3 , Sm_2O_3 , Nd_2O_3 ve Pr_6O_{11} katkılayıp, her bir sistem için farklı nadir topraklar yardımcı katkı olarak ilave edilerek kalıcı fotoluminesans ya da fosforesans özelliğe sahip ışıldarlar elde edilmesine yönelik olacaktır. Ayrıca, her bir yayınım merkezi nadir toprak iyonunun farklı değerliklerde farklı renklerde ışıldama özellikleri sebebiyle bu sistemin hem zayıf indirgen atmosferde hem de açık atmosferde sinterlenip fotoluminesans özelliklerinin incelenmesi de potansiyel ve özgün çalışma olacaktır.

Tez konusu kapsamında yapılan çalışmalar KOSGEB, AR-GE, İnovasyon ve Endüstriyel Uygulama Destek Programı projesi için de kullanılmıştır. Yine, elde edilen veriler kullanılarak Mart 2012’de A.B.D., Scottsdale/Arizona’da, Phosphor Global Summit 2012 kongresinde poster sunumu gerçekleştirilmiştir. 2014 Haziran ayında ise İtalya/Montecatini Terme’deki CIMTEC 2014 kongresinde bir adet sözlü sunum da kabul edilmiştir. Tez çalışmalarında elde edilen sonuçlar kullanılarak Journal of European Ceramics dergisine gönderilen “The Effects of Different Activators and Sintering Atmosphere on the Luminescence Properties of Åkermanite Type Phosphors” başlıklı yayım da inceleme aşamasındadır. Çalışmalar süresince başka beyaz bölgede ışıldama sergileyen ışıldarlara ilave olarak “The Effects of Re-Firing Process under Oxidizing Atmosphere and Temperatures on the Properties of Strontium Aluminate Phosphors” başlıklı makale de Materials Research Bulletin dergisinde 2013 yılında basılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Ryer, A., *ILT Light Measurement Handbook*, International Light Technologies, 1-64, 1997.
- [2] Schubert, E. F., *Light-Emitting Diodes (Human eye sensitivity and photometric quantities)*, Cambridge University Press, 275-291, 2002.
- [3] Denis, G., Deniard, P., Rocquefelte, X., Benabdesselam, M., Jobic, S., The Thermally Connected Traps Model Applied to the Thermoluminescence of Eu^{2+} doped $\text{Ba}_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}$ materials ($x \sim 0.6$), *Optical Materials*, 32, 941–945, 2010.
- [4] Kaya Yesilay, S., Karacaoglu, E., Karasu, B., Effect of Al/Sr ratio on the luminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors, *Ceramics International*, 38, 5, 3701-3706, 2012.
- [5] Kaya Yesilay, S., Karacaoglu, E., Karasu, B., The particle size influence of starting batches on the phosphorescence behaviour of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ based bluish-green phosphors, *Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramics*, 111, 7, 393-397, 2012.
- [6] Karacaoglu, E., Karasu, B., The Effects of Re-Firing Process under Oxidizing Atmosphere and Temperatures on the Properties of Strontium Aluminate Phosphors, *Materials Research Bulletin*, 48, 10, 3702-3706, 2013.
- [7] Hebbink, G., *Luminescent Materials based on Lanthanide Ions*, Doktora Tezi, University of Twente, 2002.
- [8] Liu, Y., Lei, B., Chunshan Shi, Luminescent Properties of a White Afterglow Phosphor $\text{CdSiO}_3: \text{Dy}^{3+}$, *Chem. Mater.*, 17, 2108-2113, 2005.
- [9] Luitel, H. N., *Preparation and properties of long persistent $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ phosphors activated by rare earth metal ions*, Doktora Tezi, Saga University, Graduate School of Science and Engineering, Department of Energy and Materials Science, 2010.
- [10] Chen, Y., Cheng, X., Liu, M., Qi, Z., Shi, C., Comparison study of the luminescent properties of the white-light long afterglow phosphors $\text{Ca}_x\text{MgSi}_2\text{O}_{5+x}: \text{Dy}^{3+}$ ($x=1, 2, 3$), *Journal of Luminescence*, 129, 531–535, 2009.

- [11] Xu, X., Wang, Y., Zeng, W., Gong, Y., Liu, B., Luminescent Properties of the Multicolor Afterglow Phosphors $\text{Ca}_3\text{SnSi}_2\text{O}_9: \text{Re}^{3+}$ (Re = Pr, Tb, Sm), *J. Am. Ceram. Soc.*, 1–4, 2011.
- [12] Wang, X., Du, F., Wei, D., Huang, Y., Seo, H. J., A new long-lasting phosphor Zr^{4+} and Eu^{3+} co-doped $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2$, *Sensors and Actuators*, B 158, 171–175, 2011.
- [13] Lin, L., Kun, C., Zhifang, W., Baogui, Y., Yonghu, C., Weiping, Z., Chaoshu, S., A white long-lasting phosphor $\text{Y}_2\text{O}_2\text{STb}^{3+}$, Sm^{3+} : an improvement of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}: \text{Tb}^{3+}$, *Journal of Rare Earths*, 26, 5, 648, 2008.
- [14] Joshi, C., K. Kumar, S. B. Rai, Intense White Luminescence from Combustion Synthesized $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}: \text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ Single Phase Phosphor, *J Fluoresc*, 20:953–959, 2009.
- [15] Wen, P., Guiling, N., Yuan, L., Xuefeng, Y., Sol-gel processed Ce^{3+} , Tb^{3+} codoped white emitting phosphors in $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, *Journal of Rare Earths*, 26, 2, 207, 2008.
- [16] Denis, G., Deniard, P., Gautron, E., Clabau, F., Garcia, A., Jobic, S., Structure and White Luminescence of Eu-Activated $(\text{Ba,Sr})_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}$ Materials, *Inorg. Chem.*, 47, 4226-4235, 2008.
- [17] Levkowitz, L., Beauchamp-Mustafaga, N., *China's Rare Earths Industry and its Role in the International Market*, U.S.-China Economic and Security Review Commission Staff Backgrounder, 2010.
- [18] Poelman, D., Smet, P. F., Europium-doped phosphors for lighting: the past, the present and the future, *International workshop on advanced nanovision science*, Abstracts, 18-21, 2011.
- [19] Ropp, R.C., *Studies in inorganic chemistry-luminescence and solid state*, 2nd Edition, Elsevier, 2004.
- [20] Shea, L. E., McKittrick, J., Lopez, O. A., Sluzky, E., “Synthesis of red-emitting, small particle size luminescent oxides used an optimized combustion process” *J. Am. Ceram.Soc.*, 79, 3257, 1996.
- [21] Chick, L. A., Pederson, L. R., Maupin, G. D., Bates, J. L., Thomas, L. E., Exarhos, G. J., “Glycine nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders,” *Mater. Lett.*, 10, 6, 1990.

- [22] Ekambaram, S., Patil, K. C., “Combustion synthesis of yttria”, *J. Mater. Chem.*, 5, 905, 1995.
- [23] Kingsley, J. J., Suresh, K., Patil, K. C., “Combustion synthesis of fine-particle metal aluminates,” *J. Mater. Sci.*, 25, 1305, 1990.
- [24] Brinker, C. J., Scherer, G. W., Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing, *Academic Press*, San Diego, 1990.
- [25] Jayachandran, M., Chockalingam, M. L., Lakshmanan, A.S., “Sol-gel synthesis of cadmium tin oxide powder,” *SPIE Sol-Gel Optics III*, 2288, 745, 1994.
- [26] Yen, W. M., Weber, M. J., *Inorganic phosphors: compositions, preparation and optical properties*, The CRC Press Laser and Optical Science and Technology Series, 9, 2004.
- [27] Yen, W. M., Jia W., Lu L., Yuan, H., *Long Persistence Blue Phosphors*, United States Patent, No: 6117362, 2000.
- [28] Gong, Y., Wang, Y., Jiang, Z., Xu, X., Li, Y., Luminescent properties of long lasting phosphor $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, *Mat. Res. Bull.*, 44, 1916-1919, 2009.
- [29] Chang, C.-K., Chen, T.-M., White light generation under violet-blue excitation from tunable green-to-red emitting $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu, Mn}$ through energy transfer, *App. Phy. Lett.*, 90, 161901, 2007.
- [30] Zhang, H., Xu, C.-N., Terasaki, N., Yamada, H., Detection of stress distribution using $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu, Dy}$ microparticles, *Physica E*, 42, 2872–2875, 2010.
- [31] Jiang, L., Chang, C., Mao, D., Luminescent properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ and $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ phosphors activated by Eu^{2+} , Dy^{3+} and Nd^{3+} , *J. of Alloys & Comp.*, 360, 193-197, 2003.
- [32] Wu, H., Wang, Y., Hu, Y., Deng, L., Xie, W., Controllable optical properties by ratio of Sr/Ca in $\text{Sr}_{1.97-x}\text{Ca}_x\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}_{0.01}, \text{Dy}^{3+}_{0.02}$ phosphors, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, 2009.
- [33] Cao, R., Cao, C., Yu, X., Sun, X., Tang, P., Ao, H., Visible to near-infrared luminescence properties of Nd^{3+} -doped $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$ phosphor, *J. of Sol. State Chem.*, 215, 22–25, 2014.

- [34] Padlyak, B.V., Ryba-Romanowski, W., Lisiecki, R., Oseledchik, Y. S., Prosvirnin, A. L., Kudryavtce, D. P., Svitanko, N. V., Optical Spectroscopy of the Nd³⁺ Luminescence Centres in the Sr₄B₁₄O₂₅:Nd Crystal, *Acta Physica Polonica A*, 1, 117, 2010.
- [35] Furthner, J., Penzkofer, A., Emission spectra and cross-section spectra of neodymium laser glasses, *Opt. and Quant. Elect.*, 24, 591-601, 1992.
- [36] Shan, H., Xiantao, W., Yonghu, C., Min, Y., Luminescence properties of a single-host phosphor Ba_{1.8-w}Sr_wLi_{0.4}SiO₄:Ce³⁺,Eu²⁺,Mn²⁺ for WLED, *J. of Rare Earths*, 31, 3, 227, 2013.
- [37] Hänninen, P., Härmä, H., Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects, Springer Series on Fluorescence, *Springer Heidelberg Dordrecht London New York*, 2011.
- [38] Guo, H., Zhang, H., Li, J., Li, F., Blue-white-green tunable luminescence from Ba₂Gd₂Si₄O₁₃:Ce³⁺,Tb³⁺ phosphors excited by ultraviolet light, 18, 26, 2010.
- [39] Binnemans, K., Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials, *Chem. Rev.*, 109, 4283–4374, 2009.
- [40] Nikhare, G. N., Gedam, S. C., Dhoble, S. J., Photoluminescence and thermoluminescence of Ce³⁺ ions doped in LiAl₅O₈ and NaAl₁₁O₁₇ aluminate systems, *J. of Lum.*, 137, 290–295, 2013.
- [41] Ogiegło, J. M., Zych, A., Ivanovskikh, K., Jüstel, T., Ronda1, C., Meijerink, A., Luminescence and energy transfer in Lu₃Al₅O₁₂ scintillators co-doped with Ce³⁺ and Tb³⁺, *J. Phys. Chem. A.*, 116, 33, 8464-74, 2012.
- [42] Yang, Y., Lu, H., Yu, C, Chen, J.-M., First-principles calculations of structural, electronic and elastic properties of Ca₂MgSi₂O₇, *Comp. Mat. Sci.*, 47, 35–40, 2009.
- [43] Won, Y.-H., Jang, H. S., Im, W. B., Jeon, D. Y., Red-Emitting LiLa₂O₂BO₃:Sm³⁺,Eu³⁺ phosphor for near-ultraviolet light-emitting diodes-based solid-state lighting, *J. of The Electrochem. Soc.*, 155, 9, J226-J229, 2008.
- [44] Supriya, S. A., Buddhudu, S., Emission Spectra of Sm³⁺,Dy³⁺: TeO₂-B₂O₃-P₂O₅-Li₂O Glasses, *Ferroelect. Lett. Sec.*, 34:3-4, 69-79, 2007.

- [45] Chen, Y., Yang, H. K., Chung, J. W., Moon, B. K., Choi, H., Jeong, J. H., Kim, J. H., Luminescence Properties and Crystallinity of Sm³⁺-doped NaGd(WO₄)₂ Powder Phosphors, *J. of the Korean Phy. Soc.*, 57, 6, 1760-1763, 2010.
- [46] Oskam, K. D., Houtepen, A. J., Meijerink, A., Site selective 4f5d spectroscopy of CaF₂: Pr³⁺, *J. of Lum.*, 97, 107–114, 2002.
- [47] Yan, X., *Phosphors for Lighting Applications*, Doktora Tezi, Wolfson Centre for Materials Processing Brunel University, 2012.