

**LANTANİT KATKISI YAPILAN DOĞAL FLORAPATİTİN LÜMİNESANS
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Burak DEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Erhan AYAS

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Mayıs, 2017

*Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1607F583 no.lu proje
kapsamında desteklenmiştir.*

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Burak DEMİR'in "Lantanit Katkısı Yapılan Doğal Florapatitin Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı tezi 12/05/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Unvanı-Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Erhan AYAS	
Üye :	: Doç. Dr. Veli UZ	
Üye :	: Yrd. Doç. Dr. Emrah DÖLEKÇEKİÇ	

Enstitü Müdürü

ÖZET

LANTANİT KATKISI YAPILAN DOĞAL FLORAPATİTİN LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Burak DEMİR

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs, 2017

Danışman: Doç. Dr. Erhan AYAS

Doğal apatitlerin floresans olduğu bilinmektedir. Son yıllarda Ln^{3+} katkılı apatitler üzerinde oldukça fazla çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada ise doğal florapatit yapısına katkılanan lantanit iyonlarının $(Ca_{10}(PO_4)_6F_2:xLn^{3+})$ ikameleri ve lüminesans özellikleri incelenmiştir. Bu inceleme sinterleme sıcaklığının, katkı miktarının ve farklı katyon yarıçaplarının etkisi olmak üzere üç farklı açıdan yapılmıştır. Lantanit katkılı florapatitlerin ikameleri ve lüminesans özellikleri XRD, SEM, FTIR ve PL analizleri ile araştırılmıştır. 1100°C, 1150°C ve 1200°C’de sinterlenen Eu^{3+} katkılı florapatitin sinterleme sıcaklığı arttıkça lüminesans özelliğinin de arttığı gözlenmiştir. Katkı miktarı ve farklı katyon yarıçaplarının incelendiği numuneler 1150°C’de sinterlenmiştir. Florapatit içine katkılanan Eu_2O_3 miktarı arttıkça Eu^{3+} iyonlarının kalsiyum bölgelerine difüzyonunun ve lüminesans özelliğinin arttığı görülmüştür. Farklı katyon yarıçaplarına sahip Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ce^{3+} ve Lu^{3+} iyonlarından sadece yarıçapları kalsiyuma yakın olan Eu^{3+} ve Sm^{3+} iyonlarının florapatit yapısına girerken Dy^{3+} , Ce^{3+} ve Lu^{3+} iyonları yapıya girememiştir.

Anahtar Sözcükler: Doğal florapatit, Fotolüminesans, Kalsiyum apatitler, Lantanit, Lüminesans, Nadir toprak elementleri

ABSTRACT

INVESTIGATION OF LUMINESCENCE PROPERTIES OF LANTHANIDE DOPED NATURAL FLUORAPATITE

Burak DEMİR

Department of Materials Science and Engineering

Anadolu University, Graduate School of Sciences, May, 2017

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Erhan AYAS

It is known that natural apatites are fluorescence. In recent years, considerable studies have been done on Ln^{3+} doped apatites. In this study, the substitutions and luminescence properties of lanthanide ions doped natural fluorapatite structure were investigated. This investigation was carried out in three different ways; effects of sintering temperature, concentration and different cation radii. The substitutions and luminescence properties of lanthanide doped fluorapatite were investigated by XRD, SEM, FTIR and PL analysis. It was observed that as the sintering temperature of Eu doped fluorapatite sintered at 1100°C, 1150°C and 1200°C increases, the luminescence property also increases. The samples in which the concentration and the different cation radii were examined were sintered at 1150°C. As the concentration of Eu_2O_3 doped into the fluorapatite increases, the diffusion of Eu^{3+} ions and luminescence property were increased. Of Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ce^{3+} and Lu^{3+} ions with different cation radii, only Eu^{3+} and Sm^{3+} ions, whose radii are close to calcium, settle in the fluorapatite structure, whereas Dy^{3+} , Ce^{3+} and Lu^{3+} ions can not settle in the structure.

Keywords: Calcium apatites, Lanthanide, Luminescence, Natural fluorapatite, Photoluminescence, Rare earth elements

....../....../20....

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Burak DEMİR

tüm çocuklara...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
GÖRSELLER DİZİNİ.....	xii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL LİTERATÜR.....	2
2.1. Apatit.....	2
2.1.1. Genel yapısı ve çeşitleri.....	2
2.1.2. Kullanım alanları.....	4
2.1.3. Kalsiyum apatitlerin termal kararlılığı.....	5
2.2. Florapatit.....	7
2.2.1. Kristal yapısı.....	7
2.2.2. Faz diyagramı.....	8
2.3. Lantanit Katkılı Florapatit.....	9
2.3.1. Lüminesans özellik.....	10
2.3.2. Lantanitler.....	12
2.3.3. Apatit yapısındaki ikameler.....	13
2.3.4. Lantanit katkıli florapatitin sentezi.....	15
2.3.5. Lantanit katkıli florapatitin lüminesans özellikleri.....	15
3. AMAÇ VE ÖNEM.....	17
4. DENEYSEL YÖNTEM.....	18
4.1. Başlangıç Tozları ve Ön Analizler.....	19

4.2. Lantanit Katkılı Doğal Florapatit Sentezi	25
4.2.1. Toz hazırlama.....	26
4.2.2. Sinterleme.....	27
4.3. Nihai Ürünlerin Karakterizasyonu.....	27
4.3.1. Faz analizi.....	27
4.3.2. Mikroyapı analizi.....	29
4.3.3. Ir spektrometre analizi.....	29
4.3.4. Fotolüminesans analizi.....	29
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	30
5.1. Sinterleme Sıcaklığının Etkisi.....	30
5.2. Katkı Oranının Etkisi.....	40
5.3. Katyon Yarıçapının Yer Değişimine Etkisi.....	47
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	57
KAYNAKÇA.....	58
ÖZGEÇMİŞ	

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Florapatitin özellikleri.....	7
Tablo 2.2. Lantanitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	13
Tablo 2.3. Gaft ve ark. Eu katkılı florapatit için elde ettikleri sonuçlar.....	16
Tablo 4.1. Başlangıç tozları.....	19
Tablo 4.2. Başlangıç florapatit tozunun XRF elemental analiz sonuçları.....	19
Tablo 4.3. Üretim parametrelerinin tabloda gösterimi.....	26
Tablo 4.4. Çalışmada kullanılan tozların molar kütleleri.....	26
Tablo 5.1. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen Eu katkılı florapatitin kafes parametreleri ve kristalit boyutları.....	32
Tablo 5.2. Farklı miktarlarda Eu katkılı florapatitin kafes parametreleri ve kristalit boyutları.....	42
Tablo 5.3. Kalsiyum ve lantanitlerin katyon yarıçapları ve emisyon renkleri, luminesans türü: P (fosforesans), F (floresans).....	48
Tablo 5.4. Farklı lantanit katkılı florapatitin kafes parametreleri ve kristalit boyutları.....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Apatitin kristal yapısı.....	3
Şekil 2.2. Kalsiyum bölgeleri.....	4
Şekil 2.3. Apatitlerdeki termal olaylar.....	6
Şekil 2.4. Florapatitin kristal yapısı.....	8
Şekil 2.5. Florapatit faz diyagramı.....	9
Şekil 2.6. Elektromanyetik tayf ve görünür ışığın yeri.....	10
Şekil 2.7. Floresans ve fosforesansın şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.8. Apatitteki ikameler.....	14
Şekil 4.1. Deney akış şeması.....	18
Şekil 4.2. İlk toz XRD paterni.....	20
Şekil 4.3. Florapatit TG-DTA eğrileri.....	21
Şekil 4.4. Florapatit optik dilatometre eğrileri.....	22
Şekil 4.5. 90 dak. öğütülen doğal florapatitin tane boyut dağılımı.....	23
Şekil 4.6. Florapatit SEM görüntüsü ve EDS elemental analiz sonuçları.....	24
Şekil 4.7. Kalsinasyon sonrası XRD paterni.....	25
Şekil 4.8. Bragg yansıması.....	28
Şekil 5.1. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen Eu katkılı florapatitin XRD paternleri.....	31
Şekil 5.2. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen florapatitlerin kristalit boyutları...	31
Şekil 5.3. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen florapatitlerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	34
Şekil 5.4. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen florapatitlerin FT-IR spektrumu...	35
Şekil 5.5. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen florapatitlerin fotoluminesans spektrumu.....	36
Şekil 5.6. Eu katkılı Fap'ın başka bir çalışmadan alınan PL spektrumu	37
Şekil 5.7. Farklı miktarlarda Eu katkılı florapatitlerin XRD paternleri.....	40
Şekil 5.8. Farklı miktarlarda Eu katkılı florapatitlerin kristalit boyutları.....	41

Şekil 5.9.	Farklı miktarlarda Eu katkılı florapatitlerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri (a) $x=0,1$, (b) $x=0,3$, (c) $x=0,5$ ve (d) $x=1$ Eu katkılı numuneler.....	44
Şekil 5.10.	Farklı miktarlarda Eu katkılı florapatitlerin FT-IR spektrumu, katkı miktarı aşağıdan yukarıya doğru $x= 0 - 0,1 - 0,3 - 0,5$ ve $1..$	45
Şekil 5.11.	Farklı miktarlarda Eu katkılı florapatitlerin fotoluminesans spektrumu.....	46
Şekil 5.12.	Farklı lantanit katkılı florapatitlerin XRD paternleri.....	49
Şekil 5.13.	Farklı lantanit katkılı florapatitlerin kristalit boyutları.....	50
Şekil 5.14.	Farklı lantanit katkılı florapatitlerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri (a) Eu, (b) Ce, (c) Dy, (d) Lu ve (e) Sm katkılı florapatit için.....	53
Şekil 5.15.	Farklı lantanit katkılı florapatitlerin FT-IR spektrumu.....	54
Şekil 5.16.	Farklı lantanit katkılı florapatitlerin fotoluminesans spektrumu....	55

GÖRSELLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Görsel 5.1. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş $x=0,5$ Eu katkılı florapatitlerin UV (295nm) altındaki ışımaları.....	38
Görsel 5.2. Sinterlenen (1150 derece) ve sinterlenmeyen $x=0,5$ katkılı florapatitlerin UV (295nm) altındaki ışımaları.....	39
Görsel 5.3. Sırasıyla 1100, 1150 ve 1200 derecede sinterlenen doğal florapatitlerin UV (295nm) altındaki ışıması.....	39
Görsel 5.4. Sırasıyla $x=0,1$, $x=0,3$, $x=0,5$ ve $x=1$ oranlarında Eu katkılı florapatitlerin UV (295nm) altındaki ışıması.....	47

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklamalar
Ca	Kalsiyum
Ce	Seryum
ClAp	Klorapatit
DTA	Diferansiyel termal analiz
Dy	Disprosiyum
EDS	Enerji dağılımlı x-ışınları görüngen gözlemi
Eu	Öropiyum
FAP	Florapatit
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HAp	Hidroksiapatit
HCP	Hekzagonal kristal yapı
LMCT	Ligand-metal yük transfer durumu
Ln	Lantanit
Lu	Lutesyum
PL	Fotoluminesans
REE	Nadir toprak elementi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Sm	Samaryum
TGA	Termogravimetrik analiz
XRD	X-ışınları kırınımı
XRF	X-ışını florışması

1. GİRİŞ

Kalsiyum apatitler doğadaki inorganik fosforun başlıca kaynağıdır. Apatitler doğal olarak bulunabileceği gibi sentezlenerek de elde edilebilirler. Apatitlerin genel yapısı $M_{10}(TO_4)_6X_2$ ($M=Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, T = PO_4^{3-}, VO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, X = OH^-, F^-$ ve Cl^-) şeklindedir ve hekzagonal simetriye sahiptir. Uzun yıllardır apatitlerin floresans özelliğe sahip olduğu bilinmektedir. Doğal apatitlerde genelde nadir toprak elementi safsızlıkları bulunmaktadır ancak bu bütün doğal apatitler için geçerli değildir.

Nadir toprak elementleri ise doymamış 4f elektronik yapılarından kaynaklanan ışık yayma özelliklerinden dolayı fosforlu malzemelerin üretiminde kullanılabilirler. Nadir toprak iyonunun, apatitin Ca iyonlarına ikame edebildiğini ve apatitin karakteristik altıgen yapısını ve uzay grubunu değiştirmediği bilinmektedir.

Gelişen teknolojinin ve sanal dünyanın insanları cep telefonları, bilgisayarlar ya da televizyonlar fark etmeksizin ekran başına hapsetmesi ekranlara ve ışığa olan ihtiyacı gözler önüne sermektedir. Apatit tipi fosforlar, katı hal aydınlatmasında ve ekran endüstrisinde nadir toprak iyonlarının yayılan lüminesans özellikleri, dar emisyon bant genişliği, yüksek fotokimyasal stabilitesi ve uzun floresans ömrü sayesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Bu çalışmada atık vaziyetteki doğal florapatit ev sahibi malzeme olarak kullanılmıştır ve yapısına farklı lantanit iyonları katılanmıştır. Önceki çalışmalarda lantanit katkılı apatitler sentezlendiği için (Ca+Ln)/P oranı apatit yapısına uygun olarak belirlenmiştir. Ancak bu çalışmada hali hazırda apatit yapısı olduğu için lantanit iyonlarının difüzyonunu sağlamak için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmuştur.

2. GENEL LİTERATÜR

Apatitler anyon ve katyonlarının farklı gruplarla ikameleri sayesinde çok farklı yapıda ve özellikte olabilmektedir. Bu da onları biyomalzemedan aydınlanmaya kadar çok geniş bir alanda kullanma imkânı sağlamaktadır. Son zamanlarda florapatitin lüminesans özelliği araştırmacılar tarafından yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Bu başlık altında konuya ilişkin genel bilgiler ve daha önce yapılan çalışmalar ilişkilendirilmiştir.

2.1 Apatit

Apatit, minerolojik literatüre ilk defa Alman minerolojist Abraham Gottlob Werner (1976) tarafından tanıtılan ve basitleştirilmiş formülü $Ca_5(PO_4)_3X$ ($X = F, Cl, OH$) olan kalsiyum fosfatları tanımlamak için kullanılan genel bir addır. Apatit isminin kökeni diğer mineraller ile çok sık karıştırıldığı için Yunanca’da “aldatmak” anlamına gelen “apat’ao” kelimesinden gelmiştir [1]. Apatit süpergrubunun IMA tarafından 2010’da onaylanan yeni adlandırması ile apatit süpergrubu kristalografik ve kimyasal kriterlere dayanılarak apatit grubunu da kapsayan beş gruba ayrılmıştır. Bunlar: apatit grubu, hedifan grubu, belovite grubu, britolit grubu ve ellestadite grubudur [1].

Apatitler karbonatitler ve alkali kayaçlarda bulunabilen önemli bir fosfat kaynağı olan doğal yarı-değerli minerallerdir. Dünya’daki fosforun yaklaşık 95%’i apatit grubunun minerallerine aittir. Doğal apatitler genellikle F, Cl ve OH anyonlarının katı bir çözeltisinden oluşur, sadece bir anyonun bulunduğu doğal apatit çok nadir bulunmaktadır. Apatitler doğal mineral olarak bulunabileceği gibi çökeltme, sol-jel, katı-hal reaksiyonu, hidrotermal çökeltme ve mekanokimyasal gibi çeşitli yöntemlerle sentezlenerek de elde edilebilirler [2]. Apatitin bileşimi çok değişkendir, çünkü çok sayıda farklı tür yapıya ikame edebilir.

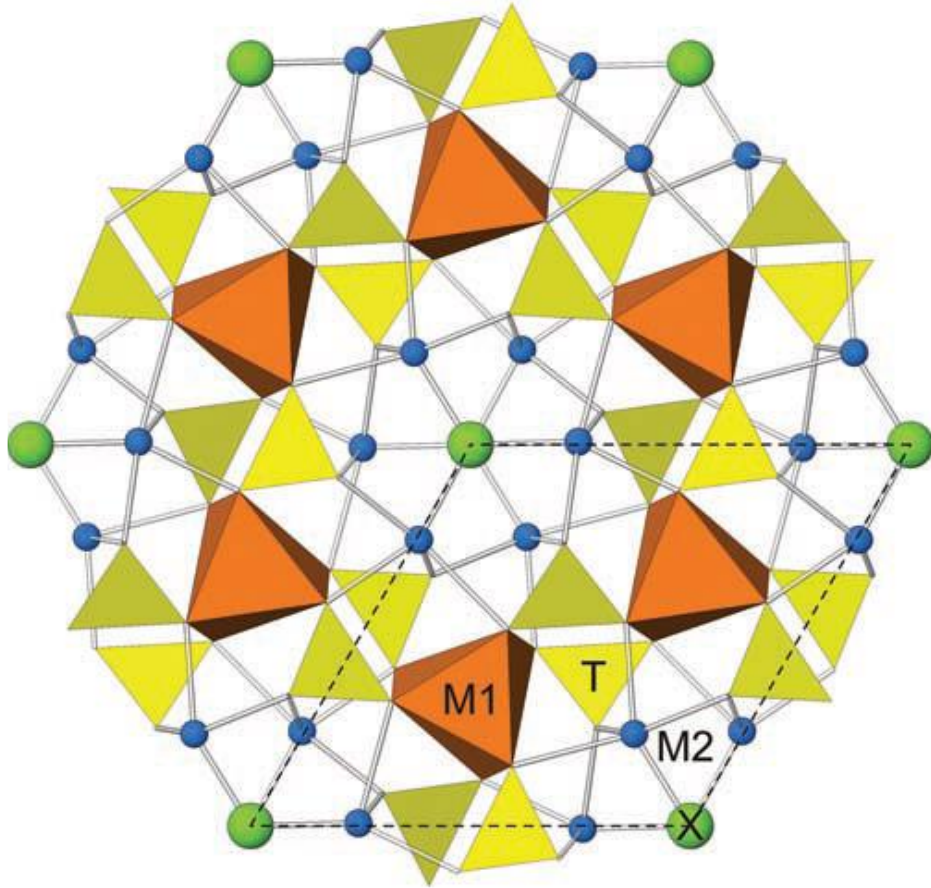
2.1.1 Genel yapısı ve çeşitleri

Apatit ailesinin genel formülü $M_{10}(TO_4)_6X_2$ olarak gösterilir. Burada, $M=Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ gibi iki değerlikli katyonları, $T = PO_4^{3-}, VO_4^{3-}, AsO_4^{3-}$ gibi üç değerlikli anyonları ve $X = OH^-, F^-$ ve Cl^- tek değerlikli anyonlarını temsil etmektedir.

En yaygın apatit yapısı hekzagonal simetri olan $P6_3/m$ uzay simetrisidir. Apatit yapıları, hareketli X iyonları içeren tünellerin varlığı ile karakterize edilir. Katyonik ve anyonik ikamelerin geniş bir yelpazesi ile çok fazla değişik apatit yapıları oluşturmak

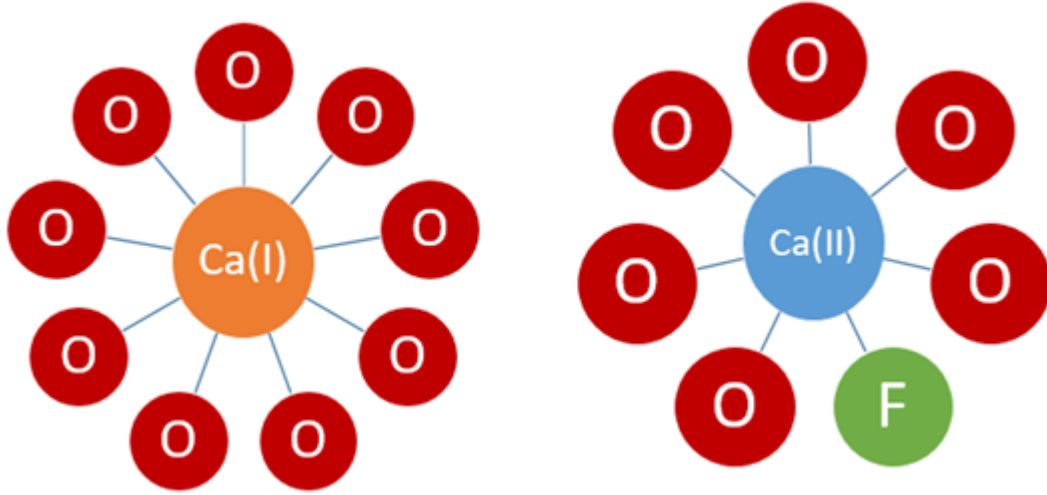
mümkündür. Apatitlerin kafes parametreleri kimyasal ikamelere bağlıdır [3, 4]. İkameler yapıyı değiştirir ve kristallik, çözünürlük, mekanik, termal stabilite, optik ve biyoaktiviteler gibi özellikler üzerinde belirgin değişiklikler gösterirler [5, 6].

Bir fosfat minerali olan apatit, kristalinde bulunan OH^- , F^- ve Cl^- anyonlarının yoğunluğuna göre hidroksiapatit (Hap), florapatit (Fap) ve klorapatit (ClAp) ismini alır. Genel formülleri basitleştirilmiş olarak sırasıyla $Ca_5(PO_4)_3OH$, $Ca_5(PO_4)_3F$ ve $Ca_5(PO_4)_3Cl$ biçiminde yazılır. Bunlara ek olarak karbonatlı apatitler de mevcuttur. Karbonat iyonu (CO_3^{2-}) hidroksil (OH^-) ya da fosfat (PO_4^{3-}) bölgeleri ile yer değiştirebilir. Eğer karbonat iyonu hidroksil ile yer değiştirirse A-tipi, fosfat ile yer değiştirirse B-tipi karbonatlı hidroksiapatit (A-B-tipi CHAp) olur [7].



Şekil 2.1 Apatitin kristal yapısı, burada M1 ve M2 farklı kalsiyum bölgelerini, T fosfatı, X ise (F, Cl, OH) iyonları göstermektedir [1]

Apatit yapısında kalsiyumlar iki farklı yerde bulunabilirler. Farklı pozisyonlarda bulunan apatit yapılarını $M1_4M2_6(PO_4)_6X_2$ ile gösterebiliriz. Şekil 2.1’de M1 ve M2 farklı pozisyonundaki Ca iyonlarını temsil etmektedir.



Şekil 2.2 Kalsiyum bölgeleri, Ca(I) 9 oksijen atomu ile çevriliyken Ca(II) 6 oksijen atomu ve 1 flor atomu ile çevrili

2.1.2 Kullanım alanları

Apatitler hekzagonal sistemde kristalize olurlar. Katyon ve anyon ikameleri sayesinde çok farklı yapıda ve özellikte olabilmektedirler, bu da onları çok geniş bir yelpazede kullanım imkânı sağlamaktadır.

Son zamanlarda, kemik ve dişlerin inorganik bileşenleri olan kalsiyum apatitleri biyolojik tıp, diş implantları, kataliz ve çevre mühendisliği alanlarında biyoaktif, biyouyumlu ve osteokondüktif özelliklerinden dolayı araştırmacıların ilgisini çekmiştir [8-12]. HAp ve FAp’ın kimyasal bileşimleri, biyouyumluluk ve biyolojik iyileşme kabiliyeti kemiğin inorganik matrisine eşdeğerdir ve bu nedenle ortopedi ve diş hekimliğinde potansiyel kemik malzemesi olarak kullanılmaktadır [13]. Yapılan çalışmalar karbonatlı florapatitin diş yapısına daha uygun olduğunu göstermiştir. Hidroksiapatit yapısına Na^+, K^+, Mg^{2+} gibi farklı miktarlarda katyon ve $CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, F^-$ gibi anyonların ikameleri sayesinde kemiğe benzer özellikler kazandırılabilir. Ancak bunların içinde CO_3^{2-} ve F^- hidroksiapatitin fiziksel ve biyolojik özelliklere etkisi en fazla olmuştur [14].

Kalsiyum apatitleri biyolojik uygulamalardan farklı olarak diğer alanlarda da çok sık kullanılmaktadır. Bu alanlardan en önemlilerinden birisi üç değerlikli nadir toprak iyonu katkılı kalsiyum apatitlerin iyi ışık yayan (parlaklık) özelliklerinden dolayı biyolojik floresan prob olarak kullanılmasıdır [15]. Buna ek olarak kalsiyum apatitleri bazı katyonik ikamelerin lüminesans, su arıtma ve biyoseramik alanlarında potansiyel uygulamaları vardır [16-18].

2.1.3 Kalsiyum apatitlerin termal kararlılığı

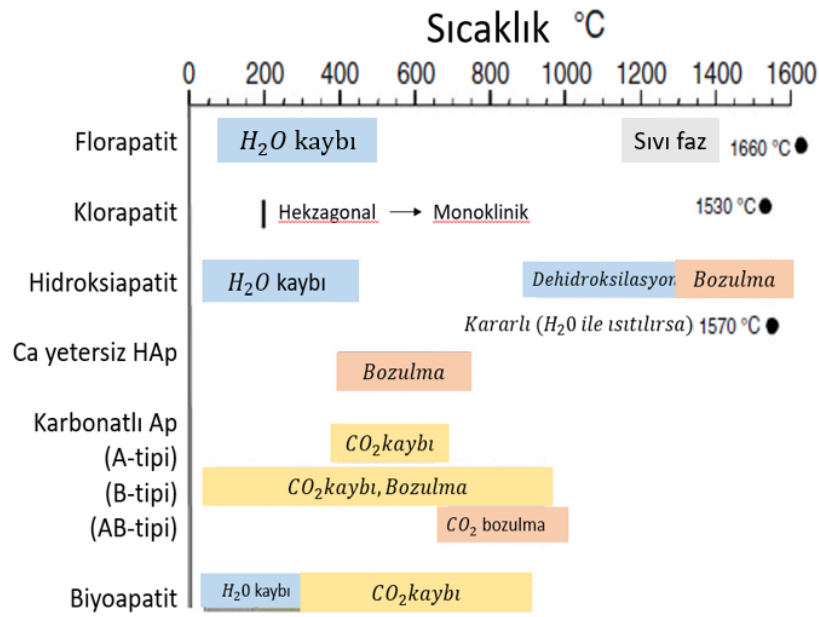
Kalsiyum apatitleri, biyomalzemeler, aydınlatma, atık giderimi ve diğer uygulamalarda yaygın kullanılan bir malzemedir. Apatitler, çoğunlukla, kalsinasyon ve ürün imalatı için ortak bir yaklaşım olan yüksek sıcaklık işlemi ile üretilmektedir. Apatitlerin özelliklerini değiştirmek için en iyi başlangıç noktası apatitlerin yüksek kristallik değerleri ile ilgilidir. Kristal yapı, apatitin kimyasal ve yapısal özelliklerinin anlaşılmasında önemlidir. Bu nedenle apatitlerin çalışılması ve daha ileri bir şekilde kullanılması bir derece termal kararlılık gerektirmektedir. Bu durum da termal kararlılığın ve ısıtma üzerine geçişlerin iyi anlaşılmasını gerektirmektedir.

Apatitlerde sinterleme işlemi; kalsinasyonu, oda sıcaklığında sıkıştırmayı ve ardından yüksek sıcaklıkta ısıtmayı içerir. Kalsinasyon işlemi apatitler için 600-900 °C'de yapılır. Adsorbe edilen nem, karbonatlar ve sentez aşamasından kalan kimyasallar gaz halinde uzaklaştırılır. Bu gazların giderilmesi, sinterleme esnasında yoğun materyallerin üretimini kolaylaştırır. Kalsinasyon sırasındaki kimyasal değişikliklere, eşzamanlı olarak kristal boyutunda bir artış ve spesifik yüzey alanında bir azalma eşlik eder. Ca/P mol oranı 1.67'den düşük olan apatitler beta-trikalsiyum fosfat (yüksek sıcaklıklarda alfa-trikalsiyum fosfata göre daha kararlı) oluştururken, Ca/P oranı 1,67'den büyük olan kalsiyumca zengin kompozisyonlar kalsiyum oksit oluşturur [19].

Isıtma birçok uygulamada apatitleri üretmek için uygulanır. Termal işleme, çoklu kalsiyum fosfatların üretimi veya kristalinitesinin artırılması için kullanılabilir. Hekzagonal ekseninde bulunan anyonlar; HAp'de OH^- , FAp'de F^- ve ClAp'da Cl^- iyonları ısıtma ile yapıdan en son ayrılanlardır ve bu grupların kaybının önlenmesi, yüksek sıcaklığa dayanıklılık sağlamaktadır. Florür içeren doğal apatit mineralleri ağırlıklı olarak gübre ve fosfor endüstrisinde kullanılmaktadır [20]. Florür içermeyen fosfatlar elde etmek için hidrotermal süreçlerde 1200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılmaktadır

[21]. Çöktürme ile üretilen sentetik apatitlerin özellikleri sadece reaktiflere, çözelti pH'sine, durulamaya değil aynı zamanda kristallik ve kristal boyutunu etkileyecek olan sentez sıcaklığına da bağlıdır [22]. Sol-jel sentezi için kullanılan organik bileşenlerin uzaklaştırılması için yaklaşık 700 °C'ye kadar ısıtılma tabi tutulması gerekmektedir [23].

Apatitlerin ısıtılma davranışları anyon ve katyon ikamelerine göre oldukça farklılık göstermektedir. Şekil 2.3'te [24] FAp, ClAp, HAp, CO₃Ap ve BioAp'a ait faz değişikliği, yapısal grup kaybı bozulma veya erimeleri (siyah daireler) gibi termal olaylar gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Apatitlerdeki termal olaylar [24]

Prener tarafından hazırlanan FAp-CaF₂ faz diyagramı [25], 1203 °C'de bir sıvı fazının oluştuğunu göstermektedir. Yüksek sıcaklık sentezi (1175 °C) ile Ca/P = 1,643 oranında üretilen sentetik FAp iplikleriyle ilgili yakın tarihli bir araştırma, FAp stabilitesinin 1200 °C'ye kadar çıktığını doğrulamaktadır [26].

Klorapatit, 200-300 °C'ye kadar ısıtıldığında hekzagonalden monokliniğe bir faz değişimine uğramaktadır [3] ve çatlaklar, gözenekler ve büyük tanelerin gözlemlendiği 1200 °C'ye kadar stabil kalmaktadır [27]. Vakumda 900 ile 1200 °C arasında 16 saat ısıtma, klorür iyonlarının kısmen kaybedilmesine neden olmaktadır [28].

Çökelmiş HAp adsorbe su ve kafes suyu olmak üzere iki tür suya sahiptir. Adsorbe edilen su, kafes parametreleri üzerinde herhangi bir etki yaratmadan 25 ile 200 °C arasında uzaklaşmaktadır [8,29]. Kafes suyu ise ısıtma sırasında a-kafes boyutunda

küçülmeye neden olacak şekilde geri dönüşümsüz olarak 200-400 °C arasında uzaklaşmaktadır [30].

2.2 Florapatit

Florapatit, formülü $Ca_5(PO_4)_3F$ olan sert kristalimsi bir fosfat mineralidir. Florapatit örnekleri yeşil, kahverengi, mavi, sarı, mor gibi renklere sahip olsa da geçiş metali içermeyen saf hali renksizdir. Nokta grubu 6/m iken uzay grubu $P6_3/m$ 'dir. Mohs skalasına göre sertliği 5'tir. Florapatite ait bazı özellikler Tablo 2.1'de gösterilmiştir. Florapatit doğal olarak bulunabileceği gibi sentezlenerek de elde edilebilmektedir.

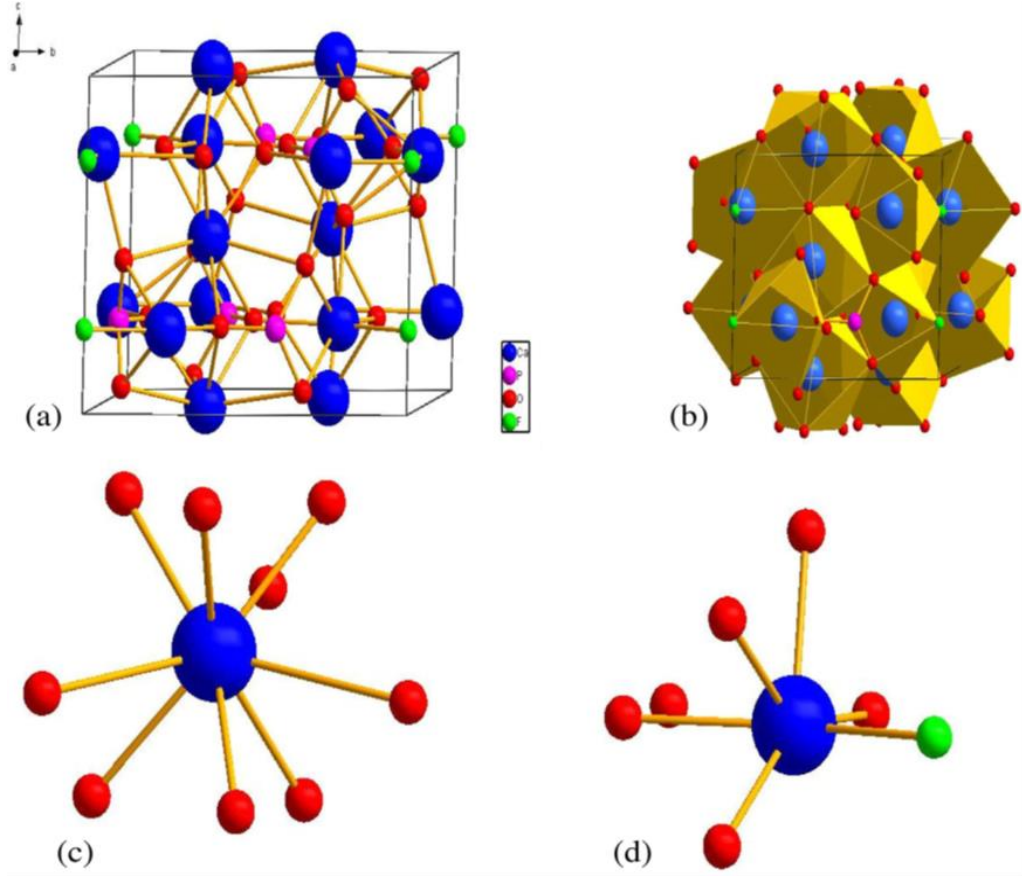
Tablo 2.1 *Florapatitin özellikleri [31]*

Florapatit	Özellikler
Kimyası	$Ca_5(PO_4)_3F$
Simetri	Hekzagonal
Nokta grubu	6/m
Uzay grubu	$P6_3/m$
Sertlik (mohs)	5
Renk	Saf iken renksizden beyaza kadar, fakat birçok rengin çeşitli tonlarında olabilirler
Klivaj	(001) ve (100)'de belirsiz
Kırılma	Kırılmandan konkoidale
Parlama	Camsıdan alacalıya
Refraktif indeksler	$n_\omega = 1,631 - 1,650$, $n_\epsilon = 1,633 - 1,646$

2.2.1 Kristal yapısı

Florapatit hekzagonal simetride ve $P6_3/m$ uzay grubundadır. Şekil 2.4'te $Ca_5(PO_4)_3F$ 'a ait birim hücreler gösterilmektedir [32]. Florapatit yapısı iki katyonik Ca^{2+} bölgesine sahiptir. Ca^{2+} iyonlarının 40%'ı Ca(I) olarak gösterilir ve Wyckoff 4f pozisyonlarında bulunur. Diğer 60% Ca^{2+} iyonları Ca(II) olarak gösterilir ve Wyckoff 6h pozisyonundadır. Ca(I), C_3 nokta simetrisine sahiptir ve dokuz oksijen anyonuyla

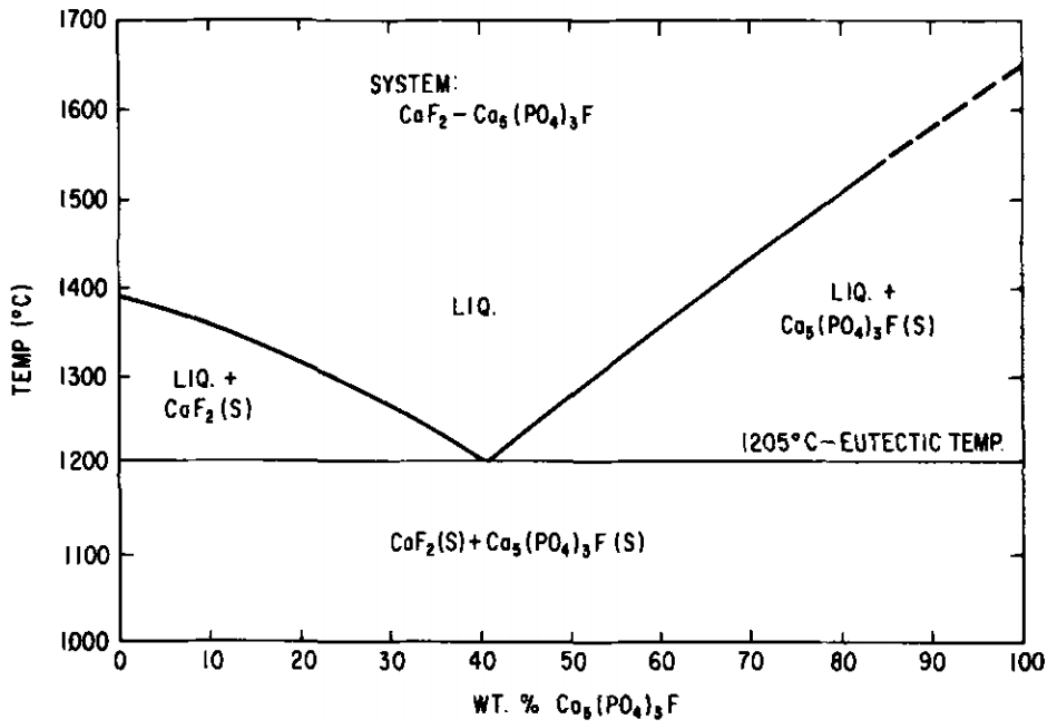
çevrilidir. Ca(II) ise C_s nokta simetrisine sahiptir ve altı oksijen anyonu ve bir flor anyonu ile çevrilidir. Şekil 2.4 (c) ve (d)'de 4f ve 6h kalsiyum bölgeleri gösterilmektedir.



Şekil 2.4 Florapatitin kristal yapısı, (a) ve (b) $Ca_5(PO_4)_3F$ kristal yapısının birim hücre gösterimidir. Mavi, eflatun, kırmızı ve yeşil küreler sırasıyla Ca, P, O ve F atomlarını temsil eder. Kalsiyum bölgeleri 4f ve 6h sırasıyla (c) ve (d) ile tanımlanmıştır [32]

2.2.2 Faz diyagramı

Nacken [33] tarafından 1912'de hazırlanan FAp-CaF₂ faz diyagramı, 1967 yılında Prener [25] tarafından tekrar düzenlenmiştir. Prener tarafından tekrar düzenlenen FAp-CaF₂ sisteminde 1205 °C'de basit ötektik noktası bulunmaktadır. 1205 °C'nin üzerinde sıvı faz oluşumu başlamaktadır. Yine aynı sistemde florapatitin yaklaşık olarak 1650 °C'de eridiği görülmektedir.



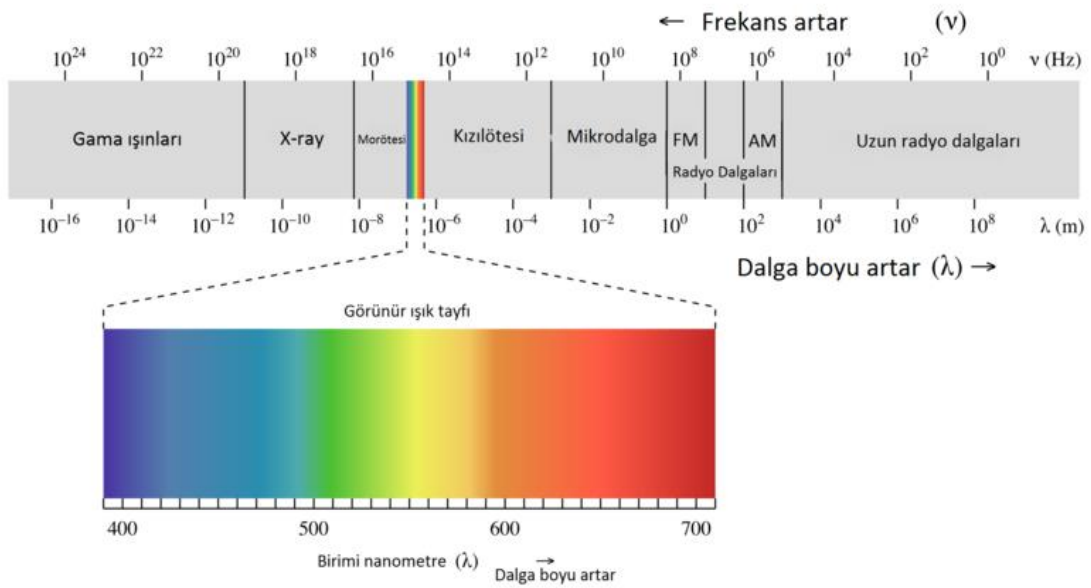
Şekil 2.5 Florapatit faz diyagramı [25]

2.3 Lantanit Katkılı Florapatit

Apatit tipi fosforlar, katı hal aydınlatmasında ve ekran endüstrisinde önemli bir rol oynamaktadır. Hekzagonal apatit kristal yapısı değişmeden birçok nadir toprak iyonlarının ikamelerine izin verdiği ve ilave nadir toprak iyonları kristal kafeste kararlı olarak bulunduğu görülmüştür [34-36]. Florapatitler iyi kimyasal ve termal kararlılıkları nedeniyle lüminesans ve lazer malzemeleri için uygun ev sahibi kafes yapılarına sahiptirler [37]. Aynı zamanda flor atomları en yüksek elektronegatifliğe ve en güçlü elektron kabul etme kabiliyetine sahip olduğu için flor içeren fosforlar genelde iyi lüminesans özelliğe sahiptirler [38]. Nadir toprak iyonlarının yayılan lüminesans özellikleri, dar emisyon bant genişliği, yüksek fotokimyasal stabilite ve uzun floresans ömrü göstermektedir [39,40]. Özellikle son on yılda, nadir toprak (RE) iyonları ile donatılan florapatitin lüminesans özelliklerinin araştırılmasına büyük çaba gösterilmiş ve ilginç spektroskopik özelliklere sahip birçok RE katkılı florapatit bulunmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda lantanit katkılı florapatitin lüminesans özelliklerine etki eden birçok faktör görülmüştür.

2.3.1 Lüminesans özellik

Lüminesans özelliği anlamak için öncelikle ışık kavramını anlamak gerekmektedir. Işığın en ilgi çekici yanı gözlemlenebilir evreni tanımamızdaki en etkili olgu olması ve kökeninin büyük patlamaya kadar gitmesidir. Işığın elektromanyetik dalga olduğu bilinmektedir. Alternatif akım, radyo dalgaları, mikro dalgalar, kızılötesi dalgalar, görünür ışık, morötesi ışık ve x- ışınlarının tümü elektromanyetik dalgaların farklı frekanslarda titreşimleridir ve tüm bu dalgaların bir arada gösterildiği spektruma elektromanyetik spektrum denmektedir.



Şekil 2.6 Elektromanyetik tayf ve görünür ışığın yeri [41]

Foton enerjisinin değişimi frekans ile doğru orantılı olup, dalga boyu ile ters orantılıdır ($E=h\nu$, $\nu=c/\lambda$, c : ışık hızı). Elektromanyetik tayfta görüldüğü üzere gözün algılayabildiği görünür ışık, spektrumun çok küçük bir kısmını oluşturmaktadır. Bu aralıktaki farklı dalga boyları, gözde farklı renk algısı yaratmaktadır.

Lüminesans mitolojide derin kökleri olan bir olgudur ve eski uygarlıklar için kuzey ışıkları, deniz ışığı, ateşböcekleri gibi ışıklı hayvanlar hayranlık uyandırıcı olmuştur. “Lüminesans” terimi ilk defa 1888 yılında Eilhard Wiedemann tarafından tanıtılmıştır [42]. Lüminesans, bazı maddelerin ısısı değişmeksizin elektromanyetik ışıınım yapması olayıdır. Elektron veya ışın demeti malzemenin üzerine geldiğinde, bir kısım enerji soğurulabilmekte ve bu soğurulan enerji ışık olarak yayınlanabilmektedir. Bu işlem fotolüminesans (fotonla ışıma) olarak bilinmektedir. Bu koşullarda ışık yayınlayan bir

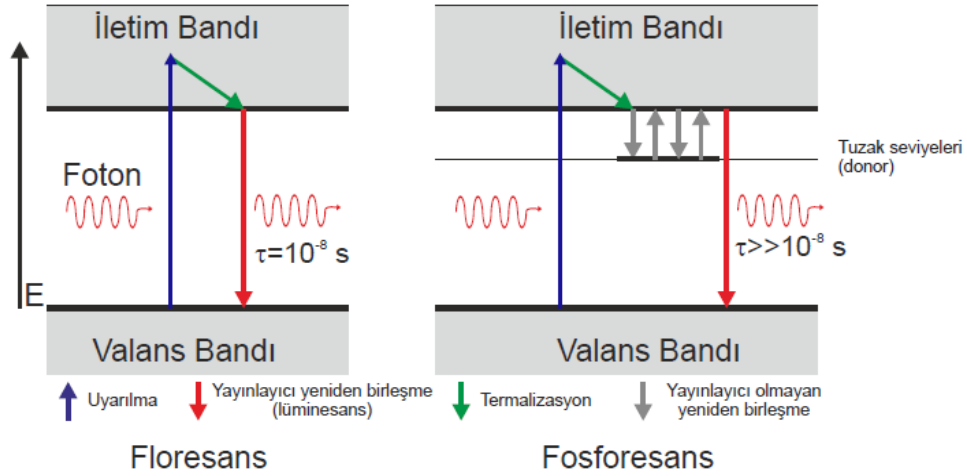
malzeme, lüminesans malzeme veya fosfor olarak bilinmektedir. Uygun dalga boyundaki ışığın atom tarafından soğurulmasıyla, atom daha yüksek enerji seviyelerine çıkmaktadır. Elektron, eğer fotonun enerjisi başlangıç ve son seviyeleri arasındaki enerji farkını sağlıyorsa ve seçim kuralları adı verilen kurallara uyuyorsa soğurulacaktır. Bir elektron yüksek enerji seviyelerine uyarıldığında er ya da geç temel duruma geri dönecektir. Eğer bu geri dönüş kendiliğinden olursa kendiliğinden yayınlama adını, başka bir fotonun gelmesiyle olursa indüklenmiş ışımaya adını almaktadır. Atomun başka bir atomla çarpışarak enerjisinin bir kısmını aktarması ise yayınlayıcı olmayan geçişlerdir.

Lüminesansın uyarılma türlerine göre birçok çeşidi vardır.

- ışık ile uyarıldığında fotolüminesans,
- elektron demeti ile uyarıldığında katodolüminesans,
- elektrik alan ile uyarıldığında elektrolüminesans
- x-ışınları ile uyarıldığında radyolüminesans
- ısı ile uyarıldığında termolüminesans,
- iyon demeti ile uyarıldığında iyonlüminesans,
- basınç ya da çizme ile uyarıldığında tribolüminesans

isimlerini alırlar.

Yayımlanma ömürlerine göre fotolüminesans floresans ve fosforesans olarak ikiye ayrılır. Floresans kısa süreli lüminesanstır ve uyarıldıktan sonra ışık yayımı çok kısa bir süre devam eder. Fosforesansta ise ışık yayımı çok daha uzun süre devam eder.



Şekil 2.7 Floresans ve Fosforesansın şematik gösterimi [43]

Floresans ve fosforesansı ayırmak için kesin bir çizgi olmamakla birlikte ışık yaymalarını sağlayan etkinin ortadan kalkmasından sonra floresans 10^{-8} saniye daha ışık yaymaya devam ederken fosforesans malzeme daha uzun süre ışık yaymaya devam eder.

2.3.2 Lantanitler

Lantanitler atom numarası 57 olan lantanumdan atom numarası 71 olan lutesyuma kadar olan on beş metalik kimyasal elementi içeren seridir. Bu on beş lantanit elementi, kimyasal olarak benzeyen skandiyum ve itriyum ile birlikte nadir toprak elementleri olarak bilinirler. Lantanitlerin genel tartışmalarında “Ln” kimyasal sembol olarak kullanılır. Lutesyum hariç lantanitlerin tamamı 4f elektron kabuğunun doldurulmasına karşılık gelen f-blok elementleridir. Lutesyum ise d-blok elemanı olmasına rağmen diğer on dört lantanit ile kimyasal benzerliklerinden dolayı lantanit olarak kabul edilir. Tüm lantanit elementleri üç değerlikli katyonlar (Ln^{3+}) oluştururlar ve bunların kimyası iyon yarıçapları ile belirlenir. İyon yarıçapları lantanumdan lutesyuma doğru azalır.

Tablo 2.2’de lantanitlere ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler belirtilmiştir. 4f elektronların iç-kabuk doğası, dar ve kolayca tanınabilen f-f geçişleriyle olağanüstü spektroskopik özelliklere sahip olan lantanitlerin bu özellikleri üç değerlikli iyonlarından (Ln^{3+}) kaynaklanır. Bu iyonların bazıları uzun ömürlü uyarılmış durumlara sahiptir ve bu da onları yoğun metal merkezli lüminesans ile donatır [44]. Lazerler [45, 46] floresans lambalar için fosforlar [47], elektrolüminesanslı renkli ekranlar [48], IR-görüntüleme

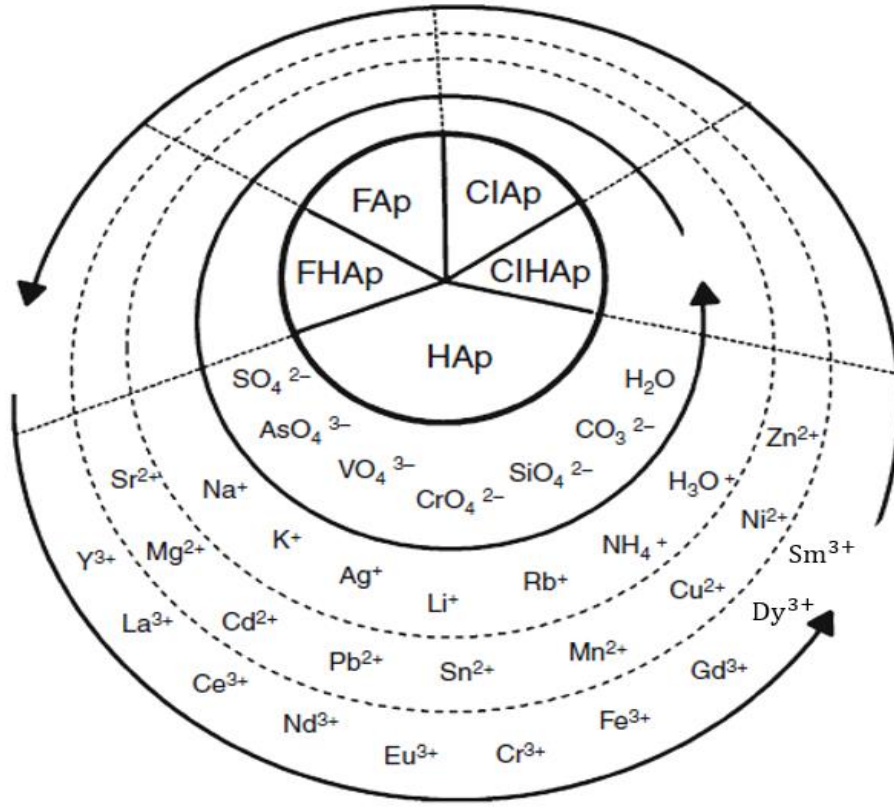
cihazları [49] ve optik amplifikatörler [50] gibi birçok pratik uygulama bu özelliğten kaynaklanmaktadır.

Tablo 2.2 Lantanitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri [51]

Kimyasal elementler	Atom numarası	Atomik elektron konfigürasyonu (katı hal)	Ln^{3+} elektron konfigürasyonu	Ln^{3+} katyon yarıçapı (pm)	Sulu çözeltideki Ln^{3+} iyon rengi
La	57	$5d^1$	$4f^0$	103	Renksiz
Ce	58	$4f^1 5d^1$	$4f^1$	102	Renksiz
Pr	59	$4f^2 5d^1$	$4f^2$	99	Yeşil
Nd	60	$4f^3 5d^1$	$4f^3$	98,3	Mor
Pm	61	$4f^4 5d^1$	$4f^4$	97	Pembe
Sm	62	$4f^5 5d^1$	$4f^5$	95,8	Soluk sarı
Eu	63	$4f^7$	$4f^6$	94,7	Renksiz
Gd	64	$4f^7 5d^1$	$4f^7$	93,8	Renksiz
Tb	65	$4f^8 5d^1$	$4f^8$	92,3	Soluk pembe
Dy	66	$4f^9 5d^1$	$4f^9$	91,2	Soluk sarı
Ho	67	$4f^{10} 5d^1$	$4f^{10}$	90,1	Sarı
Er	68	$4f^{11} 5d^1$	$4f^{11}$	89	Gül
Tm	69	$4f^{12} 5d^1$	$4f^{12}$	88	Soluk yeşil
Yb	70	$4f^{14}$	$4f^{13}$	86,8	Renksiz
Lu	71	$4f^{14} 5d^1$	$4f^{14}$	86,1	Renksiz

2.3.3 Apatit yapısındaki ikameler

Apatitler bütün grupların ikamesine sahip olabilirler, ancak kalsiyum ve fosfat grubu her zaman apatit yapısında bulunurlar. Atom değişimlerinin gerçekleşebileceği, farklı iyonik yüklere sahip elemanların kafes içine alınmasına izin veren birkaç kristalografik alan vardır. Şekil 2.8’de apatit yapısına ikame eden iyonlar gösterilmiştir. Şekilde en içteki halkada temel apatitler (florapatit, hidroksiapatit, klorapatit) gösterilmiştir. Bir sonraki halkada ise ok yönünde ikame kabiliyeti azalan sırayla PO_4 ‘ın yerine geçen anyonik ikameler gösterilmiştir. Daha sonraki halkalar sırasıyla tek değerlikli, iki değerlikli ve üç değerlikli katyon ikamelerini göstermektedir.



Şekil 2.8 Merkezde çekirdek apatitler ve farklı katmanlarda ikame elementler diyagramda gösterilmiştir. İç katmanda anyonik ikameleri göstermektedir. Dış katmanlar ise tek değerlikli, iki değerlikli ve üç değerlikli katyonik ikameleri temsil etmektedir [24].

Önceki çalışmalar, birçok türde nadir toprak iyonunun, apatitin Ca iyonlarına ikame edebildiğini ve apatitin karakteristik altıgen yapısını ve uzay grubunu değiştirmedikçe kanıtlamıştır [34-36,52]. Bu ikame işlemi, nadir toprak iyonlarının yüzey adsorpsiyon formundan apatitin Ca bölgelerine termal difüzyonunu sağlamak için yüksek sıcaklıkta kalsinasyona ihtiyaç duymaktadır [52, 53]. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 'in apatit tipi kristal yapısı iki katyonik Ca^{2+} bölgesine sahiptir. Ca(I) iyonları C_3 nokta simetrisi ile kolon pozisyonlarında bulunur ve dokuz oksijen atomu tarafından koordine edilir. Ca(II) iyonları ise C_s nokta simetrisi ile üçgen konumlarda bulunur ve altı oksijen ve bir florür atomu ile koordine edilir. Bu farklı Ca bölgeleri farklı lüminesans spektrumları üretir. Bu nedenle nadir toprak iyonunun hangi bölgeye yerleştiği önemlidir. Örneğin, yüksek sıcaklıklarda ısıtıldıktan sonra yüksek C_3 simetri Ca^{2+} (I) pozisyonundaki Eu^{3+} iyonunun emisyon spektrumu ana bant 621nm'de olmak üzere 621, 595 ve 579nm'de yer alırken;

düşük C_s simetri $Ca^{2+}(II)$ pozisyonunda bulunan Eu^{3+} iyonunun emisyon bantları 573 (ana bant), 630, 626nm’de bulunmaktadır [54].

2.3.4 Lantanit katkılı florapatitin sentezlenmesi

Bugüne kadar nadir toprak elementi katkılı apatitlerin sentezi için birçok yöntem kullanılmıştır. Kullanılan bu yöntemler; beraber çökelme [55, 56], mikroemülsiyon aracılı hidrotermal proses [57, 58], sol-jel yakma yöntemi [59], termal ayrışma yöntemi [60], yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonu [61] ve mikrodalga ışınlamadır [62]. Bununla birlikte bu süreçlerin, zaman alıcı nitelikleri, karmaşık efekt parametreleri, kimyasal kirlenme, mikro düzeyde parçacık boyutu, yüksek reaksiyon sıcaklığı ve deney ekipmanının yüksek maliyeti gibi bazı dezavantajlar mevcuttur. Bu nedenle, kolay ve kullanışlı sentez prosedürlerini bulmanın oldukça avantajlı olacağı düşünülmektedir.

2.3.5 Lantanit katkılı florapatitin lüminesans özellikleri

Lantanit katkılı apatit yapıları lüminesans özelliğinden dolayı son yıllarda çok fazla çalışılmaktadır.

Han ve ark. [54], Eu^{+3} katkılı hidroksiapatit üzerine yaptıkları çalışmada kalsinasyon sıcaklığının ve Eu^{+3} miktarının lüminesans özellik üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çalışmalarında Eu-Hap’ın kristal büyümesini nano seviyede tutabilmek için ultrason yardımlı çökelme yöntemini kullanmışlardır.

$$\frac{Eu}{Eu + Ca} = 0,25 - 4\% \text{ ve } \frac{Eu + Ca}{P} = 1,67$$

oranlarında karışım hazırlamışlar ve bu karışımları 300-600°C’de kalsinasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Çalışma sonunda lüminesans bantlarının kristallik derecesi ve Eu katkı miktarına bağlı olduğunu görmüşlerdir. Lüminesans şiddeti hem artan kalsinasyon sıcaklığı hem de artan katkı miktarıyla yükselmiştir. En iyi sonucu 600°C kalsinasyon ve 2% katkı ile almışlardır.

Sun ve ark. [63], hidrotermal yöntemle Eu^{+3} katkılı florapatit nanopartiküller sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Sentez sırasında Eu miktarını $Eu_xCa_{10-x}(PO_4)_6F_2$ ($x = 0,1$) olacak şekilde belirlemişler ve diğer çalışmalarda olduğu gibi florapatitin stokiyometrik oranı olan:

$$\frac{Eu + Ca}{P} = 1,67$$

olacak şekilde sentezlemişlerdir. Eu^{+3} iyonunun yapıya girip girmediğini anlamak için XRD paterninden kafes parametrelerini hesaplamış ve bu parametrelerdeki düşüşü Eu^{+3} iyonunun yapıya girmesi olarak yorumlamışlardır. Eu^{+3} :FAP'ın lüminesans özelliklerini uyarma dalga boyu 250nm altında analiz etmişler ve 590 nm'de $5D_0 \rightarrow 7F_1$ ve 617 nm'de $5D_0 \rightarrow 7F_2$ geçişleri görmüşlerdir.

Tang ve Zhang [64], Beyaz LED için yanma-destekli sentez ile farklı oranlarda Eu^{+2}/Mn^{+2} katkılı florapatit sentezlemişlerdir. Çalışma sonucunda mavi ışımının beyaza ve hemen sonrasında yeşile döndüğü gözlenmiştir.

Yan ve ark. [65], hidrotermal sentez ile Eu^{+3} katkılı FAP mikroçubukları sentezlemişlerdir. Üretilen Eu:FAP mikroçubuk UV (242 nm) altında emisyon spektrumunda 300-550 nm arasında geniş bir mavi bant ve 620 nm'de kırmızı ana bant göstermiştir.

Gaft ve ark. [66], 1997 yılında doğal karbonatlı florapatite Eu oksiti katkılayarak lüminesans özelliklerini incelemişlerdir. Diğer çalışmaların aksine doğal apatite lantanit oksit katkılanmasıyla bu çalışmaya en çok benzeyen çalışmadır. Çalışmada nadir toprak iyonu içermeyen $Ca_5(PO_4,CO_3)_3F_2$ doğal karbonatlı florapatit fazına ağırlıkça 1% Eu_2O_3 katkılanmış ve bu karışım 900°C'de kalsine edilmiştir. Bu çalışma sonucunda Eu^{+3} 'un yerleştiği kalsiyum bölgesi ve ışıltama yaptığı dalga boyu tabloda gösterilmiştir.

Tablo 2.3 Gaft ve ark. Eu katkılı florapatit için elde ettikleri sonuçlar [66]

Merkez	Dalga boyu (nm)	Geçiş
$Eu^{3+} - Ca(II)1$	573	$5D_0 - 7F_0$
	616, 631	$5D_0 - 7F_2$
$Eu^{3+} - Ca(II)2$	578	$5D_0 - 7F_0$
	608	$5D_0 - 7F_1$
	615, 627	$5D_0 - 7F_2$
$Eu^{3+} - Ca(I)$	579	$5D_0 - 7F_0$
	590	$5D_0 - 7F_1$
	618	$5D_0 - 7F_2$
	653	$5D_0 - 7F_3$
	700	$5D_0 - 7F_4$

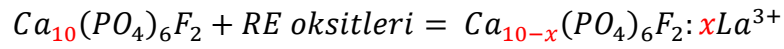
3. AMAÇ VE ÖNEM

Bilim ve teknolojinin büyük bir hızla geliştiği bu günlerde teknolojik gelişmelerin hızına yetişmek neredeyse imkânsız hale gelmiştir. Teknolojik gelişmelerin başında ise cep telefonları ve bilgisayarlar gibi ekrana ve ışığa dayalı ürünler gelmektedir. Bu çalışmanın ana amaçlarından birisi doğal florapatit tozunu lantanit iyonları ile katkılayarak ileri teknoloji ürünlerde kullanılabilecek bir ürün haline dönüştürmektir. Lantanit iyonları bazı yapıları bozmadan o yapılara lüminesans özellik kazandırabilen iyonlardır. Lantanit iyonlarının florapatit yapısına sentez sırasında girebildiği ve yapıyı bozmadığı önceki çalışmalarda kanıtlanmıştır. Bu çalışmada ise halihazırda bulunan doğal florapatit tozuna doğrudan lantanit oksitleri ilave edilerek ve yüksek sıcaklıkta yer değiştirmesi sağlanarak doğada değersiz gibi duran bu tozu ileri teknolojide kullanılabilecek bir malzeme haline getirmek amaçlanmıştır.

Çalışmanın bir diğer amacı ise üç farklı parametrelerin bu iyon ikameleri ve ışık yayma özelliği üzerine etkilerinin incelenmesidir. Bu incelemeler literatüre ciddi katkı yapacaktır çünkü literatürde doğal apatite lantanit katkılanması üzerine son derece kısıtlı çalışmalar vardır.

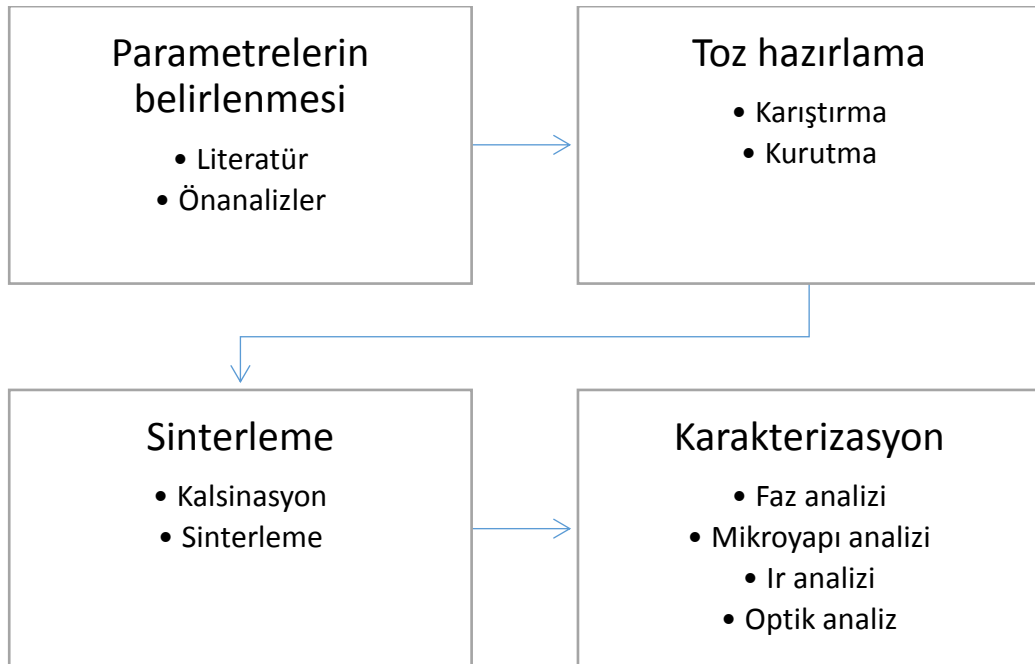
4. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada lantanit iyonlarının doğal florapatit yapısına yerleşmeleri amaçlanmıştır. Literatürdeki çalışmalara baktığımızda nadir toprak elementi katkılı florapatit sentezi kalsiyum ve fosfat içeren bileşiklerin doğru oranlarda karıştırılmasıyla yapılmıştır. Bu karışımlardaki florapatit yapısının oluşması için stokiyometrik oran $\frac{Ca+REE}{P} = 1,67$ olmalıdır. Ancak bu çalışmada doğal florapatit kullanılacağı için bu yapının içine lantanit iyonlarını sokabilmek kısıtlamalardan biridir. Bunu formülle gösterimi aşağıdaki şekildedir:



Doğal florapatit yapısında $\frac{Ca}{P}$ oranı 1,67 olduğu için nadir toprak iyonları kalsiyum boşluklarına yerleşecektir.

Şekil 4.1’de çalışmanın ana akım şeması basitçe gösterilmiştir. Çalışmaya başlamadan önce literatür taraması yapıp temel parametreler belirlenmiş, daha sonra doğal florapatit tozuna ön analizler yapılarak kristal yapısı ve ısıl davranışı hakkında bilgiler değerlendirilmiştir. Daha sonra belirlenen parametrelere göre karıştırma ve sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiş ve üretilen numunelerin karakterizasyonları yapılmıştır.



Şekil 4.1 Deney akış şeması

4.1 Başlangıç Tozları ve Ön Analizler

Bu çalışmada kullanılan florapatit Mardin/Mazıdağı bölgesinden çıkarılan doğal florapatittir. Çalışmaya başlamadan önce tozu tanımak için elemental analiz ve faz analizi yapılmıştır. Daha sonra florapatit tozunun termal davranışını anlamak adına termal analizler yapılmıştır. Tozun içeriğini ve ısı davranışını öğrenildikten sonra tozun lantanitler ile karıştırılma ve üretim süreci başlamıştır. Çalışmada kullanılan tozlar Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1 *Başlangıç tozları*

Toz	Kaynak	Safılık değeri (%)	D50 değeri
Florapatit	Doğal (Mardin/Mazıdağı)		5 μ
<i>Eu₂O₃</i>	Chempur, Almanya	99,9	
<i>Lu₂O₃</i>	Chempur, Almanya	99,9	
<i>Dy₂O₃</i>	Alfa Aesar, Almanya	99,9	
<i>Sm₂O₃</i>	Abcr, Almanya	99,9	
<i>CeO₂</i>	Chempur, Almanya	99,9	

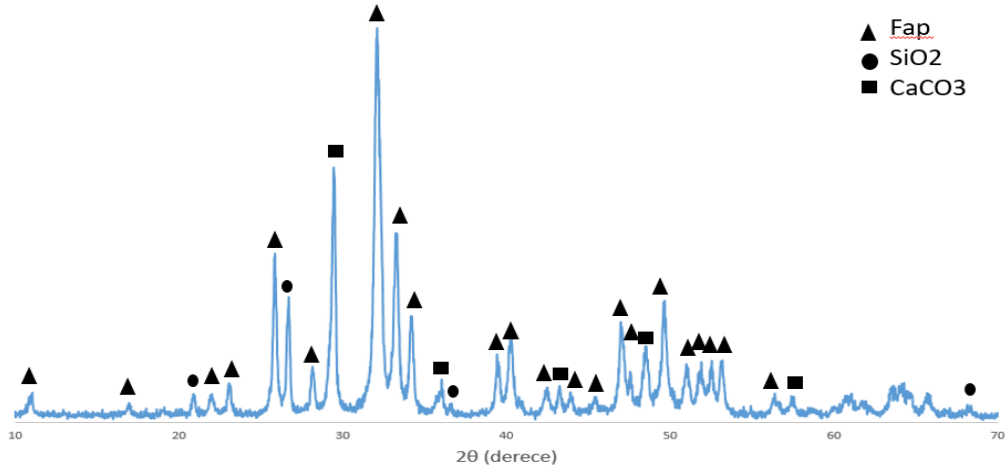
Florapatit tozunun içeriğinin elemental analizi Rigaku marka ZSX primus model dalga boyu saçınımlı X-ışını Floresan (WDXRF) cihazında yapılmıştır. Bu cihazda 1/10 oranında numune/Li2B4O7 karışımı ile platin krozeler içinde yapılan kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.2 *Başlangıç Florapatit tozunun XRF elemental analiz sonuçları*

Bileşik	Sonuç	Birim
<i>Na₂O</i>	0,8515	kütlece%
<i>MgO</i>	0,2037	kütlece %
<i>Al₂O₃</i>	0,4164	kütlece %
<i>SiO₂</i>	5,8427	kütlece %
<i>P₂O₅</i>	29,4613	kütlece %
<i>SO₃</i>	0,9698	kütlece %
<i>CaO</i>	61,8405	kütlece %
<i>Fe₂O₃</i>	0,3059	kütlece %

Tablo 4.2 de gösterilen XRF sonuçlarına bakıldığında yapıda genel olarak P ve Ca görülmektedir. Florapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) yapısında Ca/P oranının molce 1,67 olması gerekmektedir. XRF sonuçları molce değerlendirildiğinde bu oranın 1,67'den fazla (yaklaşık olarak 2,7) olduğu hesaplanmıştır. Bu oran apatit yapısı için önemlidir, çünkü oran 1,67'den fazla olursa sinterleme sırasında beta-trikalsiyum fosfat, ya da oran 1,67'den az olursa yapıda CaO oluşacağı önceki çalışmalarda ispatlanmıştır.

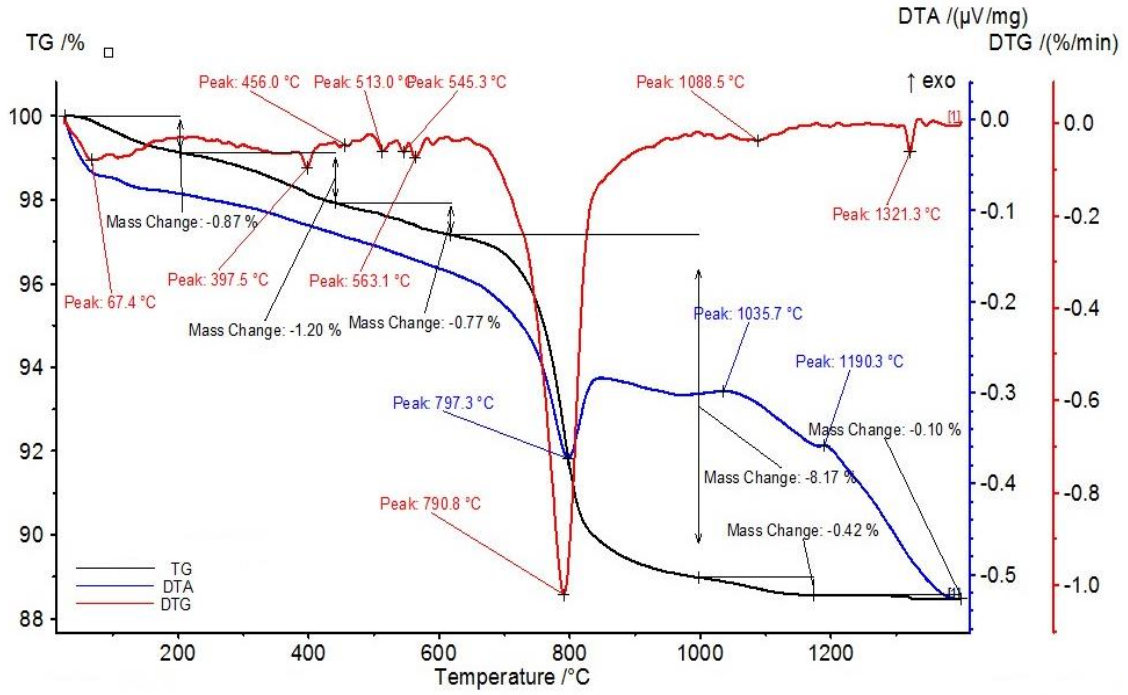
Doğal florapatitin faz analizinde Rigaku Miniflex marka X-ışınları Kırınımı cihazı kullanılmıştır. Ölçümler 2°/dk tarama hızında 10–70° 2θ açısı aralığında yapılmıştır. Ölçüm sonrası elde edilen X-ışınımı kırınımı paterninde fazların analizi ilgili fazların JSPDS kartları ile karşılaştırılarak yapılmıştır.



Şekil 4.2 İlk toz XRD paterni

Şekil 4.2’de gösterilen paternde üç farklı faz olduğu tespit edilmiştir. Bu fazlar; kart numarası 15-0876 olan florapatit, kart numarası 46-1045 olan kuvars ve kart numarası 05-0586 olan kalsittir. Tozda florapatit yapısında istenmeyen karbonatlı bir faz bulunmaktadır ve bunu uzaklaştırmak için ısıtma işlemi gerekmektedir. Kalsinasyon işleminin hangi sıcaklıkta yapılacağına karar vermek için ısıtma analiz testleri yapılmıştır.

Doğal florapatit tozunun TG ve DTA analizleri Netzsch marka DSC/TG cihazında 5°C/dak ısıtma hızı ile 1400°C’de yapılmıştır. Optik dilatometre testi de 1400 °C’ye kadar yapılmıştır. TG-DTA ve optik dilatometre analiz sonuçları Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’te gösterilmiştir.

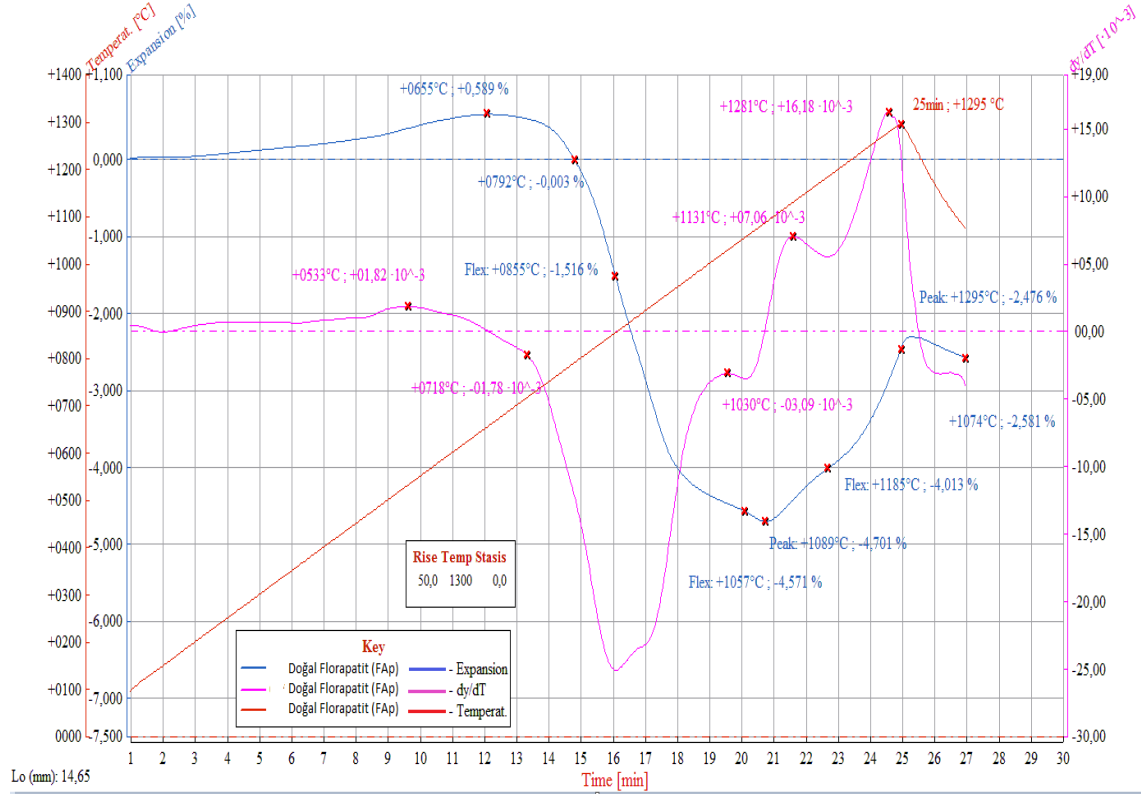


Şekil 4.3 Florapatit TG-DTA eğrileri

Şekil 4-3’de görüldüğü gibi doğal florapatit 1180°C dereceye kadar 11% kütle kaybına uğramıştır. Kütle kaybı yaklaşık olarak 100°C’de suyun uzaklaşması ile başlamıştır. Daha sonra 200°C-400°C arasında kristal suyun uzaklaştığı ve bu aralıkta yaklaşık olarak 1% bir kütle kaybının olduğu görülmüştür. 600°C’de başlayan ve 1000°C’ye kadar devam eden eğri ise %8 kütlenin azaldığı ve yapıdaki karbonatın uzaklaştığı sıcaklık aralığıdır. Karbonatın uzaklaştığı bu sıcaklık aralığı kalsinasyon için uygun sıcaklık aralığıdır. Kalsinasyon için 790°C (DTG tepesi)’den yüksek sıcaklık seçilmesi uygun görüldüğü için, TG eğiminin azaldığı 850°C kalsinasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. 1200°C’den sonra ise sadece 0,42% kütle kaybı görülmüştür.

DTA eğrisinde ilk ısıtmayla birlikte endotermik olaylar başlamıştır. 800°C’de endotermik reaksiyon gerçekleşmiştir. Bunun yapıdaki karbondioksitin uzaklaştığı tepkime olduğu bilinmektedir. Ancak endotermik olaylar 1300°C’ye kadar devam etmişlerdir. Bunlarda yapıda bulunan diğer fazlar ile ilgilidir ve çalışma sonucunda bu değişimler tartışılmıştır.

DTG eğrisinde 400°C-600°C arasında birçok endotermik tepkime olmuştur. Yine 900°C’den sonra endotermik tepkimelerin devam ettiği görülmektedir. 1321°C’de ise bir endotermik tepkime görülmektedir.



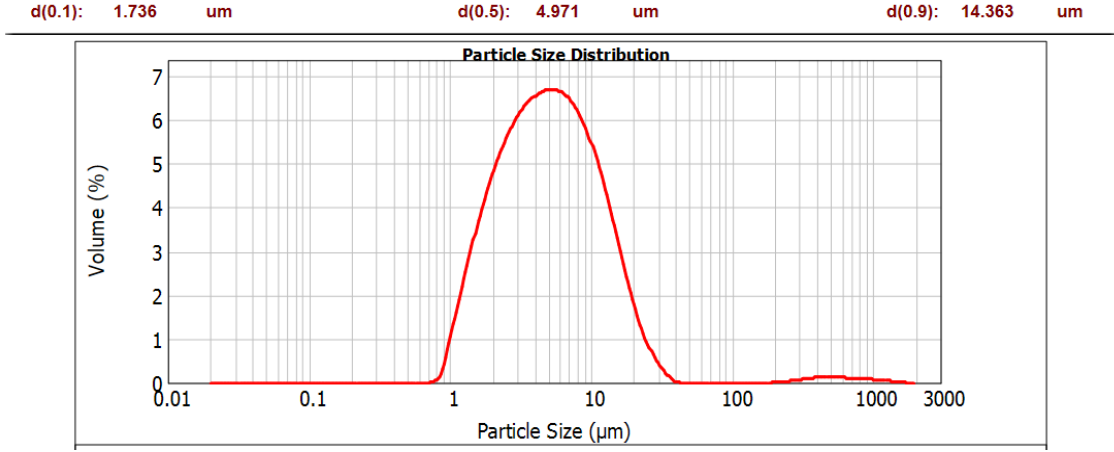
Şekil 4.4 Florapatit optik dilatometre eğrileri

Sinterleme sıcaklığının belirlenirken Şekil 4.4'de görülen florapatitin optik dilatometre eğrisinden faydalanılmıştır. Isıl genleşme maksimum noktasına 1089°C'de ulaşmıştır. Sinterleme sıcaklığı için bu sıcaklığın biraz üzerinde bir sıcaklık seçilmiştir. Bu çalışmada sinterleme sıcaklığının etkisini görmek için 1100°C, 1150°C ve 1200°C derecelerde sinterleme yapılmıştır. Ancak sinterleme sıcaklığı etkisinin incelenmediği diğer çalışmalarda sinterleme sıcaklığı 1150 °C olarak tercih edilmiştir.

Florapatit tozu yaş öğütme tekniği ile Fritsch marka Pulverisette 6 model değirmende, 250 ml hacimli Silisyum Nitrür (Si_3N_4) hazne içinde, florapatit tozu, silisyum nitrür bilyalar ve 2-propil alkol (1:1.5:2) (toz:bilya:alkol) oranında karıştırılarak 450 dev/dak hızında ve 90 dakika boyunca öğütülmüştür. Öğütme işleminden sonra elde edilen çamur, alkolü uzaklaştırmak amacıyla dönme hızı kontrol edilebilen Heidolph firmasına ait WB2000 model döner kurutucuda kurutulmuştur. Dönme hızı 50 dev/dak ve su sıcaklığı 55 °C'de sabit tutulmuştur.

Yaş öğütme tekniği ile öğütülen tozların tane boyut analizi MasterSizer marka cihazda lazer difraksiyon tekniği ile saf su ortamında gerçekleştirilmiştir. Ölçüm

sonucunda Mastersizer 2000 programı kullanılarak tozun d10, d50, d90 değerleri ve tane boyut dağılımı analizleri yapılmıştır.

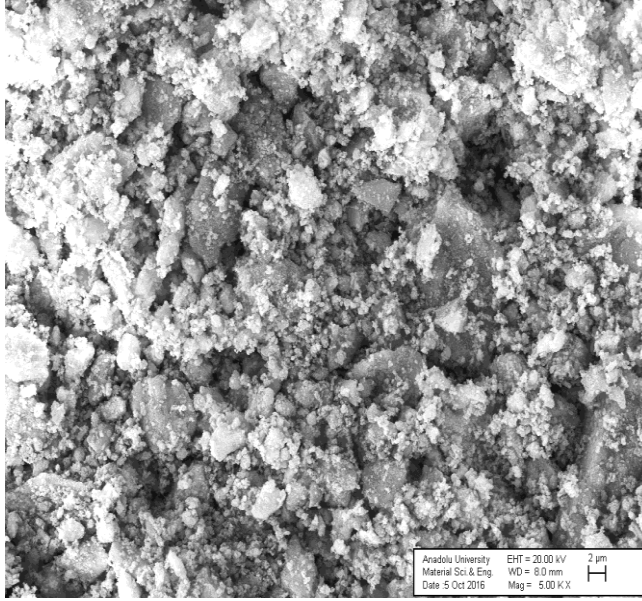


Şekil 4.5 90dk öğütülen doğal florapatitin tane boyut dağılımı

Şekil 4.5'te doksan dakika öğütülen doğal florapatitin tane boyut dağılımı görülmektedir. Bu dağılım sonuçlarına göre d50 yaklaşık olarak 5 mikron çıkmıştır.

Öğütülmüş tozun mikroyapı analizi için Zeiss marka SUPRA 50 VP model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Aynı cihazda EDS ile elemental analiz yapılmıştır.

SEM görüntüsünde (Şekil 4.6a) tanelerin ortalama 1-10 mikron arasında dağıldığı görülmektedir. Tane boyut ölçümünde de benzer bir sonuç çıkmıştır. EDS analizinde de XRD analizinde olduğu gibi Ca ve P'nin yanı sıra ağırlıkça 2,36% Si elementi de görülmektedir. XRF analizinden farklı olarak F elementini de bu analiz sonucunda ağırlıkça 4,37% olarak görülmektedir.



(a)

Element	Ağırlık%	Atomal%
O	40,45	59,38
F	4,37	5,40
Si	2,36	1,97
P	13,32	10,10
Ca	39,49	23,14
Toplam	100	

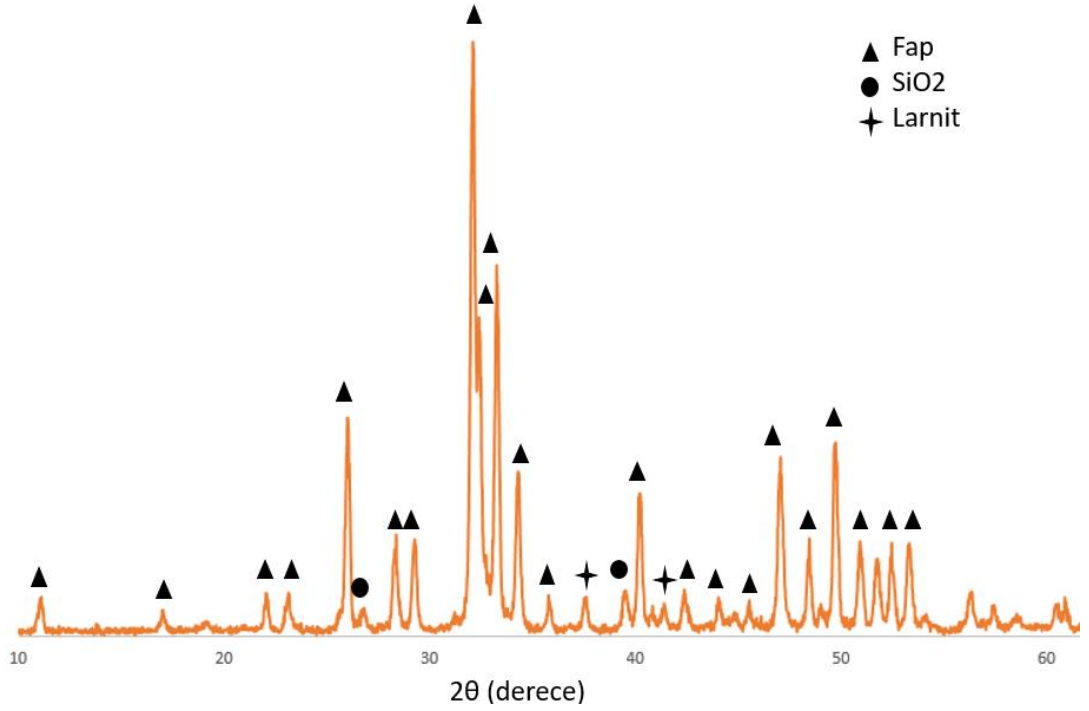
(b)

Şekil 4.6 (a)Florapatit SEM görüntüsü, (b) EDS elemental analiz sonuçları

Öğütme işleminden sonra kurutulan florapatit tozu basınçsız fırında 10°C/dakika hızında ısıtılmış ve 850°C’de atmosfer ortamında 180 dakika bekletilerek kalsine edilmiştir. Bu işlem ile tozda bulunan safsızlıkların uzaklaşması sağlanmıştır.

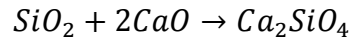
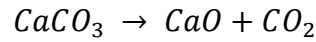
Kalsine edilen tozun % olarak kütle kaybı hesabı kalsinasyon öncesi ve sonrası hassas terazide kütlesi ölçülerek yapılmıştır. Çıkan sonuçlar TG grafiğindeki değerler ile karşılaştırılmıştır. 850°C’de 3 saat kalsine sonrası kütle kaybı tüm denemeler için ortalama %11 çıkmıştır. Bu sonuç TG verileriyle uyushmaktadır.

Kalsinasyon sonrası faz analizi Rigaku Miniflex marka X-ışınları Kırınımı cihazı kullanılarak 2°/dk tarama hızı ve 10–70° 2θ açısı aralığında yapılmıştır. Ölçüm sonrası elde edilen X-ışınımı kırınımı paterninde fazların analizi ilgili fazların JSPDS kartları ile karşılaştırılarak yapılmıştır.



Şekil 4.7 Kalsinasyon sonrası XRD paterni

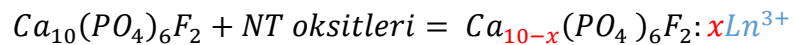
Kalsinasyon işleminin ardından Şekil 4.7’de gösterilen XRD paterninde yine üç faz bulunmuştur. Ancak ilk tozda bulunan kalsit, kalsinasyon sonrası sistemden uzaklaşmıştır. Onun yerine yapıda kart numarası 33-0302 olan larnit (Ca_2SiO_4) bulunmuştur. Yapıdaki kuvars piklerinde azalma görülmüştür. Bunun nedeni yapıdaki silisyumun kalsiyum ile birleşerek larnit fazını oluşturmasıdır. Kuvars yapıdan tamamen kaybolmamıştır, az miktarda da olsa hala bulunmaktadır.



Florapatit tozunun öğütme, kalsinasyon ve sinterleme parametreleri belirlendikten sonra lantanit tozları ile sentezleme işlemine geçilmiştir.

4.2 Lantanit Katkılı Doğal Florapatit Sentezi

Bu çalışmada lantanit katkılı florapatitin luminesans özelliklerini etkileyebilecek üç parametre belirlenmiş ve bu parametreler için farklı toz karışımları yapılmıştır. Bu parametreler katkı miktarı, sinterleme sıcaklığı ve katyon yarıçapıdır.



Tablo 4.3 Üretim parametrelerinin tabloda gösterimi

Değişken	T°C	x	Ln
Sinterleme Sıcaklığı	1100°C, 1150°C, 1200°C	0,5	Eu
Katkı Miktarı	1150°C	0,1-0,3-0,5-1	Eu
Katyon Yarıçapı	1150°C	0,5	Ce, Dy, Eu, Lu, Sm

Tablo 4.3'te farklı değişkenler için üretilen tozların parametreleri verilmiştir.

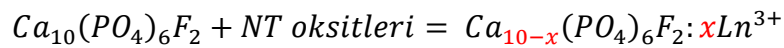
Tablo 4.4 Çalışmada kullanılan tozların molar kütleleri

Toz	Safılık değeri (%)	Molar kütle
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	-	1008,60 g/mol
Eu_2O_3	99,9	351,926 g/mol
Lu_2O_3	99,9	397,932 g/mol
Dy_2O_3	99,9	372,998 g/mol
Sm_2O_3	99,9	348,72 g/mol
CeO_2	99,9	172,115 g/mol

Tablo 4.4'te çalışmada kullanılan tozlar ve bu tozların moleküler ağırlıkları gösterilmiştir. Tozların moleküler ağırlıkları baz alınarak stokiometrik oranlarda karıştırma ve toz hazırlama işlemleri yapılmıştır.

4.2.1 Toz Hazırlama

Doğal florapatit tozu hiçbir işleme tabii tutulmadan aşağıdaki gibi lantanit oksitler ile karıştırılmıştır.



Sinterleme sıcaklığının etkisi için $x=0,5$, Ln ise Eu olarak seçilmiştir. Katkı miktarının etkisi için bu karışımlardaki lantanit Eu olarak seçilmiş ve miktarı $x = 0,1 - 0,3 - 0,5$ ve 1 mol olacak şekilde hesaplanmıştır. Farklı katyon yarıçaplarının etkisi görmek amacıyla Eu, Ce, Dy, Lu ve Sm kullanılmış ve $x=0,5$ olarak seçilmiştir. Bu karışımların hazırlanmasında yaş öğütme tekniği kullanılmıştır. Florapatit tozu ve lantanit oksitler, yaş öğütme tekniği ile Fritsch marka Pulverisette 6 model değirmende, 250 ml

hacimli Silisyum Nitrür (Si_3N_4) hazne içinde, silisyum nitrür bilyalar ve 2-propil alkol 1:1.5:2 (toz:bilya:alkol) oranında karıştırılarak 450 dev/dak hızında ve 90 dakika boyunca öğütülmüştür. Öğütme işleminden sonra elde edilen çamur, alkolü uzaklaştırmak amacıyla dönme hızı kontrol edilebilen Heidolph firmasına ait WB2000 model döner kurutucuda kurutulmuştur. Dönme hızı 50 dev/dak ve su sıcaklığı 55 °C’de sabit tutulmuştur.

4.2.2 Sinterleme

Sinterleme işlemi kalsinasyon, oda sıcaklığında sıkıştırma ve yüksek sıcaklıklarda ısıtmayı içermektedir. Hazırlanan tozlar basınçsız fırında atmosfer ortamında 10°C/dakika hızında 850°C’ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 180 dakika bekletilerek kalsine edilmiştir. Kalsine edilen tozları sıkıştırmak için önce el presi ile kalıba alma sonra soğuk izostatik presleme yapılmıştır. Soğuk izostatik preslemede (CIP) kalıba oda sıcaklığında sıvı kullanılarak basınç uygulanır. Bu yüzden soğuk izostatik presleme yapmadan önce hem sıvıdan kaçınmaya hem de basıncı eşit bir şekilde dağıtmaya yardımcı olması için numuneler kauçuk eldivenlere koyulmuştur. CIP sonrası numunelerin hala sinterlenmesi gerekmektedir. Bunun için kalıba alınan numuneler atmosfer ortamlı basınçsız fırında 1150 °C dereceye 5°C/dakika hızında çıkartılmış ve 60 dakika bu sıcaklıklarda bekletilerek sinterlenmiştir. Sadece öropiyum içeren numunelerde sinterleme sıcaklığının etkisini görmek için 1150 °C dereceden farklı olarak 1100 °C ve 1200 °C derecede de sinterleme yapılmıştır.

4.3 Nihai Ürünlerin Karakterizasyonu

Üretim sonrası elde edilen ürünlerin karakterizasyonu dört farklı açıdan yapılmıştır. Bunlar; faz analizi, mikroyapı analizi, bağ analizi ve fotoluminesans analizidir.

4.3.1 Faz analizi

Nihai ürünlerin faz analizi yapılabilmesi için numuneler sinterleme sonrası halkalı değirmende öğütülerek toz haline getirilmiştir. Faz analizinde Rigaku Miniflex marka X-ışınları Kırınımı cihazı kullanılmıştır. XRD verileri, 2°/dk tarama hızı ve 10–70° 2θ açı aralığında Cu K ışıınımı ($\lambda=0,15406$ nm) kullanılarak kaydedilmiştir. Elde edilen XRD paternleri, JCDPS (Joint Committee on Powder Diffraction and Standards) tarafından derlenen standartlarla karşılaştırılmıştır.

Tozların kristal boyutları Scherrer denklemi [67] kullanılarak belirlenmiştir,

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$$

burada D; kristal boyut (nm), λ ; monokromatik X-ışını demetinin dalga boyu (nm; $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ for Cu K radiation), θ ; kırınım açısı ($^\circ$ derece), k kristale göre değişebilir ancak burada 0,89 olarak seçilmiştir, B ise bakılan pikin radyan cinsinden yarı yüksekliğinin tam genişliğidir. Bu amaçla, iyi ayrılmış ve yüksek şiddete sahip olan kırınım piki (211) ölçüm için seçilmiştir. Hesaplamalar MDI-Jade yazılımında yapılmıştır.

Örgü parametreleri c ve a (002) ve (211) piklerinden HCP birim hücre düzlemi boşluk ilişkisi [68] kullanılarak hesaplanmıştır,

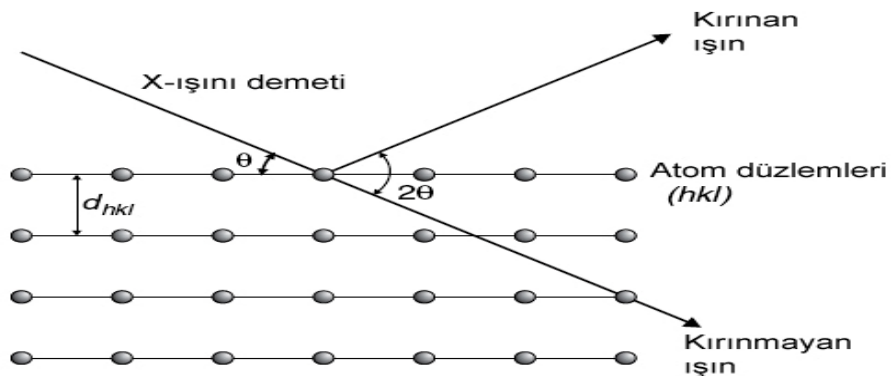
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2}$$

burada d, Miller indeksleri setindeki (hkl) bitişik düzlemler arasındaki mesafedir.

W. L. Bragg, babasıyla ilk kristal yapılar üzerinde çalışırken, 1913' de önemli bir sonuç bulmuştur. Saçılan radyasyonun açısal dağılımı, kristal örgüden geçen düzlemlerden yansımış gibi davrandığı varsayılarak açıklanabilmekteydi. Bu yansıma, gelme ve yansıma açılarının eşit olması bakımından ayna yansımasına benzemektedir. Bragg eşitliği [69];

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Burada λ kullanılan radyasyonun dalga boyu, n yansımanın mertebesini gösteren bir pozitif tamsayı, d kristal düzlemleri arasındaki mesafe, θ ise, hem radyasyonun gelme, hem de saçılma (yansıma) açısıdır. Bragg yasası şematik olarak aşağıdaki Şekil 4.8'de açıklanmıştır.



Şekil 4.8 Bragg Yansıması [70]

4.3.2 Mikroyapı analizi

Sinterlenmiş numunelerinin elektron mikroskopunda incelenmesi için ürünler önce kesilmiş, daha sonra soğuk kalıba alınmıştır. Soğuk kalıba alınan numuneler daha iyi yansıma alabilmek için parlatılmıştır. Numunelerin parlatılmış yüzeyleri Au/Pd ile kaplandıktan sonra PHENOM WORLD marka Phenom XL Desktop model taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir. Yine aynı cihazda EDS ile elemental analiz yapılmıştır.

4.3.3 Ir spektrometre analizi

Moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçerek moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi almak için sinterlenmiş ürünlere IR spektreskopi ölçümü yapılmıştır. Literatürde kısaca FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer) analizi olarak geçmektedir. Bu ölçüm için SHIMADZU marka IRTracer-100 model cihaz kullanılmıştır. Sinterlenmiş ürünler XRD’de olduğu gibi yine toz haline getirilerek analiz edilmiştir. Referans olarak KBr tozu kullanılmıştır. Kütlece 1% FAp tozu ve 99% KBr tozu öğütülerek karıştırılmıştır. Toz karışımı 10mm çapındaki tabletlerde 300MPa yük altında preslenerek camsı pelet haline getirilmiş ve ölçüm yapılmıştır. Ölçümler 400-4000 dalga sayısı aralıklarında ve oda sıcaklığında yapılmıştır.

4.3.4 Fotolüminesans analizi

Fotolüminesans bir maddenin fotonları (elektromanyetik radyasyon) emmesinden sonra ışık yayması olayıdır. Fotolüminesans spektrometresi literatürde kısaca PL (Photoluminescence spectrometer) olarak geçmektedir. Bu ölçümde sinterlenmiş ürünlerin kesilmiş bulk yüzeylerinden analiz yapılmıştır. Yüzeylere kesme dışında ekstra bir işlem yapılmamıştır. Analizler BRUKER marka Vertex 80V model cihazda $\lambda_{uyarma} = 532nm$ altında yapılmıştır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ürünlerin özelliklerini etkileyen üç kategoride incelenmiştir. Numuneler hazırlanırken bu üç kategori için ayrı ayrı hazırlanmıştır.

İlk olarak numuneler üzerinde sinterlenme sıcaklığının etkisi tartışılmıştır. Bunun için $x=0,5$ Eu katkılı FAp 1100°C, 1150°C ve 1200°C’de sinterlenmiş ve ürünlerin analiz sonuçları değerlendirilmiştir.

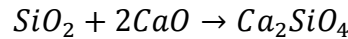
İkinci olarak farklı oranlarda ($x=0,1 - 0,3 - 0,5$ ve 1) Eu katkılı FAp 1150°C’de sinterlenmiş ve analiz sonuçları değerlendirilmiştir.

Son olarak ise katyon yarıçapının lantanit ile kalsiyum yer değiştirmesine etkisini görmek için 1150°C’de sinterlenmiş $x=0,5$ oranında Ce, Dy, Eu, Lu ve Sm katkılı FAp’in analiz sonuçları değerlendirilmiştir.

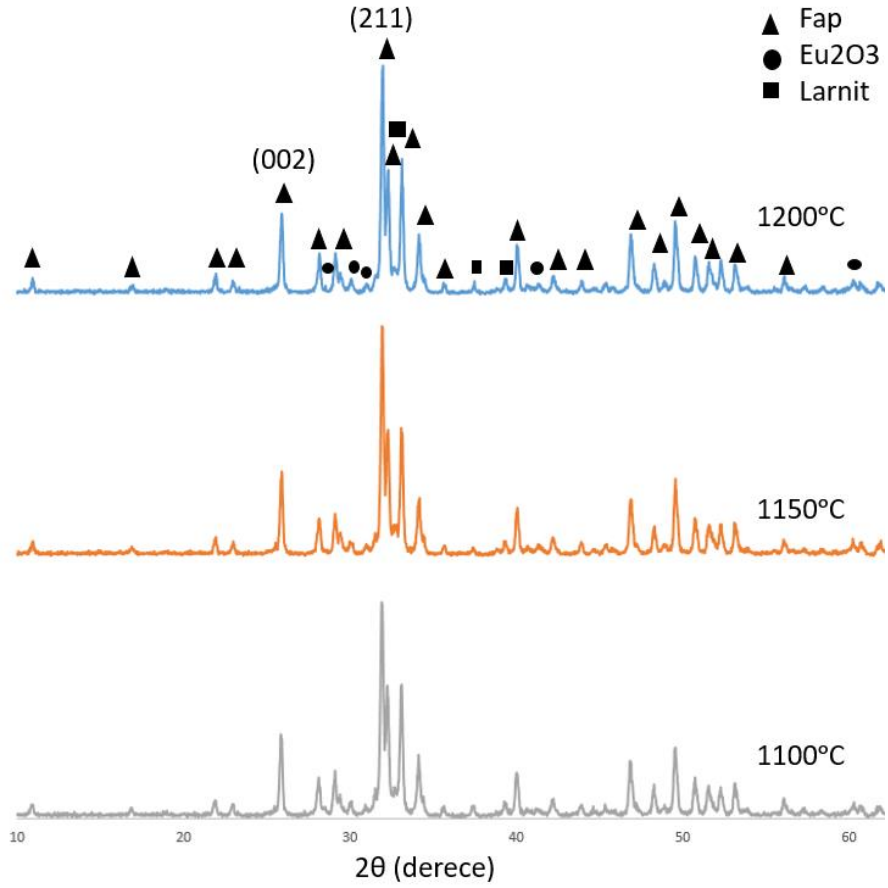
5.1 Sinterleme Sıcaklığının Etkisi

Sinterleme sıcaklığının etkisini görmek için $Ca_{10}(PO_4)_6F_2:0,5Eu^{3+}$ olacak şekilde hazırlanan numuneler 1100°C, 1150°C ve 1200°C’de sinterlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen $Ca_{10}(PO_4)_6F_2:0,5Eu^{3+}$ numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.1’de görülmektedir.

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen $x = 0,5 Eu^{3+}$ katkılı numunelerin XRD paternleri arasında belirgin bir fark görülmemiştir. Yapıda üç farklı faz bulunmuştur. Yaygın faz olarak florapatit çıkmıştır. Öropiyum iyonları sinterlenen sıcaklıkların hepsinde yapıya tamamıyla giremediği için yapıda öropiyum oksit de bulunmuştur. Yapıda bulunan bir diğer faz ise larnit olarak tespit edilmiştir. Sinterleme öncesi yapıda bulunan kuvars ve kalsit fazları yüksek sıcaklıkta larnit fazını oluşturmuştur.

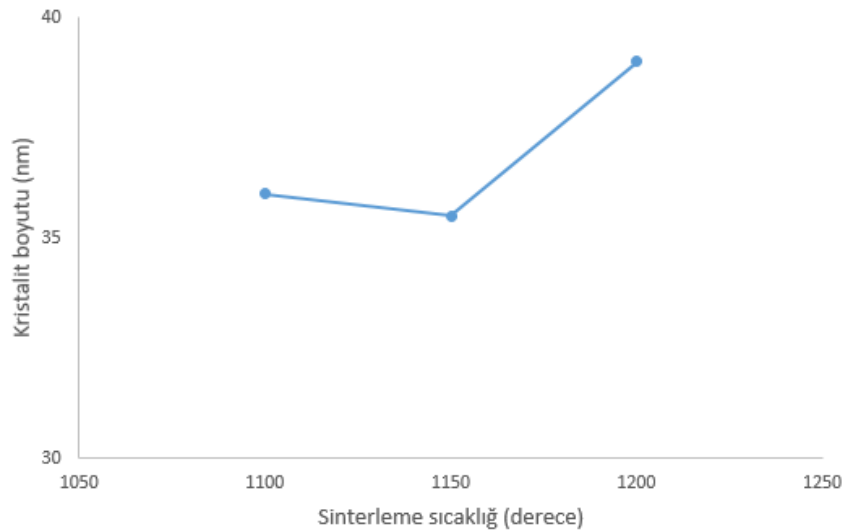


Kalsinasyon sonraki analizin aksine yüksek sıcaklıkta sinterleme sonrası yapıdaki kuvars fazı tamamıyla larnite dönüşmüştür.



Şekil 5.1 Farklı sıcaklıklarda sinterlenen Eu katkılı florapatitin XRD paternleri

XRD paternlerinde florapatit için en yüksek şiddete sahip olan (211) düzlemine Sherrer denklemi kullanılarak kristalit boyutları hesaplanmıştır. Sıcaklığa karşı kristalit boyutu grafiği Şekil 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.2 Farklı sıcaklıklarda sinterlenen florapatitlerin kristalit boyutları

Daha önce yapılan çalışmalarda sinterleme (kalsinasyon) sıcaklığı arttıkça kristalit boyutunun da arttığı gözlemlenmişti. Bu çalışmada da sinterleme sıcaklığı 1200 °C'ye çıktığında kristalit boyutunda artma görülmüştür.

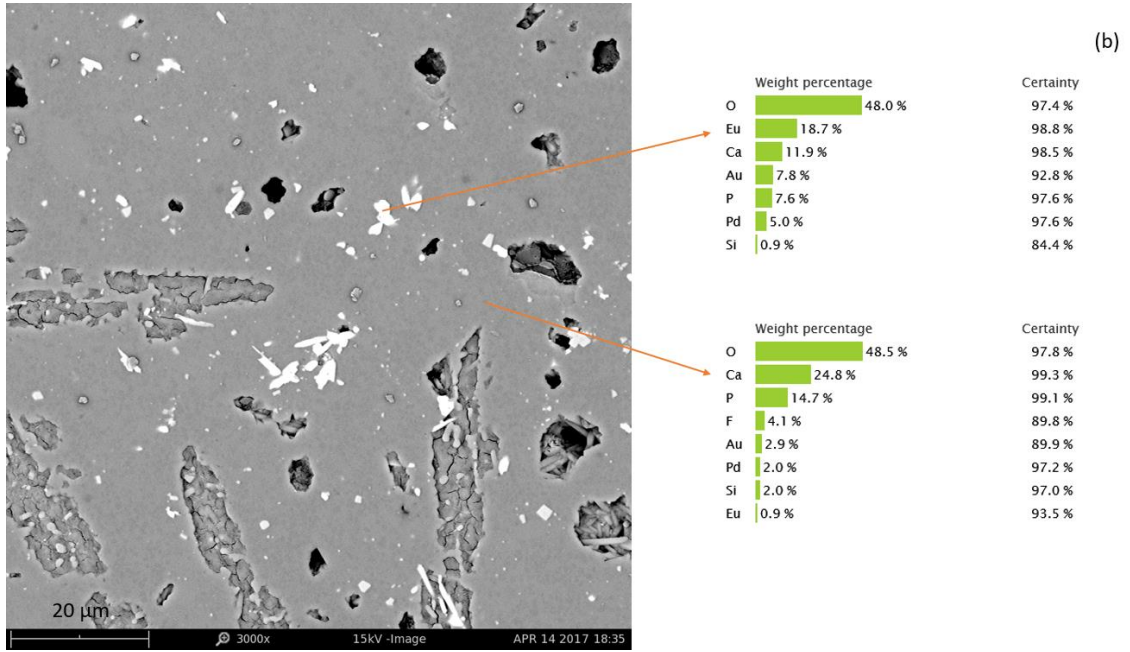
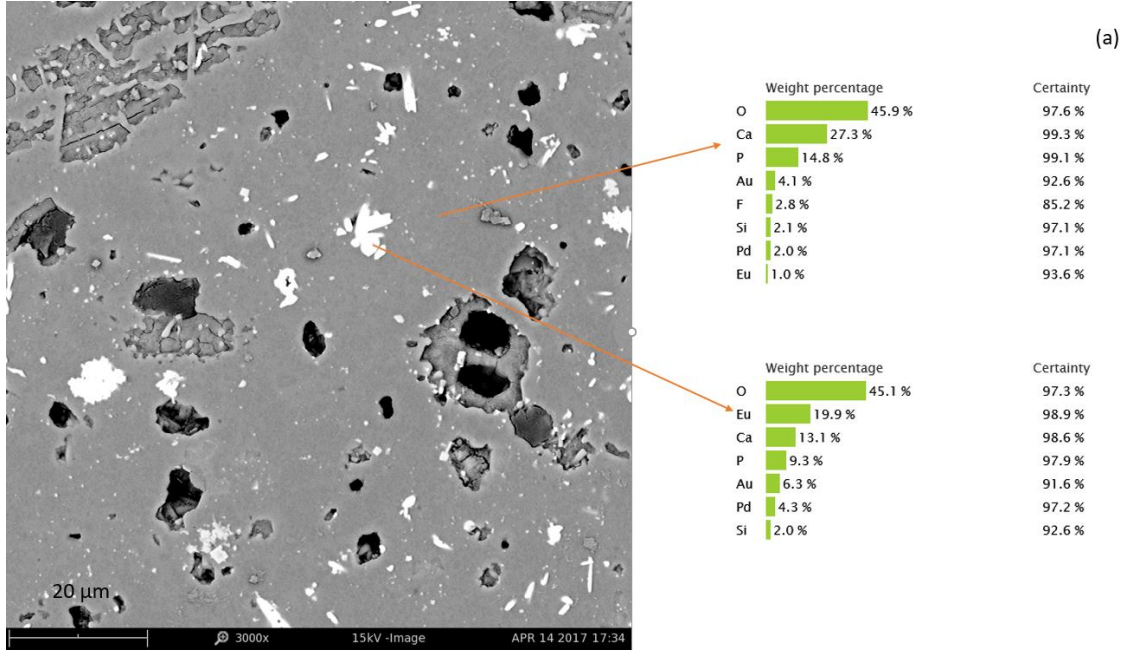
Şekil 5.1'de gösterilen XRD paternindeki yüksek piklere sahip (002) ve (211) düzlemleri için HCP birim hücre düzlemi boşluk ilişkisi kullanılarak kafes parametreleri hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen florapatitlerin kafes parametreleri ve kristalit boyutları Tablo 5.1'de gösterilmiştir.

Tablo 5.1 Farklı sıcaklıklarda sinterlenen Eu katkılı florapatitin kafes parametreleri ve kristalit boyutları

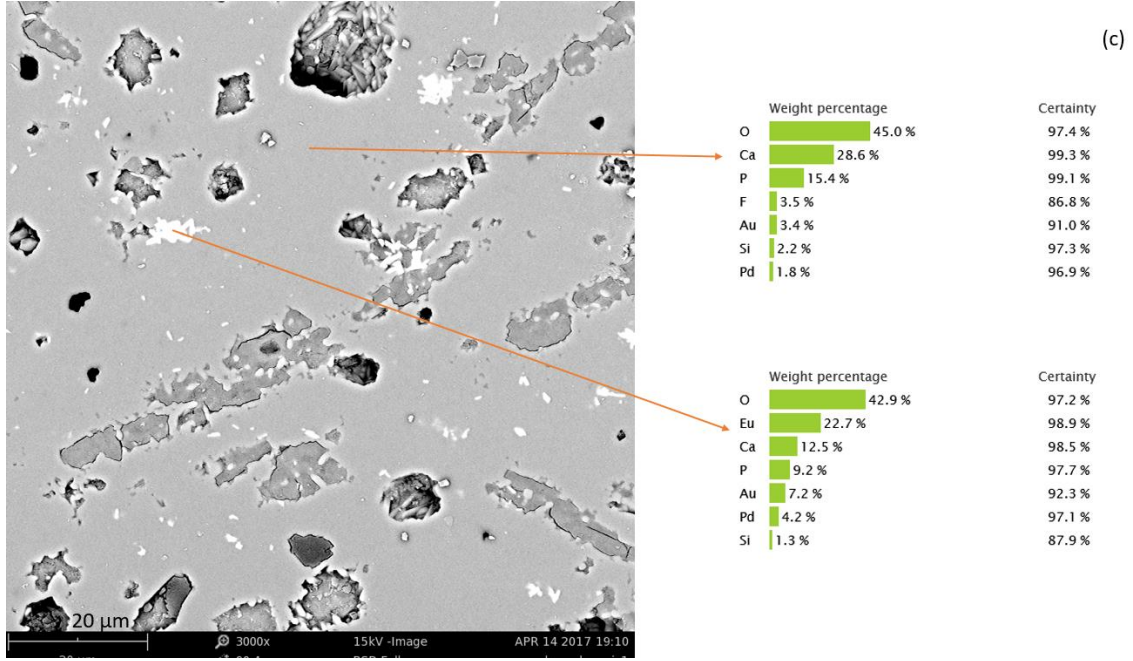
Sinterleme sıcaklığı (°C)	a=b eksen (nm)	c eksen (nm)	Kristalit boyutu (nm)
1100	9,8877	6,8896	36
1150	9,8817	6,8748	35,5
1200	9,8651	6,8746	39
JCPDS #15-0876	9,8775	6,8840	

Sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte kafes parametrelerinde çok az da olsa bir azalma görülmüştür.

Farklı sinterleme sıcaklığına sahip numunelerin morfoloji ve mikroyapı analizleri taramalı elektron mikroskopuyla yapılmıştır. Şekil 5.3'te farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen ürünlerin mikroyapı görüntüleri ve EDS analizleri görülmektedir.



Şekil 5.3 SEM görüntüleri ve EDS analizleri (a) 1100, (b) 1150, (c) 1200 derecede sinterlenmiş ürünler

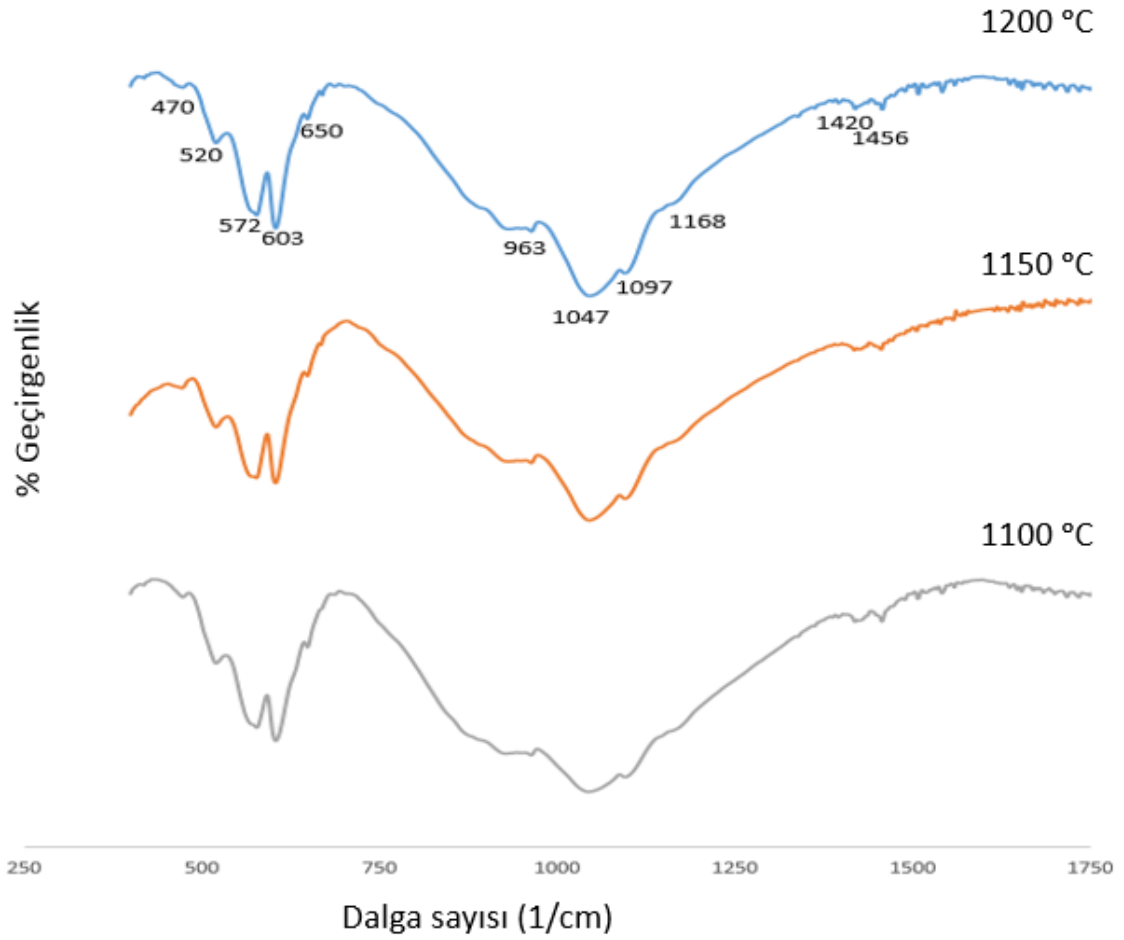


Şekil 5.3 (devam) SEM görüntüleri ve EDS analizleri (a) 1100, (b) 1150, (c) 1200 derecede sinterlenmiş ürünler

SEM sonuçları gösteriyor ki uygulanan sinterleme sıcaklıklarının morfoloji üzerinde çok fazla etkisi olmamıştır. Mikroyapı görüntülerinde görülebileceği üzere açık renkte olan kısımlarda Eu yoğunluğu daha fazla iken daha koyu olan kısımlarda Ca yoğunluğu daha fazladır. Bunu sebebi florapatit yapısına giremeyen Eu_2O_3 fazlarının varlığıdır.

Mikroyapıda hala tam sinterlenmemiş kısımlar bulunmakta. Sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası XRD analizlerinde görüldüğü üzere sinterleme öncesi yapıda bulunan kuvars ve kalsit yüksek sıcaklıkta tepkimeye girerek larnit fazını oluşturmuşlardır. Tam sinterlenmemiş kısımların EDS analizlerinde Si miktarı diğer bölgelere göre bir hayli yüksek çıkmıştır. Bu da tam sinterlenmeyen kısımlarda larnit fazının yoğun olmasından kaynaklanmaktadır.

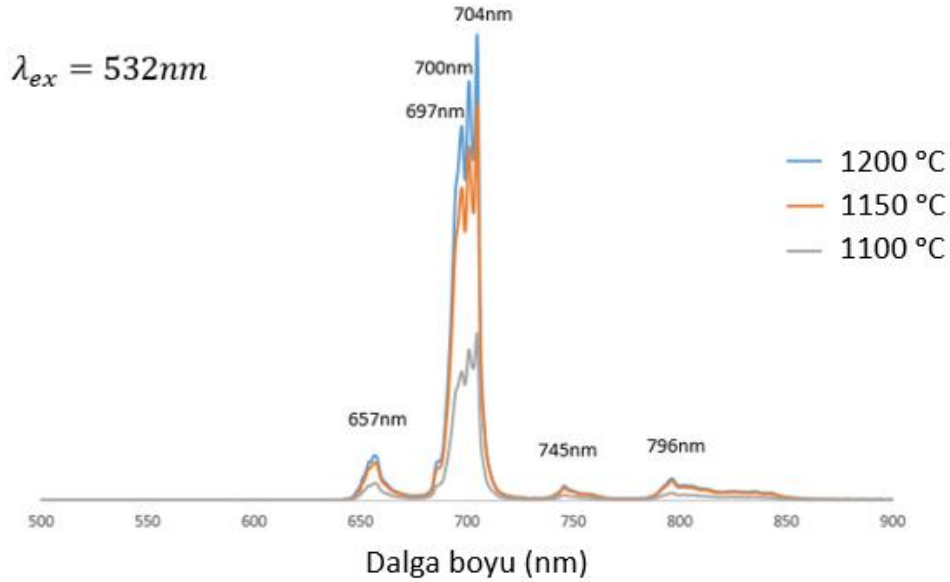
FT-IR ölçümü SHIMADZU marka IRTracer-100 model cihaz ile yapılmıştır. Ölçümler 400 cm^{-1} ve 4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında oda sıcaklığında yapılmıştır. Sinterlenmiş ürünlerin FT-IR analiz spektrumu Şekil 5.4'te 1100°C, 1150°C ve 1200°C' için aşağıdan yukarıya doğru gösterilmiştir.



Şekil 5.4 FT-IR spektrumu, aşağıdan yukarıya doğru 1100°C, 1150°C ve 1200°C’de sinterlenen numuneler gösterilmektedir

Sıcaklığın artmasıyla FT-IR spektrumunda bir daralma olmaktadır. Bütün numunelerde $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ arasında kafes suyundaki H-O-H gruplarından [71] kaynaklanan bölgeler bulunmaktadır. Apatit ortamındaki fosfat gruplarının karakteristik bantları: 572 cm^{-1} , 603 cm^{-1} , 963 cm^{-1} , 1047 cm^{-1} , 1097 cm^{-1} PO_4^{3-} grubu için gözlemlenmiştir [72, 73]. 1097 ve 1047 ’deki bantlar P-O bandının üç kat dejenere olmuş ν_3 antisimetrik gerilmesinden kaynaklıdır. 603 cm^{-1} ve 572 cm^{-1} ’deki bantlar O-P-O bağının üç kat dejenere olmuş ν_4 titreşimi ile ilişkilidir. 470 cm^{-1} ’deki bant ise O-P-O bağının iki kat dejenere olmuş ν_2 bükülmesi ile ilgilidir. 1420 cm^{-1} ve 1456 cm^{-1} ’deki bantlar ise CO_3^{2-} (karbonat) grubunun ν_3 titreşimi ile bağlantılıdır. PO_4^{3-} grubunun ν_4 titreşimi 963 cm^{-1} ’de görülmektedir. Bütün numunelerde titreşim veren dalga sayıları aşağı yukarı aynı kalmıştır. Sadece sıcaklığın artmasıyla geniş bantlarda çok az genişleme olmuştur.

Eu^{3+} iyonlarının yapıya girip girmediği ve lüminesans özellik kazanıp kazanmadığını öğrenmek için fotolüminesans analizi yapılmıştır. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ürünlerin PL emisyon spektrumları Şekil 5.5'te gösterilmiştir. Ölçümler $\lambda_{uyarma} = 532nm$ altında yapılmıştır.

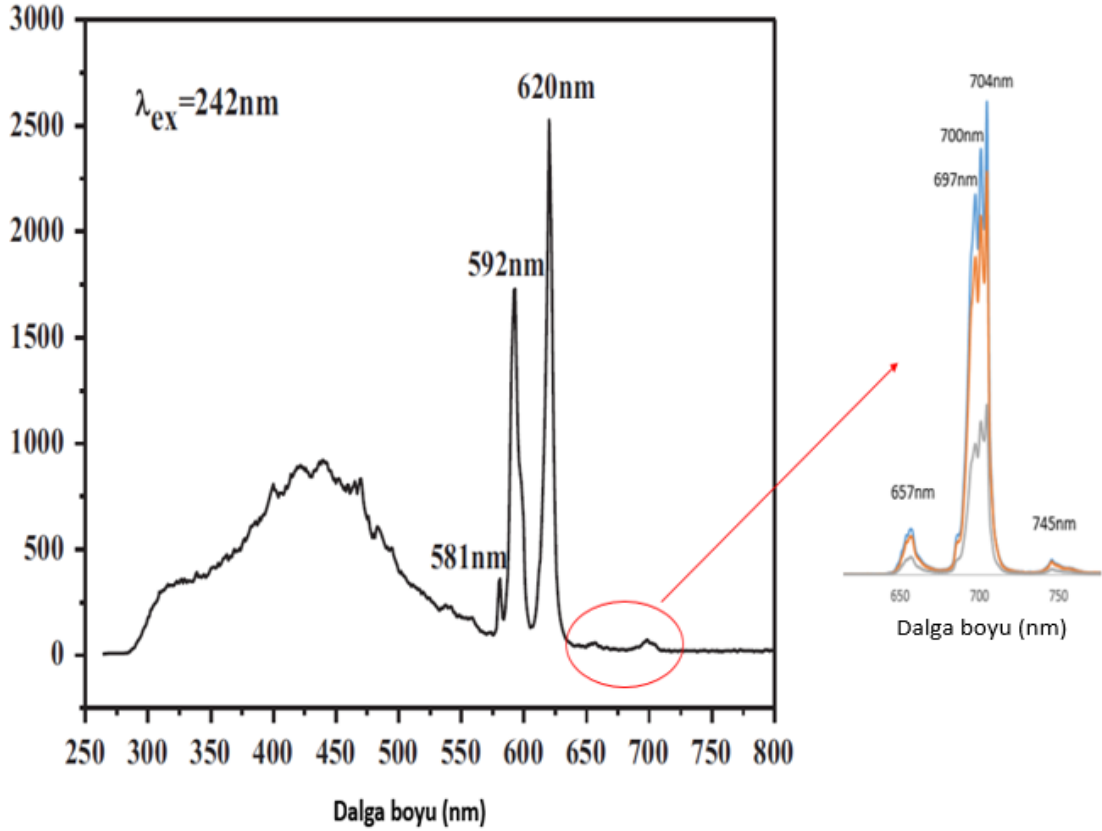


Şekil 5.5 Farklı sıcaklıklarda sinterlenen florapatitlerin fotolüminesans spektrumu

Şekil 5.5'teki fotolüminesans emisyon grafiğine bakarak sıcaklığın artmasıyla fotolüminesans şiddetinin arttığını söyleyebiliriz. 1100°C'deki şiddet 1150°C ve 1200°C'deki şiddetlerin yarısı kadardır, bu da 1100°C'de sinterlenen numunede yer değişiminin diğer iki sıcaklığa göre daha az olduğunu göstermektedir. Şekilde ışık yayılan dalga boyları önceki çalışmalara göre farklı dalga boylarında gözükmektedir.

Üç değerlikli Ln^{3+} iyonlarının elektronik geçişlerinin çoğu, 4f alt-kabuk içinde elektronların yeniden dağılmasını içermektedir. Elektrik dipol seçimi kuralları bu geçişleri yasaklasa da bu kurallar birkaç mekanizma ile gevşetilebilmektedir. Bunlardan temel iki tanesi değişim mekanizması ve dipol dipol mekanizmasıdır. Lantanit iyonlarını uyarma mekanizmalarından birisi de yük transfer durumlarının varlığından faydalanmaktır. Bu mekanizma esas olarak Sm^{3+} , Eu^{3+} ve Yb^{3+} için geçerlidir [74]. Gerçekten, eğer böyle ligand-metal yük transfer durumları (LMCT) yeterince yüksek enerjide bulunuyorsa, enerjiyi uyarılan 4f-durumlarına aktarabilirler [44]. Ancak, enerjileri, emisyon seviyesinin enerjisine yakın olduğunda, 4f-lüminesansın etkili

sönümleyicileri gibi davranırlar [44]. Daha önce yapılan bir çalışmada Eu^{3+} iyonunun LMCT ile uyarılması $E(LCMT) \geq 40000cm^{-1}$ durumunda %90 verimli iken, $E(LCMT) < 25000cm^{-1}$ durumunda neredeyse tamamen sönümlenmiştir [44, 75]. Bu da bize niçin dalga boyu 650nm'nin altında ışıma ölçemediğimizi göstermektedir. Şekil 5.6'da başka bir çalışmadan alınan Eu katkılı FAp'ın 242nm'de uyarılmış PL spektrumu verilmiştir. Görüldüğü üzere ana pikler 620nm ve 592nm'de maksimum şiddet vermektedir. Ancak bu çalışmada yapılan analizde ana pikler 704nm'de maksimum şiddet vermektedir. Bu çalışmada üretilen Eu katkılı FAp'ın analizinde kullanılan uyarma dalga boyu 532nm olduğu için bu dalga boyuna yakın değerler sönümleme efektinden dolayı ölçülememiştir.

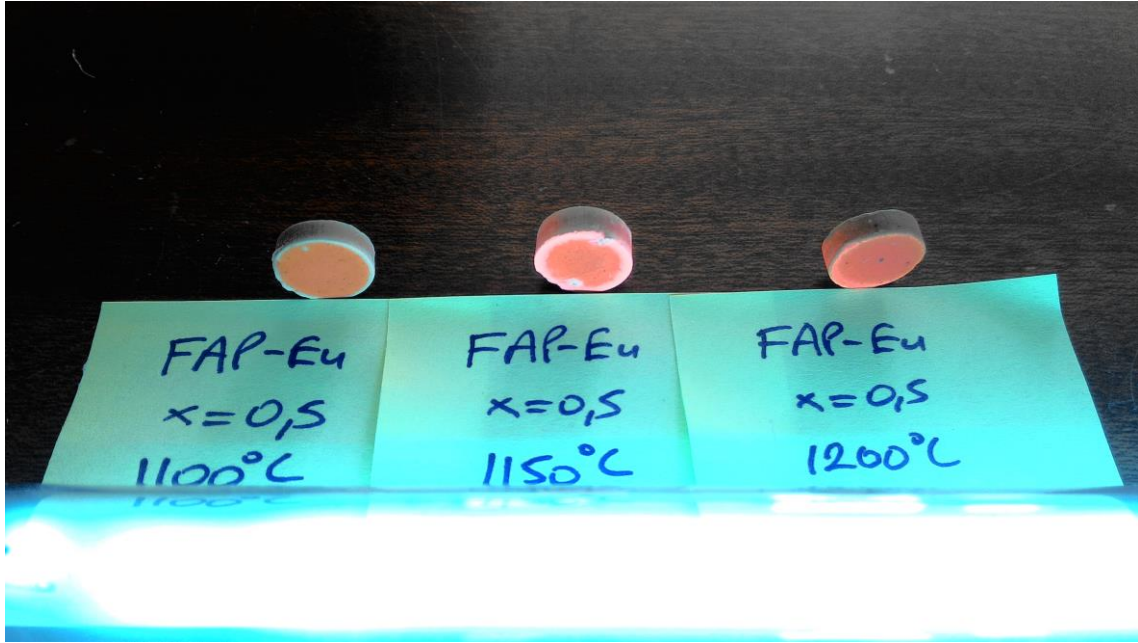


Şekil 5.6 Eu katkılı Fap'ın başka bir çalışmadan alınan PL spektrumu [65] ve bu çalışmadaki karşılığı

PL spektrumunda görülen 657nm ve 704nm'de iki ana lüminesans çizgisi görülmektedir. 657nm'de görülen çizgi $5D_0 \rightarrow 7F_3$ geçişlerinden kaynaklanırken

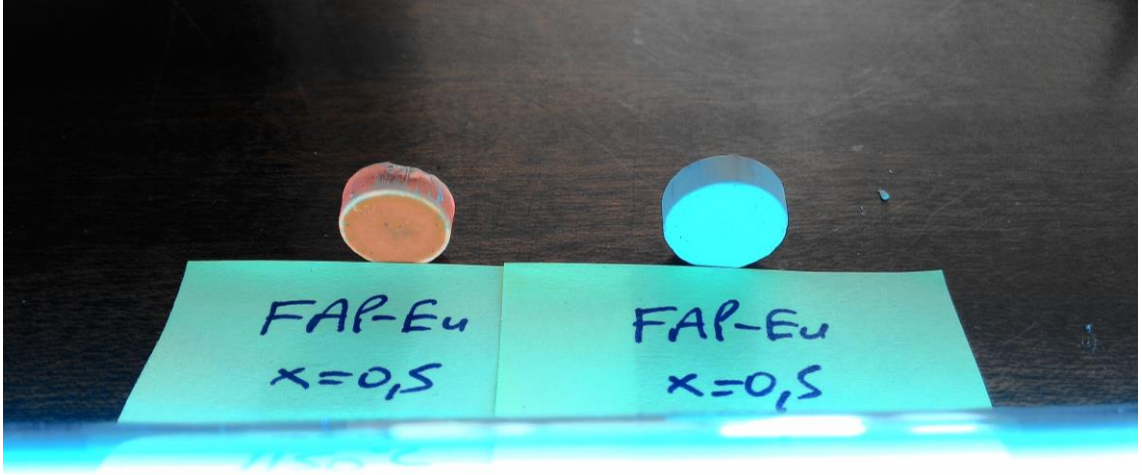
704nm’de ki çizgi $5D_0 \rightarrow 7F_4$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bu iki çizgi de $Eu^{3+} - Ca(I)$ merkezinden kaynaklanmaktadır.

Sayısal bir veri vermemesine rağmen numuneler üretildikten sonra 295nm UV ışık altında kaydedilmiştir. Görsel 5.1’de sırasıyla 1100°C, 1150°C ve 1200°C’de sinterlenen numuneler görülmektedir. Parlamaları veri olarak ölçemese de UV altındaki ışımların renkleri görsel olarak algılanmıştır. Uygulanan bütün sinterleme sıcaklıkları UV altında kırmızıya yakın bir ışıma yapmıştır, bundan dolayı bütün sinterleme sıcaklıkları için Eu^{3+} yapıya girmiştir diyebiliriz. Ancak 1100°C’de ışıma daha az gözükmemektedir. Zaten PL ölçümleri de bu yönde sonuç vermiştir.



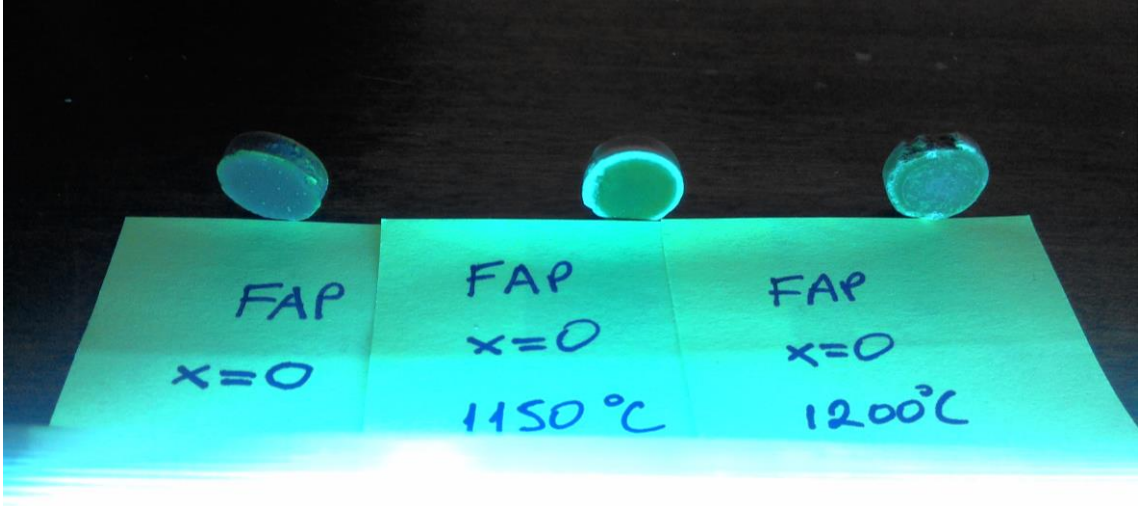
Görsel 5.1 Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş $x=0,5$ Eu katkılı florapatitin UV (295nm) altındaki ışımları

Görsel 5.2’de ise 1150°C’de sinterlenmiş numune ve kalsinasyon sonrası preslenmiş numune gözükmemektedir. Burada görüldüğü gibi 1150°C’de sinterlenen numunenin rengi UV uyarılma altında kırmızıya dönerken 850°C’de kalsine edilen numunenin rengi hala florapatitin verdiği mavi ışımayı vermektedir. Bundan anlaşılabileceği gibi kalsinasyon sonra Eu^{3+} iyonları kalsinasyon sırasında yapıya girememiştir.



Görsel 5.2 Kalsinasyon sonrası sinterlenen (1150 derece) ve sinterlenmeyen $x=0,5$ katkı florapatitin UV (295nm) altındaki ışımaları

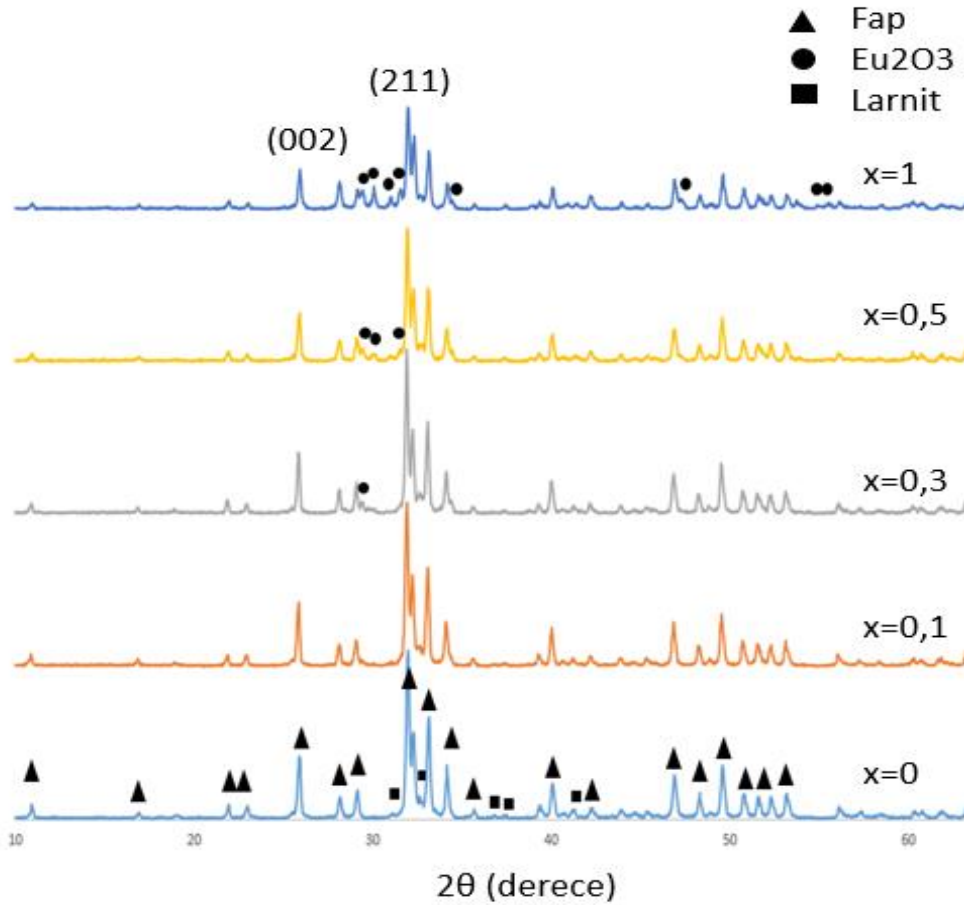
Doğal florapatitin herhangi bir katkı olmaksızın farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenmesi ile üretilen numunelerin 295nm UV radyasyonu altındaki ışımaları Görsel 5.3'te gösterilmiştir. 1100°C'de ve 1200°C'de sinterlenen numuneler maviye yakın bir renk verirken 1150°C'de sinterlenen numune yeşile yakın bir renk vermektedir.



Görsel 5.3 Sırasıyla 1100, 1150 ve 1200 derecede sinterlenen doğal florapatitin UV (295nm) altındaki ışıması

5.2 Katkı Oranının Etkisi

Katkı miktarının yer değişimi ve lüminesans üzerindeki etkisini görmek amacıyla $Ca_{10}(PO_4)_6F_2:xEu^{3+}$ için $x= 0 - 0,1 - 0,3 - 0,5$ ve 1 olacak şekilde karışımlar hazırlanmıştır. Değişkenin sadece katkı miktarı olduğu bu karışımlar daha sonra $1150^\circ C$ 'de sinterlenmiştir. Şekil 5.10'da farklı katkı oranlarına sahip XRD paternleri aşağıdan yukarıya doğru $x= 0 - 0,1 - 0,3 - 0,5$ ve 1 Eu katkılı florapatit olacak şekilde gösterilmiştir. Bundan sonraki anlatımlarda $x=0$ için Eu00, $x=0,1$ için Eu01, $x=0,3$ için Eu03, $x=0,5$ için Eu05 ve $x=1$ için Eu10 kullanılmıştır.

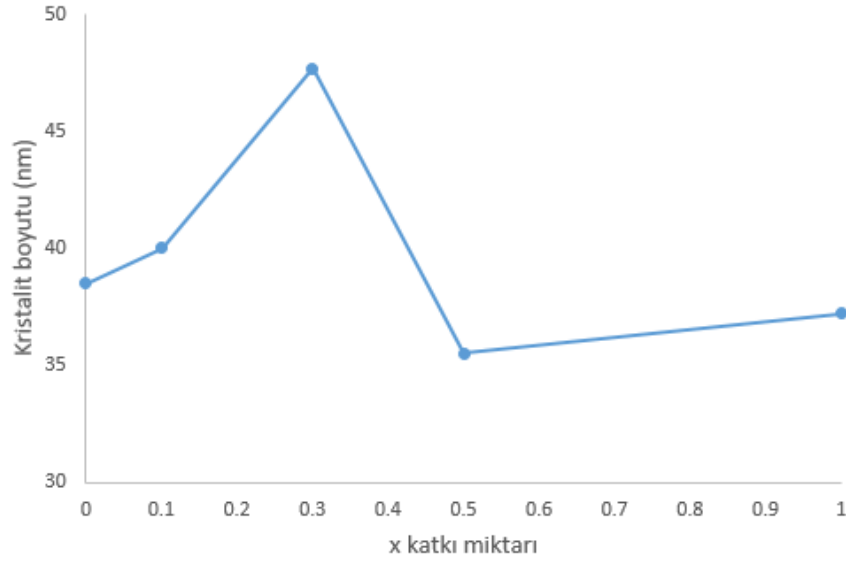


Şekil 5.7 Farklı katkı oranlarına sahip florapatitin XRD paternleri

Şekil 5.7'de gösterilen XRD paterninde, katkısız üretilen numunede sadece florapatit ve larnit gözükmemektedir. Eu01 paterninde Eu_2O_3 neredeyse tamamıyla yapıya girmiş gözükmemektedir. Paterndeki tüm pikler Eu00'ın pikleriyle örtüşmektedir. Eu03'e baktığımızda çok az miktarda Eu_2O_3 gözükmemektedir. Bu da Eu_2O_3 'in tamamıyla yapıya

giremediği anlamına gelmektedir. Eu05'te ise Eu_2O_3 fazları belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Eu10'da ise artık yapıya giremeyen fazla miktarda Eu_2O_3 olduğu görülmektedir. Yapıya giren ve giremeyen iyonların lüminesansı nasıl etkilendiğine PL analizinde bakılmıştır.

Şekil 5.8'de, XRD paternlerinde florapatit için en yüksek şiddete sahip olan (211) düzlemine Sherrer denklemi kullanılarak hesaplanan kristalit boyutları gösterilmiştir.



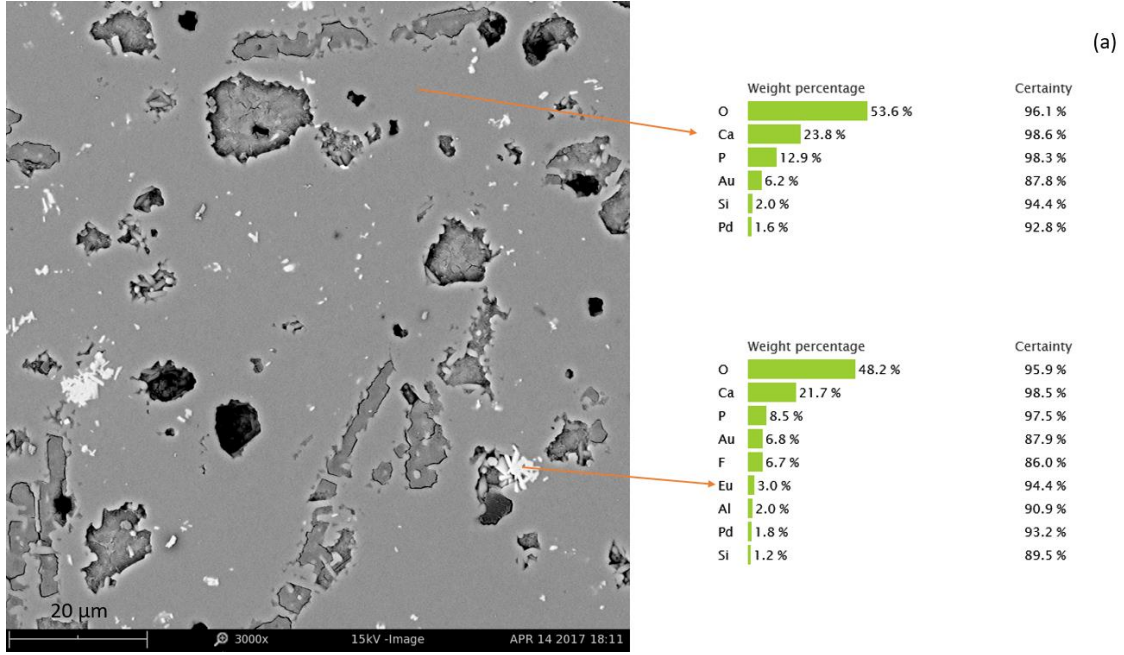
Şekil 5.8 Farklı miktarlarda Eu katkılı florapatitin kristalit boyutları

Kristalit boyutu – katkı miktarı grafiğine göre katkı miktarı arttıkça kristalit boyutunun arttığı da görülmektedir ancak Eu05'te ciddi bir azalma olmuştur. Eu05 ve Eu10'daki bu azalmaya kristal yapıya giren Eu^{3+} iyonlarının daha fazla olmasının neden olduğu söylenebilir. Benzer bir sonuç Tablo 5.2'de de görülmektedir. Katkı oranının artmasıyla kafes parametreleri a ve c önce artmış, daha sonra Eu05 ile birlikte azalmaya başlamıştır.

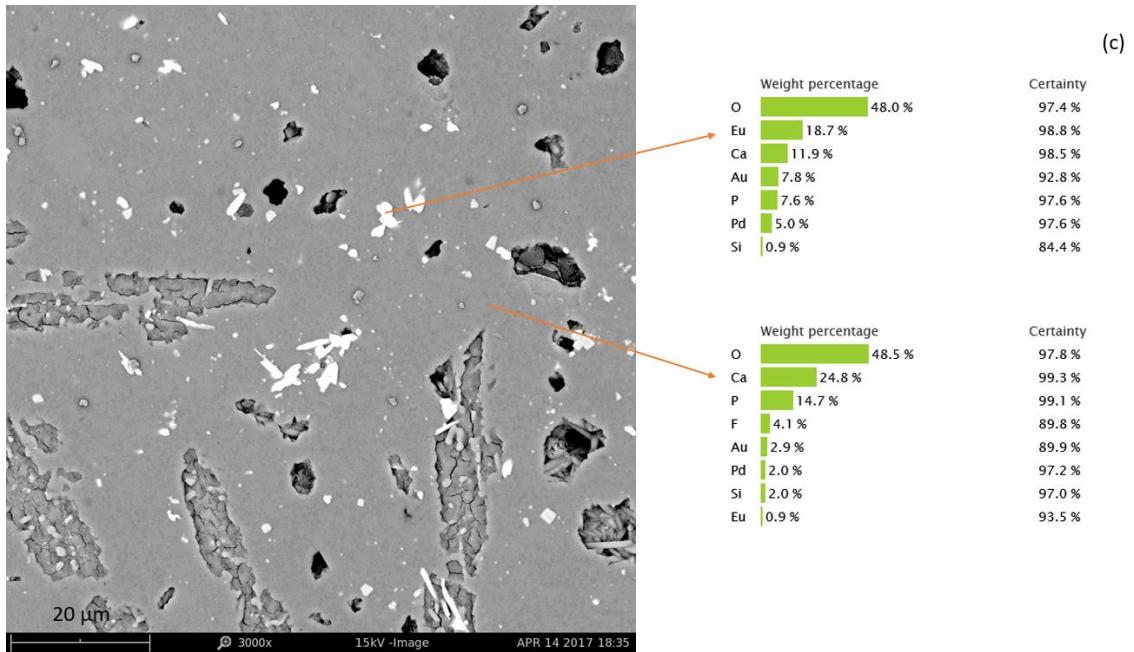
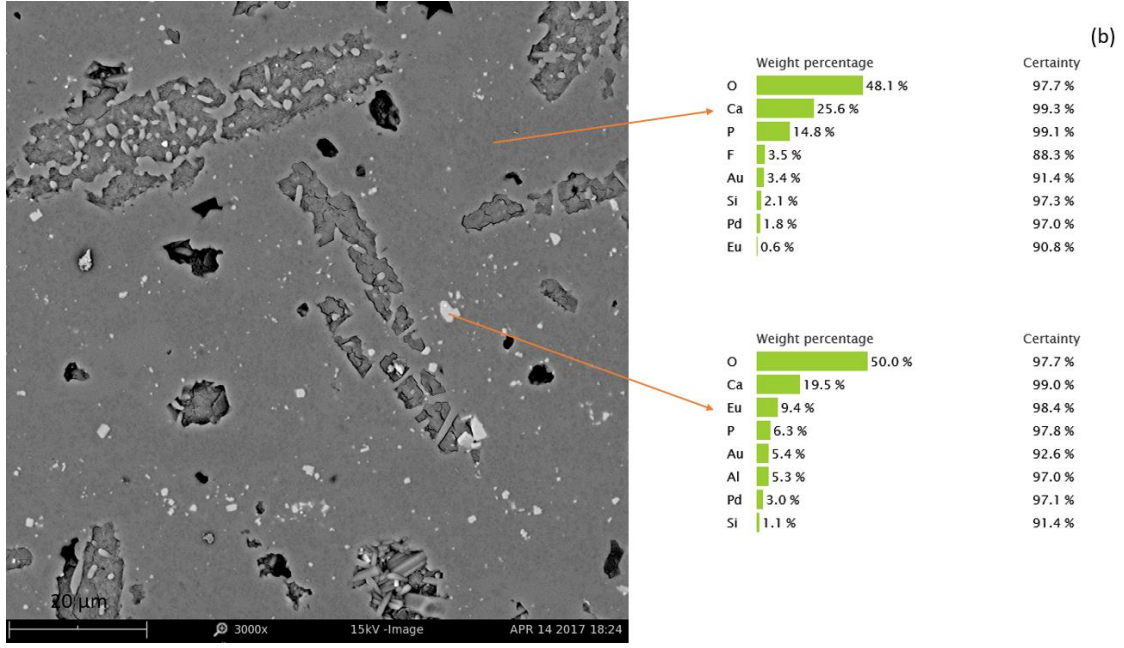
Tablo 5.2 Farklı miktarlarda Eu katkılı florapatitin kafes parametreleri ve kristalit boyutları

x	a=b eksen(nm)	c eksen (nm)	Kristalit boyutu (nm)
0	9,8644	2,7963	38,5
0,1	9,8828	2,8015	40
0,3	9,8880	2,8030	47,7
0,5	9,8817	2,8012	35,5
1	9,8697	2,7978	37,2

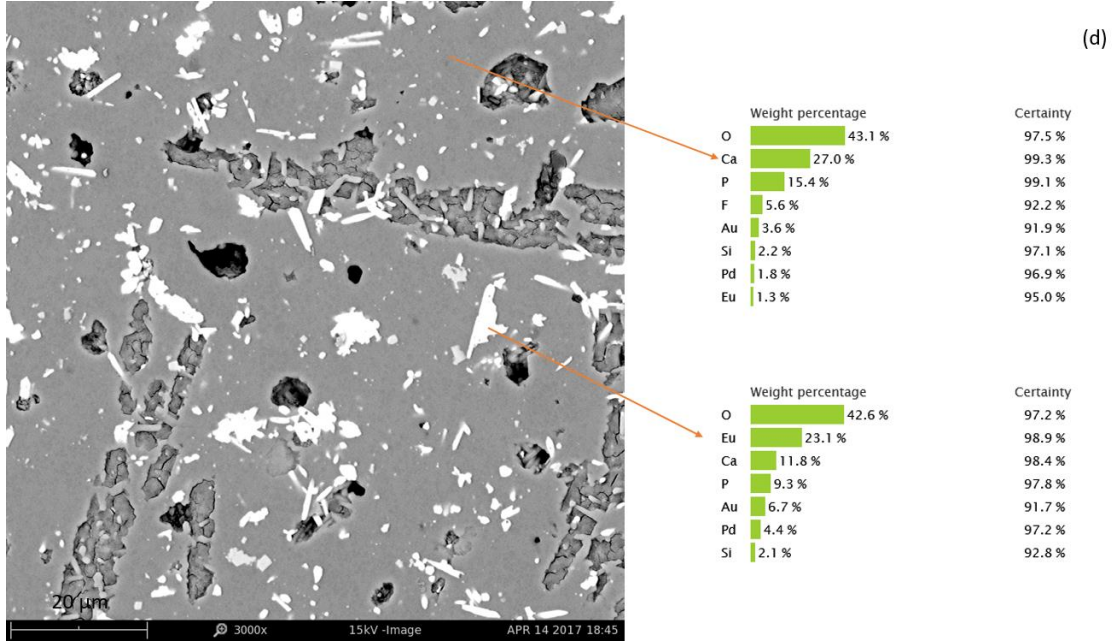
Farklı miktarlarda katkılanan numunelerin morfoloji ve mikroyapı analizleri taramalı elektron mikroskopuyla yapılmıştır. Şekil 5.9’da farklı katkı oranlarında üretilen ürünlerin mikroyapı görüntüleri ve EDS analizleri görülmektedir.



Şekil 5.9 SEM görüntüleri ve EDS analizleri (a) $x=0,1$, (b) $x=0,3$, (c) $x=0,5$ ve (d) $x=1$ Eu katkılı numuneler



Şekil 5.9 (devam) SEM görüntüleri ve EDS analizleri (a) $x=0,1$, (b) $x=0,3$, (c) $x=0,5$ ve (d) $x=1$ Eu katkılı numuneler

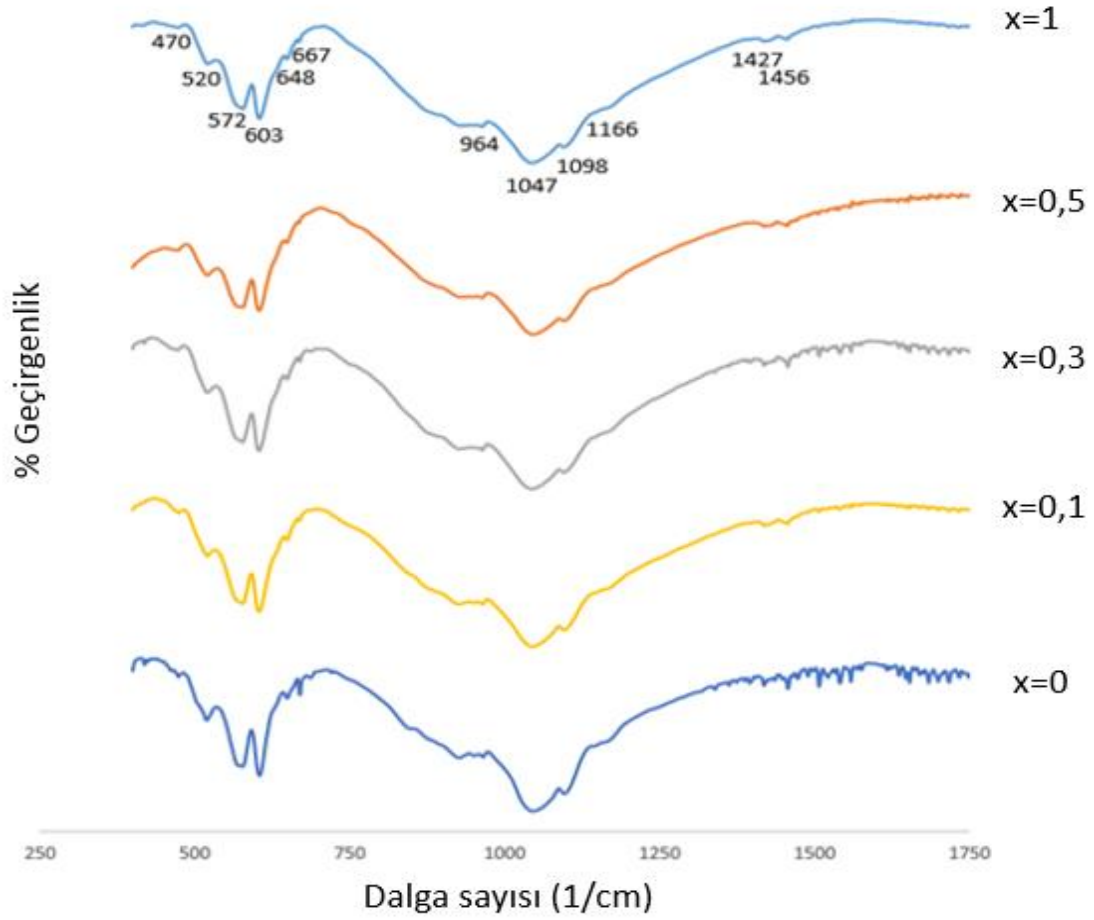


Şekil 5.9 (devam) SEM görüntüleri ve EDS analizleri (a) $x=0,1$, (b) $x=0,3$, (c) $x=0,5$ ve (d) $x=1$ Eu katkılı numuneler

Katkı miktarının artmasıyla mikroyapıdaki açık renkli fazların arttığı görülmektedir. Açık renkli fazlarda Eu miktarının fazla olduğu EDS analizlerinden anlaşılmaktadır. Artan katkı miktarıyla beraber florapatit yapısına giremeyen Eu_2O_3 fazlarının miktarı da artmaktadır.

Mikroyapıda bulunan sinterlenmemiş kısımlarda sinterleme öncesi yapıda bulunan kuvars ve kalsitin tepkimeye girmesiyle oluşan larnit fazının yoğunluğu diğer bölgelere göre daha fazladır. Yapıda görülen boşluklar ise parlatma sırasında oluşan çekilmelerdir (pull-out).

Şekil 5.10'te farklı oranlarda katkılanan ürünlerin FT-IR spektrumları aşağıdan yukarıya doğru $x=0$ 'dan $x=1$ 'e kadar artan olarak gösterilmiştir. Numunelerdeki katkı oranının FT-IR spektrumuna ciddi bir etkisi olmamıştır. Apatit yapısındaki fosfat gruplarının karakteristik bantları bu numuneler için de gözlemlenmiştir Bunlar: PO_4^{3-} grubu için 572 cm^{-1} , 604 cm^{-1} , 963 cm^{-1} , 1047 cm^{-1} , 1098 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir [72, 73].

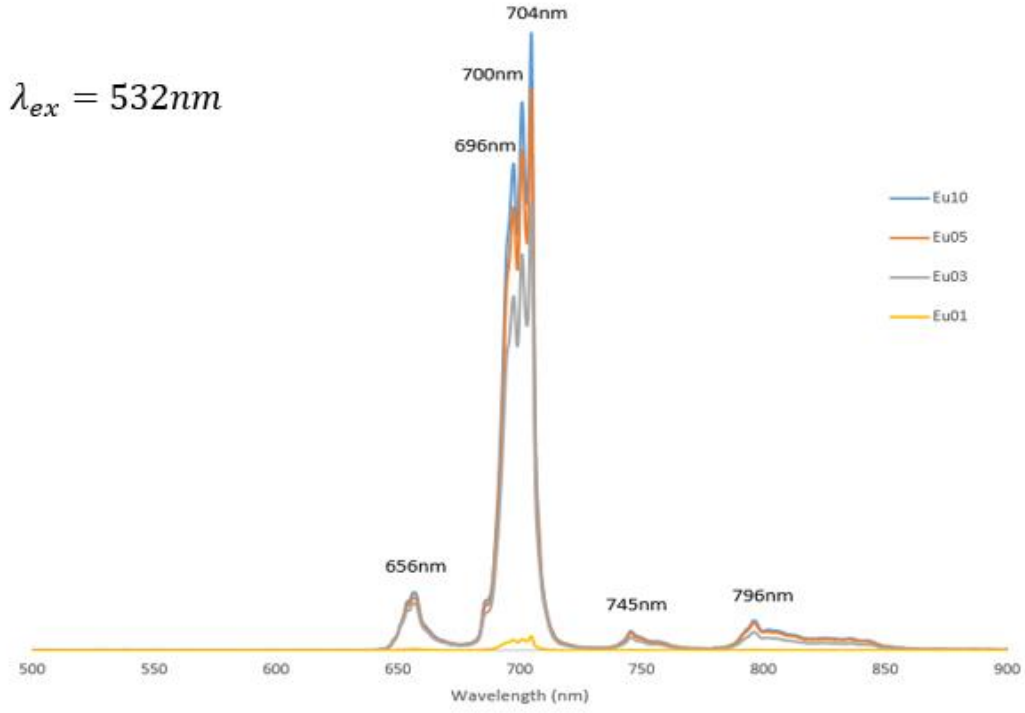


Şekil 5.10 FT-IR spektrumu, katkı miktarı aşağıdan yukarıya doğru $x = 0 - 0,1 - 0,3 - 0,5$ ve 1

1098 ve 1047 v_3 'deki bantlar P-O bandının üç kat dejenere olmuş v_3 antisimetrik gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 603 cm^{-1} ve 572 cm^{-1} 'deki bantlar O-P-O bağının üç kat dejenere olmuş v_4 titreşimi ile ilişkili iken 470 cm^{-1} 'deki bant O-P-O bağının iki kat dejenere olmuş v_2 bükülmesi ile alakalıdır. 1427 cm^{-1} ve 1456 cm^{-1} 'deki bantlar ise Co_3^{2-} (karbonat) grubunun v_3 titreşimi ile bağlantılıdır. PO_4^{3-} grubunun v_4 titreşimi 964 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bütün numunelerde titreşim veren dalga sayıları aşağı yukarı aynı kalmıştır.

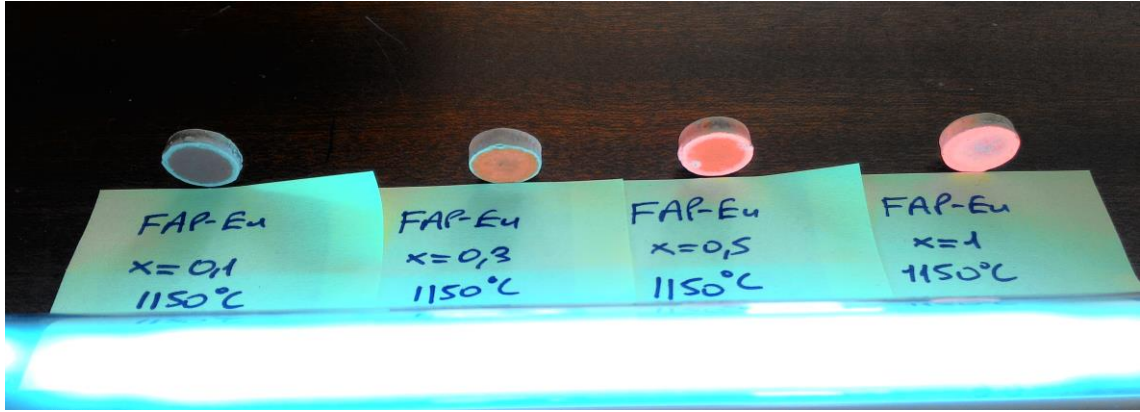
Farklı katkı miktarlarına sahip numunelerin PL spektrumları Şekil 5.11'de gösterilmiştir. Beklenildiği gibi artan katkı miktarıyla piklerin şiddetleri de artmıştır. Eu01'in PL spektrumu ise çok az şiddet göstermiştir. Sinterleme sıcaklığının etkisinde açıklandığı üzere burada da 650nm öncesi pikler gözükmemektedir. PL spektrumunda 657nm ve 704nm'de olmak üzere iki ana lüminesans merkezi görülmektedir. 657nm'de

görülen çizgi $5D_0 \rightarrow 7F_3$ geçişlerinden kaynaklanırken 704nm’de ki çizgi $5D_0 \rightarrow 7F_4$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bu iki çizgi de $Eu^{3+} - Ca(I)$ merkezlidir.



Şekil 5.11 Fotolüminesans spektrumu

Numunelerin UV (295nm) altında çekilen fotoğraflarında da PL spekrumuna benzer bir sonuç çıkmıştır. Eu01 kırmızıdan ziyade florapatit gibi mavi ışık yaymaktadır. Kırmızı ışık yayma miktarı artan Eu miktarıyla birlikte artmıştır. Eu03’te de kenarlarda hala mavi ışık gözükmemektedir. Eu05 ve Eu10’da ise ışıldama tamamen kırmızıya yakın bir renge dönmüştür.



Görsel 5.4 Sırasıyla $x=0,1$, $x=0,3$, $x=0,5$ ve $x=1$ oranlarında Eu katkılı florapatitin UV (295nm) altındaki ışıması

5.3 Katyon Çapının Yer Değişimine Etkisi

Apatitler lantanit grubunun ikamelerine sahiptirler. Yapılan çalışmalar, lantanit iyonunun, apatitin Ca iyonlarına ikame edebildiğini ve apatitin karakteristik altıgen yapısını ve uzay grubunu değiştirmedikçe göstermiştir. [34, 35, 36, 52]. Bu ikame işlemi, lantanit iyonlarının yüzey adsorpsiyon formundan apatitin Ca bölgelerine termal difüzyonunu sağlamak için yüksek sıcaklıkta kalsinasyona ihtiyaç duymaktadır [52, 53]. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 'in apatit tipi kristal yapısı iki katyonik Ca^{2+} bölgesine sahiptir. Ca(I) iyonları C_3 nokta simetrisi ile kolon pozisyonlarında bulunur ve dokuz oksijen atomu tarafından koordine edilir. Ca(II) iyonları ise C_s nokta simetrisi ile üçgen konumlarda bulunur ve altı oksijen ve bir florür atomu ile koordine edilir.

Önceki çalışmalar hep florapatitin sentezi üzerine yoğunlaştığı için stokiyometrik oranlarda $(\text{Ln}+\text{Ca})/\text{P}=1,67$ karıştırılınca Ln^{3+} iyonları kalsiyum boşluklarına rahatlıkla yerleşmiştir. Ancak bu çalışmada hali hazırda doğal florapatit olduğu için $(\text{Ln}+\text{Ca})/\text{P} \geq 1,67$ olacaktır. Bu da Ln^{3+} iyonlarının ikamesini zorlaştırmaktadır. Yer değişimi kalsiyum boşluklarında daha rahat gerçekleşecektir. Bunun için ise Ln^{3+} iyonlarının katyon yarıçapları ile Ca^{2+} iyonlarının yarıçapları birbirine yakın ve daha küçük olması gerekmektedir. Eğer çok küçük olursa kafeste stabil duramaz, eğer çok büyük olursa kafese giremez.

Tablo 5.3'te Ln^{3+} ve Ca^{2+} iyonlarının katyon yarıçapları ve bazı Ln^{3+} iyonları için lüminesans türü ve emisyon rengi verilmiştir.

Tablo 5.3 Kalsiyum ve Lantanitlerin katyon yarıçapları ve emisyon renkleri, Lüminesans türü: *P* (fosforesans), *F* (floresans) [51]

Element	Ln^{3+} ve Ca^{2+} katyon yarıçapları (pm)	Lüminesans türü	λ /nm	Emisyon Rengi
Ca(I)	118			
Ca(II)	99			
Eu	94,7	P	620	Kırmızı
Ce	102			
Dy	91,2	P	570	Yeşil Turuncu
Lu	86,1			
Sm	95,8	P	590	Turuncu

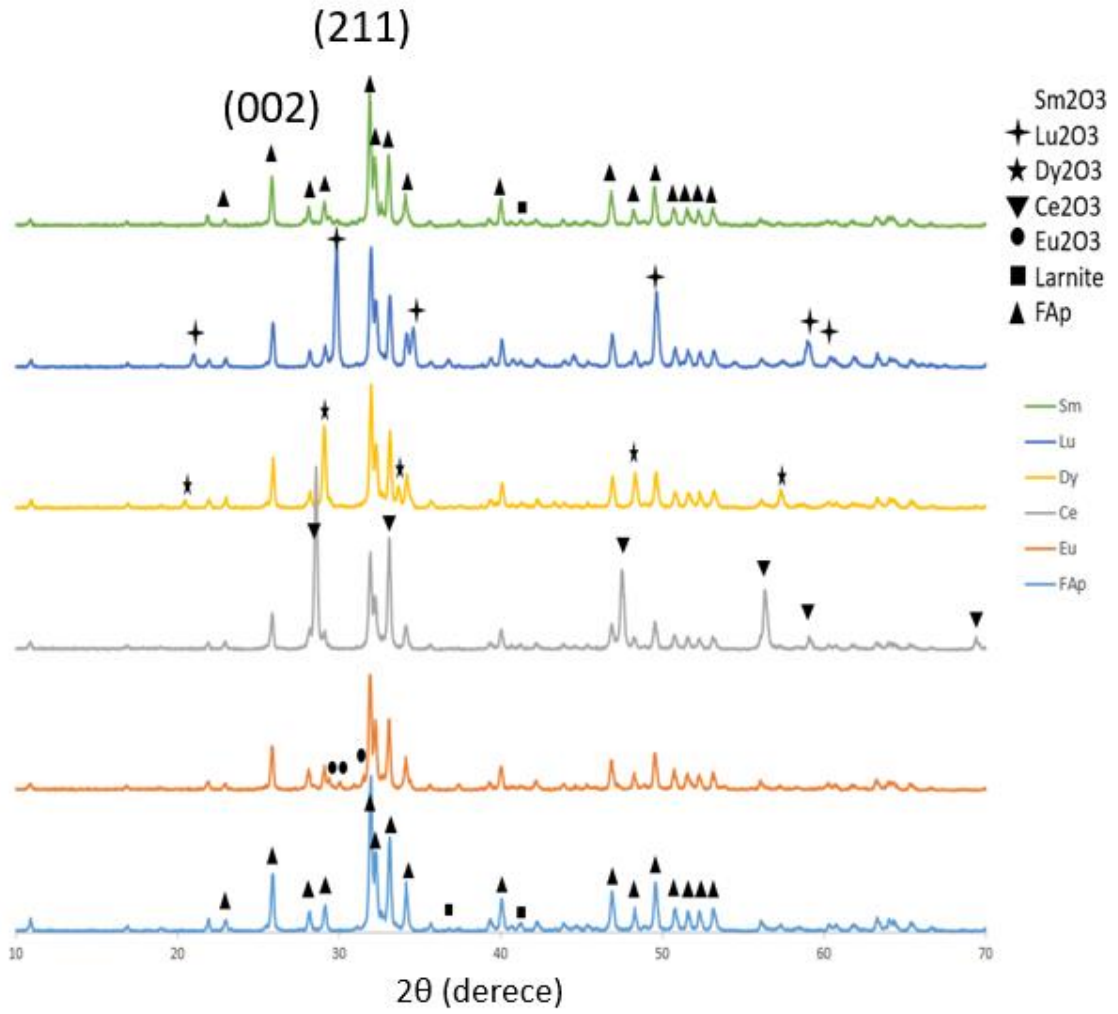
Florapatit tozlarına $Ca_{10}(PO_4)_6F_2:0,5Ln^{3+}$ (Ln=Eu, Ce, Dy, Lu ve Sm) olacak şekilde lantanit tozları karıştırılmıştır. Karıştırılan bu tozlar 850°C’de 3 saat kalsine edildikten sonra 1150°C’de 1 saat sinterlenmiştir.

Şekil 5.12’de farklı Ln katkısıyla üretilen numunelere ait XRD paternleri görülmektedir. Paternler aşağıdan yukarıya doğru ilavesiz Fap, Eu:Fap, Ce:Fap, Dy:Fap, Lu:Fap ve Sm:Fap olacak şekilde sıralanmıştır.

Sm katkılı florapatitin XRD paterni ilavesiz Fap paterni ile hemen hemen aynı çıkmıştır. Buna bakarak Sm^{3+} iyonlarının florapatit yapısına girdiğini söyleyebiliriz. Aynı şekilde Eu^{3+} iyonları da yapıya girmiş ancak bir kısmı Eu_2O_3 olarak kalmıştır, bunun nedeni konsantrasyon sönümlene etektir.

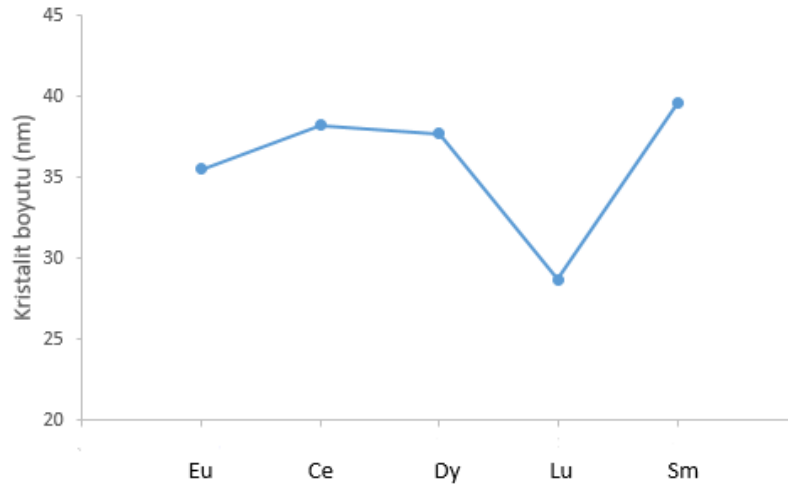
Ce katkılı florapatit paterninde Ce_2O_3 pikleri florapatitten daha yüksek çıkmıştır. Bu da Ce^{3+} iyonlarının yapıya giremediğini göstermektedir. Ce^{3+} katyon yarıçaplarının kalsiyum ile yer değiştirmek için fazla büyük olduğu söylenebilir ve yer değiştirmek için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyuyor olabilir.

Lu ve Dy katkılı florapatit paternlerinde ise yine florapatit fazlarının yanında yapıya giremeyen Dy_2O_3 ve Lu_2O_3 fazları görülmektedir. Lu^{3+} ve Dy^{3+} katyon yarıçapları Ce^{3+} aksine fazla küçük olduğu için yapıya girememiştir veyahut girdiği boşluklarda stabil kalamamıştır. Belirlenen katkı miktarı ve sinterleme sıcaklığında yapıya en iyi yerleşen Sm^{3+} iyonları olmuştur. Eu^{3+} iyonları da Sm^{3+} iyonları kadar olmasa da yapıya girmiştir. Ancak diğer iyonlar yapıya girememiştir.



Şekil 5.12 Farklı lantanit katkılı florapatitlerin XRD paternleri

Şekil 5.12’de XRD paternlerindeki florapatitin maksimum pik verdiği (211) düzlemi için Scherrer denklemi kullanılarak kristalit boyutları hesaplanmıştır. İyon yarıçapı en küçük olan Lu^{3+} iyonlarının olduğu karışım minimum kristalit boyutunu vermiştir. Diğer lantanitler arasında çok fazla bir fark göze çarpmamıştır.



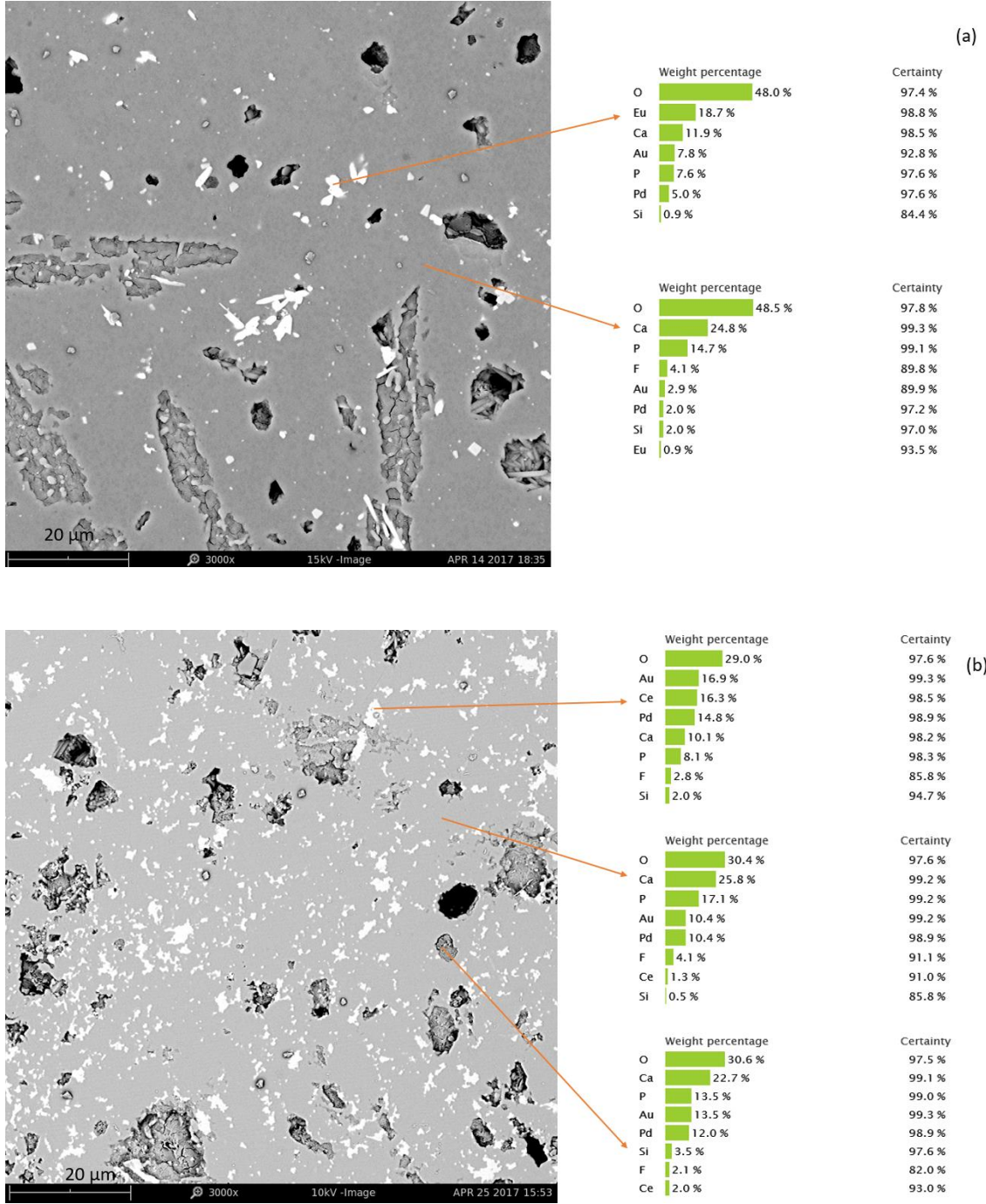
Şekil 5-4 Farklı lantanit katkılı florapatitlerin kristalit boyutları

Şekil 5.13'te gösterilen XRD paternindeki florapatit fazında yüksek piklere sahip (002) ve (211) düzlemleri için HCP birim hücre düzlemi boşluk ilişkisi kullanılarak kafes parametreleri hesaplanmıştır. Farklı katyonlar için florapatitlerin kafes parametreleri ve kristalit boyutları Tablo 5.4'de gösterilmiştir. Sonuçlar kristalit boyutlarıyla örtüşmektedir.

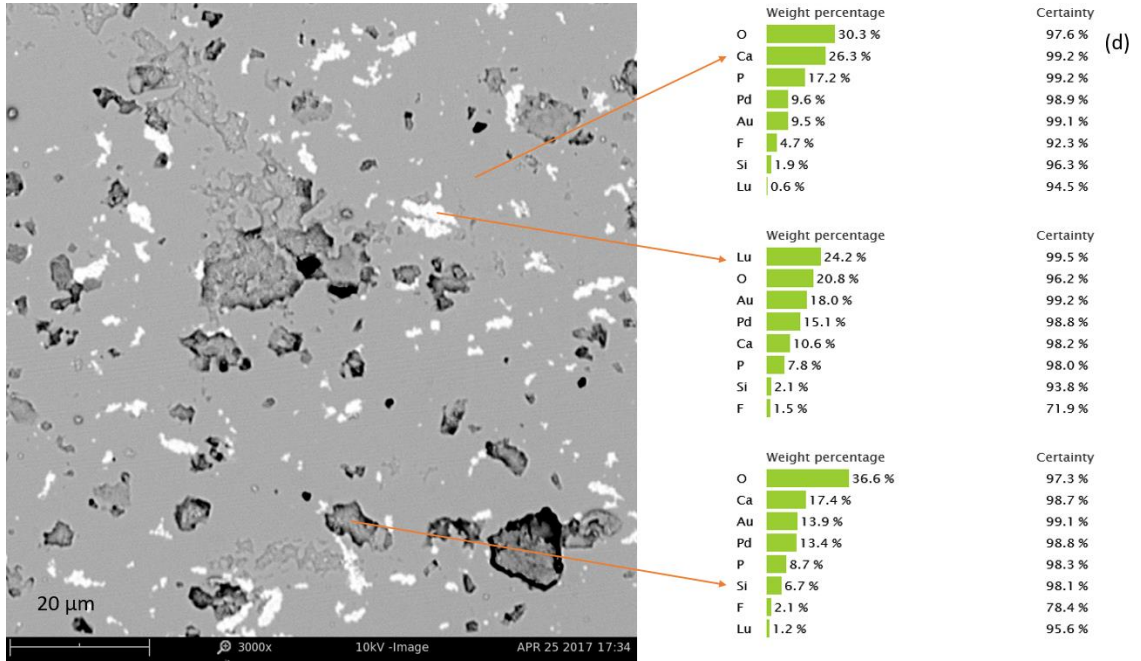
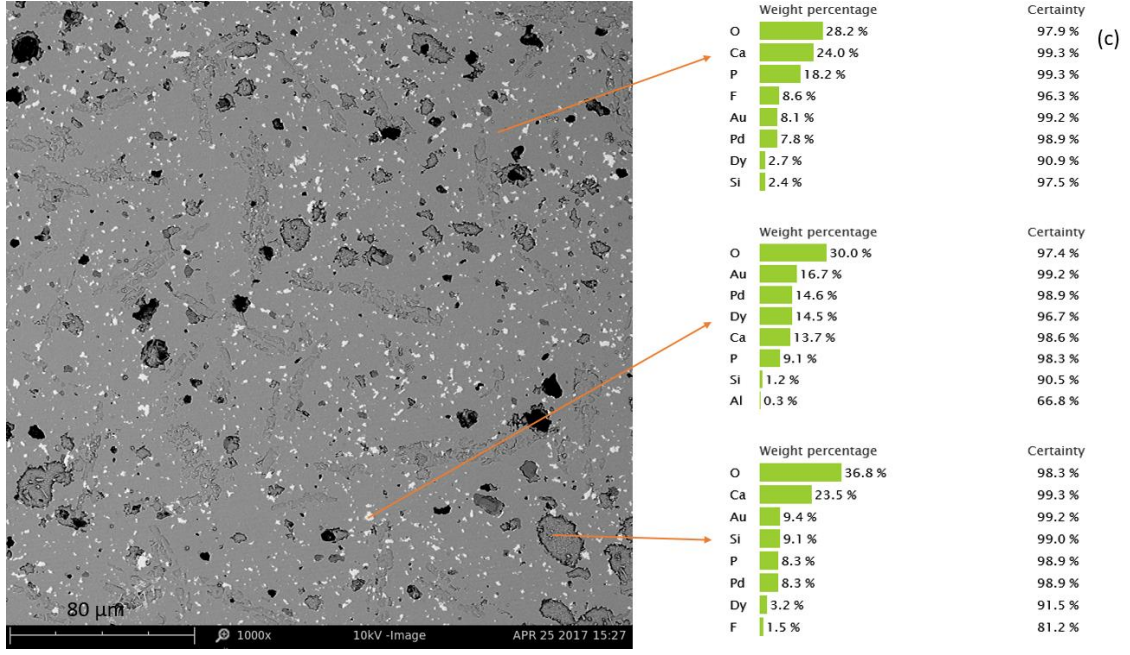
Tablo 5.4 Farklı lantanit katkılı florapatitin kafes parametreleri ve kristalit boyutları

Katyon	a=b eksen	c eksen	Kristalit boyutu
Eu	9,8817	2,8012	35,5
Ce	9,8768	2,7998	38,2
Dy	9,8641	2,7962	37,7
Lu	9,8524	2,7929	28,7
Sm	9,8937	2,8046	39,6

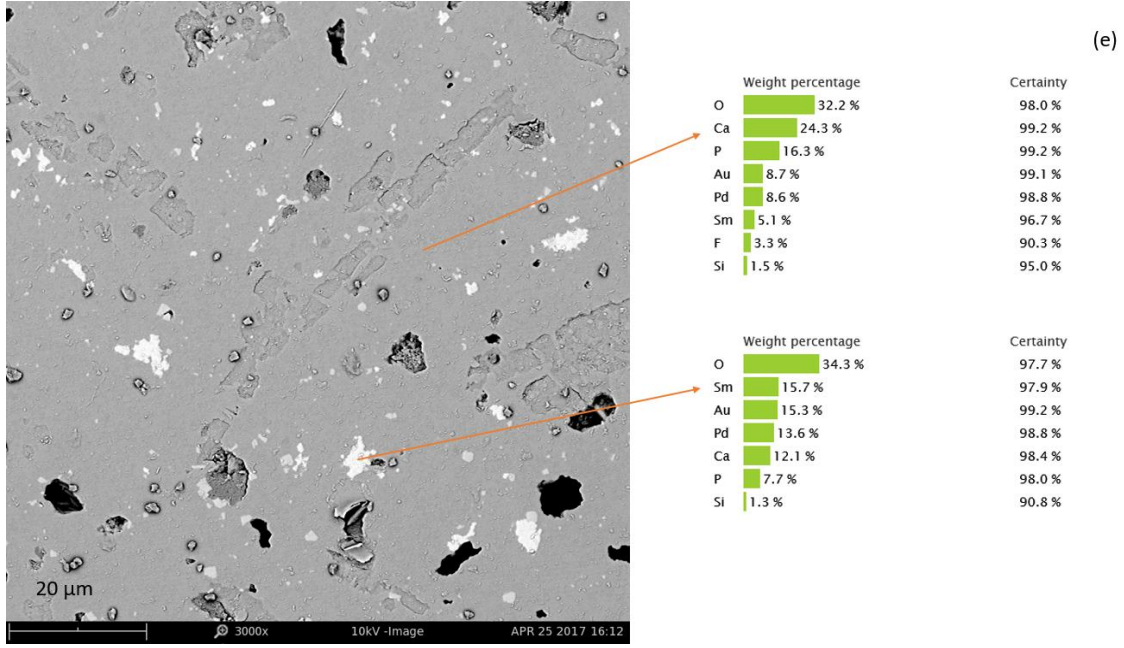
Farklı katyon katkısı yapılan numunelerin morfoloji ve mikroyapı analizleri taramalı elektron mikroskopuyla yapılmıştır. Şekil 5.14'te farklı katyon katkılı ürünlerin mikroyapı görüntüleri ve EDS analizleri gösterilmektedir.



Şekil 5.14 SEM görüntüleri ve EDS analizleri (a) Eu, (b) Ce, (c) Dy, (d) Lu ve (e) Sm katkı florapatit için



Şekil 5.14 (devam) SEM görüntüleri ve EDS analizleri (a) Eu, (b) Ce, (c) Dy, (d) Lu ve (e) Sm katkı florapatit için

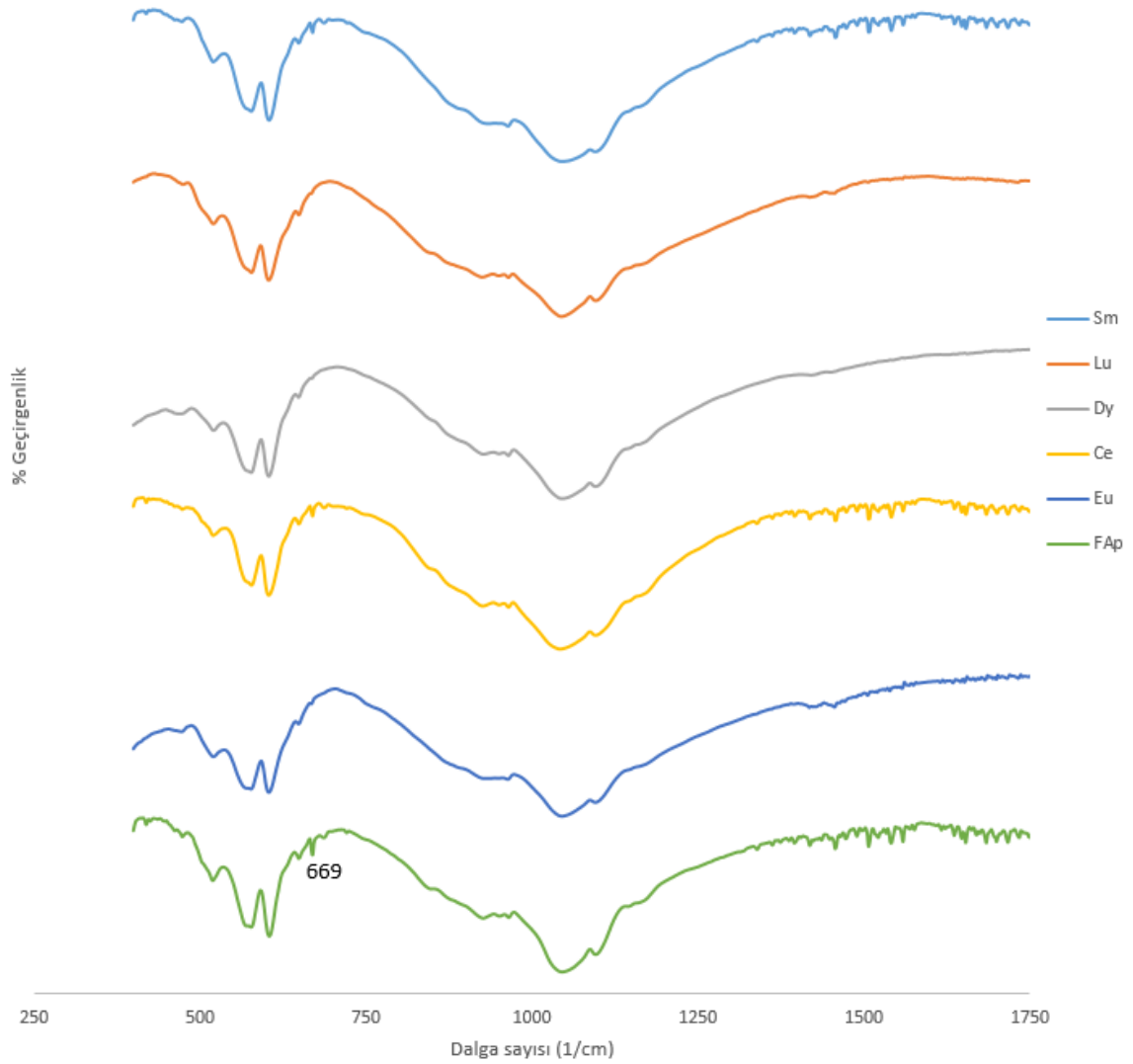


Şekil 5.14 (devam) SEM görüntüleri ve EDS analizleri (a) Eu, (b) Ce, (c) Dy, (d) Lu ve (e) Sm katkı florapatit için

SEM görüntülerinde açık renkli bölgeler lantanit fazlarının yoğun olduğu bölgelerdir. Katkı oranları bütün numuneler için aynı olmasına rağmen XRD analizlerinden yapıya girdiğini düşündüğümüz Sm ve Eu iyonlarındaki açık renkli fazların çok daha az olduğunu görüyoruz. Buradan Sm ve Eu'nun büyük kısmının florapatit yapısına girdiğini söyleyebiliriz. Ancak Ce, Dy ve Lu iyi dağılmasına rağmen lantanit oksit olarak kalmış ve florapatit yapısına girememiştir.

Larnit fazının fazla olduğu bölgeler Sm ve Eu için uzunlamasına iğnemi yapıdayken, Lu ve Ce için bu yapılar daha yuvarlak hale dönüşmüştür. Yapıda yine parlatmadan kalan çekilmeler (pull-outlar) gözükmemektedir.

FT-IR ölçümü SHIMADZU marka IRTracer-100 model cihaz ile yapılmıştır. Ölçümler 400cm^{-1} ve 4000cm^{-1} dalga sayısı aralığında ve oda sıcaklığında yapılmıştır. Sinterlenmiş ürünlerin FT-IR analiz spektrumu Şekil 5.15'te Fap, Eu, Ce, Dy, Lu ve Sm için aşağıdan yukarıya doğru gösterilmiştir.

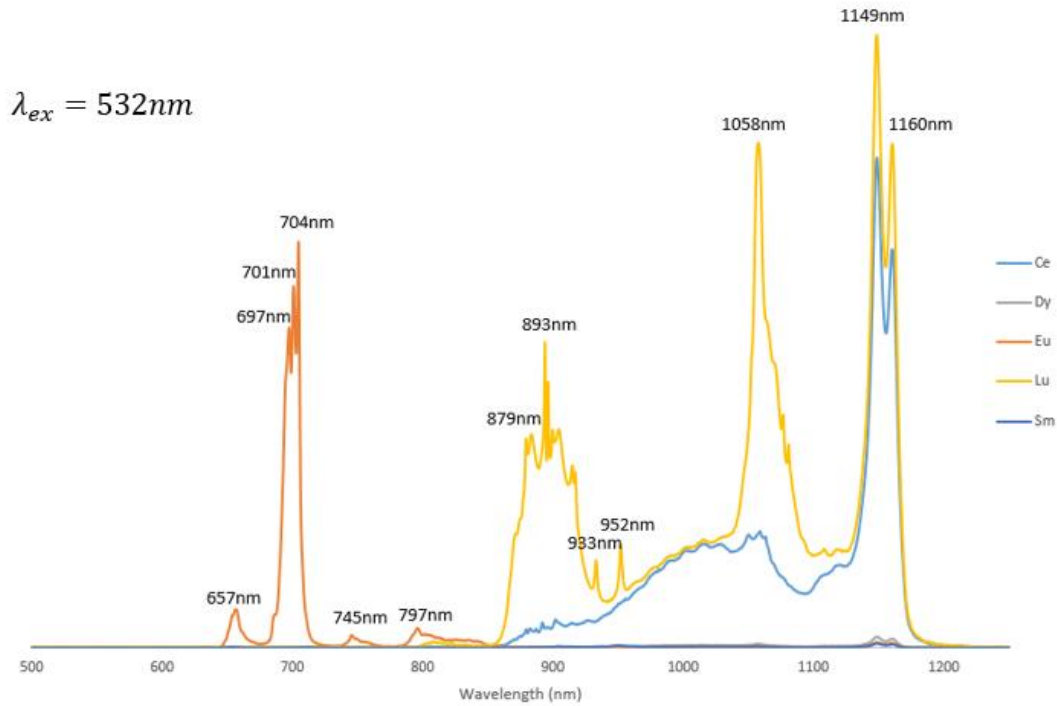


Şekil 5.15 Farklı lantanit katkılanan florapatitlerin FT-IR spektrumu

Bu numunelerde de önceki ölçümlerde olduğu gibi apatit yapısındaki fosfat gruplarının karakteristik bantları gözükmiştir. 572 cm^{-1} , 603 cm^{-1} , 963 cm^{-1} , 1047 cm^{-1} , 1097 cm^{-1} PO_4^{3-} grubu için gözlemlenmiştir [72, 73]. 1097 cm^{-1} ve 1047 cm^{-1} ν_3 'deki bantlar P-O bandının üç kat dejenere olmuş ν_3 antisimetrik gerilmesini, 603 cm^{-1} ve 572 cm^{-1} 'deki bantlar O-P-O bağının üç kat dejenere olmuş ν_4 titreşimini, 470 cm^{-1} 'deki bant ise O-P-O bağının iki kat dejenere olmuş ν_2 bükülmesini göstermektedir. 1420 cm^{-1} ve 1456 cm^{-1} 'deki bantlar ise CO_3^{2-} (karbonat) grubunun ν_3 titreşimini göstermektedir. PO_4^{3-} grubunun ν_4 titreşimi 963 cm^{-1} 'de görülmektedir. Farklı lantanit katkılı numunelerin FT-IR spektrumlarında titreşim veren

dalga sayıları aşağı yukarı aynı kalmıştır. Gürültü seviyeleri dışında kayda değer bir değişim olmamıştır.

Farklı lantanit katkısı yapılan numunelerin PL spektrumları Şekil 5-20’te gösterilmiştir. Yapıya girdiği düşünülen Eu^{3+} iyonları için neden diğer çalışmalardan farklı pikler gördüğümüz “sinterleme sıcaklığının etkisi” başlığında anlatılmıştı. Aynı sebeplerden ötürü Sm^{3+} iyonları için de pik görülmemektedir. Önceki çalışmalarda Sm^{3+} katkılı florapatit için pik değerleri 590 nm olarak ölçülmüştür [35]. Sinterleme sıcaklığının etkisi başlığında açıklandığı üzere burada da 650nm öncesi pikler gözükmemektedir. Spektrumda görünür bölgede sadece Eu için lüminesans mevcuttur. Bunun dışında Ce iyonları 800-1100 arasında geniş bir spektrum gösterirken 1150 ve 1160nm’de ana pikleri vermektedir. 1150 ve 1160nm’deki pikler florapatite ait piklerdir. Florapatite ait pikler Eu, ve Sm için gözükmemektedir, çünkü florapatit yapısına girdikleri için artık kendi piklerini vermiş ve florapatit piklerini sönmüştür. Lu ise florapatit piklerinin yanı sıra 893 ve 1058’nm’de de pik vermektedir, florapatit pikleri Lu katkısı sonrası sönmülmemiştir.



Şekil 5.16 Farklı lantanit katkılı florapatitlerin fotolüminesans spektrumu

PL spektrumunda görünür bölgede bulunan 657nm ve 704nm’de iki ana lüminesans çizgisi görülmektedir. 657nm’de görülen çizgi $5D_0 \rightarrow 7F_3$ geçişlerinden kaynaklanırken 704nm’de ki çizgi $5D_0 \rightarrow 7F_4$ geçişlerinden dolayıdır. Bu iki çizginin de lüminesans merkezi $Eu^{3+} - Ca(I)$ ’dir.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Sonuç olarak sinterleme sıcaklığının etkisi görmek amacıyla Eu^{3+} katkılı doğal florapatit tozu hazırlanmış ve 1100°C, 1150°C ve 1200°C’de sinterlenmiştir. Çıkan sonuçlar sinterleme sıcaklığının artmasıyla difüzyonun da arttığını ve dolayısıyla lüminesansın da arttığını göstermiştir. Farklı sıcaklıkta sinterlenen numunelerde artan sıcaklıkla birlikte kristalit boyutunda artış görülmüştür. Bütün numuneler PL analizi sonucunda görünür bölgede 704nm ve 657nm’de pik vermişlerdir.

Farklı miktarlarda Eu_2O_3 katkılanıp 1150°C’de sinterlenen florapatit numunelerinin fotolüminesans analizi sonuçlarında artan katkı miktarıyla lüminesans özelliğinin de arttığı görülmüştür. Faz analizi sonucunda $x=0,3$ ’ten sonra yapıya giremeyen Eu_2O_3 fazları da tespit edilmiştir. $x=0,1$ katkılı numune PL analizinde çok az pik verirken diğer numuneler katkı oranıyla artan şiddette 704nm ve 657nm’de pik vermişlerdir.

Farklı katyon yarıçaplarına sahip $Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Ce^{3+}$ ve Lu^{3+} iyonları doğal florapatite katkılanıp 1150°C’de sinterlenmiştir. Faz analizi sonuçlarında sadece Eu^{3+} ve Sm^{3+} iyonlarının kalsiyum ile yer değiştirdiği, ancak diğer iyonların yer değiştirmeden oksit olarak yapıda kaldığı görülmüştür. Ce iyonları büyük olduğu için kalsiyum ile yer değiştiremezken Dy ve Lu iyonları çok küçük oldukları için yapıda stabil kalamamışlardır. Yapıya giren Eu^{3+} iyonu 704nm ve 657nm’de pik verirken görünür bölgede diğer numuneler ışık yaymamıştır.

Daha sonraki çalışmalarda dikkat edilmesi gereken hususlar ise şu şekildedir. Üretilen karışımların fotolüminesans ölçümleri sırasında dalga boyu 532nm olan lazer kaynağı kullanılmıştır. Ancak, lantanit katkılı florapatitlerin uyarılması için ultraviyoleye yakın dalga boylarında lazer kaynağı kullanılması gerekiyordu. Laboratuvar şartlarından dolayı çözilemeyen bu durum daha sonraki çalışmalarda düzeltilmelidir. Dalga boyunun yüksek olması nedeniyle çalışmada sönümlenme efektinden dolayı uyarma dalga boyuna yakın bölgelerde ışımaya görülmemiştir. Bu yüzden yapılan PL analizleri çok verimli olmamıştır.

Bir diğer öneri ise sinterleme sırasında tanelerin büyümesini engellemek amacıyla daha düşük sıcaklıklarda sinterleme yapılmasıdır. Bunun için Spark Plazma Sinterleme tekniği kullanılabilir.

KAYNAKÇA

- [1] M. Pasero, Nomenclature of the apatite supergroup minerals, *Eur. J. Mineral.*, pp. 163-179, 2010.
- [2] I. Nikcevic, V. Jokanovic, M. Mitric, Z. Nedic, D. Makovec, and D. Uskokovic, Mechanochemical synthesis of nanostructured fluorapatite/fluorhydroxyapatite and carbonated fluorapatite/fluorhydroxyapatite, *Journal of Solid State Chemistry*, pp. 2565-2574, 2004.
- [3] J. C. Elliott, Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, Amsterdam: Elsevier, 1994.
- [4] T. Kanazawa, Inorganic phosphates materials, Tokyo: Elsevier, 1989.
- [5] K.A. Gross, C.C. Berndt, Biomedical application of apatites, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, cilt 48, p. 631–672, 2002.
- [6] J. C. Elliott, Restricted access, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, cilt 48, no. 1, pp. 427-453, 2002.
- [7] Mkukuma, L.D., Skakle, J.M.S., Gibson, I.R. et al., Effect of the Proportion of Organic Material in Bone on Thermal Decomposition of Bone Mineral, *Calcif Tissue Int*, pp. 321-328, 2004.
- [8] R.Z. LeGeros, Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine, Basel: Karger, 1991.
- [9] Mehdi Mazaheri, M Haghighatzadeh, AM Zahedi, SK Sadrnezhad, Effect of a novel sintering process on mechanical properties of hydroxyapatite ceramics, *Journal of alloys and compounds*, cilt 471, no. 1, pp. 180-184, 2009.
- [10] M. Kheradmandfard, M. H. Fathi, Preparation and characterization of Mg-doped fluorapatite nanopowders by sol–gel method, *Journal of alloys and compounds*, cilt 504, pp. 141-145, 2010.
- [11] M. Descamps, J.C. Hornez, A. Leriche, Manufacture of hydroxyapatite beads for medical applications, *Journal of the European Ceramic Society*, cilt 29, pp. 369-375, 2009.
- [12] A. Bianco, I. Cacciotti, M. Lombardi, L. Montanaro, E. Bemporad, M. Sebastiani, F-substituted hydroxyapatite nanopowders: thermal stability, sintering behavior and mechanical properties, *ceramic international*, cilt 36, pp. 313-322, 2010.
- [13] R.Z. LeGeros, J.P. LeGeros, Dense Hydroxyapatite, *An Introduction to Bioceramics*, Singapore, Advanced Series in Ceramics - Vol.1, 1998, pp. 139-180.
- [14] I. Manjubala, M. Sivakumar, S. Najma Nikkath, J. Mater. Sci. 36, Synthesis and characterisation of hydroxy/fluoroapatite solid solution., *Journal of Materials Science*, cilt 36, no. 22, pp. 5481-5486, 2001.
- [15] A. Lebugle, F. Pelle, C. Charvillat, I. Rousselot, J.Y. Chane-Ching, Colloidal and monocrystalline Ln³⁺ doped apatite calcium phosphate asbiocompatible fluorescent probes, *Chemical Communications*, cilt 6, p. 606–608, 2006.

- [16] E. Boanini, P. Torricelli, M. Gazzano, R. Giardinob, A. Bigi, A lndronate-hydroxyapatite nanocomposites and their interaction with osteoclasts and osteoblast-like cells, *Biomaterials*, cilt 29, p. 790–796, 2008.
- [17] X. Chen, T .Wu ,Q. Wang, J. W. Shen,, Shield effect of silicate on adsorption of proteins onto silicon-doped hydroxyapatite (100) surface, *Biomaterials*, cilt 29, p. 2423–2432, 2008.
- [18] J. K. Liu, Q. S. Wu, Y. P. Ding, Self-assembly and fluorescent modification of hydroxyapatite nanoribbon spherulites, *European Journal of Inorganic Chemistry*, cilt 2005, no. 20, p. 4145–4149., 2005.
- [19] Karlis A. Gross, Christopher C. Berndt, Biomedical Application of Apatites, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, cilt 48, no. 1, pp. 631-672, 2002.
- [20] Cisse, L., and T. Mrabet., World phosphate production: overview and prospects., *Phosphorus Research Bulletin*, cilt 15, pp. 21-25, 2004.
- [21] Volfkovich SI, Veiderma M., The progress of hydrothermal processing of phosphate rock, *Technical-economic conference, ISMA*, Orlando, 1978.
- [22] Lazic S, Zec S, Miljevic N, Milonjic S., The effect of temperature on the properties of hydroxyapatite precipitated from calcium hydroxide and phosphoric acid, *Thermochimica Acta*, cilt 374, no. 1, pp. 13-22, 2001.
- [23] SV., Dorozhkin, Calcium orthophosphate-based biocomposites and hybrid biomaterials, *Journal of Materials Science*, cilt 44, no. 9, pp. 2343-2387, 2009.
- [24] Tõnsuaadu, K., Gross, K. A., Plūduma, L., & Veiderma, M., A review on the thermal stability of calcium apatites, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, cilt 110, no. 2, pp. 647-659, 2012.
- [25] JS., Prener, The growth and crystallographic properties of calcium fluor- and chlorapatite crystals, *Journal of the Electrochemical Society*, cilt 114, no. 1, pp. 77-83, 1967.
- [26] Surendran, R., and K. Chinnakali, Preparation and characterisation of fluorapatite whiskers, *Crystal Research and Technology*, cilt 43, no. 5, pp. 490-495, 2008.
- [27] Kannan, S., Rebelo, A., Lemos, A. F., Barba, A., & Ferreira, J. M. F., Synthesis and mechanical behaviour of chlorapatite and chlorapatite/ β -TCP composites, *Journal of the European Ceramic Society*, cilt 27, no. 5, pp. 2287-2294, 2007.
- [28] García-Tuñón, E., Franco, J., Dacuña, B., Zaragoza, G., & Guitián, F., Chlorapatite conversion to hydroxyapatite under high temperature hydrothermal conditions, *Materials Science Forum*, cilt 636, pp. 9-14, 2010.
- [29] Park HC, Baek DJ, Park YM, Yoon SY, Stevens R., Thermal stability of hydroxyapatite whiskers derived from the hydrolysis of α -TCP, *Journal of Materral Science*, cilt 39, pp. 3531-3534, 2004.
- [30] Liao C-J, Lin F-H, Chen K-S, Sun J-S., Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere, *Biomater*, cilt 20, pp. 1807-1813, 1999.
- [31] Rakovan, John, Connoisseur's Choice: Fluorapatite, Acushnet, *Rocks & Minerals*, cilt 90, no. 3, pp. 244-269, 2015.

- [32] Lei Zhang, Zuoling Fu, Zhijian Wub, Yuan Wang, Xihong Fu, Tian Cui, Investigation of structural and luminescent properties of Ce³⁺/Mn²⁺ ions-doped Ca₅(PO₄)₃F, *Materials Research Bulletin*, cilt 56, pp. 65-70, 2014.
- [33] R. Nacken, Über die Bildung des Apatits I, *Centr. Mineral. Geol*, pp. 545-553, 1912.
- [34] Rakovan, John, and Richard J. Reeder, Intracrystalline rare earth element distributions in apatite: Surface structural influences on incorporation during growth, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, cilt 60, no. 22, pp. 4435-4445, 1996.
- [35] Reisfeld, Renata, M. Gaft, G. Boulon, C. Panczer, and C. K. Jørgensen, Laser-induced luminescence of rare-earth elements in natural fluor-apatites, *Journal of Luminescence*, cilt 69, no. 5-6, pp. 343-353, 1996.
- [36] Mayer, I., J. D. Layani, A. Givan, M. Gaft, and Ph Blanc, La ions in precipitated hydroxyapatites, *Journal of inorganic biochemistry*, cilt 73, no. 4, pp. 221-226, 1999.
- [37] Kottaisamy, M., R. Jagannathan, P. Jeyagopal, R. P. Rao, and R. Narayanan, Eu²⁺ luminescence in M₅(PO₄)₃X apatites, where M is Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺, and X is F⁻, Cl⁻, Br⁻ and OH⁻, *ournal of Physics D: Applied Physics*, cilt 27, no. 10, p. 2210–2215, 1994.
- [38] Jiao, Mengmeng, Ning Guo, Wei Lü, Yongchao Jia, Wenzhen Lv, Qi Zhao, Baiqi Shao, Hongpeng You, Tunable blue-green-emitting Ba₃LaNa (PO₄)₃F: Eu²⁺, Tb³⁺ phosphor with energy transfer for near-UV white LEDs, *Inorganic chemistry*, cilt 52, no. 18, pp. 10340-10346, 2013.
- [39] Wang, Feng, Wee Beng Tan, Yong Zhang, Xianping Fan, and Minquan Wang, "Luminescent nanomaterials for biological labelling, *Nanotechnology*, cilt 17, no. 1, p. R1, 2005.
- [40] Meiser, Felix, Christina Cortez, and Frank Caruso, Biofunctionalization of fluorescent rare- earth- doped lanthanum phosphate colloidal nanoparticles, *Angewandte Chemie International*, cilt 43, no. 44, pp. 5954-5957, 2004.
- [41] P. Ronan, vikipedi, özgür ansiklopedi, Wikimedia Foundation, Inc., [Çevrimiçi]. Available: <https://tr.wikipedia.org/wiki/I%C5%9F%C4%B1k>. [Erişildi: 23 4 2017].
- [42] E. Wiedemann, Über Fluoreszenz und Phosphoreszenz, I. Abhandlung (On fluorescence and phosphorescence), *Annalen der Physik*, cilt 34, pp. 446-463, 1888.
- [43] N. Keleş, Sanadin ve Turkuazın Termoluminesans özelliklerinin incelenmesi, Celal Beyar Üniversitesi, Y.L tezi, Manisa, 2005.
- [44] Stepane Petoud, Jean-Claude G. Bünzli, Thomas Glanzman, Claude Piguet, Influence of charge-transfer states on the Eu(III) luminescence in mononuclear triple helical complexes with tridentate aromatic ligands, *Journal of Luminescence*, cilt 82, pp. 69-79, 1999.
- [45] Reisfeld, Renata, and Christian K. Jorgensen., Lasers and excited states of rare earths., Springer Science & Business Media: Berlin, 2012.

- [46] Taccheo, S., P. Laporta, O. Svelto, and G. De Geronimo, "Theoretical and experimental analysis of intensity noise in a codoped erbium–ytterbium glass laser, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, cilt 66, no. 1, pp. 19-26, 1998.
- [47] Blasse, G., and B. C. Grabmaier, In *Luminescent Materials, Energy transfer*, Berlin, Springer, 1994, pp. 91-107.
- [48] Leskelä, Markku, Lauri Niinistö, Applications of rare earths in full-colour EL displays, *Materials chemistry and physics*, cilt 31, no. 1-2, pp. 7-11, 1992.
- [49] Faulkner, Stephen, Andrew Beeby, Rachel S. Dickins, David Parker, JA Gareth Williams, Generating a warm glow: Lanthanide complexes which luminesce in the near-IR, *Journal of Fluorescence*, cilt 9, no. 1, pp. 45-49, 1999.
- [50] L.H. Slooff, A. Polman, M.P.O. Wolbers, F.C.J.M. Van Veggel, D.N. Reinhoudt, J.W. Hofstraat, Optical properties of erbium-doped organic polydentate cage complexes, *Journal of Applied Physics*, cilt 83, p. 497, 1998.
- [51] C. P. Jean-Claude G. Bunzli, Taking advantage of luminescent lanthanide ions, *Chemical Society Reviews*, cilt 34, p. 1048–1077, 2005.
- [52] Martin, P., G. Carlot, A. Chevarier, C. Den-Auwer, and G. Panczer, Mechanisms involved in thermal diffusion of rare earth elements in apatite., *Journal of Nuclear Materials*, cilt 275, no. 3, pp. 268-276, 1999.
- [53] Ternane, R., M. Trabelsi-Ayedi, N. Kbir-Ariguib, and B. Piriou, Luminescent properties of Eu 3+ in calcium hydroxyapatite, *Journal of Luminescence*, cilt 81, no. 3, pp. 165-170, 1999.
- [54] Yingchao Han, Xinyu Wang, Honglian Dai, Shipu Li, Synthesis and luminescence of Eu3+ doped hydroxyapatite nanocrystallines: Effects of calcinations and Eu3+ content, *Journal of Luminescence*, cilt 135, pp. 281-287, 2013.
- [55] Yang, P., Quan, Z., Li, C., Kang, X., Lian, H., Lin, J., Bioactive, luminescent and mesoporous europium-doped hydroxyapatite as a drug carrier, *Biomaterials*, cilt 29, no. 32, pp. 4341-4347, 2008.
- [56] Mondéjar, Sussette Padilla, Anna Kovtun, and Matthias Eppel., Lanthanide-doped calcium phosphate nanoparticles with high internal crystallinity and with a shell of DNA as fluorescent probes in cell experiments, *Journal of Materials Chemistry*, cilt 17, no. 39, pp. 4153-4159, 2007.
- [57] Yang, C., Yang, P., Wang, W., Wang, J., Zhang, M., Lin, J., Solvothermal synthesis and characterization of Ln (Eu 3+, Tb 3+) doped hydroxyapatite., *Journal of colloid and interface science*, cilt 328, no. 1, pp. 203-210, 2008.
- [58] Sun, Yuxiu, Hua Yang, Dongliang Tao, Microemulsion process synthesis of lanthanide-doped hydroxyapatite nanoparticles under hydrothermal treatment, *Ceramics International*, cilt 37, no. 7, pp. 2917-2920, 2011.
- [59] Han, Yingchao, Xinyu Wang, Shipu Li, Xionghua Ma, Synthesis of terbium doped calcium phosphate nanocrystalline powders by citric acid sol–gel combustion method., *Journal of sol-gel science and technology*, cilt 49, no. 1, pp. 125-129, 2009.
- [60] Long, Mei, Fashui Hong, Wei Li, Fuchun Li, Haiyan Zhao, Yuanqi Lv, Huixin Li, Size-dependent microstructure and europium site preference influence fluorescent

- properties of Eu³⁺-doped Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ nanocrystal, *Journal of Luminescence*, cilt 128, no. 3, p. Journal of Luminescence, 2008.
- [61] Zhang, Jianhui, Hongbin Liang, Ruijin Yu, Haibin Yuan, and Qiang Su, Luminescence of Ce³⁺-activated chalcogenide apatites Ca₁₀(PO₄)₆Y (Y= S, Se), *Materials Chemistry and Physics*, cilt 114, no. 1, pp. 242-246, 2009.
- [62] Yang, Chun, Piaoping Yang, Wenxin Wang, Shili Gai, Jun Wang, Milin Zhang, and Jun Lin, Synthesis and characterization of Eu-doped hydroxyapatite through a microwave assisted microemulsion process., *Solid State Sciences*, cilt 11, no. 11, pp. 1923-1928, 2009.
- [63] Yuxiu Suna, Hua Yang, Dongliang Tao, Preparation and characterization of Eu³⁺-doped fluorapatite nanoparticles by a hydrothermal method, *Ceramics International*, cilt 38, p. 6937–6941, 2012.
- [64] Zhang, Wanjun Tang and Fen, A Single-Phase Emission-Tunable Ca₅(PO₄)₃F:Eu²⁺,Mn²⁺, *European Journal of Inorganic Chemistry*, p. 3387–3392, 2014.
- [65] Xiangyu Yan, Zuoling Fu, Xiaoji Wang, Junz Hyun Jeong, Hydrothermal synthesis and luminescence properties of Ca₅(PO₄)₃F: Eu³⁺ microrods, *Journal of Luminescence*, cilt 152, p. 226–229, 2014.
- [66] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, S. Shoval, B. Champagnon, G. Boulon, Eu³⁺ luminescence in high-symmetry sites of natural apatite, *Journal of Luminescence*, cilt 72, no. 74, pp. 572-574, 1997.
- [67] Cullity, B. D., Elements of X-Ray Diffraction, Reading: Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1977.
- [68] Webster, Thomas J., Elizabeth A. Massa-Schlueter, Jennifer L. Smith, Elliot B. Slomovich., Osteoblast response to hydroxyapatite doped with divalent and trivalent cations, *Biomaterials*, cilt 25, no. 11, pp. 2111-2121, 2004.
- [69] W. Bragg ve W. Bragg, The Reflexion of X-rays by Crystals, *Proc R. Soc. Lond. A.*, cilt 88, no. 605, pp. 428-438, 1913.
- [70] Tilley, R. J. D., Crystals and Crystal Structures, John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- [71] Predoi, D., M. Barsan, E. Andronescu, R. A. Vatasescu-Balcan, and M. Costache, Hydroxyapatite-iron oxide bioceramic prepared using nano-size powders, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, cilt 9, no. 11, pp. 3609-3613, 2007.
- [72] Ciobanu, C. S., E. Andronescu, A. Stoicu, O. Florea, P. Le Coustume, S. Galaup, A. Djouadi, Influence Of Annealing Treatment Of Nano-Hydroxyapatite Bioceramics On The Vibrational Properties, *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures*, cilt 6, no. 2, pp. 609-624, 2011.
- [73] F. Frumosu, S. L. Iconaru, and D. Predoi., Europium concentration effect of europium doped hydroxyapatite on proliferation cells, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, cilt 6, no. 4, p. 1859–1865, 2011.
- [74] G. Blasse, Chemistry and physics of R-activated phosphors, *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, cilt 4, pp. 237-274, 1979.

- [75] e. Silva, FR. Gonçalves, R. Longo, O. L. Malta, C. Piguet, and J-CG Bünzli, Theoretical modelling of the low quantum yield observed in an Eu (III) triple helical complex with a tridentate aromatic ligand, *Physical Chemistry Chemical Physics*, cilt 2, no. 23, pp. 5400-5403, 2000.