

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Serpil IŞIK

**LANTANİT KATKILI BORAT TANECİKLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2014

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LANTANİT KATKILI BORAT TANECİKLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİ**

Serpil IŞIK

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez / / 2014 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/ Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Osman SERİNDAG
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
ÜYE

.....
Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
ÜYE

.....
Doç. Dr. Mustafa KELEŞ
ÜYE

.....
Yrd. Doç. Dr. Yusuf Ziya HALEFOĞLU
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2013D4**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

**LANTANİT KATKILI BORAT TANECİKLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİ**

Serpil IŞIK

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman: Prof.Dr. Osman SERİNDAG

Yıl : 2014, Sayfa: 95

Jüri : Prof. Dr. Osman SERİNDAG
: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
: Doç. Dr. Mustafa KELEŞ
: Yrd. Doç. Dr. Yusuf Ziya HALEFOĞLU

Fosforesans, maddelerin klasik olarak, uyarma etkisi (radyasyon, elektron demeti, elektrik alan, sıcaklık v.b) ortadan kalktıktan sonra görünür bölgede ışıma yapmasıdır. Uzun ışımalı fosforesans maddeler, genelde sülfür, oksit, silikat, alüminat, alümina silikat, fosfat vb. yapıda kristal yapıya sahiptirler.

Bu çalışmada son yıllarda üzerinde bir çok araştırma yapılan lantanitleri (Eu, Dy, Nd, Ce) kullanarak borat tanecikler sentezlenmiştir. Lantanit katkı lüminesans maddelerin sentezlenmesi için kolay, ucuz ve verimli olan yanma yöntemi kullanılmıştır. Sentezlenen maddelerin yanısıra, lantanit elementlerin derişimlerinin, ışıma şiddeti üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen fosforesans tozların X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapıları incelenmiştir. Ana kristal yapıda değişiklik olup olmadığı katkılanan lantanitlerin derişimine göre elde edilen örgü parametreleri ile değerlendirilmiştir. Fotolüminesans spektroskopisi ile katkılanan lantanitlerin (aktivatör ve ko-aktivatörlerin) ışıma şiddeti üzerine etkileri incelenmiştir.

AnahtarKelimeler: Lüminesans, Boratlar, Lantanitler, Yanma Yöntemi

ABSTRACT

PhD THESIS

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND LUMINESCENCE OF LANTHANIDE DOPED BORATE PARTICLES

Serpil IŞIK

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Osman SERİNDAG

Year : 2014, Pages : 95

Jury : Prof. Dr. Osman SERİNDAG

: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL

: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK

: Assoc. Prof. Dr. Mustafa KELEŞ

: Asst. Prof. Dr. Yusuf Ziya HALEFOĞLU

Phosphorescent, classically, is the materials which have light emission in visible region of electromagnetic spectrum on removal of excitation effect such as radiation, electron beam, electrical field, temperature etc. Long lasting emission phosphorescent materials generally have crystalline structure similar to sulfides, phosphides, aluminates, alumina-silicates, silicates.

In this study, borate particled phosphorescent materials were synthesized by doping lanthanide elements on which recently many studies focused (Eu, Dy, Nd, Y, Ce). In order to obtain lanthanide activated luminescence materials, easy, cheap, and high yielded combustion method were used. In addition to novel synthesis of luminescence material, the effect of lanthanide concentrations on light emission intensity was investigated by using photoluminescence measurements. Structural characterization of the phosphorescent powder was carried out using X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) techniques, structural alterations were evaluated by lattice parameters influenced by lanthanide concentration in crystal structure.

Keywords: Luminescence, Borates, Lanthanides, Combustion Method

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında ve lisansüstü eğitimimin her noktasındayardımlarını esirgemeyen, sabırla yanımda yeralan, her fırsat tabana zaman ayıran, her türlü desteği, huzurlu ve güvenli bir çalışma ortamını, yardımını büyük bir özveri ile bana sunan, doktorantı olma onuruna ulaştığım, danışmanım hocam Prof. Dr. Sayın Osman SERİNDAG'a teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitim hayatına ilk adımı atmam da yeri bulunan, beni yönlendiren, bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek bilimsel katkılarının yanı sıra engine fikirleriyle yetiştirme ve gelişmeye de katkı da bulunan, Prof. Dr. Sayın Bekir ÖZÇELİK'e en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Deneyisel çalışmalarım boyunca desteğini gördüğüm Yard.Doç.Dr. Sayın Yusuf Ziya Halefoğlu'na teşekkür ederim.

Çalışmamın analiz kısmında yardımlarını esirgemeyen, Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden Doç. Dr. Sayın Kadem MERAL'e ve Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde Arş. Gör. Sayın Ali Osman AYAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın bir kısmını maddi olarak destekleyen Ulusal Bor Enstitüsü'ne (BOREN) teşekkür ederim.

Doktora çalışmam boyunca her türlü yardım, destek ve anlayışını esirgemeyen arkadaşım Gurbet YERLİKAYA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince maddi manevi yardımlarını esirgemeyen eşim Mustafa Selim IŞIK'a ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. Bor.....	1
1.1.1. Borun Atomik ve Fiziksel Özellikleri.	1
1.1.2. Bor Minerallerinin Tanıtımı.....	2
1.1.3. Boratlar.....	3
1.1.4. Endüstriyel Boratlar	4
1.1.5. Teknolojik Boratlar	6
1.2. Lüminesans Materyaller.....	7
1.2.1. Floresans ve Fosforesans.....	8
1.2.2. FosforesansMekanizması	13
1.2.3. Floresans ve Yapı.....	17
1.2.4. Derişim Etkisi.....	18
1.2.5. Kalıcı Fosforlar	18
1.3.Yanma Yöntemi.	19
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	21
3. MATERYAL VE METOD	31
3.1. Materyal	31
3.1.1. Sentezler ve Karakterizasyonlarında Kullanılan Materyaller	31
3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	31
3.2. Metod	31
3.2.1.Yanma Yöntemi ile $\text{NaCa}_{4-x}(\text{BO}_3)_3:\text{xEu}$ Sentezi	34
3.2.2. Yanma Yöntemi ile $\text{NaCa}_{4-x}(\text{BO}_3)_3:\text{xAl}, \text{A2}$ Sentezi	35

3.2.2.1. NaCa _{4-x} (BO ₃) ₃ : (xEu, xDy) Sentezi	36
3.2.2.2. NaCa _{4-x} (BO ₃) ₃ : (xEu, xNd) Sentezi	38
3.2.2.3. NaCa _{4-x} (BO ₃) ₃ : (xEu, xCe) Sentezi.....	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1. Fotoluminesans Ölçümleri	41
4.1.1. NaCa _{4-x} (BO ₃) ₃ : (xEu, xDy) Maddesi	41
4.1.2. NaCa _{4-x} (BO ₃) ₃ : (xEu, xNd) Maddesi	43
4.1.3. NaCa _{4-x} (BO ₃) ₃ : (xEu, xCe) Maddesi.....	46
4.2. XRD Analizi	48
4.2.1. NaCa ₄ (BO ₃) ₃ Ana Kristal Yapı	49
4.2.1.1. Yanma Yöntemi ile Sentezlenen NaCa ₄ (BO ₃) ₃	50
4.2.1.2. NaCa _{4-x} (BO ₃) ₃ : Eu,Dy.....	53
4.2.1.3. NaCa _{4-x} (BO ₃) ₃ : Eu,Nd.....	54
4.2.1.4. NaCa _{4-x} (BO ₃) ₃ : Eu,Ce	55
4.3. SEM/EDX Analizi	55
4.3.1. NaCa ₄ (BO ₃) ₃ Ana Kristal Yapı	56
4.3.2. NaCa _{4-x} (BO ₃) ₃ : (xEu,xDy)	58
4.3.3. NaCa _{4-x} (BO ₃) ₃ : (xEu,xCe).....	60
4.3.4. . NaCa _{4-x} (BO ₃) ₃ : (xEu,xNd).....	62
4.4. FT-IR Spektrumu	64
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	81
EKLER.....	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 3.1. Yanma Yöntemi ile elde edilen $\text{NaCa}_{4-x}(\text{BO}_3)_3$; xEu, türü lüminesans Maddeler	35
Çizelge 3.2. Yanma yöntemi ile elde edilen $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$; (xEu, xDy) türde lüminesans maddeler	37
Çizelge 3.3. Yanma yöntemi ile elde edilen $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$; (xEu, xNd) türde lüminesans maddeler	39
Çizelge 3.4. Yanma yöntemi ile elde edilen $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$; (xEu, xCe) türde lüminesans maddeler	40
Çizelge 4.1. $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ Ana kristal yapı verileri	49
Çizelge 4.2. Ana kristal yapıya ait XRD verileri	51
Çizelge 4.3. Sentezlenen maddelerin a, b, c parametreleri	52
Çizelge 4.4. $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ yapısına ait EDX grafiği	57
Çizelge 4.5. $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ yapısı için EDX analiz sonuçları	57
Çizelge 4.6. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$:xEu, xDy yapısına ait EDX grafiği	59
Çizelge 4.7. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$: xEu,xDy yapısı için EDX analiz sonuçları	59
Çizelge 4.8. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$:xEu, xCe yapısına ait EDX grafiği	61
Çizelge 4.9. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$: xEu,xCe yapısı için EDX analiz sonuçları.....	61
Çizelge 4.10. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$:xEu, xNd yapısına ait EDX grafiği	63
Çizelge 4.11. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$: xEu,xCe yapısı için EDX analiz sonuçları.....	63

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Floresans Lanba	9
Şekil 1.2. Neodmiyum YAG Lazer	9
Şekil 1.3. Fosforesans ışık yayan örnek malzemeler	10
Şekil 1.4. Floresans ve fosforesans	12
Şekil 1.5. Temel ve uyarılmış seviye için konfigürasyonel enerji diyagramı	12
Şekil 1.6. Eu^{+2} iyonunun enerji şeması	14
Şekil 1.7. Matsuzawa ve arkadaşları tarafından ileri sürülen fosforesans mekanizması	15
Şekil 1.8. SrAl_2O_4 : Eu^{+2} , Dy^{+3} , B^{+3} sistemi için ileri sürülen fosforesans mekanizması	16
Şekil 1.9. Kalıcı fosfor mekanizması	18
Şekil 2.1. Uyarılma (sol, em = 384 nm) ; emisyon (sağ, ex= 320 nm) spektrumu $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$:0.01 Ce^{3+}	21
Şekil 2.2. Uyarılma (sol, em = 312 nm) ve emisyon (sağ, ex = 277 nm) spektrumu $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$:0.03 Gd^{3+}	21
Şekil 2.3. Uyarılma (sol, em=543 nm) ve emission (sağ, ex= 44 nm) spektrumu $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$:0,01 Tb^{3+}	22
Şekil 2.4. Fotoluminesans spektrumu (ex; 394nm) ; (a) $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$: Eu^{3+} (10%), (b) $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} (10%), (c) $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$: Eu^{3+} (10%), (d) $\text{Y}_{0.65}\text{Gd}_{0.35}\text{BO}_3$: Eu^{3+}	22
Şekil 2.5. VUV uyarılma spektrumu (147 nm-173 nm) (a) $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$: Eu^{3+} (10%), (b) $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} (10%), (c) $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$: Eu^{3+} (10%), (d) $\text{Y}_{0.65}\text{Gd}_{0.35}\text{BO}_3$: Eu^{3+} (10%)	23
Şekil 2.6. Yeşil fosforesans ışınım bandı (a) seramik yöntemi (b) sol-jel yöntemi....	23
Şekil 2.7. Eu^{3+} luminesans spektrumu $\text{SrAl}_{1.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_4$: Eu^{3+} R, (R= Nd^{3+} , Dy^{3+}) (a) sol-jel, (b) seramik tekniği $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_i$ (i= 0; 1, 2).....	24
Şekil 2.8. $\text{La}_{0.99}\text{MoBO}_6$:0.01. Sm^{3+} PL uyarılma ve emisyon spektrumu.....	25
Şekil 2.9. PL uyarılma spektrumu (a) $\text{La}_{0.995}\text{MoBO}_6$:0.005 Dy^{3+} , (b) $\text{La}_{1-x}\text{MoBO}_6$:x Dy^{3+}	25

Şekil 2.10. Ba ₂ Mg(BO ₃) ₃ : Eu ²⁺ fosforesans maddesinin fotolüminesans Spektrumu.....	26
Şekil 2.11. Farklı konsantasyonlarda Eu ²⁺ , nin uyarılma ve emisyon grafiği.	27
Şekil 2.12. Ba ₂ Mg(BO ₃) ₃ :Eu _x ²⁺ (x=0,0.01;0.05;0.09 mol) yapısının XRD paterni ...	27
Şekil 2.13. NaBa ₄ (BO ₃) ₃ : Ce ³⁺ , Eu ³⁺ için PL spektrumu	29
Şekil 2.14. LiCaBO ₃ için XRD paterni	29
Şekil 2.15. LiCaBO ₃ için FT-IR Spektrumu	30
Şekil 3.1. Deney aşamaları.....	33
Şekil 3.2. Yanma Yönteminin şematik gösterimi	34
Şekil 4.1. NaCa _{4-2x} (BO ₃) ₃ ; (xEu, xDy) (1/1) Emisyon Spektrumları % NaCa ₄ (BO ₃) ₃ /lantanit. a) 0.01, b) 0.02, c) 0.03, d)0.05	42
Şekil 4.2. NaCa _{4-2x} (BO ₃) ₃ ; xEu, xDy (1/1) Karşılaştırmalı Spektrumları a) Emisyon Spektrumu, b) Uyarılma Spektrumu	43
Şekil 4.3. NaCa _{4-2x} (BO ₃) ₃ ; xEu, xDy (1/1, 1/2, 1/3, 1/4 ve 2/1) Karşılaştırmalı Spektrumları a) Emisyon Spektrumu, b) Uyarılma Spektrumu	43
Şekil 4.4. NaCa _{4-2x} (BO ₃) ₃ ; (xEu, xNd) (1/1) Emisyon Spektrumları % NaCa ₄ (BO ₃) ₃ /Lantanit; a) 0.03, b) 0.05, c) 0.07, d) 0.1.....	44
Şekil 4.5. NaCa _{4-2x} (BO ₃) ₃ ; xEu, xNd (1/1) Karşılaştırmalı Spektrumları a) Emisyon Spektrumu, b) Uyarılma Spektrumu	45
Şekil 4.6. NaCa _{4-2x} (BO ₃) ₃ ; xEu, xNd (1/1, 1/2, 1/3, 1/4 ve 2/1) Karşılaştırmalı Spektrumları a) Emisyon Spektrumu, b) Uyarılma Spektrumu	45
Şekil 4.7. aCa _{4-2x} (BO ₃) ₃ ; (xEu, xCe) (1/1) Emisyon Spektrumları % NaCa ₄ (BO ₃) ₃ /Lantanita) 0.03, b) 0.05, c) 0.07	46
Şekil 4.8. NaCa _{4-2x} (BO ₃) ₃ ; xEu, xCe (1/1) Karşılaştırmalı Spektrumları. a) Emisyon Spektrumu, b) Uyarılma Spektrumu	47
Şekil 4.9. NaCa _{4-2x} (BO ₃) ₃ ; xEu, xDy (x=0.1 için) (1/1, 1/2, 1/3, 1/4 ve 2/1) Karşılaştırmalı Spektrumları a)Emisyon Spektrumu, b) Uyarılma Spektrumu	48
Şekil 4.10. NaCa ₄ (BO ₃) ₃ yapısı XRD paterni	50
Şekil 4.11. NaCa ₄ (BO ₃) ₃ Ana kristal yapısı	50
Şekil 4.12. NaCa ₄ (BO ₃) ₃ , Ana Kristal Yapı XRD desenleri	51

Şekil 4.13. (01-071-1328) Referans kodlu pdf kartı	52
Şekil 4.14. $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3; (0.03\text{Eu}; 0.03\text{Dy})$ yapısı için XRD desenleri.....	54
Şekil 4.15. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; (0.07\text{Eu}; 0.07\text{Nd})$ yapısı için XRD desenleri.....	54
Şekil 4.16. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; (0.05\text{Eu}; 0.05\text{Ce})$ yapısı için XRD desenleri.....	55
Şekil 4.17. $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ Ana kristalin SEM Görüntüleri	57
Şekil 4.18. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; x\text{Eu}, x\text{Dy}$ Katkılı SEM Görüntüleri... ..	58
Şekil 4.19. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; (0.05\text{Eu}; 0.05\text{Ce})$ Katkılı SEM Görüntüleri.....	61
Şekil 4.20. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; (0.07\text{Nd}; 0.07\text{Nd})$ Katkılı SEM Görüntüleri.....	63
Şekil 4.21. $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ ana kristal yapı için FT-IR pikleri	64
Şekil 4.22. B-O gerilmeleri için FT-IR spektrumu literatür değeri.....	65
Şekil 4.23. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; (0.01\text{Eu}; 0.01\text{Dy})$ yapısı için FT-IR pikleri	66
Şekil 4.24. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; (0.02\text{Eu}; 0.02\text{Dy})$ yapısı için FT-IR pikleri	66
Şekil 4.25. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; (0.03\text{Eu}; 0.03\text{Dy})$ yapısı için FT-IR pikleri	67
Şekil 4.26. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; (0.03\text{Eu}, 0.03\text{Ce})$ yapısı için FT-IR pikleri	68
Şekil 4.27. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; (0.05\text{Eu}, 0.05\text{Ce})$ yapısı için FT-IR pikleri	69
Şekil 4.28. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; (0.07\text{Eu}, 0.07\text{Ce})$ yapısı için FT-IR pikleri	69
Şekil 4.29. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; (0.03\text{Eu}; 0.03\text{Nd})$ yapısı için FT-IR pikleri.....	70
Şekil 4.30. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; (0.05\text{Eu}; 0.05\text{Nd})$ yapısı için FT-IR pikleri	71
Şekil 4.31. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; (0.07\text{Eu}; 0.07\text{Nd})$ yapısı için FT-IR pikleri	72
Şekil 5.1. Elde edilen lüminesans maddelerin karanlık ortamda ışıması	75
Şekil 5.2. a) $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; (0.03\text{Eu}, 0.03\text{Dy})$, b) $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; (0.03\text{Eu}, 0.05\text{Ce})$ c) $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; (0.03\text{Eu}, 0.03\text{Dy})$, bileşiklerinin emisyon spektrumu	76

SİMGELER VE KISALTMALAR

Na	: Sodyum
Ca	: Kalsiyum
Eu	:Öropyum
Dy	: Disporsiyum
Nd	:Neodmiyum
Ce	: Seryum
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
g	: Gram
°C	: Santigrat derece
UV	: UltraViyole
nm	: Nano metre
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopi
XRD	: X Işını Difraksiyonu Kırınımı
PL	: Fotolüminesans
VB	: Değerlik Bandı
CB	: İletkenlik Bandı
Å	: Angstrom

1. GİRİŞ

1.1. Bor

Boraks eski zamanlarda sırların ve sert camların hazırlanmasında kullanılmasıyla bilinirdi. 18. yüzyıl boyunca, yapılan az sayıda araştırmalar, 1808’ de H. Davy, J.L. Gay Lussac ve L.J. Thenard’ ın safsızlık içeren borun saflaştırılması çalışmalarına öncülük etmiştir. H. Moisson, Mg (II)’ nin indirgenmesiyle % 95-98 saflıkta örnekler elde etti. Yüksek saflıktaki bor (% 99) geçen yüzyılın bir ürünüdür. Çeşitli kristal yapılarının yüksek sıcaklıklarda oksijen, azot ve metallerin çoğuyla reaksiyon vermesi ve elementel doğasının kolay bozulmaması, geçen bir kaç on yıl içinde bulunmuştur. Bor ismi elementin kaynağını göstermek için Davy tarafından önerilmiştir (Greenwood, 1982).

Volkanik gazlar içinde ve sıcak kaynak sularında, bor miktarının yüksek olduğu, hatta bazı yerlerde ekonomik derişimlere ulaştığı bilinmektedir. Türkiye’ de ve Amerika’ da bor yataklarının bulunduğu bölgelerdeki sıcak kaynak sularında bor miktarı 100 ppm üzerindedir. Araştırmacıların çoğu, borun kaynağını mağmaya bağlamaktadır (Sümer, 2004).

Borun çeşitli kayaçlardaki dağılımına bakıldığında, denizel tortulardaki bor içeriğinin, magmatik kayaçlardakinden daha fazla olduğu görülmektedir. Denizel tortuların deniz suyundan aldıkları bor miktarı, denize karalardan taşınandan daha fazla olmaktadır (Sümer, 2004).

1.1.1. Borun Atomik ve Fiziksel Özellikleri

Bor, periyodik tablonun 2. periyot ve III A grubunun ilk elementidir. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10.811 dir. İzotoplarının kütle numarası 10 ve 11 olup, elektron düzeni ($1s^2 2s^2 2p^1$) dir. İlk üç iyonlaşma enerjisi; 800.6, 2427.1 ve 3659.7 kJmol^{-1} ve grup III A’nın diğer elementlerinin iyonlaşma enerjisinden büyüktür. Borun elektronegatifliği 2.0’ dır (Kurtuluş, 2003).

Bor, derişik nitrat asidi veya altın suyu ile bor asidi vermek üzere reaksiyona girer. Bunu yanında derişik sülfat asidi ve fosfat asidi boru yüksek sıcaklıklarda etkiler (Taşcıoğlu, 1992).

Elementel borun, karmaşık polimorfizimi ve uzaklaştırılamayan safsızlıklar içermesi, kesin fiziksel özelliklerinin belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Bor, düşük yoğunluk, çok düşük elektrik iletkenliği ve yüksek erime noktasına sahip bir elementtir. Kristal yapıda bor, geçirgen ışıktaki kırmızı, toz formda siyahtır. En kararlı kristal yapısının (rombohedral), erime noktası 2092 °C ve kaynama noktası 4000°C, yoğunluğu 2.35 g/cm³ tür. Amorf bor ise, gri renkli bir toz olup, özgül ağırlığı 1.73 g/cm³, erime noktası 2300 °C, kaynama noktası 2550 °C' dir. Elektrik akımını çok az iletir. Amorf bor, havada ısıtıldığında 700 °C' de tutuşur ve B₂O₃ oluşur. Sıcakta Cl₂, Br₂ ve S ile birleşerek BC₁₃, BBr₃ ve B₂S₃ verir. 900 °C' den sonra azotla bornitrür verir (Kurtuluş, 2003.,Taşcıoğlu, 1992).

1.1.2. Bor Minerallerinin Tanıtımı

Doğal bileşiklerden sayabileceğimiz 100'ü aşkın bor mineraline ilaveten yapay yollardan elde edilen bor bileşiklerinin sayısı da gün geçtikçe artmaktadır. Minerallerinde bora eşlik eden element olarak, en çok oksijeni görmekteyiz. Başka bir deyişle, bor mineralleri aslında kompleks oksitlerdir. Türkiye dünya bor mineralleri rezervinin yaklaşık % 70'ine sahiptir. Bu anlamda ülkemiz bir bor oksit deposu ve cennetidir. Doğal bor mineralleri, değişik endüstri alanlarında hiçbir kimyasal dönüşüme uğratılmaksızın, doğrudan katkı maddesi olarak kullanıldığı gibi kimyasal dönüşüme uğratarak çeşitli bileşikler halinde çok değişik endüstriyel üretim sektörlerinde kullanılmaktadır. Ülkemizde en çok bulunan bor mineralleri kolemanit, boraks, tinkal ve üleksittir (Taşcıoğlu, 1992).

Oksijen içeren bor bileşiklerinin doğal minerallerde yaygın olarak bulunmasından dolayı, bugünkü koşullarda en çok üretilen ve tüketilen bileşikler oksijenli bor bileşikleridir. Bunlar arasında ticari bakımdan en önemlisi [Na₂B₄O_{7.5}H₂O] formülüyle gösterilen sodyum boraks pentahidrat bileşigidir.

Bu bileşik, büyük miktarlarda yalıtım fiberleri üretiminde kullanılmaktadır. Borik asit de önemli bir bor bileşiği olup, tekstil elyafları ve selüloz üretiminde alev geciktirici materyal olarak kullanılır. Diğer önemli bir bileşik boraks dekahidrattır ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve başlıca kullanım yeri deterjan sektörüdür. Bor bileşikleri, mekanik, kimyasal ve termal bakımdan dayanıklı borosilikat camlarının üretiminde de kullanılmaktadır. Sert, dayanıklı, refrakter ve hafif materyaller olarak bor nitrür bazlı bileşikler, roket yakıtı ve enerji kaynağı olarak da bor hidrür bazlı bileşikler öne çıkmaktadır. Son yıllarda endüstriyel ölçekte üretilen ve tüketilen borat bileşiklerine ek olarak, bilimsel ve teknolojik amaçlı borat bileşikleri de sentezlenmekte ve bu alandaki incelemeler yoğun bir şekilde devam etmektedir. Yeni borat bileşikleri, araştırma laboratuvarlarında henüz çok küçük ölçeklerde üretilmelerine rağmen potansiyel uygulamaları giderek artmakta olduğundan, yakın gelecekte endüstriyel tesislerde büyük ölçekli üretimler de mümkün olabilecektir. Kısacası, bor bileşikleri ve materyallerinin kullanılmadığı bir alan yok gibidir (Taşcıoğlu, 1992., Keszler, 1999).

1.1.3. Boratlar

Çok sayıda borat bileşiği, doğal yollardan oluşmuş mineraller içinde hidratize bir formda bulunmaktadır. Susuz boratlar, borik asit ve metal oksitlerin yüksek sıcaklık eritisi yoluyla, hidratize boratlar ise, sulu çözeltilerden kristallendirme uygulanarak elde edilebilir. Boratların stokiyometrisi, $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, CaB_2O_4 ve $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ örneklerinde olduğu gibi, anyonların yapıları hakkında pek az bilgi vermektedir. Bu anyonlar, oksijen atomları üzerinden birbirine bağlanmış BO_3 veya BO_4 birimleri içermektedir. Kısacası boratlar BO_3 ve/veya BO_4 birimleri içeren halkalı ya da çizgisel birimler içeren kristal yapıları bileşiklerdir. Bu yapıları belirleyen temel ilkeler, silikatlardaki ilkelere benzer. Nitekim boratların cam oluşturmaya özellikleri silikatlarla benzerlik oluşturmaktadır. İskelet oluşturan bu birimler değişik ölçülerde protonlanabilir. Böylece bir ya da daha fazla bor atomu, ilave bir OH^- iyonuna sahip olabilir ve üçgen yerine tetrahedral konuma geçer. Bilinen en büyük borat anyonu, üçgen yapıları iki BO_3

birimiyle birbirine bağlanmış iki tetraborat biriminden oluşan $B_{10}O_{21}^{12-}$ iyonudur (Cotton 1988). Susuz boratlarda, BO_3^{3-} , $B_3O_6^{3-}$ iyonları ve sonsuz zincir anyonu $(BO_2)_n^{n-}$ oldukça sık rastlanan yapı birimleri olmasına karşın oksijen atomları üzerinden bağlanmış $B_6O_{12}^{6-}$ ve $B_3O_6^{3-}$ ağ yapıları da görülür. Hidratize boratlar, kristal içinde polianyonlar da içerirler, ancak bilinen polianyonların hiçbiri çözelti içinde varlığını sürdüremez. Görünüşe göre, yalnızca bir ya da daha fazla BO_4 grubu içeren polianyonlar kararlıdır. Bu hidratize boratlardaki yapıların öne çıkan özellikleri şu şekilde özetlenebilir:

Hem üçgen BO_3 , hem de tetrahedral BO_4 grupları mevcuttur. BO_4 sayısının toplam bor atomu sayısına oranı, anyon üzerindeki yükün toplam bor atomu sayısına oranı ile eşdeğerdir. Buna göre $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ bileşiği, bir BO_4 ve dört BO_3 grubu içerir, $Ca_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$ bileşiği dört BO_4 ve iki BO_3 grubu içermektedir.

Temel yapı birimi, altı atomlu boroksin halkasıdır. Bu halkanın kararlılığı bir veya iki adet BO_4 grubunun varlığına bağlıdır. Metaborat $[B_3O_6^{3-}]$ veya metaborik asit $[B_3O_3(OH)_3]$ yapı içinde BO_4 grubu içermeyen anyonlar hızlı bir şekilde hidratlaşarak orijinal yapılarını kaybederler. Bazı kompleks boratların çözeltiden çöktürülmesi ya da kristallendirilmesi mümkündür, fakat böylesi bir gözlem çözelti içinde bu anyonların bulunduğu dair bir kanıt değildir. Çünkü kristallenme işlemi esnasında, basit ya da daha az kompleks olan diğer anyonlar kolayca birleşebilirler.

İki veya daha fazla halkanın, paylaşılan tetrahedral bor atomları üzerinden bağlanmasıyla (bazen de materyal dehidrasyonu sonucu, örneğin metaborat HBO_2) yekpare ve zincir polimerleri oluşabilir (Taşcıoğlu, 1992).

En yaygın hidratize triborat iyonu $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ 'dir. Çoğu zaman Ca^{2+} veya Mg^{2+} iyonu ile birlikte bulunur. Bu iyon daha önce değinilmiş olan $B_3O_3(OH)_4^-$ iyonuna benzemektedir. $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ iyonu boraksta, diğer birçok tetraboratta ve oktaboratlar denilen $M_2^I M^{II} B_8O_{14} \cdot 12H_2O$ bileşiklerinde bulunur (Cotton, 1988).

1.1.4. Endüstriyel Boratlar

Borik asitten yola çıkılarak çeşitli anorganik boratlar üretilmekte ve tüketilmektedir. Bunlardan bazılarını kullanım alanlarıyla birlikte şöyle sıralayabiliriz:

Alüminyum borat ($\text{Al}_4\text{B}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) cam ve seramik endüstrileri;

Amonyum pentaborat ($(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) bor kimyasalları üretiminde ara ürün, elektrolitik ve kağıt kaplama;

Amonyum tetraborat ($(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) üre-formaldehit reçineleri ve yanmaz eşya üretiminde;

Baryum metaborat ($\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) yağlı boya, plastik, tekstil ve kağıt endüstrisi;

Kobalt tetraborat ($\text{CoB}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) sentetik reçinelerde katalizör;

Bakır metaborat (CuB_2O_4) yağ pigmentleri, böcek ilaçları;

Disodyum oktaborat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) kereste ve selülozik materyallerde yanmaya karşı koruyucu ve püskürtme ekin gübresi;

Lityum tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) cam üretiminde, XRF analizlerinde ve teknolojik araştırmalarda;

Magnezyum metaborat (MgB_2O_4) antiseptik ve fungusitlerde;

Mangan tetraborat ($\text{MnB}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) adsorban ve matbaa mürekkep kurutucusu;

Potasyum pentaborat ($\text{K}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) paslanmaz çelik ve demir dışı metaller için kaynak ve lehim flaksı;

Potasyum tetraborat ($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) lehim ve özel kaynak flaksı, kazein (sütte bulunan bir protein) çözücü;

Sodyum metaborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) fotoğraf kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil işleme, deterjan temizleyiciler ve tarım ilaçları;

Sodyum pentaborat ($\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) tarımda ve yanmayı geciktirici olarak;

Çinko boratlar ($\text{ZnB}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3\text{B}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) teknolojik araştırmalarda ve yangın geciktirici olarak;

Floroborik asit (HBF_4) alüminyumun elektrolitik parlatılması ve metallerin temizlenmesi;

Amonyum floroborat (NH_4BF_4) alüminyum ve magnezyum kalıp dökümünde flaks ve teknolojik araştırmalar;

Lityum floroborat (LiBF_4) teknolojik araştırmalar ve pil elektrolitleri;

Nikel hekzaminfloroborat ($\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$) teknolojik araştırmalar ve katalizör maddesi;

Potasyum floroborat (KBF_4) indirgen, flaks, öğütme çarkları, köpürtücü ve kimyasal

temizleyici;

Sodyum floroborat (NaBF_4) indirgen, flaks, köpürtücü ve kimyasal temizleyici;

Çinko floroborat ($\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$) boya, kaplama çözeltileri ve tekstil endüstrisi;

Çinko tetraamin floroborat ($\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{BF}_4)_2$) teknolojik araştırmalar ve kimyasal katalizör (Taşçıoğlu 1992).

1.1.5. Teknolojik Boratlar

Katı-hal boratlarının sentezine, karakterize edilmesine, malzeme işlenmesine ve cihaz geliştirilmesine yönelik aktivite geçtiğimiz 10-15 yıl boyunca sürekli bir şekilde artmıştır. Yeni borat malzemelerin geniş bir kullanım alanı bulması araştırmacıları bu yöne sevk etmiştir. Borat bazlı malzemeler, UV yayıcı medikal lambalarda fosforesans kaynağı [$\text{Eu}:\text{SrB}_4\text{O}_7$] olarak, yüksek verimli floresan lambalarda yeşil ışık yayıcı bileşen [$\text{Ce},\text{Tb}:\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$] olarak, televizyonda yüksek netlikte görüntü veren plazma ekran panellerinde kırmızı ışık yayıcı bileşen [$\text{Eu}:(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3$] olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO), LiB_3O_5 (LBO) ve CsLiB_3O_5 (CLBO) gibi borat kristalleri sayesinde bugün artık, daha önce katı-hal sistemleriyle elde edilemeyen dalga boylarında ve gücünde lazer ışığı üretilebilmektedir. Bu performans karakteristiklerinden dolayı söz konusu kristaller malzeme işlenmesinde, tıpta, araştırma/geliştirme alanlarında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Temel bilgiye katkı düzeyinde ise boratlar üzerindeki araştırmalar, başka herhangi bir tipte malzeme ile ulaşılamayan bazı fiziksel özelliklere sahip yeni bileşiklerin keşfi ve teşhisi için özel fırsatlar ortaya koymaktadır. Makro ölçekli bu özellikler, mikro ölçekte bakıldığında, çok küçük olan bor atomunun bir oksit matriksi içine dağılması sonucu oluşan benzersiz kristal yapılardan ve elektronik özelliklerden ileri gelmektedir.

Bir istisna olarak, CLBO (CsLiB_3O_5) hariç tutulursa, yaygın olarak kullanılan kristal yapılı boratların her biri sentez veya faz dengelerini konu alan genel bir çalışma sonucu keşfedilmiştir. Çoğu durumda bu bileşikler, önceki on yıllar boyunca

zaten bilinmekte olan bileşikler olmasına rağmen özellikleri ve potansiyel uygulamaları konusunda bir inceleme ve geliştirme çalışması yapılmamıştır.

Sonraki yapılan çalışmalar ise, peşinde koşulan ve üzerinde yoğunlaşılacak malzeme özelliklerinin büyük ölçüde onların özel yapısal formları tarafından belirlendiğini göstermektedir. Bundan dolayı, uygulamalara girişmeden önce herhangi yeni bir bileşiğin yapısal karakteristiklerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesinin çok önemli bir etkinlik olduğu açıktır.

Bu bağlam dikkate alındığında, katı boratların yapısal kimyası, B atomunun üç veya dört O atomuna çeşitli şekillerde bağlanabilmesiyle karakterize edilmektedir. Söz konusu yapısal çeşitlilik, izole BO_3 veya BO_4 grupları oluşturarak sağlanabildiği gibi bu grupların kondenzasyonu ile çok farklı oligomerik veya polimerik yapılar elde etmek suretiyle de sağlanabilir.

1.2. Luminesans Materyaller

Fosforesans maddelerde, ışımadan doğrudan lantanitleri sorumlu olması sebebi ile maddelere fosforesans özellik kazandırmak için birincil aktivatör ve yapı içerisinde tuzak etkisi yaratmak için daha uzun süreli ışımadan sorumlu ikincil aktivatörler (ko-aktivatörler) katılır.

Az oranlarda Eu^{2+} eklenmiş oksitlerin çoğunda, uyarılma mor ötesi bölgesinde meydana gelir ve uyarılmanın hemen sonrasında mor ötesi, mor veya mavi dalga boylarında ışıma emisyonu gerçekleşir. Oysaki Eu^{2+} katılanmış $\text{Ba}_2\text{LiB}_5\text{O}_{10}$ ve $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ bileşiklerinde, spektrumun kırmızı bölgesine kadar kayan uzun dalga boylu emisyon gözlenmiştir. Geçmişte, emisyonun dalga boyu, büyük ölçüde katılanan iyonun (burada Eu^{2+}) çevresi temel alınarak açıklanmıştır. Yeni geliştirilen bir modelde ise emisyon mekanizması yeniden yorumlanmıştır (Diaz, 1997., Keszler, 1997). Yeni modelde, mekanizma oksijenin koordinasyon sayılarına ve geometrilerine bağlanmış ve böylece boratlarda gözlenen geniş uyarılma aralığı ile Eu^{2+} 'de görülen yaygın emisyon enerjileri açıklanabilmektedir. Bu modele göre, uzun dalga boylu (yeşil ve kırmızı) Eu^{2+} emisyonu, üç veya daha fazla sayıda ağır atom (Ba, Sr gibi) tarafından sarılmış O atomları içeren konukçularda

gözlenirken, kısa dalga boylu emisyon, sadece bir veya iki Ba/Sr atomuyla koordine olmuş O atomları içeren bileşiklerde gözlenir. O koordinasyon çevrelerinin ideal geometrilerden sapması da daha uzun boylu emisyonu neden olur.

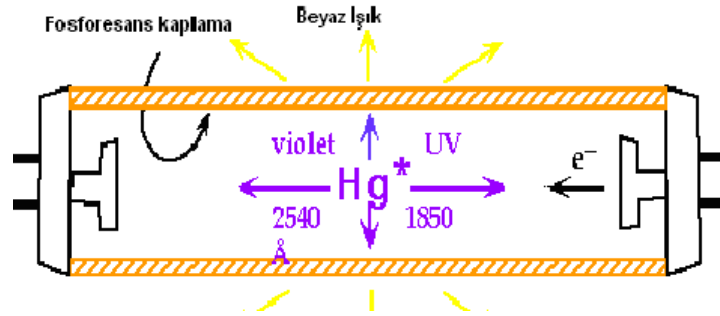
1.2.1. Floresans ve Fosforesans

“Fosfor” 17.yy’ın başlarında keşfedilmiş olup, “değişmeden kalan” anlamına gelmektedir. Doğal fosforesans ilk kez 1568 yılında Cellini tarafından elmasta gözlenmiştir. Bolognalı ayakkabı tamircisi Vincenzo Cascariolo 1604 de, ilk yapay fosfor olan, kükürtçe zengin baryum sülfatın kalsinasyonu ile gün ışığında altın rengi ışıma yapan fosforu bulmuştur.

Fosfor kelimesinin kullanılması, yalnızca fosforesans gösteren malzeme ile kısıtlı kalmamış, uyarma etkisi ile aynı anda infraraed, görünür veya ultraviyole bölgede ışıma yapan floresans olaylarını da kapsayacak şekilde genişlemiştir. Fosforesans ve floresans, luminesans terimi içinde birleştirilmiştir. Kararlı ve heyecan verici gelişmeler, floresan lamba ve renkli televizyon alanlarında olmuştur. Işıma (emisyon) veriminin artırılması, daha dengeli renkler, daha hızlı işlem, uzatılmış ürün ömrü ve geliştirilmiş özellikler araştırma konusu olan alanlardan bazıları olarak söylenebilir.

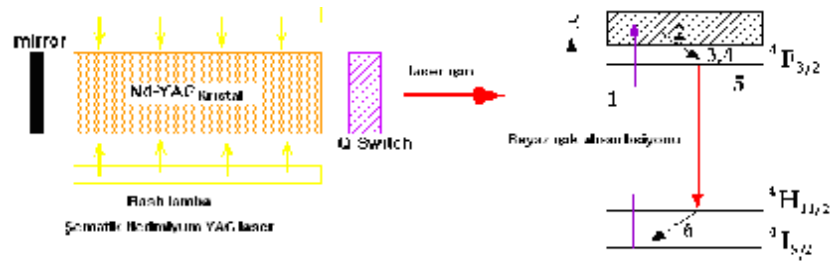
Uzun ışımalı fosforesans maddeler, günlük yaşamda aydınlatma amacıyla UV lambalarda düşük ve yüksek basınçlı cıva lambalarında, ışıklı ilan panolarında, x-ışınları uygulamalarında, televizyon gibi katot ışını tüplerinde, ürün kodlamaları gibi bir çok alanda kullanılabilmektedir (Guan, 2010., Ju 2010., Wu, 2006., He, 2010).

Eu^{3+} katılmış Y_2O_3 , TV tüplerinde kırmızı fosforesans madde olarak kullanılmaktadır. Karışık kırmızı-mavi-yeşil floresan lamba kaplamalarında kullanılmaktadır.



Şekil 1.1. Floresans Lamba.

Eu^{3+} lüminesansı çevre araştırmalarında kullanılmaktadır. Laser ünitelerinde kullanımı da oldukça yaygın olup en yaygın yüksek güçlü lazerler Neodmiyum YAG lazerlerdir (Şekil 1.2.).



Şekil 1.2. Neodmiyum YAG Lazer.

Günümüzde, fosforesans maddeler olarak bilinen ve nadir toprak elementi olarak adlandırılan lantanitlerle hazırlanan uzun ışımalı nano parçacıklar, wLEDs(White light-emitting diodes) için de yaygın bir kullanım alanına sahiptir. İlk ticari wLEDs'in 1997 yılında üretilmesinden itibaren wLEDs'lerden; LCD'lerin arka ışıklandırma ünitelerinde, trafik işaretlerinde katı hal aydınlatıcısı olarak faydalanılmıştır. Özellikle yüksek lüminesans etkisi, düşük enerji tüketimine sahip GaN ve InGaN yarı iletken esaslı katı hal aydınlatmaya dikkat çekilip, bu önemli veriler doğrultusunda wLEDs gelecek nesil katı ışık kaynağı olarak düşünülmüştür (Wu, 2006). Enerji tasarrufu, yüksek verimlilik, hızlı yanıt verebilme, uzatılmış ürün ömrü ve yüksek güvenilirlik gibi özelliklerinden dolayı günümüzde, üretilen nadir toprak elementi katkılı fosforesans maddelerin de uygulama alanı olarak ön plana çıkmıştır. Ayrıca, çevre dostu olması ve enerji yönünden daha tasarruflu olmaları nedeniyle wLEDs, geleneksel olarak kullanılan (akkor) ampüller ve floresan

lambaların yerini alabilecek en yüksek potansiyele sahip ışık kaynağı olarak düşünülmüştür (Ju, 2010). LED çiplerin üzerleri uygun fosforlarla kaplanarak, katı hal aydınlatmasındaki beyaz ışığın üretimi için birkaç yol sunulmuştur. Bunlar; çeşitli çipler tarafından yayılan farklı renklerden oluşan ışın karışımı ve bir diğeri ise; fosfor metaryaller özellikle (RGB; kırmızı/ yeşil/ mavi fosforlar) aracılığı ile mavi yada UVLED'lerden daha geniş dalga boyunda ışın emisyonuna dönüşüm şeklindedir (Lia, 2010).

Ayrıca, lantanitler zehirsiz ve non-radyoaktif, olarak kabul edilmektedirler. Bu elementlerle sentezlenen fosforesans özellikli parçacıklar yeni bir tür olarak yeşil-çevreci ve enerji tasarruflu fonksiyonel malzemeler olarak, büyük bir uygulama potansiyeline sahiptirler. Acil durumlarda yangın vs, trafik, ulaşım, ölçü aletleri, bina ve yer döşemelerinde, askeri tesislerde, düşük aydınlatmalarda, ışıldayan film gibi baskı mürekkep, plastik, seramik, dekorasyon, özel uyarı sistemlerde, yön işaretlerinde, kağıt ve benzeri ürünlerde (Lakshminarasimhan, 2008., Abe, 2006., Zhan, 2004). Son yıllarda elektronik sektöründeki gelişmelerde endüstriyel anlamda fosforasans malzemelerin kararlılık, parlaklık ve birçok özellikleri bakımından önem arz etmeye başlamıştır. Bu malzemelerin özellikleri ana kristal yapı, aktivatörlerin cinsi, aktivatörler arasındaki karmaşık etkileşimlere ve kompozisyonlara bağlıdır.



Şekil 1.3. Fosforesans ışık yayan örnek malzemeler

Lantanitlerin bazı özelliklerine bakılacak olursa, koordinasyon sayıları çok geniştir. Koordinasyon geometrilerini, kristal alan yerine ligant sterik faktörünün etkileri belirler. Ligantın değişim geçirmesi, değişken iyonik kompleks formları oluşturur. Ln^{3+} iyonu içinde 4f orbitalleri doğrudan bağlanmaya katılmaz, $5s^2$ ve $5p^6$ orbitalleri tarafından iyi korunmaktadır, bunların spektroskopik ve manyetik özellikleri bu nedenle büyük ölçüde ligand tarafından etkilenmemiştir, d-bloku

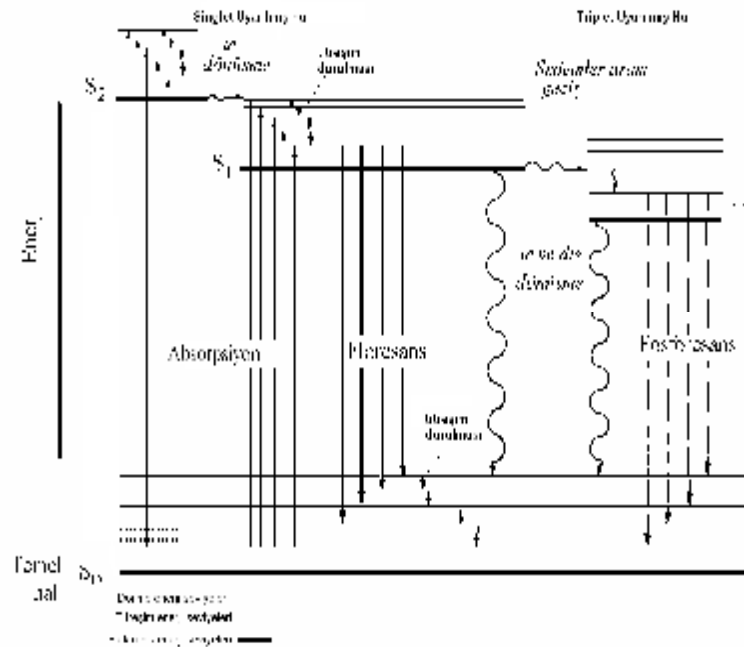
metalleri ile karşılaştırıldığında küçük kristal alan yarılması ve çok keskin elektronik spektrumları vardır, oldukça yüksek elektronegatifliklerine rağmen, bunlar anyonik ligant ile donör atomları tercih ederler, hızlı bir şekilde sulu kompleks oluştururlar ve bu koordinasyon sayıları verilmesinde belirsizliğe sebep olabilir. 3+ oksidasyon basamağına sahip iyonlar içerisinde en büyük olanlarıdır, geçiş metallerinin aksine onların kararlı karbonil formları yoktur.

Floresans ve fosforesans, uyarılmanın fotonların absorpsiyonu ile olması bakımından benzerdirler. Bunun bir sonucu olarak, bu iki olay, sıklıkla daha genel bir terim olan fotoluminesans ile ifade edilir. Bilindiği gibi, floresans, floresanstan sorumlu elektronik enerji aktarımının elektronun spininde bir değişiklik oluşturmaması ile fosforesanstan ayrılır. Bunun bir sonucu olarak, floresans hemen yok olan ($<10^{-5}$ s) bir luminesans olup, kısa ömürlüdür. Buna karşılık fosforesans emisyonları ile ilişkili elektron spinindeki bir değişme, ışınlamanın bitmesinden sonra kolayca tespit edilebilir bir süre kadar, genellikle birkaç saniye veya daha uzun, ışımanın sürmesine sebep olur. Floresans basit veya karmaşık gaz, sıvı ve katı kimyasal sistemlerde meydana gelir. Floresansın en basit tipi, seyreltik atomik buharların gösterdiği floresanstır. Örneğin, buhar halindeki sodyum atomlarının 3s elektronları, 589,6 ve 589 nm'lik dalga boylarındaki ışınların absorpsiyonu ile 3p enerji seviyesine uyarılabilir. 10^{-5} - 10^{-8} s sonra, elektronlar temel duruma geri döner ve her yöne doğru, aynı iki dalga boyunda ışın yayar. Frekansta değişiklik olmaksızın absorplanan ışının yeniden yayılmasını kapsayan floresansın bu tipi rezonans ışıması veya rezonans floresansı olarak bilinir.

Birçok moleküler tür, rezonans floresansı da gösterir. Bununla beraber çok sık olarak, moleküler floresans veya fosforesans bantları rezonans çizgisinden daha uzun dalga boylarında merkezlenmiş olarak bulunur. Bu uzun dalga boylarına veya düşük enerjilere kayma stokes kayması olarak ifade edilir.

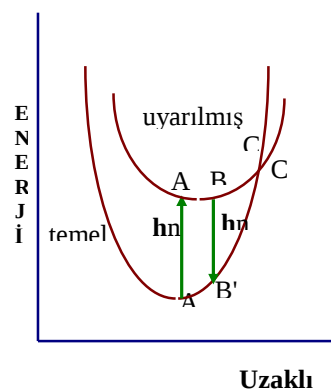
Uyarılmış elektronik halin enerji kaybetmesi, fosforesans yoluyla da olabilir. Triplet bir halde sistemler arası geçişten, sonra, iç veya dış dönüşüm veya fosforesans ile biraz daha sönüm olabilir. Bir triplet $\rightarrow$ singlet geçişi, singlet $\rightarrow$ singlet dönüşümüne göre çok daha az mümkündür; bu nedenle, uyarılmış triplet halin ortalama ömrü, emisyonu göre 10^{-4} s'den 10 s' ye veya daha fazla süreye kadar

olabilir. Böylece, böyle bir geçişten kaynaklanan emisyon, ısınma kesildikten sonra biraz daha sürebilir (Şekil 1.4.)



Şekil 1.4. Floresans ve fosforesans

Fosforesans ve bozunması (decay) ile ilgili görüşler, hem konfigürasyonel enerji diyagramı hem de enerji band modeline dayandırılarak açıklanmıştır. Bu farklı enerji diyagramlarına bağlı olarak iki temel bozunma modu gözlenmektedir. Şekil 1.5. de hiç bir tuzaklanmış elektronun olmadığı temel ve uyarılmış (eksite) seviyelere ait konfigürasyonel enerji diyagramını göstermektedir.



Şekil 1.5. Temel ve uyarılmış seviye için konfigürasyonel enerji diyagramı

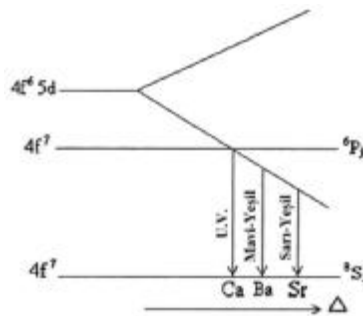
1.2.2. Fosforesans Mekanizması

Hemen hemen bütün aranan özelliklere sahip inorganik fosforlar, çok az miktarlarda belirli safsızlıklar içeren kristalin “ana malzeme” ve çözünen “aktivatörler”den oluşurlar (Yen 2007). Lüminesans mekanizmasının oluşumundan esasen aktivatörler sorumludur. Diğer safsızlıklar, yani yardımcı aktivatörler, bazı durumlarda ana kristal içinde yer alan aktivatörleri çözmek için gereklidirler. Yardımcı aktivatörler, lüminesans sürecine çok az katılırlar veya hiç katılmazlar. Hem aktivatörler, hem de gerekli olduklarında yardımcı aktivatörler yüksek sıcaklıklarda pişirim süresince ana kristalin yapısına girerler. Pişirim sıcaklığı genellikle malzemenin ergime sıcaklığının biraz altındadır. Ana kristalin aşırı yüksek ergime sıcaklıklarına sahip olmasından dolayı kristallenme zor elde ediliyorsa, başlangıç fosfor reçetesine çeşitli ergiticilerin ilavesi ile ergime sıcaklığını düşürerek kristallenme kolaylaştırılabilir (Yen, 2007, Yuanhua, 2001).

Ana kristallerin çoğunda fosforesansın, $\text{Eu}^{+2} 4f \rightarrow 5d$ geçişine dayandığı bilinmektedir. Eu^{+2} 'nin 4f elektronları, en dış kabuğun kalkan görevi görmesi dolayısıyla, yapıdaki değişikliklere karşı güçlü olmasına rağmen, 5d elektronları bu değişimlerle kolayca ayrılabilir. Yayınım tayfındaki pik pozisyonları Eu^{+2} 'nin bulunduğu konuma bağlıdır. Böylece, Eu^{+2} iyonları çeşitli kristal bölgelerde farklı görünür ışıkları yayabilirler. Yapılan çalışmalarda SrAl_2O_4 , CaAl_2O_4 ve BaAl_2O_4 farklı matris malzemeler olarak seçilmiş, aktivator ve yardımcı aktivatör olarak nadir toprak elementleri (Eu, Dy) ile katkılanmışlardır. Geliştirilen MAl_2O_4 : Eu, Dy (M: Ca, Sr, Ba) fosforları genelde geleneksel katı-hal yöntemleri ile sentezlenmişlerdir. Yapılan çalışmalar, hazırlanan MAl_2O_4 : Dy (M: Ca, Sr, Ba) fosforlarının lüminesans özellik sergileyemediklerini göstermiştir. Bu durum, ana yayınım piklerinin Eu^{+2} iyonlarının $5d \rightarrow 4f$ geçişi ile ilintili bir nedenle oluştuğunu destekler. Esasen CaAl_2O_4 , SrAl_2O_4 ve BaAl_2O_4 ana kristalleri sıkı paket tiridimit yapıya sahiptirler ve iskelet yapı AlO_4^{5-} tetrahedrallerini ve boşluklardaki yükleri dengeleyen M^{+2} (Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2}) iyonlarını içerir. Yayınım tayfı, ana örgünün kristal yapısının yanı sıra toprak alkali iyon seçimine de bağlıdır.

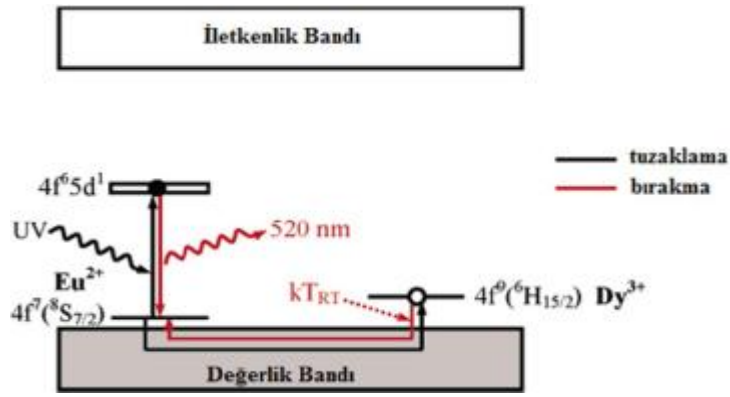
MAl_2O_4 : Eu (M: Ca, Sr, Ba) fosforu örnek verilecek olursa, temel yayılım pikleri 410, 395 ve 443 nm'dir. MAl_2O_4 ana kristalleri köşelerden paylaşılan AlO_4 dörtyüzlülerin üç boyutlu yapılarından oluşmuştur. Her bir oksijen iki alüminyum iyonu tarafından paylaşılmış olup her bir tetrahedron bir negatif yüke sahiptir.

Yük dengesi, tetrahedral yapının içindeki ara yer boşluklarını tutan iki değerlikli büyük katyonlar (Ca^{+2} , Sr^{+2} ve Ba^{+2}) tarafından tamamlanır ve tetrahedral yapı sıkı-paket tiridimit ile aynı yapıya sahip olur. Bu yüzden yayılım tayfları birbirine benzerdir (Yuanhua, 2001., Clabau, 2005). MAl_2O_4 : Eu, Dy (M: Ca, Sr, Ba) fosforunun XRD desenlerine göre, SrAl_2O_4 , yüksek sıcaklık hegzagonal (β -fazı) ve düşük sıcaklık monoklinik (α -fazı) olmak üzere iki faza sahiptir. Faz geçiş sıcaklığı 650 °C'dir. Bu fazlar arasında β - SrAl_2O_4 'ün kristal yapısı, BaAl_2O_4 'ün kristal yapısı ile çok benzerdir. Çünkü Ba^{+2} iyonunun iyonik yarıçapı (0,135 nm), Sr^{+2} (0,127 nm) ve O^{2-} (0,135nm) iyonları ile hemen hemen aynıdır. Ba^{+2} ve Sr^{+2} iyonları O^{2-} iyonlarının paketlenmesine yeterince elverişlidir. Ca^{+2} iyonu ise oldukça küçüktür. Bu da yapıda bozulmayla sonuçlanır. Ayrıca, Eu^{+2} iyonlarının MAl_2O_4 ana kristallerindeki M^{+2} konumlarına yerleştiği bilinen bir gerçektir. Çünkü Ba^{+2} ve Sr^{+2} iyonlarının yarıçapları Eu^{+2} ile hemen hemen aynıdır, ancak, Ca^{+2} iyonunun yarıçapı (0,112 nm) Eu^{+2} iyonunun yarıçapından (0,130 nm) % 85 daha küçüktür. Dolayısıyla, kristallografik bozulmalar Eu^{+2} konumundaki kristal alanı etkileyecektir. Kristal alan dayanımının (Δ) işlevi olarak MAl_2O_4 ana kristallerindeki Eu^{+2} iyonunun enerji düzeyinin şematik gösterimi Şekil 1.6.'deki gibidir (Yuanhua, 2001). Bu şekil, farklı kristal yapılarında yayılım piklerinde meydana gelen değişime mantıklı bir açıklama getirebilir.



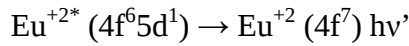
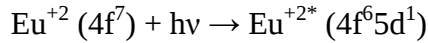
Şekil 1.6. Eu^{+2} iyonunun enerji şeması ve MAl_2O_4 (M: Ca, Ba, Sr) fosforlarındaki kristal alanı (Δ) (Yuanhua, 2001).

Şu ana kadar yardımcı katkılı $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}$ ve $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}$ sistemleri için farklı mekanizmalar ileri sürülmüştür. Bunlardan biri olan Matsuzawa ve arkadaşlarının $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}$ sistemi için geliştirdiği mekanizma, $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}$ sisteminde toz numunelerin foto iletkenlik çalışmasına dayanmaktadır. Bu olay UV ışınlamasının boşluk tipinde foto iletkenliğe neden olduğunu göstermektedir, dolayısıyla, boşluk tuzaklamasının (ya da tutmasının) varlığını ortaya koymaktadır (Şekil 1.7.).



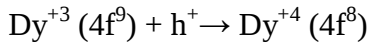
Şekil 1.7. Matsuzawa ve arkadaşları tarafından ileri sürülen fosforesans mekanizması (Clabau, 2005).

Uyarım ve yayılım spektrumları Eu^{+2} iyonu ile ilişkilidir;



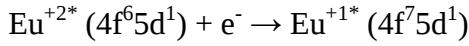
dönüşümleri bu olayı göstermektedir.

Matsuzawa ve arkadaşlarına göre boşlukların kaynağı, elektronların Eu^{+2*} tarafından değerlik bandından kapılmasıdır ve Dy^{+3} yardımcı katkısı da bu boşlukları tuzaklar.

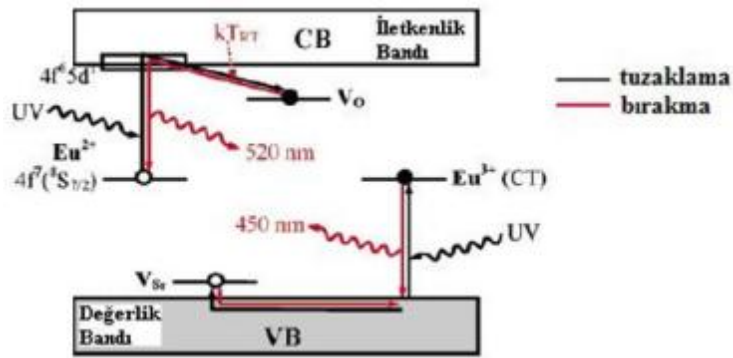


Yukarıdaki dönüşüm bunu en iyi şekilde göstermektedir. Bozunan yayılım için tuzaklanan boşlukların Eu konumlarına geri dönüşü, en üst değerlik bandından Dy^{+4} 'e ısısal uygulanmış elektron desteği ile başlatılır. Tuzaklanmış boşlukların katyonik boşluklar tarafından oluşturulduğu diğer araştırmacılar (Yen, 2007) tarafından da dikkate alınmış ve belirtilmiştir.

Matsuzawa ve arkadaşları kendi mekanizmalarında iki önemli varsayım ileri sürmüştür; Eu^{+2} 'nin $4f^7$ düzenlenmesinin temel ya da taban düzeyi en üst değerlik bandına yakın enerjidedir (0,06 eV) ve ışınlama ile uyarılan Eu^{+2} iyonundan elektron koparak uyarılmış Eu^{+1*} halini alır;



Matsuzawa ve arkadaşlarının mekanizması ve bugüne kadar literatürde bahsi geçen fosforesans mekanizmalarının birçok deneysel ve teorik gözlemler ışığında birbirini tutmadıkları görülmüştür. $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}$ sistemi için deneysel ve teorik gözlemlerle birbirini tutan, Dy^{+3} ve/veya B^{+3} yardımcı katkılar ile veya onlarsız, yeni bir fosforesans mekanizmasının geliştirilmesi önemli hale gelmiştir. Yeni mekanizma da Şekil 1.8.'de görüldüğü gibi; Eu^{+2} konsantrasyonu UV uyarımı altında azalmaktadır. Bu mekanizma yapay koşullarda tüm Eu^{+3} iyonlarının, Eu^{+2} 'ye indirgenmelerinin imkânsız olmasından dolayı fosforesans numunelerin daima bir miktar Eu^{+3} iyonu içerdikleri tezine ve Eu^{+2} 'nin d orbitallerinin SrAl_2O_4 'ün en alt iletim bandının yakınlarına yerleştikleri gerçeğine dayanır (Clabau, 2005).



Şekil 1.8. $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}, \text{B}^{+3}$ sistemi için ileri sürülen fosforesans mekanizması (Clabau, 2005).

UV ışınlaması altında elektronlar, Eu^{+2} iyonunun işgal edilmiş 4f düzeyinden boş olan 5d düzeyine ve artık Eu^{+3} 'ün en üst değerlik bandından işgal edilmemiş 4f düzeyine konumlanırlar. Değerlik bandında oluşturulan boşluklar 18 VSr veya VAl düzeylerinde tuzaklanabiliyorken, 5d düzeyine yükselen elektronlar foto üretken Eu^{+3} katyonlarının çevresine yerleşen VO hatalarında tuzaklanabilmektedir. Bu tuzaklama sürecinde Eu^{+2} , Eu^{+3} 'e yükseltgenirken artık Eu^{+3} iyonu da Eu^{+2} 'ye

indirgenir. Ortamdaki ısı enerjisi, tuzaklanmış elektronların doğrudan Eu^{+3} iyonlarının 5d düzeylerine bırakılmalarına yol açar.

Böylece $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ ($8S7/2$) geçişi ile yeşil fosforesans oluşur. Yalnızca düşük sıcaklıklarda gözlenen (150 K'den az) 450 nm'deki mavi yayını ise, muhtemelen Eu^{+2} 'nin $4f^7$ düzenlenmesinin esas düzeyinden değerlik bandına yük transferi yüzünden oluşur ve boşluk bırakma mekanizması ile ilişkilidir (Clabau, 2005). $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} ve bunun gibi fosfor sitemlerinin uzun süreli ve kalıcı fosforesanslarını açıklamak için ileri sürülen lüminesans mekanizmaları bir kısım deneysel ve teorik gözlemleri sağlayamamaktadır. Temel gerçek; Eu^{+2} iyonunun d orbitallerinin en alt iletkenlik bandının yakınına yerleştiği, UV uyarımı altında Eu^{+2} konsantrasyonunun düştüğü, eser miktarda Eu^{+3} 'ün daima bu bileşiklerde bulunduğu ya da kaldığı, UV altında Eu^{+2} iyonlarının Eu^{+3} 'e yükseltgenerek yeni bir fosforesans mekanizmasının oluşturulduğu, foto üretken Eu^{+3} 'ün civarındaki oksijen boşluklarında kalan elektronların tuzaklandığı ve fosforesansın 520 nm yayını ile birlikte foto üretken Eu^{+3} konumlarında tuzaklanmış elektronların yeniden birleşmeleri sonucu oluştuğudur. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} sisteminin 450 nm'deki düşük sıcaklıktaki diğer bir yayını da UV ışınlaması, oksijenden Eu^{+3} iyonuna yük transferi sırasında meydana gelen ve Sr^{+2} 'nin boşluklarında boşluk tuzaklaması ile ilgili bir olgudur. Bu çalışmalar, yardımcı katkı Dy^{+3} 'ün Eu^{+3} iyonu civarındaki elektron tuzak sayısını ve derinliğini arttırdığı için fosforesansın iyileşmesinde önemli bir etken olduğunu göstermiştir (Clabau, 2005., Yiqing, 2004).

1.2.3. Floresans ve Yapı

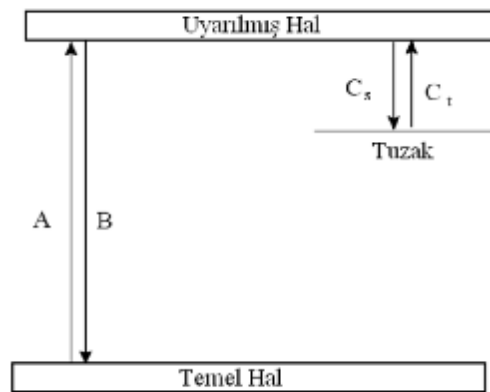
En şiddetli ve en faydalı floresans, düşük enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sahip aromatik fonksiyonel grupları içeren bileşiklerde görülür. Alifatik ve alisiklik karbonil grupların veya fazla sayıda konjüge çift bağlı yapıları içeren bileşikler de floresans gösterebilir, ancak bunların sayısı aromatik sistemlerin sayısı ile karşılaştırıldığında daha azdır.

1.2.4. Derişim etkisi

Floresans şiddeti F , düşük derişimlerde, derişim ile orantılıdır. $F=KC$ Yüksek derişimlerde kendi kendine sönüm ve kendi kendine absorpsiyon nedeniyle negatif sapma gösterir. Bir uyarma spektrumu, uyarma dalga boyu değıştirilirken, sabit dalga boyunda lüminesansın ölçülmesiyle elde edilir. (aynı şartlarda elde edilen absorpsiyon spektrumu ile aynıdır). Floresans ve fosforesans spektrumları dalga boyunun bir fonksiyonu olarak emisyon şiddeti kaydedilirken sabit dalga boyunda uyarılmayı kapsar.

1.2.5. Kalıcı Fosforlar

Kalıcı fosforlar çok uzun süre ışımaya veya fosforesansa sahip malzemelerdir. Uzun ışıma, uyarılma sırasında tuzaklanan elektronlar ya da boşluklardan kaynaklanır. Kalıcı fosforlar, uzun ömürlü veya uzun ışımalı fosforlar şeklinde de adlandırılırlar. Kalıcı fosforesans mekanizması aktif elektron için basitleştirilmiş olarak temel durum, uyarılmış durum ve yarı kararlı tuzaklama durumunu içeren 3 seviyeli enerji diyagramı ile açıklanabilir. Fosforesansın ömrü genellikle uyarılmış halin ömründen daha uzun olup tuzak derinliği ile tuzaklama-salınma hızına bağlıdır. Floresans, temel hal ve uyarılmış hali kapsayan iki seviyeli elektron geçiş mekanizmasına dayanır. Floresansın sönümlenme süresi bu iki elektron hali arasındaki geçiş mukavemetine bağlıdır.



Şekil 1.9. Kalıcı fosfor mekanizması.

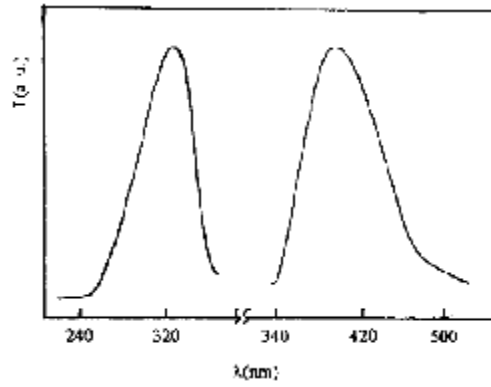
Kalıcı fosfor mekanizmasını gösteren 3 seviyeli enerji modeli, Cs ve Ct sırasıyla tuzaklanma ve salınma oranını, A ve B uyarılma ve yayılım oranını ifade etmektedir (Luitel, 2010).

1.3. Yanma Yöntemi

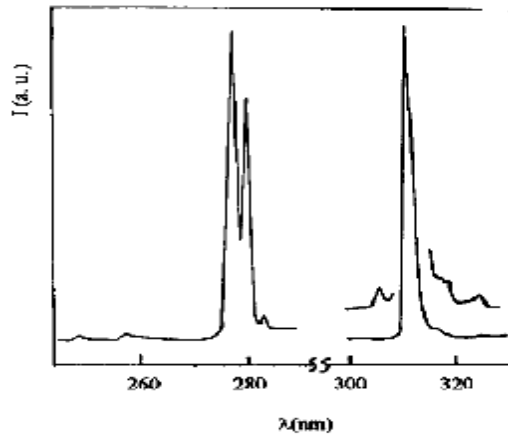
1980'lerin sonlarından itibaren, yanma sentezi reaksiyonu, homojen, kristalin ve ince tane boyutuna sahip fosforların üretimi için daha uzun süreli katıhal yöntemi ve sol jel sürecine alternatif olarak keşfedilmiştir. Bu yöntem, uygun oksitleyici (metal nitratlar, amonyum nitrat vb.) ve organik yakıtların (üre, karbohidraz veya gliserin) kullanılmasıyla oluşan hızlı, ekzotermik ve kendi kendini idame eden bir reaksiyon sağlar. Yanmanın gerçekleşmesinde, ürünlerin oluşumu sırasında yüksek miktarda ısı açığa çıkar. Alüminyum nitrat ve karbohidrazdan, alüminyum oksit eldesi negatif entropiye sahip oldukça yüksek ekzotermik reaksiyona bir örnektir. 1990'ların sonlarında, çeşitli araştırma grupları, oksit bazlı fosforların üretimi için yanma sentezi reaksiyonunu kullanmışlardır ve bu teknik birçok kişi için oldukça ilgi çekici hale gelmiştir. Oksit bazlı fosforlar için, yanma sentezi reaksiyonunun avantajı; geniş zamanlı yüksek sıcaklık tavlama ve mekanik ayrışma kademelerini gerektirmeyen kısa süreli bir süreçle iyi kristalize olmuş, ince boyutlu fosforların eldesine olanak sağlamasıdır. Yanma reaksiyonları, 500 °C veya daha düşük sıcaklıklarda örtülü fırın yada ısıtıcı tablalarda başlatılırlar. Bu sıcaklıklar, istenilen fazın kristalize olduğu geleneksel yöntemler ile ihtiyaç duyulan sıcaklıklardan çok daha azdır. Tipik bir reaksiyonda, deiyonize su, metal nitratlar ve yakıttan oluşan başlangıç karışımı 3- 5 dk. civarında kaynar, bileşenlerine ayrılır, su kaybeder ve çatlar. Elde edilen ürün poroz bir köpük görünümündedir. Ekzotermik reaksiyon esnasında açığa çıkan kimyasal enerji sistemi çok hızlı bir şekilde yüksek sıcaklıklara (>1800 °C) ısıtılabilir ve bu yolla harici bir ısı kaynağının bulunmadığı durumlarda gerekli olan yüksek sıcaklığı sağlar. Eldesi düşünülen faz dışı enerji gereksinimini büyük ölçüde azaltarak elde edilir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

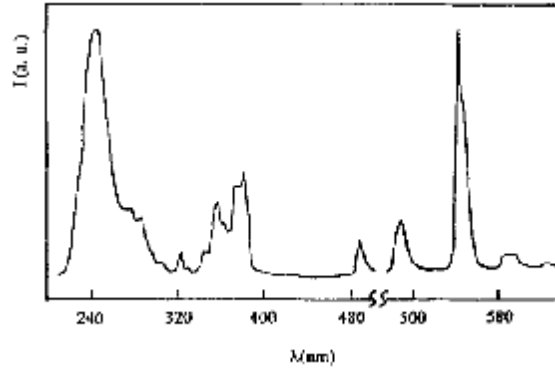
Hongpeng You ve ark., 1997 yılındaki çalışmalarında $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ bileşiği içerisinde Ce^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} nadir toprak metallerinin lüminesans özelliğini incelemiştir. Ce^{3+} için 320 nm de tekli uyarılma bandına ait piki, 384 nm de ise tekli emisyon bandına ait pik gözlenmiştir (Şekil 2.1.) (4f toprak grubuna ait olan keskin kristal alan karakteristik dublet piki gözlenmemiştir). Gd^{3+} emisyonu ise 319,5 ve 325 nm de gözlenen iki zayıf banttan oluşmuştur (Şekil 2.3).



Şekil 2.1. Uyarılma (sol, em = 384 nm) ; emisyon (sağ, ex= 320 nm) spektrumu $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:0.01\text{Ce}^{3+}$.

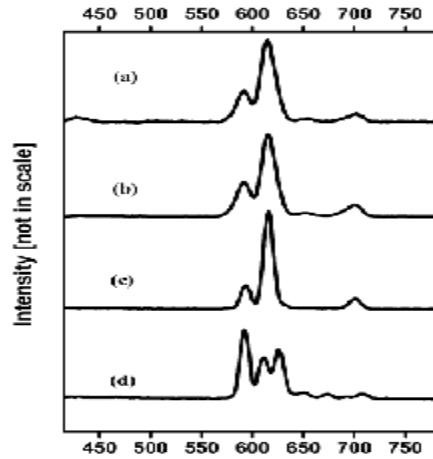


Şekil 2.2. Uyarılma (sol, em = 312 nm) ve emisyon (sağ, ex = 277 nm) spektrumu $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:0.03\text{Gd}^{3+}$

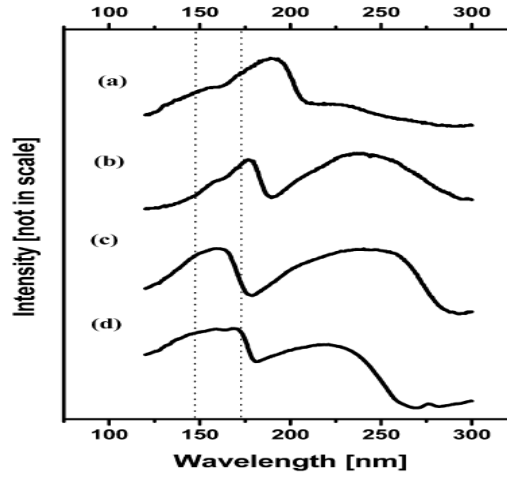


Şekil 2.3. Uyarılma (sol, em = 543 nm) ve emission (sağ, ex = 244 nm) spektrumu $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:0.01 \text{ Tb}^{3+}$

Lianhua Tian ve ark., 2004 çalışmalarında Eu^{3+} katkılı borat fosforesans $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ ve alimüna borat ($\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$) fosforesans maddelerin karakteristik (PL) ve (VUV) uyarılma özellikleri incelenmiştir. VUV spektrumu sonucunda $(\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}^{3+})$ için 200 nm, $(\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+})$ için 183 nm de absorbans bandı gözlenmiştir. Uyarılma spektrumunda Eu^{3+} ait yük transfer bandı güçlü bir şekilde gözlenmemiştir. PL spektrumu sonucunda ise Eu^{3+} ait $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ geçişinden dolayı 615 nm de güçlü emisyon gözlenmiştir (Şekil 2.4., 2.5.).

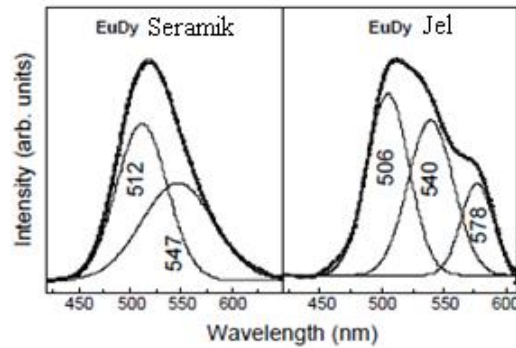


Şekil 2.4. Fotoluminesans spektrumu (ex; 394nm) ; (a) $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (10%), (b) $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ (10%), (c) $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ (10%), (d) $\text{Y}_{0.65}\text{Gd}_{0.35}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$

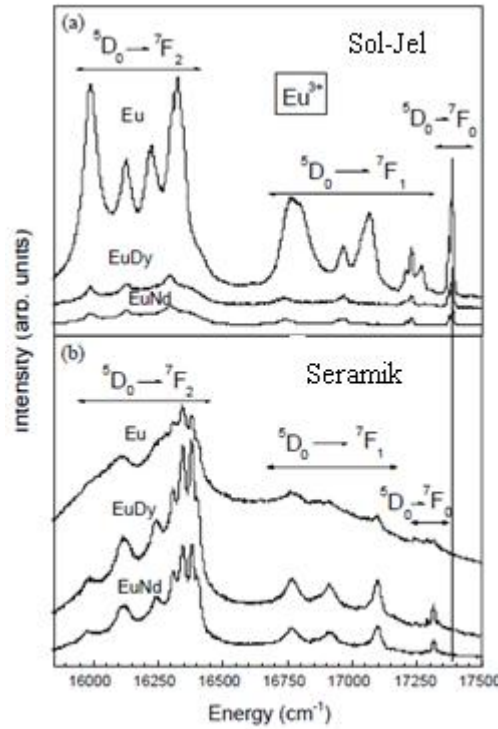


Şekil 2.5. VUV uyarılma spektrumu (147 nm-173 nm) (a) $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (10%), (b) $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ (10%), (c) $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ (10%), (d) $\text{Y}_{0.65}\text{Gd}_{0.35}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (10%)

J. Sanchez-Benitez ve ark., 2003 yayımladıkları çalışmada seramik ve sol-jel gibi iki farklı yöntem ile $\text{SrAl}_{1.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_4:\text{Eu}$, R (R= Nd; Dy) yapısında fosforesans maddeler sentezleyip spektroskopik yapısal ve fotolüminesans özelliklerini karşılaştırmışlardır (Şekil 2.6. ve Şekil 2.7). Sonuçlar doğrultusunda seramik yöntemi ile elde edilen örneklerin fotolüminesans özelliğinin sol-jel yöntemine göre elde edilen fosforesans maddelerin özelliğinden daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Eu^{3+} ait kristal alan geçişleri, hem sol-jel hem de seramik yöntemiyle elde edilen maddelerin farklı kristal alan çevrelerine sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca Eu-Dy lantanit katkılı örneklerin 2 saat gibi en uzun süreli ışımanın ve en etkin fosforesans özelliğinin gözlemlendiği örneklerdir.



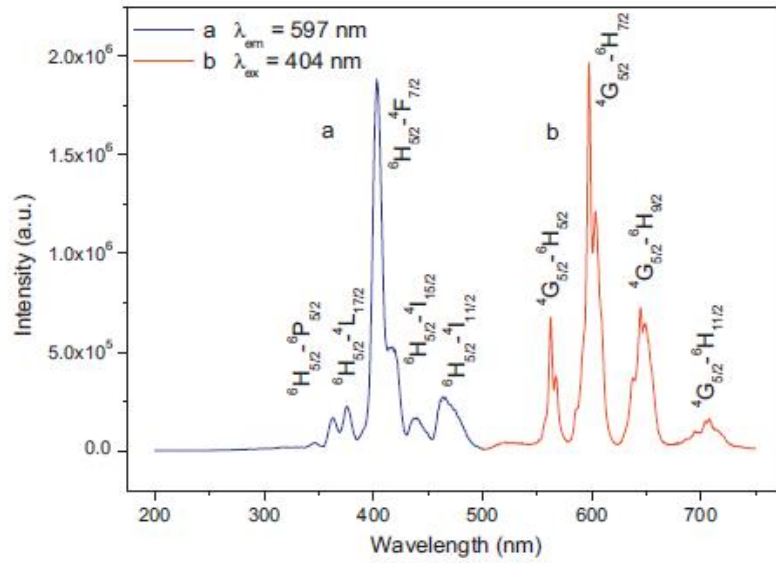
Şekil 2.6. Yeşil fosforesans ışıma bandı (a) seramik yöntemi (b) sol-jel yöntemi



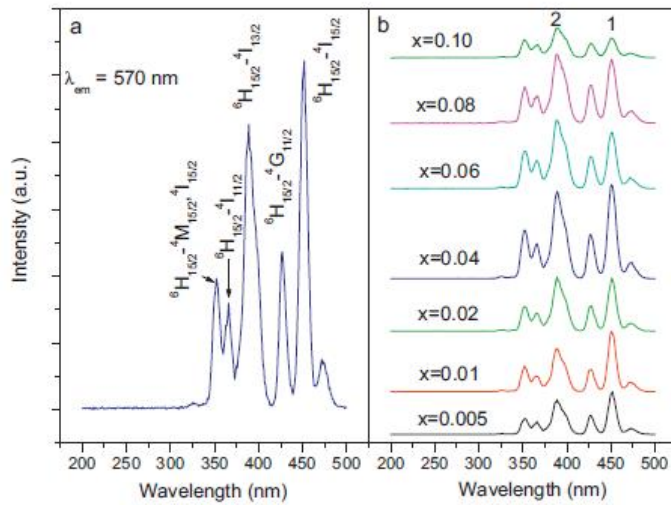
Şekil 2.7. Eu^{3+} lüminesans spektrumu $\text{SrAl}_{1.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}\text{R}$, ($\text{R}=\text{Nd}^{3+}$, Dy^{3+})
(a) sol-jel, (b) seramik tekniği $^5\text{D}_0-^7\text{F}_i$ ($i=0, 1, 2$)

Xinmin Zhang ve ark., 2011 yılındaki çalışmalarında katı hal tekniği ile Eu^{3+} ve Ce^{3+} katkı, $\text{NaBa}_4(\text{BO}_3)_3$ yapısında fosforesans maddeler sentezlemiştir. Ce^{3+} ait fotolüminesans ölçüm sonuçları, 350 nm de uyarılma spektrumu piki, 420 nm de ise mavi emisyon spektrumu piki şeklinde gözlenmiştir. Fotolüminesans ömrü ise 30s. Eu^{3+} emisyonu ise $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ ($j=7/2, 5/2$) geçişleri ve 270 nm de gözlenen uyarılma piki şeklindedir. Fotolüminesans ömrü ise 1,4 s' dir .

X. Zhang ve ark., 2011 çalışmalarında Sm^{3+} ve Dy^{3+} katkı LaMoBO_6 fosforesans maddelerin lüminesans özelliğini incelemiştir. $\text{LaMoBO}_6:\text{Sm}^{3+}$ yapısında, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ geçişlerinden dolayı oranj renkte ışıma, $\text{LaMoBO}_6:\text{Dy}^{3+}$ maddesinde ise iki emisyon bandı gözlenmiştir. Bunlardan biri $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ geçişine karşın 520 nm sarı emisyon bandı diğeri ise, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ elektron geçişinden kaynaklı 482 nm de gözlenen mavi emisyon bandı şeklindedir (Şekil 2.8-2.9).



Şekil 2.8. $\text{La}_{0.99}\text{MoBO}_6:0.01\text{Sm}^{3+}$ PL uyarılma ve emisyon spektrumu.



Şekil 2. 9. PL uyarılma spektrumu (a) $\text{La}_{0.995}\text{MoBO}_6:0.005\text{Dy}^{3+}$,
(b) $\text{La}_{1-x}\text{MoBO}_6:x\text{Dy}^{3+}$

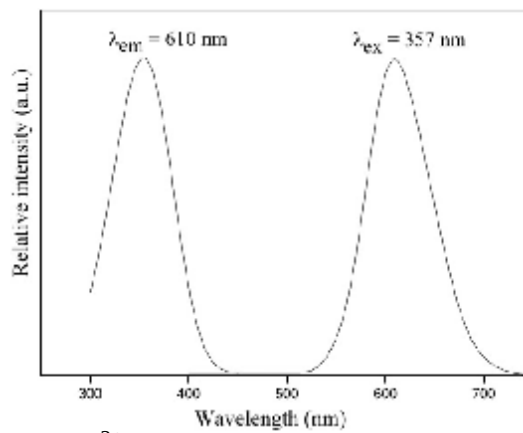
S. Ekambaram ve ark., (2005) hazırlamış olduğu review; nadir toprak metalleri ile aktive edilmiş yalıtkan maddelerin yanma yöntemi ile düşük sıcaklıkta (350- 500 °C) ve çok kısa bir sürede (< 5 dak.) sentezlendiği bilgisini içermektedir. Büyük çoğunlukla Eu^{3+} katkılı kırmızı fosforların lüminesans özelliklerini etkileyen saflık ve konsantrasyon üzerine çalışılmıştır.

L.Wu ve ark., (2006) katı-hal yöntemi ile yeni bir borat serisi, $\text{MM}'_4(\text{BO}_3)_3$ (M=Na, M'=Ca; M=K, M'=Ca, Sr) sentezlemiştir. Kristal yapısı *Ama2* nokta

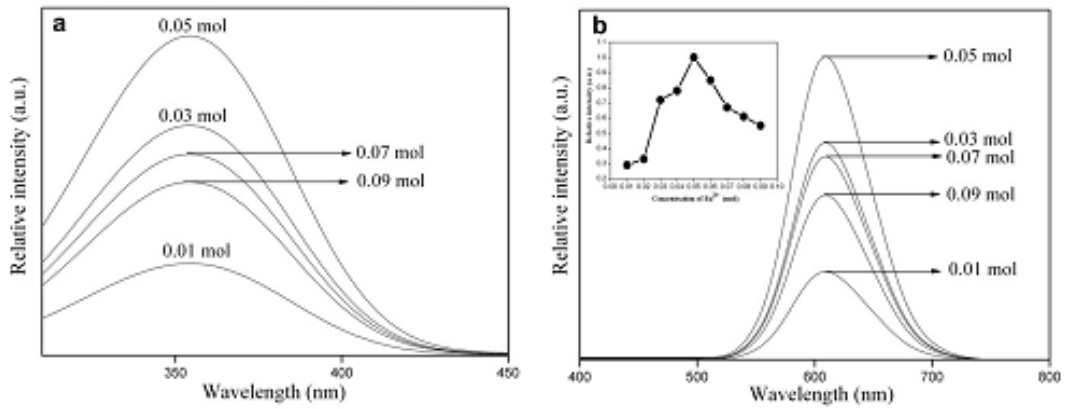
grubu olup, a, b, c parametreleri ;NaCa₄(BO₃)₃ için, a= 10.68004 (11) Å, b=11.28574 (11) Å, c= 6.48521 (6) Å; KCa₄(BO₃)₃ için, a= 10.63455(10) Å, b=11.51705 (11) Å, c= 6.51942 (6) Å; KSr₄ (BO₃)₃ için, a= 11.03843(8) Å, b=11.51705 (9) Å, c= 6.51942 (5) Å; şeklinde belirlenmiştir.

X. Zhang ve ark., (2010) katı-hal yöntemi ile Eu³⁺ katkılı NaCa₄(BO₃)₃ fosforesans maddeleri sentezlemişlerdir. Emisyon spektrumu çok iyi bilinen ⁵D₀ - ⁷F geçişlerini göstermektedir. Uyarılma spektrumunda; ⁴F₆ geçişlerindeki tipik Eu³⁺, dan kaynaklanan bazı dar çizgiler ve 265 nm'deki geniş uyarılma bandından oluşan 613 nm'de gözlenmiştir. Optimum Eu³⁺ doplama konsantrasyonu, floresans bozunma eğrileri ve konsantrasyon azalma mekanizması incelenmiştir.

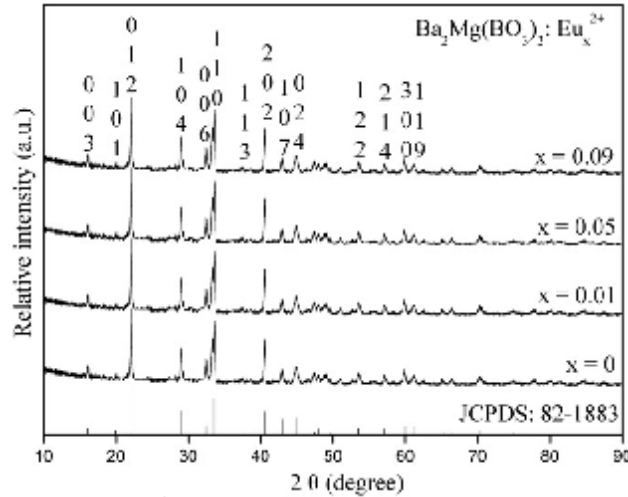
Shan-Shan Yao ve ark., (2011) yanma yöntemi ile kırmızı ışıma yapan Ba₂Mg(BO₃)₃: Eu²⁺ fosforesans maddesini sentezlemişlerdir. Mor ötesi görünür ışık arasında değişen koşullar altında etkili bir kırmızı ışıma görülmüştür. Bu ışıma spektrumu 610 nm merkezli tek yoğun bir bant göstermiştir (4f⁶5d¹ → 4f⁷ (Eu²⁺) geçişine karşılık gelen) (Şekil 2.10). Ba₂Mg(BO₃)₃: Eu²⁺ yapısındaki Eu²⁺ nin kritik konsantrasyon sönümü 0.005 mol olduğu (Şekil 2.11), ilgili konsantrasyon sönüm mekanizmasının da dipol-dipol etkileşimi olduğu belirlenmiştir. Kritik transfer uzaklığı değeri, deneysel veriler ile elde edilen 18Å değeri ile uyumlu olan 17.32Å olarak hesaplanmıştır.XRD pikleri standart (JPDS:82-1883) numaralı referans kartı ile karşılaştırılmıştır (Şekil 2.12.) .



Şekil 2.10. Ba₂Mg(BO₃)₃: Eu²⁺ fosforesans maddesinin fotolüminesans spektrumu.



Şekil 2.11. Farklı konsantasyonlarda Eu^{2+} nin uyarılma ve emisyon grafiği.



Şekil 2.12. $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_3: \text{Eu}_x^{2+}$ ($x=0, 0.01, 0.05, 0.09$ mol) yapısının XRD desenleri.

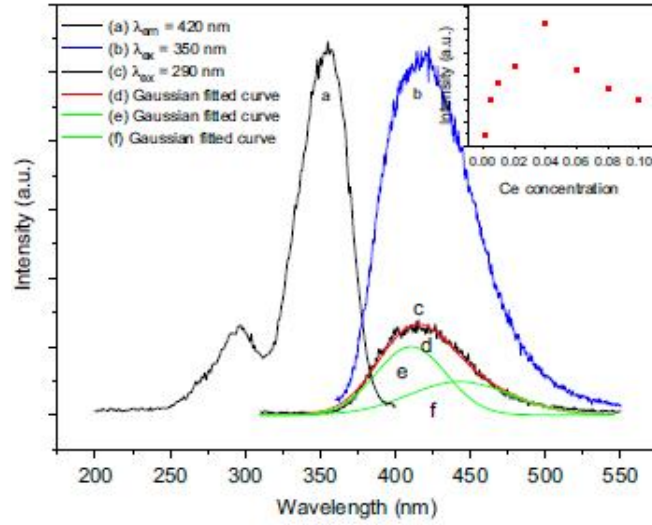
D. Chikte ve ark., (2013) kırmızı ışığa yapan $\text{NaSrBO}_3: \text{Eu}^{3+}$ fosforesans maddelerinin yakıt olarak üre kullanılmasına nazaran daha düşük sıcaklıkta, basit ve zaman kazancı sağlayan çözelti ortamında yanma yöntemi ile sentezlemiştir. XRD verileri söz konusu maddenin oluşumunu desteklemiştir (2.13). Fotoluminesans (PL) ölçümleri; fosforesans maddenin ($^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$) geçişine karşılık gelen 614 nm’de güçlü kırmızı emisyon ve zayıf ($^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$) oranj emisyon pikleri sergilediğini göstermiştir. O-Eu yük transfer geçişlerini (CTB) ifade eden 250-350 nm aralığındaki uyarılma sonucunda, 614 nm’de emisyon pikleri gözlenmiştir. 350-410 nm aralığındaki diğer piklerin ise Eu^{3+} iyonlarının f-f geçişlerinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

L. Huihong ve ark., (2012) $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$ ve $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ yapılarında, Ce^{3+} için VUV ve UV spektroskopik özelliklerini karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Ce^{3+} 'ün 4f-5d geçiş enerjileri arasındaki ilişkileri incelenmiş ve süstitüe alkali toprak torak iyonlarının koordinasyon çevreleri tartışılmıştır. Ce^{3+} aktiviteli $\text{X}_2\text{Z}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{X}=\text{Ba}$, Sr ; $\text{Z}=\text{Ca}$, Mg) fosforlarının maviden beyazımsıya ve çeşitli konsantrasyonlarda Ce^{3+} 'ün katkısı ile daha da ileri bölge ola yeşil aralığına kaydığı belirtilmiştir.

X. Zhang ve ark., (2011) yüksek sıcaklıkta katı-hal yöntemi ile Ce^{3+} ve Mn^{2+} katkılı $\text{NaSr}_4(\text{BO}_3)_3$ borat bileşikler sentezlemişlerdir. PL uyarma ve emisyon spektrumu ve bozunma eğrileri üzerine araştırmalar yapmışlardır. Ce^{3+} ve Mn^{2+} kodoplu $\text{NaSr}_4(\text{BO}_3)_3$ fosforesans maddesi iki farklı renkte ışıma yapmıştır. Ce^{3+} den kaynaklanan 435 nm merkezli mavi emisyon bandı ve Mn^{2+} den kaynaklanan 660 nm' de kırmızı ışıma bandı gözlenmiştir. Ce^{3+} dan Mn^{4+} enerji transferinin de var olduğu ayrıca belirtilmiştir.

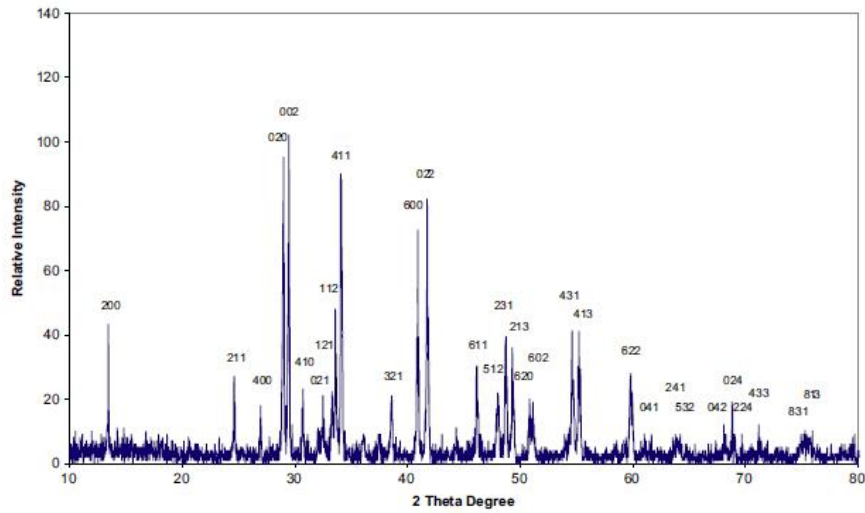
A.B. Gawande ve ark., (2014) Pb^{2+} katkılı, $\text{KCa}_4(\text{BO}_3)_3$: Pb^{2+} materyallerini yanma yönteminin farklı bir versiyonu olan çözelti ortamında yanma sentez yöntemi ile hazırlamışlardır. Elde edilen maddelerin XRD, FT-IR karakterizasyonlarını yapmışlardır. Elde edilen SEM görüntülerine göre düzensiz taneciklerden oluşan mikro yapıdaki fosforların katkılı örneklerinin, saf hallerine oranla daha düzenli ve şekilli olduğu belirtilmiştir. Oda sıcaklığında yapılan PL analiz sonuçlarına göre; fosforların uyarma ve emisyon bantları 260nm ve 335 nm' de gözlenmiştir. En yüksek emisyon şiddeti için belirlenen optimum konsantrasyon noktası ise $x=0.005$ mol' dür. Kritik transfer mesafesi ise (R_0) optimum konsantrasyon için, 16.88Å olarak belirlenmiştir.

X. Zhang ve ark., (2011) katı-hal yöntemi ile yeni Eu^{3+} , Ce^{3+} ile aktive edilmiş $\text{NaBa}_4(\text{BO}_3)_3$: Ce^{3+} , Eu^{3+} fosforesans maddesini sentezlemişlerdir. 350 nm ve 420 nm ' de uyarma ve emisyon pikleri gözlenmiştir (Şekil 2.13).

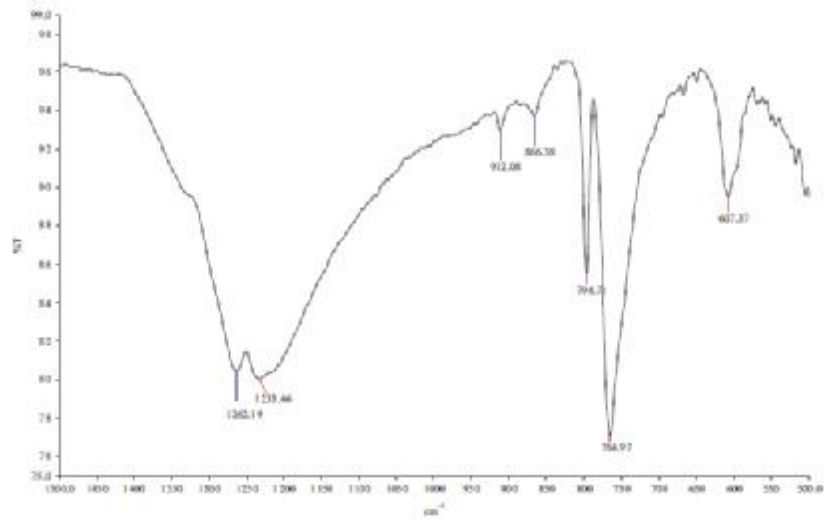


Şekil 2.13. NaBa₄(BO₃)₃: Ce³⁺, Eu³⁺ için PL spektrumu.

İ. Pekgözlü ve ark., (2012) çözelti yanma yöntemi ile saf Pb²⁺ ve Bi²⁺ katkıli LiCaBO₃ materyalleri sentezlemiştir. XRD ve FT-IR kullanarak LiCaBO₃ fazını belirlemiştir (Şekil 2.14-15). Oda sıcaklığında yapılan PL analiz sonucundan 296 ve 378 nm’de emisyon bantları gözlenmiştir.



Şekil 2.14. LiCaBO₃ için XRD desenleri.



Şekil 2.15. LiCaBO₃ için FT-IR Spektrumu.

3. MATERİYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Sentezlerde Kullanılan Kimyasallar

- Üre, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
- Borik asit, H_3BO_3
- Kalsiyum Nitrat Tetra Hidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- Sodyum Nitrat (NaNO_3)
- Öropyum (III) Nitrat Hekza Hidrat ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Neodmiyum (III) Nitrat Hekza Hidrat ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Disporisyum (III) Nitrat Penta Hidrat ($\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Seryum (III) Nitrat Hekza Hidrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Araç, Gereçler

- XRD; Rigaku RadB-Dmax II Bilgisayar Kontrollü X-Işınları Difraktometresi.
- SEM / EDX ; Brucker Marka.
- FT-IR: Mattson 1000 cihazı Perkin Elmer Spektrum RXIFT-IR, First Marka Satellite cihazları.
- Floresans Spektrometre: Shimadzu RF-5301 PC Spektrofluorometre 8 A.
- Programlanabilir Protherm Fırın-1200 °C.
- Agat Havan
- Porselen Küvet

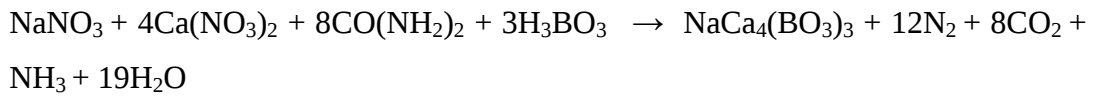
3.2. Metod

Yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon zamanı gerektiren sol-jel ve katı-hal yöntemlerine göre yanma yöntemi daha düşük sentez sıcaklığı kısa tepkime süresi,

nano parçacık boyutu, kolaylık ve güvenli olması açısından üstünlük göstermektedir. Katı-hal yönteminde önlenemeyen bazı problemler vardır. Bunlar; aşırı derecede yüksek sıcaklık ve üretim sürecinin uzun zaman periyodu gerektirmesi, tanecik boyutu onlarca mikrometre seviyesindedir ve bileşimde bulunanların dağılımı asimetriktir, sert fosfor bloklarının küçük taneciklere ezilmesi zordur ve bu lüminesans yoğunluğunun azalmasına sebep olur, numuneler indirgen atmosferde hazırlanmalıdır.(Qui, 2006)

Sitokiyometrik olarak $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ oluşturulacak şekilde NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 (aşırısı) ve $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ tartılıp, agat havanda öğütülür. Oluşan ürün olan $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ ' ün üzerine molar olarak değişik oranlarda lantanitler karışıma eklenir ve homojen şeffaf jel oluşana kadar öğütülmeye devam edilir. Yapı içerisinde kullanılan birinci lantanit elementinin yayınımcı olarak, ikinci lantanit elementi tuzaklama merkezi olarak işlev görür.

Genel Tepkime Denklemleri:



Hazırlanan örnek, poselen kroze içerisinde normal atmosferdeki kül fırına yerleştirilir. Sıcaklığın artmasıyla karışım kaynamaya başlar ve reaksiyon ortamından N_2 , CO_2 gibi gazların uzaklaşması ile karışım dehidratasyona uğrar. Köpüren karışımdan yanıcı gazların tutuşması sonucu kırılğan kabarcıklı beyaz köpük görünümlü madde elde edilir (Şekil 3.1).

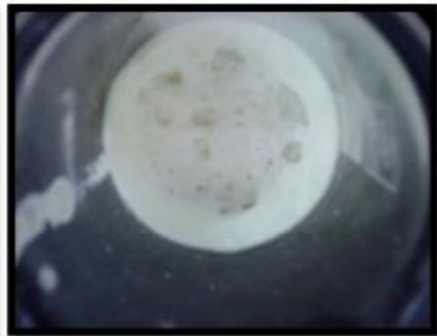
Reaksiyon normal atmosferde elektrikli fırında 550°C de 3 dakikada gerçekleştirilir. Daha sonra elde edilen ürün 800°C de 2 saat süre ile normal atmosferde kalsine edilmiştir.



- Başlangıç maddeleri agat havanda öğütülür.(Başlangıçta maddeler toz halindedir, öğütüldükçe beyaz kıvamlı jel halini alır.)

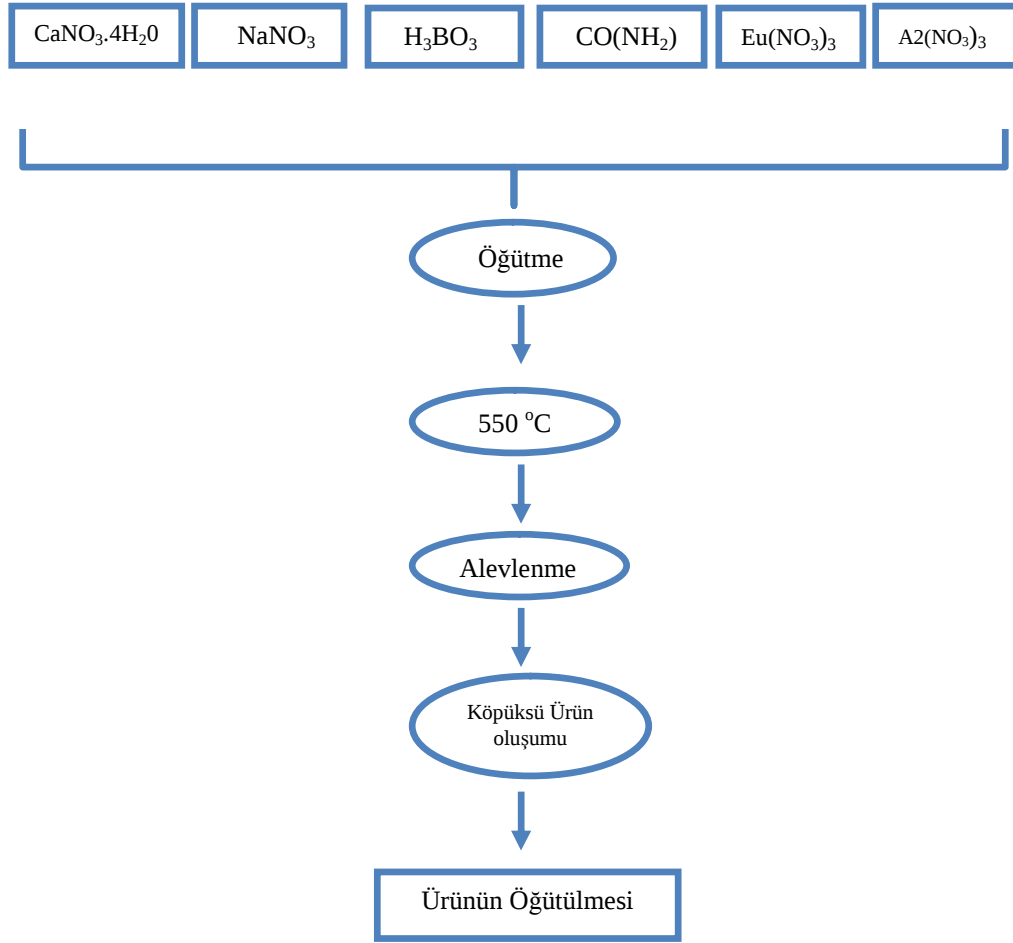


- Elde edilen karışım 550 °C'de fırında yakılır. (Köpüren karışımdan yanıcı gazların tutuşması.)



- Reaksiyon sonrası kırılğan kabarcıklı beyaz köpük görünümlü madde elde edilir.

Şekil 3.1. Deney aşamaları.

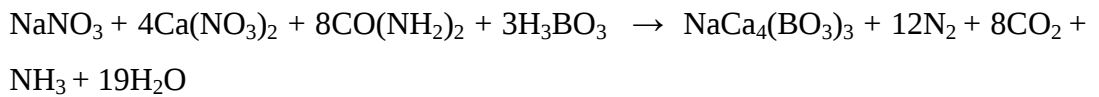


Şekil 3.2. Yanma Yönteminin şematik gösterimi.

3.2.1. Yanma Yöntemiyle $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$; $x\text{Eu}$ Sentezi

$\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ oluşturulacak şekilde 0,5 g NaNO_3 , 6,54 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1,625 g H_3BO_3 (% 30 aşırısı) ve 3,33 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ genel tepkime denklemine göre sitokiyometrik olarak tartılıp, agat havanda öğütülmüştür.

Genel Tepkime Denklemi:



Oluşacak ürün $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ 'ün üzerine, molar olarak farklı yüzdelerde $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ tartılıp, karışıma eklenmiş ve homojen şeffaf jel oluşana kadar öğütülmeye devam edilmiştir.

Hazırlanan örnek, porselen kroze içerisinde normal atmosferdeki kül fırınına yerleştirilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla karışım kaynamaya başlamış ve reaksiyon ortamından N_2 , CO_2 gibi, gazların uzaklaşması ile karışım dehidratasyona uğramıştır. Köpüren karışım, yanıcı gazların tutuşması üzerine, kırılğan kabarcıklı beyaz köpük görünümlü madde elde edilmiştir. Reaksiyon $550^\circ C$ de 5 dakikada gerçekleşikten sonra 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra elde edilen ürün $NaCa_{4-x}(BO_3)_3 \cdot xEu$, oda sıcaklığına soğutulup öğütülerek $800^\circ C$ de 2 saat süre ile normal atmosferde kalsine edilerek Çizelge 3.1’ de verilen ürünler elde edilmiştir.

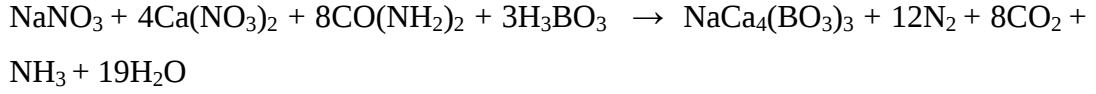
Çizelge 3.1. Yanma Yöntemi ile elde edilen $NaCa_{4-x}(BO_3)_3 \cdot xEu$, türü lüminesans Maddeler.

Ürün	% $NaCa_4(BO_3)_3$ /Lantanit (x,mol)
$NaCa_{4-x}(BO_3)_3 \cdot 0.03 Eu$	0.03 mol
$NaCa_{4-x}(BO_3)_3 \cdot 0.05 Eu$	0.05 mol
$NaCa_{4-x}(BO_3)_3 \cdot 0.07 Eu$	0.07 mol

3.2.2. Yanma Yöntemi ile Genel $NaCa_{4-2x}(BO_3)_3 : xA1, xA2$ Sentezi

Burada verilen genel sentez yöntemi elde edilen farklı bileşimlerdeki ürünler için ortak olup, sadece eklenen lantanit miktarları farklıdır.

$NaCa_4(BO_3)_3$ oluşturulacak şekilde 0,5 g $NaNO_3$, 6,54 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 1,625 g H_3BO_3 (%30 aşırısı) ve 3,33 g $CO(NH_2)_2$ genel tepkime denklemine göre sitokiyometrik olarak tartılıp, agat havanda öğütülmüştür. Oluşacak ürün olan $NaCa_4(BO_3)_3$ ’ün üzerine molar olarak farklı % değerleri kadar (x_1, x_2, x_3) $A1(NO_3)_3$ ve $A2(NO_3)_3$ tartılıp, karışıma eklenmiş ve homojen şeffaf jel oluşana kadar öğütülmeye devam edilmiştir.

Genel Tepkime Denklemi:

Hazırlanan örnek, porselen kroze içerisinde normal atmosferdeki kül fırınına yerleştirilmiştir. Sıcaklık arttıkça karışım kaynamaya başlamış ve reaksiyon ortamından N_2 , CO_2 gibi, gazların uzaklaşması ile karışım dehidratasyona uğramıştır. Köpüren karışım yanıcı gazların tutuşması üzerine kırılğan kabarcıklı beyaz köpük görünümlü madde elde edilmiştir. Reaksiyon 550°C de 5 dakikada gerçekleşmesi üzerine 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra elde edilen $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$: xA1, xA2 ürünü oda sıcaklığına kadar soğutulup tekrar öğütülerek 800°C de 2 saat süre ile normal atmosferde kalsine edilmiştir.

Son olarak (1/1) lantanit katkılama yapılarak elde edilen lüminesans maddelere farklı oranlarda (aktivatör / ko- aktivatör), (A1: A2), (1/2, 1/3 ve 1/4, 2/1 lantanit elementler kullanılarak ko-aktivatör konsantrasyonunun ışıma şiddetine etkisi incelenmiştir.

3.2.2.1. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$; (xEu, xDy) Sentezi

Oluşan $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ 'ün üzerine molar olarak %1-3 kadar (x_1, x_2, x_3) aşağıda verilen madde miktarları kadar $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ve $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ tartılıp, karışıma eklenerek homojen şeffaf jel oluşana kadar öğütülmeye devam edilmiştir.

Madde miktarı:

$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$: $x_1 = 0.01$ mol (0.04 g)	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$: $x_1 = 0.01$ mol (0.06 g)
$x_2 = 0.02$ mol (0.09g)	$x_2 = 0.02$ mol (0.12 g)
$x_3 = 0.03$ mol (0.13g)	$x_3 = 0.03$ mol (0.18 g)
(0.05 ve 0.07 mol.)	(0.05 ve 0.07 mol)

Hazırlanan örnek, porselen kroze içerisinde normal atmosferdeki kül fırınına yerleştirilmiştir. Sıcaklık arttıkça karışım kaynamaya başlamış ve reaksiyon ortamından N_2 , CO_2 gibi, gazların uzaklaşması ile karışım dehidratasyona uğramıştır. Köpüren karışım yanıcı gazların tutuşması üzerine kırılğan kabarcıklı beyaz köpük görünümlü madde elde edilmiştir. Reaksiyon $550^\circ C$ de 5 dakikada gerçekleşmesi üzerine 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra elde edilen $NaCa_{4-2x}(BO_3)_3 \cdot xEu, xDy$ ürünü oda sıcaklığına kadar soğutulup tekrar öğütülerek $800^\circ C$ de 2 saat süre ile normal atmosferde kalsine edilmiştir. Son olarak Eu:Dy oranı 1/2, 1/3, 1/4 ve 2/1 olarak değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Elde edilen örnekler Çizelge 3.2. de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Yanma yöntemi ile elde edilen $NaCa_{4-2x}(BO_3)_3 \cdot (xEu, xDy)$ türde lüminesans maddeler.

Ürün	% $NaCa_4(BO_3)_3$ / Lantanit(x)	A1 /A2
$NaCa_{4-2x}(BO_3)_3 \cdot (0.01 Eu, 0.01Dy)$	0.01 mol	1/1
$NaCa_{4-2x}(BO_3)_3 \cdot (0.02 Eu, 0.02Dy)$	0.02 mol	1/1
$NaCa_{4-2x}(BO_3)_3 \cdot (0.03 Eu, 0.03Dy)$	0.03 mol	1/1
$NaCa_{4-2x}(BO_3)_3 \cdot (0.05 Eu, 0.05Dy)$	0.05 mol	1/1
$NaCa_{(4-3x)}(BO_3)_3 \cdot (0.05 Eu, 0.1 Nd)$	0.05 mol	1/2
$NaCa_{(4-4x)}(BO_3)_3 \cdot (0.05 Eu, 0.15 Nd)$	0.05 mol	1/3
$NaCa_{(4-5x)}(BO_3)_3 \cdot (0.05 Eu, 0.2 Nd)$	0.05 mol	1/4
$NaCa_{(4-2x)}(BO_3)_3 \cdot (0.1 Eu, 0.05 Nd)$	0.05 mol	2/1
$NaCa_{(4-2x)}(BO_3)_3 \cdot (0.07 Eu, 0.07 Dy)$	0.07 mol	1/1
$NaCa_{(4-3x)}(BO_3)_3 \cdot (0.07 Eu, 0.14 Dy)$	0.07 mol	1/2
$NaCa_{(4-4x)}(BO_3)_3 \cdot (0.07 Eu, 0.21Dy)$	0.07 mol	1/3
$NaCa_{(4-5x)}(BO_3)_3 \cdot (0.07 Eu, 0.28 Dy)$	0.07 mol	1/4
$NaCa_{(4-2x)}(BO_3)_3 \cdot (0.14 Eu, 0.07 Dy)$	0.07 mol	2/1

3.2.2.2. NaCa_{4-2x}(BO₃)₃ ; (xEu, xNd) Sentezi

Oluşan NaCa₄(BO₃)₃'ün üzerine, molar olarak %3,5,7' si kadar (x₁,x₂,x₃) Eu(NO₃)₃ ve Nd(NO₃)₃ tartılıp, karışıma eklenerek homojen şeffaf jel oluşana kadar öğütölmeye devam edilmiştir.

Madde miktarlar:

Eu (NO₃)₃: x₁ = 0.03 mol (0.13 g)
 x₂ = 0.05 mol (0.22 g)
 x₃ = 0.07 mol (0.31 g)
 ve 0.1 mol

Nd (NO₃)₃: x₁ = 0.03 mol (0.13 g)
 x₂ = 0.05 mol (0.22 g)
 x₃ = 0.07 mol (0.31 g)
 ve 0.1 mol.

Hazırlanan örnek, porselen kroze içerisinde normal atmosferdeki kül fırınına yerleştirilmiştir. Sıcaklık arttıkça karışım kaynamaya başlamış ve reaksiyon ortamından N₂, CO₂ gibi, gazların uzaklaşması ile karışım dehidratasyona uğramıştır. Köpüren karışım yanıcı gazların tutuşması üzerine kırılğan kabarcıklı beyaz köpük görünümlü madde elde edilmiştir. Reaksiyon 550°C de 5 dakikada gerçekleşmesi üzerine 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra elde edilen NaCa_{4-2x}(BO₃)₃: xEu, xNd ürünü oda sıcaklığına kadar soğutulup tekrar öğütölerek 800 °C de 2 saat süre ile normal atmosferde kalsine edilmiştir. Son olarak Eu:Nd oranı 1/2, 1/3, 1/4 ve 2/1 olarak değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Elde edilen örnekler Çizelge 3.3. de verilmiştir.

Çizelge 3.3.Yanma yöntemi ile elde edilen $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$; (xEu, xNd) türde lüminesans maddeler.

Ürün	% $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ /Lantanit (x)	A1 /A2
$\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$: (0.03Eu, 0.03Nd)	0.03 mol	1/1
$\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$: (0.05 Eu, 0.05Nd)	0.05 mol	1/1
$\text{NaCa}_{(4-3x)}(\text{BO}_3)_3$: (0.05 Eu, 0.1 Nd)	0.05 mol	1/2
$\text{NaCa}_{(4-4x)}(\text{BO}_3)_3$:(0.05 Eu, 0.15 Nd)	0.05 mol	1/3
$\text{NaCa}_{(4-5x)}(\text{BO}_3)_3$: (0.05 Eu, 0.2 Nd)	0.05 mol	1/4
$\text{NaCa}_{(4-2x)}(\text{BO}_3)_3$: (0.1 Eu, 0.05 Nd)	0.05 mol	2/1
$\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$; (0.07Eu, 0.07Nd)	0.07 mol	1/1
$\text{NaCa}_{(4-3x)}(\text{BO}_3)_3$:(0.07Eu, 0.14 Nd)	0.07 mol	1/2
$\text{NaCa}_{(4-4x)}(\text{BO}_3)_3$:(0.07Eu,0.21 Nd)	0.07 mol	1/3
$\text{NaCa}_{(4-5x)}(\text{BO}_3)_3$:(0.07Eu,0.28 Nd)	0.07 mol	1/4
$\text{NaCa}_{(4-2x)}(\text{BO}_3)_3$:(0.14Eu,0.07 Nd)	0.07 mol	2/1
$\text{NaCa}_{(4-2x)}(\text{BO}_3)_3$:(0.1Eu, 0.1 Nd)	0.1 mol	1/1
$\text{NaCa}_{(4-3x)}(\text{BO}_3)_3$:(0.1Eu, 0.2 Nd)	0.1 mol	1/2
$\text{NaCa}_{(4-4x)}(\text{BO}_3)_3$:(0.1Eu, 0.3 Nd)	0.1 mol	1/3
$\text{NaCa}_{(4-5x)}(\text{BO}_3)_3$:(0.1Eu, 0.4 Nd)	0.1 mol	1/4
$\text{NaCa}_{(4-2x)}(\text{BO}_3)_3$:(0.2Eu, 0.1 Nd)	0.1 mol	2/1

3.2.2.3. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$; (xEu, xCe) Sentezi

Oluşan $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ 'ün üzerine molar olarak %3,5 ve 7'si kadar (x_1, x_2, x_3) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ve $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ tartılıp, karışıma eklenerek homojen şeffaf jel oluşana kadar öğütülmeye devam edilmiştir.

Madde miktarları:

$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$: $x_1 = 0.03$ mol (0.13 g)

$x_2 = 0.05$ mol (0.22 g)

$x_3 = 0.07$ mol (0.63 g)

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$: $x_1 = 0.03$ mol (0.18 g)

$x_2 = 0.05$ mol (0.30 g)

$x_3 = 0.07$ mol (0.84 g)

Hazırlanan örnek, seramik kroze içerisinde normal atmosferdeki kül fırınına yerleştirilmiştir. Fırın ısındıkça karışım kaynamaya başlamış ve reaksiyon ortamından N_2 , CO_2 gibi, gazların uzaklaşması ile karışım dehidratasyona uğramıştır. Köpüren karışım yanıcı gazların tutuşması üzerine kırılğan kabarcıklı beyaz köpük görünümlü madde elde edilmiştir. Reaksiyon $550^\circ C$ de 5 dakikada gerçekleşmesi üzerine 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra elde edilen $NaCa_{4-2x}(BO_3)_3 \cdot xEu, xCe$ ürünü oda sıcaklığına kadar soğutulup tekrar öğütülerek $800^\circ C$ de 2 saat süre ile normal atmosferde kalsine edilmiştir. Elde edilen örnekler Çizelge 3.4. de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Yanma yöntemi ile elde edilen $NaCa_{4-2x}(BO_3)_3 \cdot (xEu, xCe)$ türde lüminesans maddeler

Ürün	$NaCa_4(BO_3)_3 /$ Lantanit (x)	A1 /A2
$NaCa_{4-2x}(BO_3)_3 \cdot (0.03Eu, 0.03Ce)$	0.03 mol	1/1
$NaCa_{4-2x}(BO_3)_3 \cdot (0.05 Eu, 0.05Ce)$	0.05 mol	1/1
$NaCa_{(4-3x)}(BO_3)_3 \cdot (0.05 Eu, 0.1 Ce)$	0.05 mol	1/2
$NaCa_{(4-4x)}(BO_3)_3 \cdot (0.05 Eu, 0.15 Ce)$	0.05 mol	1/3
$NaCa_{(4-5x)}(BO_3)_3 \cdot (0.05 Eu, 0.2 Ce)$	0.05 mol	1/4
$NaCa_{(4-2x)}(BO_3)_3 \cdot (0.1 Eu, 0.05 Ce)$	0.05 mol	2/1
$NaCa_{4-2x}(BO_3)_3 \cdot (0.07Eu, 0.07Ce)$	0.07 mol	1/1
$NaCa_{(4-3x)}(BO_3)_3 \cdot (0.07Eu, 0.14 Ce)$	0.07 mol	1/2
$NaCa_{(4-4x)}(BO_3)_3 \cdot (0.07Eu, 0.21 Ce)$	0.07 mol	1/3
$NaCa_{(4-5x)}(BO_3)_3 \cdot (0.07Eu, 0.28 Ce)$	0.07 mol	1/4
$NaCa_{(4-2x)}(BO_3)_3 \cdot (0.14Eu, 0.07 Ce)$	0.07 mol	2/1

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Fotolüminesans (PL) Ölçümleri

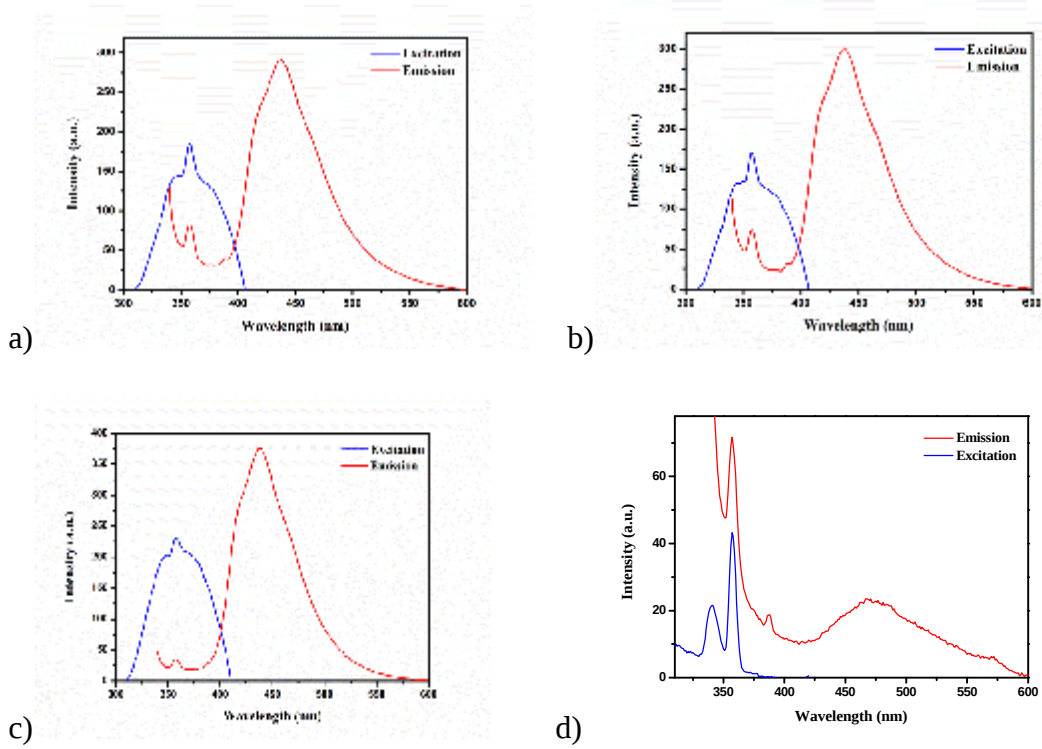
Sentezlenen fosforesans maddelerin analizleri Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarında “Shimadzu RF- 5301 PC Spektroflorometre” cihazı ile yapılmıştır. Emisyon spektrumu, sabit bir uyarma dalga boyunda ölçülen emisyonun dalga boyuna göre dağılımından oluşmaktadır. Örneklerin analiz işlemlerinde, ince diskler şeklinde hazırlanan numuneler, 300 nm uyarma dalga boyu kullanılarak floresans spektrumu alınmıştır. Bu amaçla numuneler katı numune tutucusuna yerleştirilerek, seçilen dalga boyunda uyarılıp, floresans spektrumları 310 nm- 600 nm aralığında kaydedilmiştir.

4.1.1. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3 ; x\text{Eu}, x\text{Dy}$ Maddesi

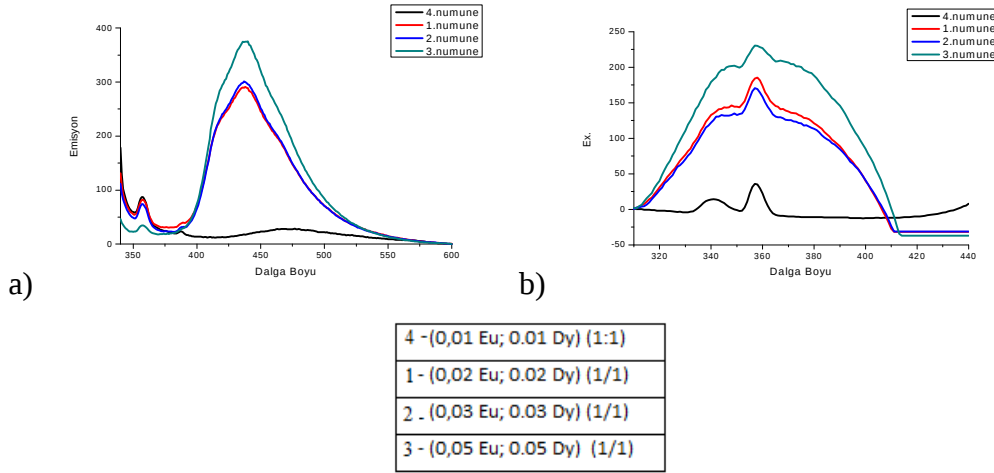
Eu^{2+} ışımalarının genellikle $4f^7 - 4f^65d^1$ geçişinden kaynaklandığı kabul edilmektedir. Eu^{2+} 'nin 4f elektronları, en dış kabuğun kalkan görevi görmesi dolayısıyla, yapıdaki değişikliklere karşı güçlü olmasına rağmen, 5d elektronları bu değişimler ile kolayca ayrılabilir. Yayınım tayfındaki pik pozisyonları, Eu^{2+} 'nin bulunduğu konuma bağlıdır. Böylece Eu^{2+} iyonları çeşitli kristal bölgelerde farklı görünür ışıklar yayabilir.

% $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3/\text{Lantanit}$ oranları; 0.01, 0.02, 0.03, 0.05 ve 0.07 olarak denenmiş olup elde edilen lüminesans maddelerin spektrum sonuçları (Şekil 4.1) verilmiştir. Elde edilen spektrumların üstüste çakıştırılması ile, 1/1 oranda lantanit doplamasında $x=0.03$ değeri için maksimum ışımaya şiddeti olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.2) ve maksimum emisyon şiddeti 380 olarak ölçülmüştür. Sonraki x değerleri için konsantrasyon sönümü gerçekleşerek ışımaya şiddetinin düştüğü görülmüştür. Diğer lantanit katkılarında da aynı oranlarda çalışılmıştır. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3 ; (x\text{Eu}, x\text{Dy})$ lüminesans maddesinin Eu konsantrasyonu sabit tutularak yardımcı aktivatör olarak kullanılan Dy konsantrasyonları (1/1, 1/2, 1/3, 1/4 ve 2/1) oranlarında değiştirilerek emisyon şiddetine ko-aktivatör konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Yapılan

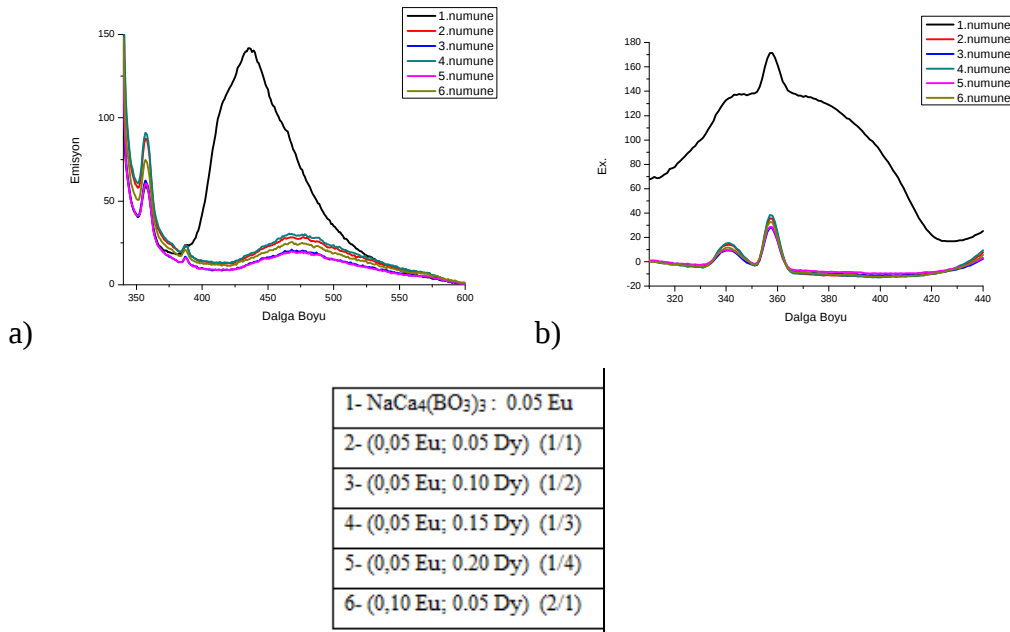
ölçümler sonucunda artan ko-aktivatör oranı ile ters orantılı olarak ışıma şiddetinin azaldığı ve en iyi aktivatör/ko-aktivatör oranının 1:1 olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.3). Bu bileşim fotolüminesans ölçümlerine göre; 360 nm dalga boyunda uyarılma sonucu 448 nm dalga boyunda maksimum ışıma şiddeti göstermiştir.



Şekil 4.1. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$; (xEu, xDy) (1/1) Emisyon Spektrumları.
% $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ /Lantanit; a)0.01, b)0.02, c)0.03, d) 0.05

Şekil 4.2. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; x\text{Eu}, x\text{Dy} (1/1)$ Karşılaştırmalı Spektrumları.

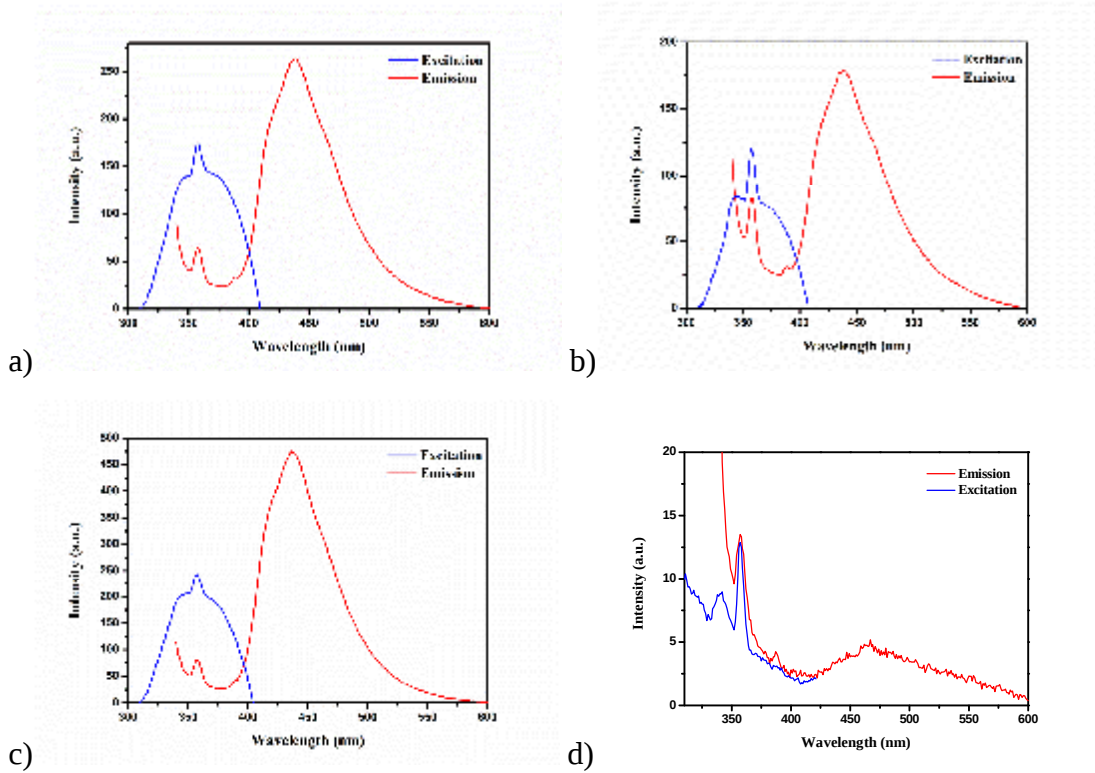
a) Emisyon Spektrumu, b) Uyarılma Spektrumu

Şekil 4.3. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; x\text{Eu}, x\text{Dy} (1/1, 1/2, 1/3, 1/4 \text{ ve } 2/1)$ Karşılaştırmalı Spektrumları a) Emisyon Spektrumu, b) Uyarılma Spektrumu

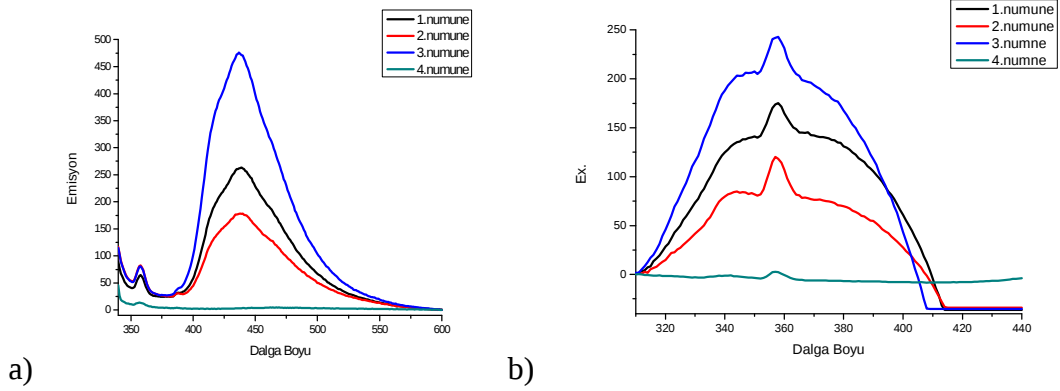
4.1.2. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; x\text{Eu}, x\text{Nd}$ Maddesi

% $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3/\text{Lantanit}$; 0.03, 0.05, 0.07 ve 0.1 olarak denenmiş olup elde edilen lüminesans maddelerin spektrum sonuçları (Şekil 4.4) verilmiştir. Elde edilen spektrum sonuçlarının üstüste çakıştırılması ile, 1/1 oranda lantanit doplamasında $x=$

0.07 değeri için max ışıma şiddeti gözlenmiştir (Şekil 4.5) ve maksimum emisyon şiddeti 480 olarak ölçülmüştür. Sonraki x değeri için konsantrasyon sönümü gerçekleşerek ışıma şiddeti düşmüştür. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$; (xEu, xNd) maddesinin Eu konsantrasyonu sabit tutularak yardımcı aktivatör (ko-aktivatör) olarak kullanılan Nd konsantrasyonları (1/1, 1/2, 1/3, 1/4 ve 2/1) oranlarında değiştirilerek emisyon şiddetine lantanit konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda artan ko-aktivatör oranı ile ters orantılı olarak ışıma şiddetinin azaldığı ve en iyi aktivatör/ko-aktivatör oranının 1:1 olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.6). Fotoluminesans ölçümlerine göre; 355 nm dalga boyunda uyarılma sonucu 450 nm dalga boyunda maksimum ışıma şiddeti göstermiştir.

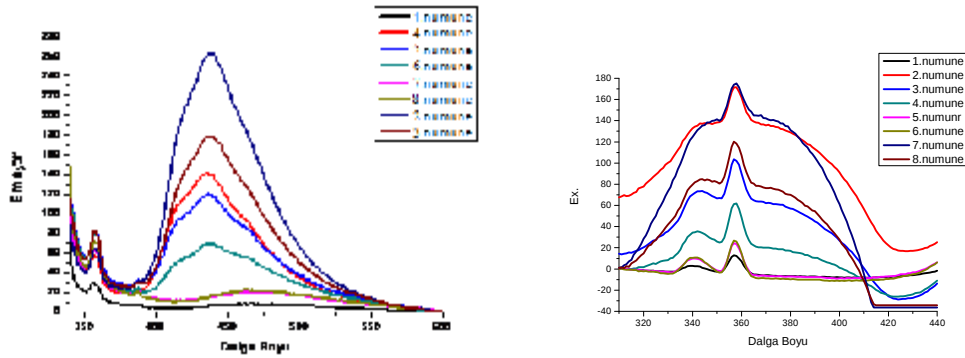


Şekil 4.4. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$; (xEu, xNd) (1/1) Emisyon Spektrumları.
% $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ /Lantanit; a)0.03, b)0.05, c)0.07, d) 0.1



1- (0,03 Eu; 0.03 Nd) (1/1)
2- (0,05 Eu; 0.05 Nd) (1/1)
3- (0,07 Eu; 0.07 Nd) (1/1)
4- (0,01Eu; 0.1 Nd) (1/1)

Şekil 4.5. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$; xEu, xNd (1/1) Karşılaştırmalı Spektrumları
a) Emisyon Spektrumu, b) Uyarılma Spektrumu

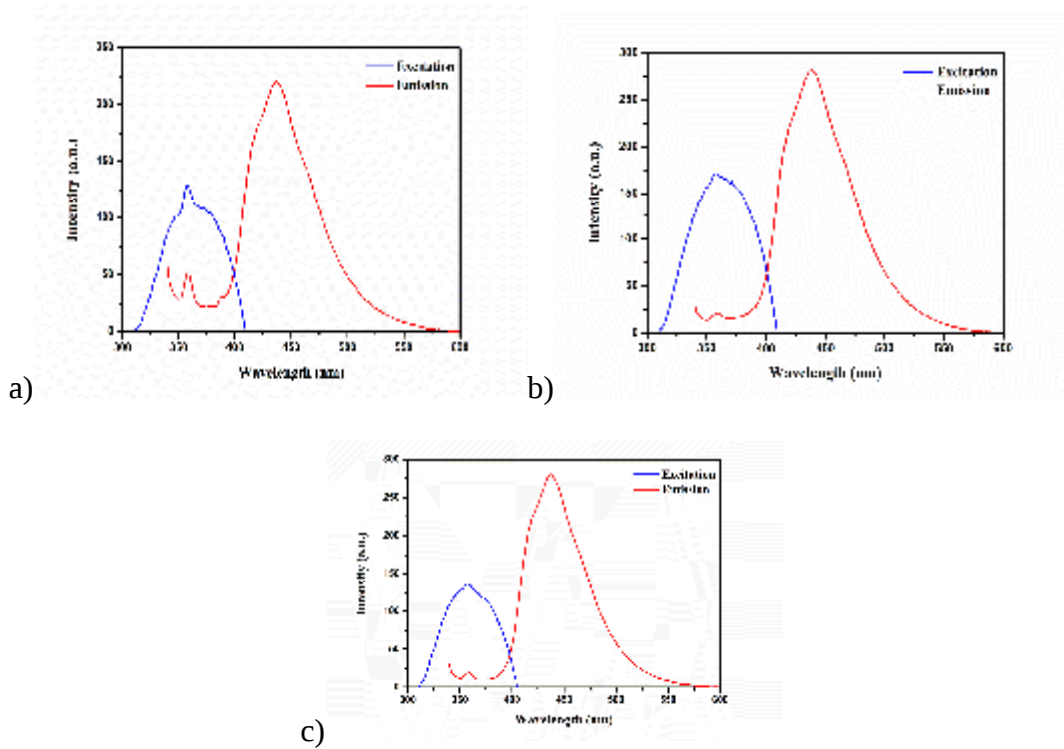


1- $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$; (0.03 Eu)
2- (0,03 Eu; 0.03 Nd) (1/1)
4- $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$; (0.05 Eu)
3- (0,05 Eu; 0.05 Nd) (1/1)
5- (0,05 Eu; 0.10 Nd) (1/2)
6- (0,05 Eu; 0.15 Nd) (1/3)
7- (0,05 Eu; 0.20 Nd) (1/4)
8- (0,10 Eu; 0.05 Nd) (2/1)

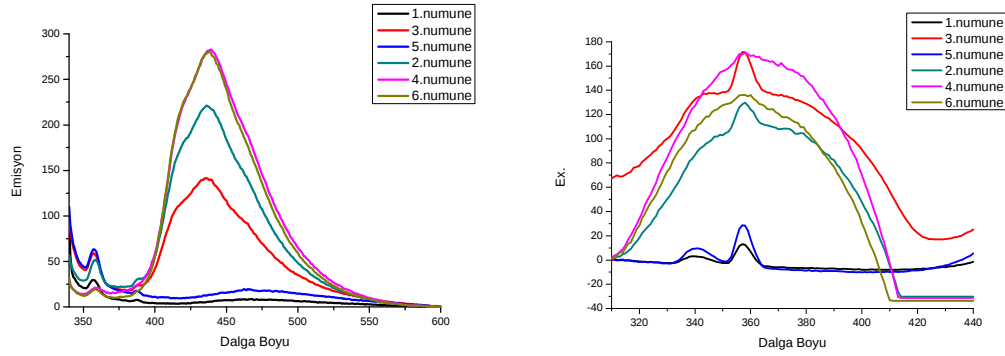
Şekil 4.6. $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$; xEu, xNd (1/1, 1/2, 1/3, 1/4 ve 2/1) Karşılaştırmalı Spektrumları. a) Emisyon Spektrumu, b) Uyarılma Spektrumu

4.1.3. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$; xEu, xCe Maddesi

% $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ /Lantanit oranları; 0.03, 0.05, 0.07 olarak denenmiş olup elde edilen maddelerin spektrum sonuçları (Şekil 4.7) verilmiştir. Elde edilen spektrum sonuçlarının üstüste çakıştırılması ile, 1/1 oranda lantanit doplamasında $x= 0.05$ değeri için max ışıma şiddeti gözlenmiştir (Şekil 4.8). Sonraki x değerlei için konsantrasyon sönümü gerçekleşerek ışıma şiddeti düşmüştür. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$; (xEu, xCe) lüminesans maddesinin Eu konsantrasyonu sabit tutularak yardımcı aktivatör olarak kullandığımız Ce konsantrasyonları (1/1, 1/2, 1/3, 1/4 ve 2/1) oranlarında değiştirilerek emisyon şiddetine lantanit konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir Yapılan ölçümler sonucunda artan ko-aktivatör oranı ile ters orantılı olarak ışıma şiddetinin azaldığı ve en iyi aktivatör/ko-aktivatör oranının 1:1 olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.6). Fotolüminesans ölçümlerine göre; 352 nm dalga boyunda uyarılma sonucu 485 nm dalga boyunda maksimum ışıma şiddeti göstermiştir.



Şekil 4.7. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$; (xEu, xCe) (1/1) Emisyon Spektrumları
% $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ /Lantanit; a)0.03, b)0.05, c)0.07



1- NaCa ₄ (BO ₃) ₃ :(0.03 Eu)
2- (0.03 Eu; 0.03 Ce) (1/1)
3- NaCa ₄ (BO ₃) ₃ :(0.05 Eu)
4- (0.05 Eu; 0.05 Ce) (1/1)
6- NaCa ₄ (BO ₃) ₃ :(0.07 Eu)
7- (0.07 Eu; 0.07 Ce) (1/1)

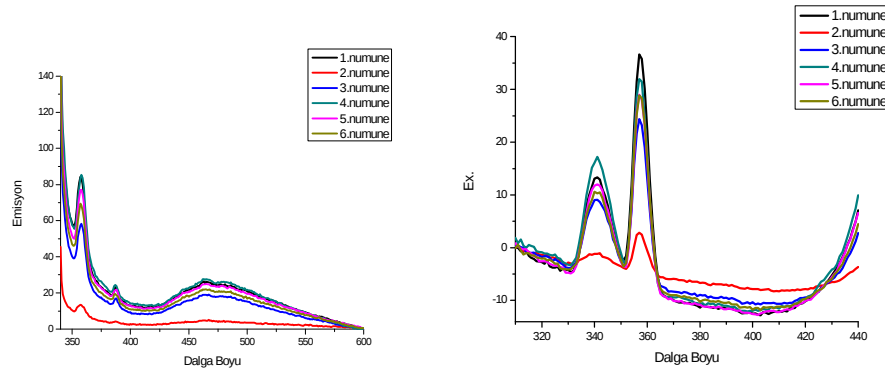
Şekil 4.8. NaCa_{4-2x}(BO₃)₃ ; xEu, xCe (1/1) Karşılaştırmalı Spektrumları.

a) Emisyon Spektrumu, b) Uyarılma Spektrumu

Işıldar maddelerin sentezinde karakterizasyon işlemlerinin en önemli basamaklarından biri, elde edilen örneklerin öncelikli olarak PL spektrumlarının ölçülmesidir. Elde edilen uyarılma ve emisyon spektrumları sentezlenmesi amaçlanan lüminesans maddenin ışıma özelliğine sahip olup olmayacağı hakkında bilgi vermektedir. Işıldar madde olma özelliğine sahip olduğu PL spektrumu ile aydınlatılması üzerine maddenin diğer yapısal karakterizasyon aşamalarına geçilmelidir ve diğer sonuçlar ile desteklenmelidir. Yukarıdaki kısımda yanma yöntemi ile sentezlenen maddelerin PL spektrumları ile NaCa₄(BO₃)₃:(xA1; xA2) (Eu; Nd, Dy, Ce) tipi lüminesans maddelerin (1/1, 1/2, 1/3, ve 1/4) oranda lantanit katkılarının ışıma şiddetine etkisi incelenmiştir ve 4f-5d geçişlerinden kaynaklanan emisyonlar tespit edilmiştir. (Xinmin Zhang ve Hyo Jin Seo, 2010). Uyarılma spektrumlarında, 4f orbitallerindeki geçişlerden kaynaklanan geniş uyarılma bandından oluşan 440-450 nm izlenmiştir. Işıma şiddetine ko-aktivatörlerin oranlarının etkisi incelendiğinde ise, artan lantanit konsantrasyonunun ters orantılı olarak ışıma şiddetini artıracak yönde hiçbir etkilerinin olmadığı da tespit edilmiştir. Böylece her bir lantanit için aktivatör/ko-aktivatör (1/1) oranında kullanılması uygun olduğu bulunmuştur. Bu oranda en uygun konsantrasyonların da (xEu:xDy) için x=

0.03; (xEu:xNd) için $x=0.07$; (xEu:xCe) için $x=0.05$ olduğu spektrum sonuçlarından gözlenmiştir.

Ayrıca, ilk olarak $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3(\text{xEu}; \text{xNd})$ lüminesans maddesi için denen $x=0.1$ değeri, konsantrasyon sönümünde etkili yüksek bir değer olduğundan hem (1/1) lantanit oranları hemde (1/2, 1/3, ve 1/4) artan ko-aktivator oranları yönünden ışıma şiddeti çalışmalarında hiçbir etki gösteremediği için (Şekil 4.9) diğer maddelerin sentezinde kullanılmamıştır.



1- $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3:(0.1 \text{ Eu})$
2- $(0.1 \text{ Eu}; 0.1 \text{ Nd}) (1/1)$
3- $(0.1 \text{ Eu}; 0.2 \text{ Nd}) (1/2)$
4- $(0.1 \text{ Eu}; 0.3 \text{ Nd}) (1/3)$
5- $(0.1 \text{ Eu}; 0.4 \text{ Nd}) (1/4)$
6- $(0.2 \text{ Eu}; 0.1 \text{ Nd}) (2/1)$

Şekil 4.9. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; \text{xEu}, \text{xNd}$ ($x=0.1$ için) (1/1, 1/2, 1/3, 1/4 ve 2/1)

a) Emisyon Spektrumu, b) Uyarılma Spektrumu

Elde edilen PL sonuçları, XRD analiz sonuçlarından elde edilen verilere göre hesaplanan a, b, c ve V (Å) parametreleri ile de desteklenmektedir.

4.2. XRD Analizi

Malzemelerin iç yapısının morfolojik özelliklerinin tanımlanması aşamasında ve kristal yapının incelenmesinde X- ışınları analizleri oldukça önemli bulgular sağlamaktadır. Bu amaçla İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Merkezi

(İBTAM) Analiz laboratuvarında “Rigaku RadB-Dmax II Bilgisayar Kontrollü X Işınları Difraktometresi” ile analizler yapılmıştır.

Fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre örnek hazırlandıktan sonra analiz şartları belirlenerek en basit olarak, kayaç ve mineral numuneleri agat havanda iyice öğütülüp toz haline getirilmiştir. Hazırlanan örnekler özel numune tutucularına konularak XRD cihazının örnek tutucusuna yerleştirilip analiz edilmiştir.

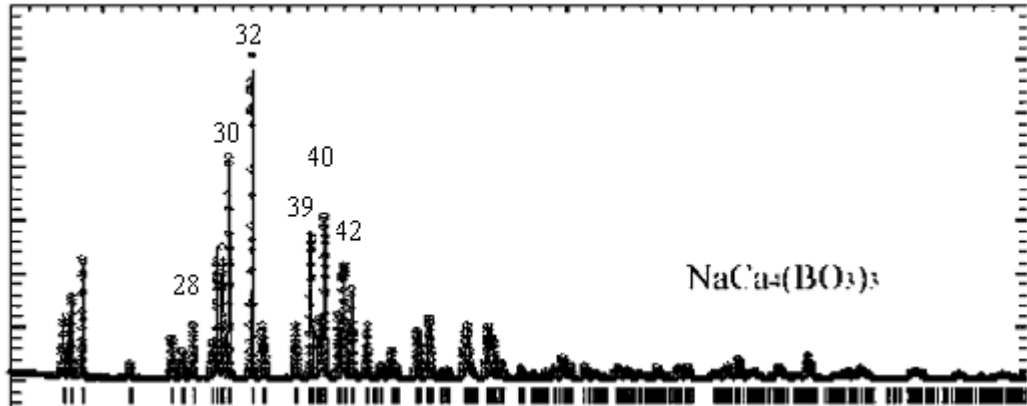
4.2.1. $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ Ana Kristal Yapı

Yanma yöntemi ile sentezlenmiş olan lüminesans maddelerin ana kristal yapısı başka bir sentez yöntemi olan katı-hal yöntemi ile (L.Wu ve ark.) tarafından 2006 yılında sentezlenerek kristal yapısı aydınlatılmıştır (Çizelge 4.1).

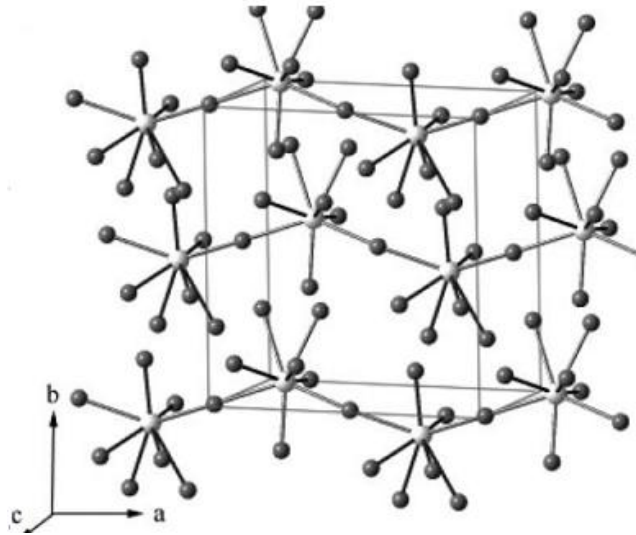
Çizelge 4.1. $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ Ana kristal yapı verileri

Kimyasal Formülü :	$\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$
Molekül Ağırlığı :	359,73
Kristal Yapısı :	Ortorombik
Nokta Grubu :	$Ama2$
a (Å) :	10.68004 (11)
b (Å) :	11.28574 (11)
c (Å) :	6.48521
V (Å) ³ :	781.68

XRD analizi sonucu elde edilen XRD patterni (Şekil 4.10) da yapısı ise (Şekil 4.11) de verilmiştir (L.Wu ve ark.).



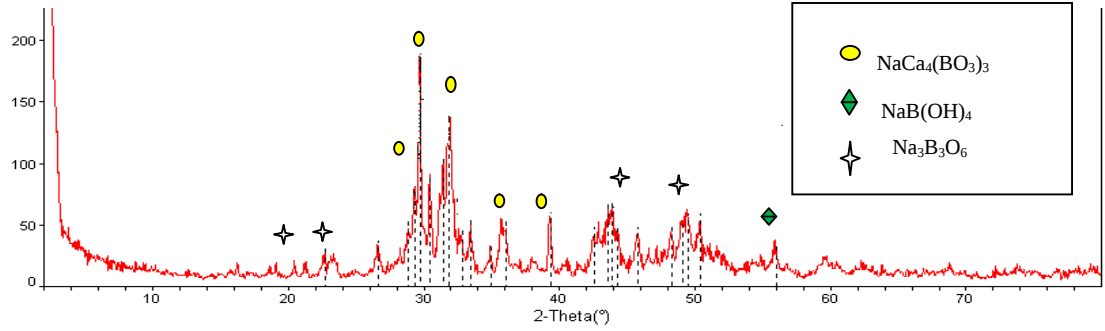
Şekil 4.10. $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ yapısı XRD paterni.



Şekil 4. 11. $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ Ana kristal yapısı.

4.2.1.1. Yanma Yöntemi ile Sentezlenen $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$

Yanma yöntemi ile 400 – 600 °C sentezlenen katkısız $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ ana kristal yapısına ait XRD desenleri ve değerleri (Şekil 4.12) de verilmiştir. Yapı analizleri XRD ile karakterize edilmiş ve spesifik piklerin gözlenmesi nedeni ile $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ ana yapıya dönüştüğü belirlenmiştir. $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ baskın yapıda olup, ikincil fazlar olarak daha zayıf pikler olan $\text{NaB}(\text{OH})_4$, ve $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$ pikleri gözlenmiştir. Bunun nedeni ise ana fazın elde edilmesinde yanma reaksiyonu ile düşük sıcaklıklarda başlangıçta daha kararsız diğer yan ürünlerin oluşmasıdır.



Şekil 4.12. $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$, Ana Kristal Yapı XRD desenleri.

Çizelge 4.2. Ana kristal yapıya ait XRD verileri

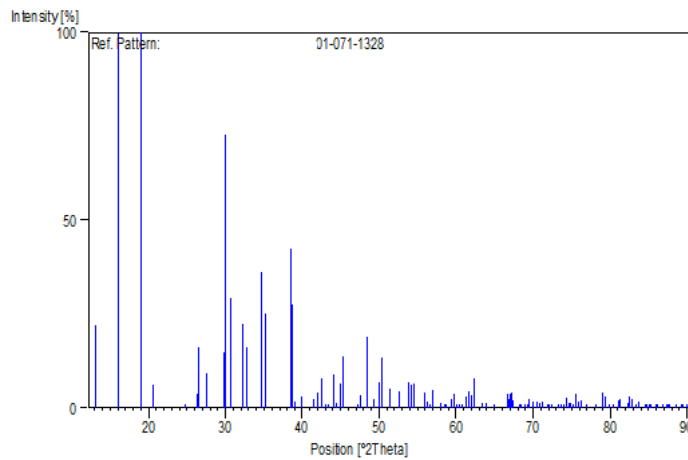
<u>2- Teta (°)</u>	<u>d (Å)</u>
22, 762	3, 9035
26, 677	3, 3389
28, 879	3, 0890
29, 361	3, 0394
29, 740	3, 0016
30, 496	2, 9289
31, 441	2, 8429
31, 841	2, 8081
32, 818	2, 7268
33, 482	2, 6741
34, 917	2, 5675
36, 059	2, 4887
39, 357	2, 2874
42, 580	2, 1215
43, 901	2, 0607
43, 597	2, 0743

Çizelge 4.2’ de verilen ana kristal yapı, $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ ’ e ait XRD verileri ve diğer sentezlenen örneklerin XRD verileri kullanılarak a,b,c, parametreleri

hesaplanmıştır. Bütün bileşiklerde elde edilen datalara en uygun referans kaynağı olarak 01-071-1328 ref. kodlu pdf kartı (Şekil 4.13) belirlenmiş ve bu yapı referans olarak kullanılmıştır. Hata payı yaklaşık $\Delta x = \pm 0.05 \text{ \AA}$. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.3' de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Sentezlenen maddelerin a, b, c parametreleri.

Numune	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
NaCa₄(BO₃)₃	6.48	8.69	10.97	617.82
(0.01Eu,0.01Dy)	6.48	8.60	11.17	621.91
(0.02Eu,0.02Dy)	6.18	8.58	10.69	566.83
(0.03Eu,0.03Dy)	7.02	9.05	11.05	701.97
(0.03Eu,0.03Ce)	6.63	8.58	10.77	612.66
(0.05Eu,0.05Ce)	6.54	8.91	11.04	643.22
(0.07Eu,0.07Ce)	6.54	8.60	10.90	612.57
(0.03Eu,0.03Nd)	6,56	8.60	10.75	606.71
(0.05Eu,0.05Nd)	6.42	8.58	11.13	612.69
(0.07Eu,0.07Nd)	6.45	8.56	11.37	627.37



Şekil 4.13. (01-071-1328) Referans kodlu pdf kartı.

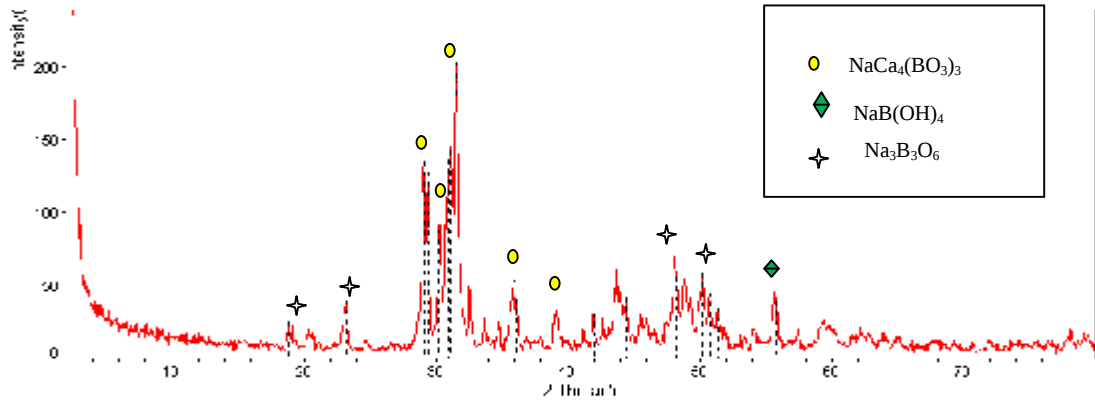
Hesaplamalar sonucunda ana kristal yapı için elde edilen $a= 6.48 \text{ Å}$, $b=8.69 \text{ Å}$, ve $c=10.97 \text{ Å}$ (Çizelge 4.3) parametrelerin b parametresi hariç literatür değerlerine yakın olduğu ve yapının ortorombik yapıda olduğu literatür değerlerine bulunmuştur. (b) parametresinin ve buna bağlı olarak hesaplanan $V (\text{Å})^3$ değerinin literatür değerlerine göre (L.Wu, X. L.Chen, ve ark, 2006) biraz düşük çıkmış olması yapının oluşmadığı anlamına gelmemektedir. Çünkü; yapıya ait XRD spektrumuna bakıldığında karakteristik piklerin gözlemesi yapının oluştuğuna birer kanıttır. Deney şartlarının (sıcaklık vb.) iyileştirilerek daha iyi kristallendirme ile bu durumun düzeltilebileceği söylenebilir. PL spektrumları incelendiğinde elde edilen sonuçlara göre en yüksek ışıma şiddeti gösteren maddelerde lantanit yüzdeleri için $x= 0.03$ (xEu:xDy), $x=0.07$ (xEu:xNd), $x=0.05$ (xEu:xCe) şeklinde olduğu görülmüştür. Bu yüzdeler için hesaplanan ana kristal hacim ($V, \text{Å}^3$) değerleri sırasıyla 701.97, 627.37, ve 643.22 Å^3 olarak bulunmuştur. Çizelge 4.3 de verilmiş olan parametreler incelendiğinde ana kristal yapıya belirli miktarlardaki lantanit doplaması sonucu gözlenen hacim genişlemesi kristal yapıdaki tuzak aralığının büyümesine neden olmakta ve bunun sonucunda ışıma şiddetinin en yüksek değere ulaştığı söylenebilir.

4.2.1.2. $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$; Eu, Dy

Yanma yöntemi ile $400 - 600 \text{ °C}$ sentezlenen lantanit katkılı $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$: Eu;Dy yapısına ait XRD desenleri (Şekil 4.14) de verilmiştir. Yapı analizleri XRD ile karakterize edilmiştir. Yanma reaksiyonu ile düşük sıcaklıklarda başlangıçta daha kararsız diğer yan ürünlerin oluşmasına rağmen ana yapıya ait keskin referans piklerin gözlenmesi, istenilen $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ ana yapısının oluştuğunun kanıtıdır (L.Wu, X. L.Chen, ve ark, 2006).

Ana kristale yapılan lantanit katkılama miktarındaki artışa bağlı olarak çok az da olsa kaymalar ve şiddet değerlerinde değişimler gözlenmiştir. Piklerin şiddetindeki artma ve azalmaların yapılan katkı miktarlarına bağlı olarak daha önce oluşan bazı fazların bozularak yeni fazlar ortaya çıkışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı nedenlerden dolayı piklerde meydana gelen kaymalarda yine

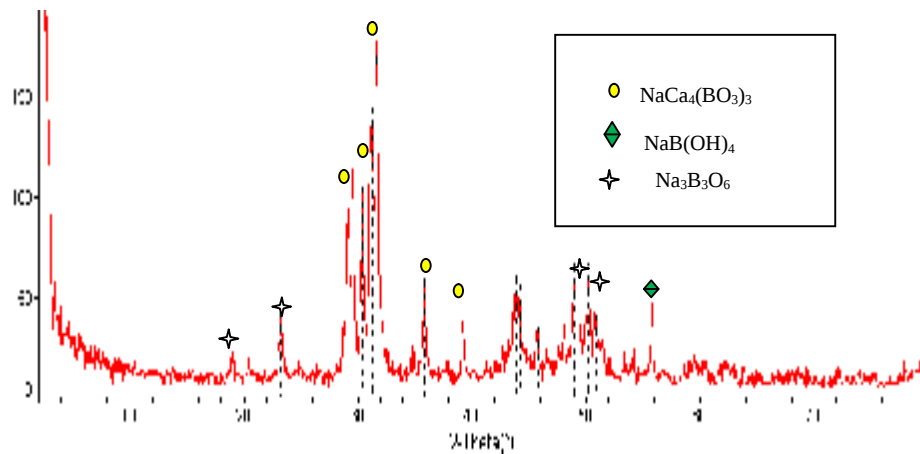
çok az da olsa numunede oluşan safsızlık fazlarıyla bağlantılıdır. Bunun yanı sıra, bu durum yapılan lantanit katkılanmasıyla ve bu katkı miktarındaki artışla örgü parametrelerindeki küçük değişimlerinde oluşmasına neden olmaktadır.



Şekil 4.14. $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$;(0.03Eu;0.03Dy) yapısı için XRD desenleri.

4.2.1.3. $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$; Eu, Nd

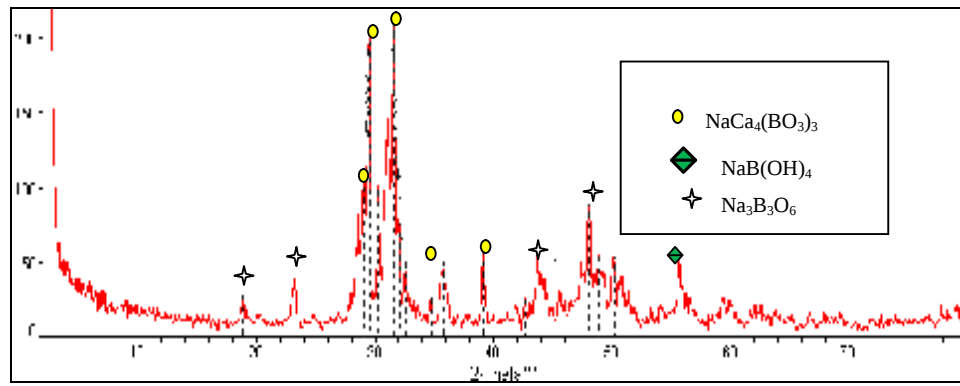
$\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$: Eu;Nd'un (Şekil 4.15)'deki XRD desenleri incelendiğinde oluşan diğer maddelerde olduğu gibi yanma prosesi esnasında farklı sıcaklıklar sonucu oluşan yan ürünlere ait pikler dışında yapının istenilen $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ yapısına dönüştüğünü söyleyebiliriz.



Şekil 4.15. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$;(0.07 Eu;0.07Nd) yapısı için XRD desenleri

4.2.1.4. $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$; Eu, Ce

Yanma yöntemi ile 400 – 600 °C sentezlenen lantanit katkılı $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$; Eu;Ce yapısına ait XRD desenleri (Şekil 4.16) de verilmiştir. Yapı analizleri XRD ile karakterize edilmiştir. Yanma reaksiyonu ile düşük sıcaklıklarda başlangıçta daha kararsız diğer yan ürünlerin oluşmasına rağmen ana yapıya ait keskin referans piklerin gözlenmesi, istenilen $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ ana yapısının oluştuğunun kanıtıdır.



Şekil 4.16. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$; (0.05 Eu; 0.05Ce) yapısı için XRD desenleri

4.3. SEM/EDX Analizi

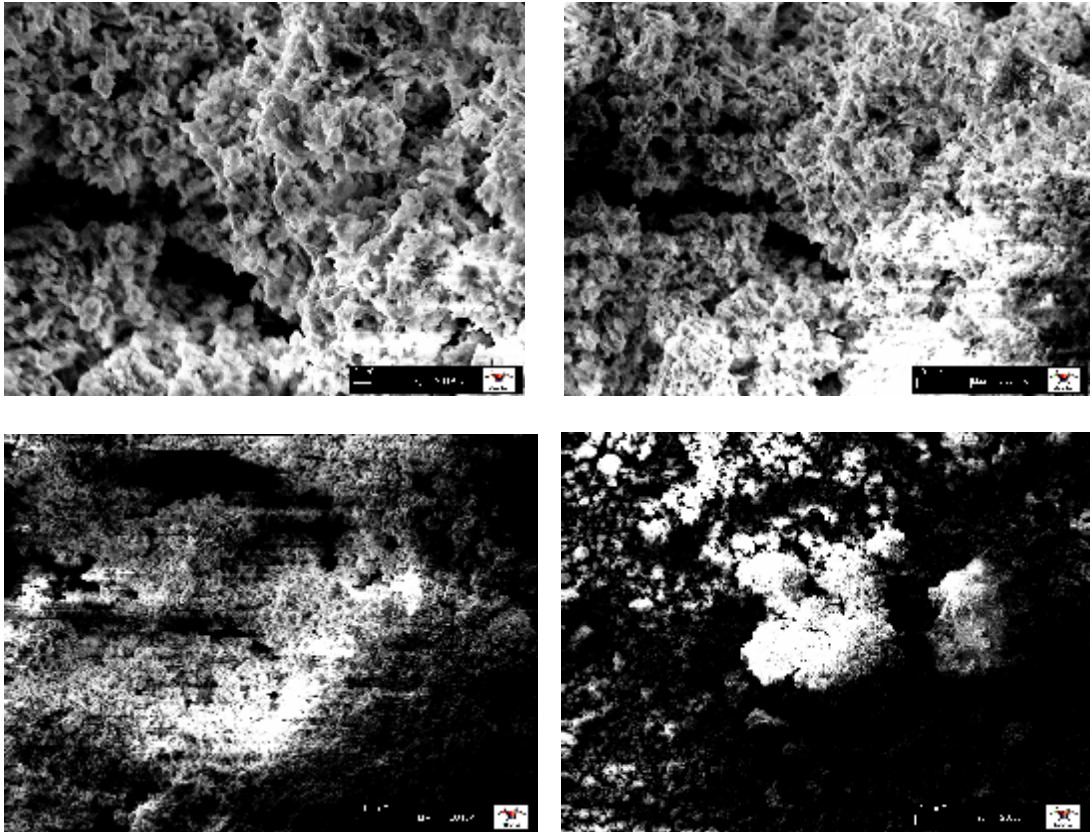
Analizler K.Maraş Sütçü İmam Üniversitesi (ÜSKİM) analiz laboratuvarında “Brucker” marka analiz cihazı ile yapılmıştır. Taramalı Elektron mikroskobu ile yapılan SEM analizleri bize malzemelerde ısıtılma süresince meydana gelen değişiklikleri yani çekirdeklenme, kristal büyümesi, atomik oranlar ve kristal yapısı gibi özellikler hakkında ayrıntılı bilgi sağlamaktadır. SEM görüntüleri aşağıda verilen (Şekil 4.16-4.19) yanma yöntemi ile sentezlenen fosforesans maddeler, aralarında boşluk ve gözeneklerin bulunduğu, mikro yapıdaki düzensiz taneciklerin bir arada toparlanarak kümelenmesinden oluşmuştur (A. B. Gawande 2014 ve Martin O.Onani).

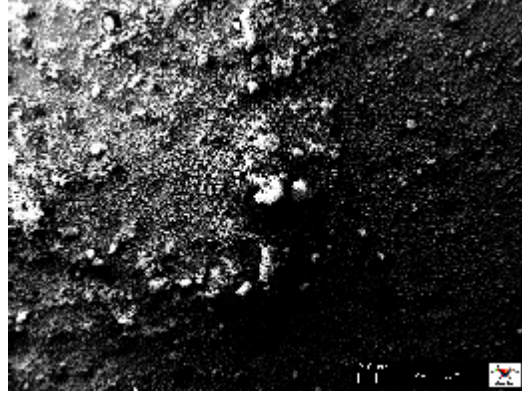
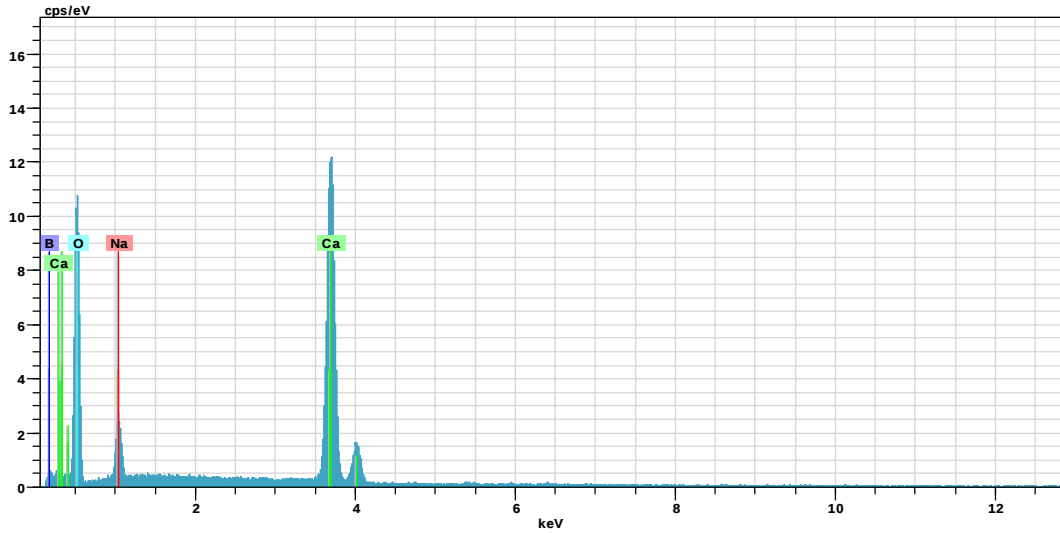
Örneklerin SEM mikro yapıları ve yoğun siyahlı görüntülerin oluşumu tipik yanma reaksiyonunun doğasından kaynaklanmaktadır. Yanma alevinde kütle akışı ve düzensiz kütle kaybı, sıcaklığın düzensiz dağılımına bağlı olarak, uniform olmayan

partiküller ve yapının düzensiz şekillerde olduğu görülmektedir (N. S. Bajaj, S.K. Omanvar 2014). Başlangıç reaksiyonunda kullanılan nitratlar ve yakıtların yanması sonucu, NO_x , NH_3 , CO_2 gibi yanma gazlarının çıkışı, gözenekli ve boşluklu bir yapının oluşumuna yol açmaktadır. Bu durum, yüzeyde çatlaklara da neden olmuştur. Bu gözenekli toz yapısı, çok kırılgan bir yapı oluşturduğundan öğütme açısından çok avantajlı bir durum sağlamaktadır.

4.3.1. $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ Ana Kristal Yapı

$\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ bileşiğinin mikro yapısının ve yüzey özelliklerinin daha detaylı incelenmesi için Şekil 4.17 de bileşiğe ait sırasıyla 1.000, 3.000, 5.000 ve 50.000 büyütmede çekilen SEM fotoğrafları, Çizelge 4.4-4.5 de EDX grafiği ve analiz sonuçları verilmiştir.



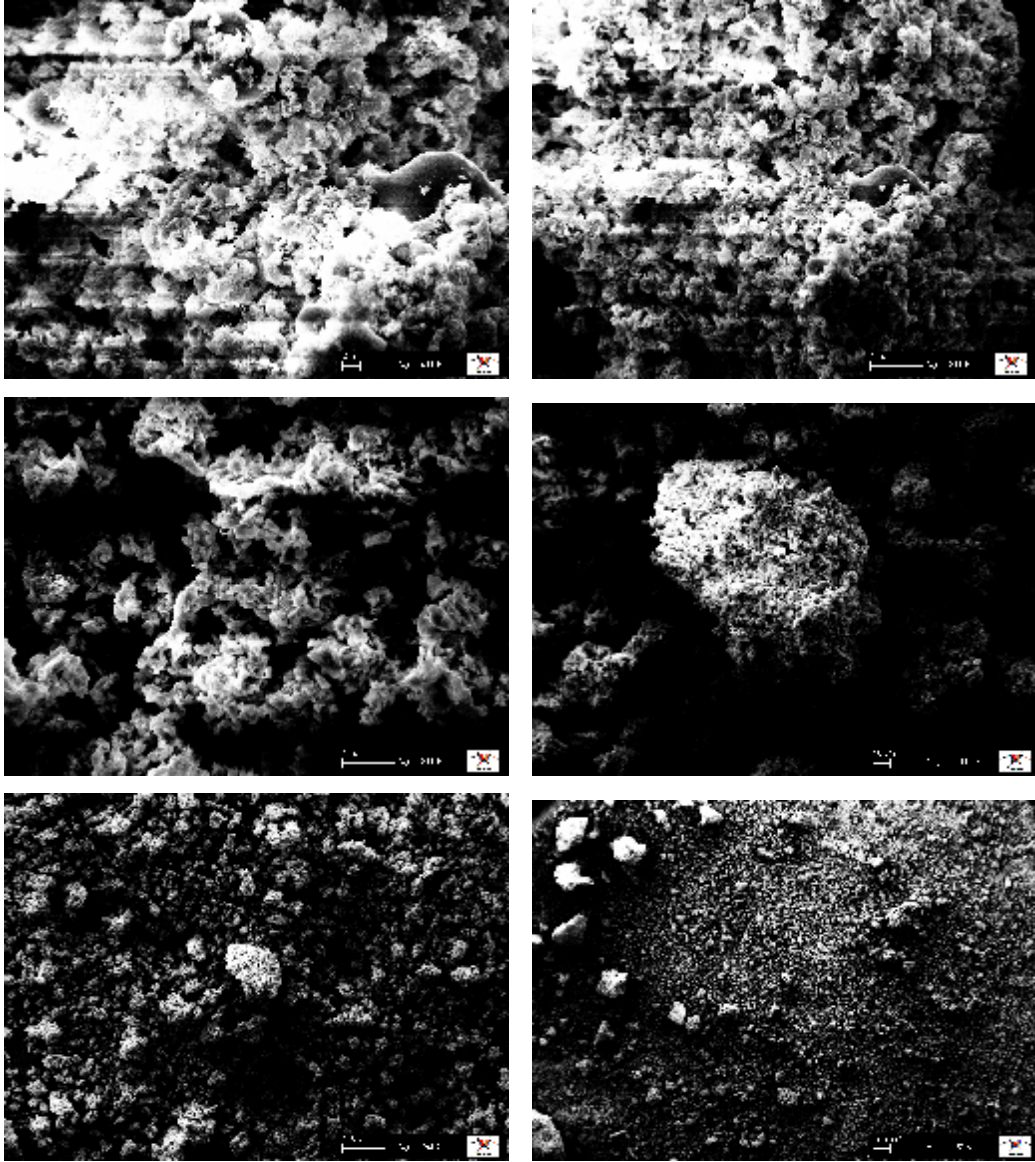
Şekil 4.17. NaCa₄(BO₃)₃ Ana kristalin SEM GörüntüleriÇizelge 4.4. NaCa₄(BO₃)₃ yapısına ait EDX grafiği.Çizelge 4.5. NaCa₄(BO₃)₃ yapısı için EDX analiz sonuçları

Element	A.N	Ağırlık Yüzdesi (%)	Atomik Yüzde (%)
B	5	6.30	10.85
O	8	63.57	73.94
Na	11	3.57	2.89
Ca	20	26.56	12.33
Total		100.00	100.00

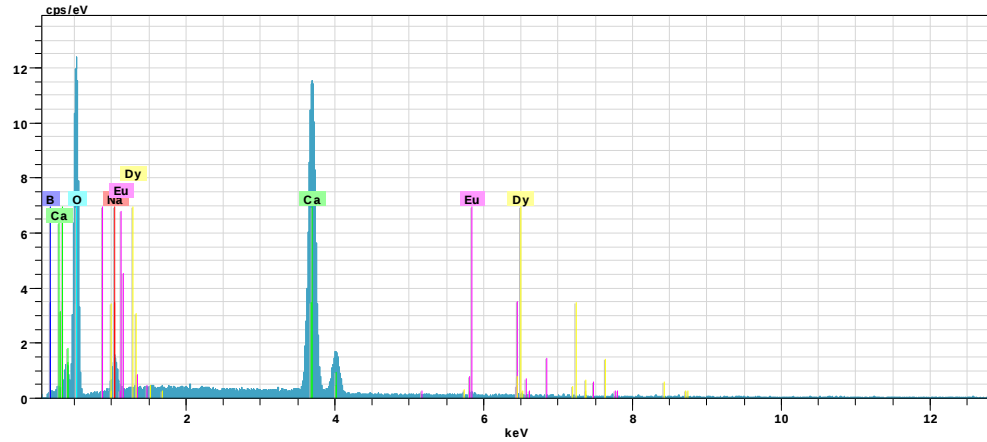
NaCa₄(BO₃)₃ ana kristal yapısının EDX analiz sonuçlarında elementlerin atomik yüzdeleri incelendiğinde yapının istenilen sitokiyometri de olduğu görülmektedir. Ancak, Na elementinin yüzdesine bakıldığında yüzeye homojen bir şekilde dağılmadığı, belirli bölgesel yığılımlar gösterdiği söylenebilir.

4.3.2. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3:(x\text{Eu}, x\text{Dy})$

Dy katkılanarak üretilen, $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3: x\text{Eu}, x\text{Dy}$ bileşiğinin konsantrasyon miktarının, mikro yapısı ile yüzey özelliklerine olan etkisinin daha detaylı incelenmesi için bileşiklerin SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Sırasıyla 1.000, 3.000, 5.000 ve 50.000 büyütmede çekilen SEM fotoğrafları (şekil 4. 18) de verilmiştir. Ayrıca EDX analizinden elde edilen ağırlık ve atomik yüde değerleri (Çizelge 4.6-4.7) de verilmiştir.



şekil 4.18. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3: x\text{Eu}, x\text{Dy}$ Katkılı SEM Görüntüleri

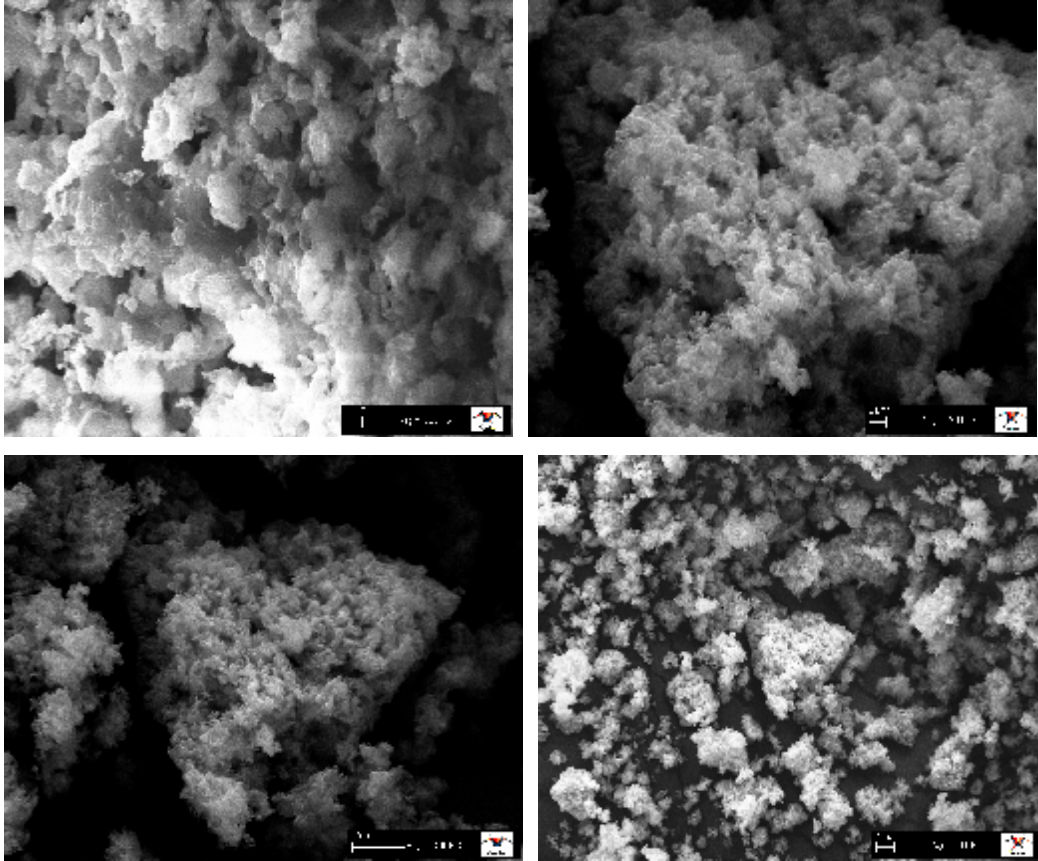
Çizelge 4.6. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3: x\text{Eu}, x\text{Dy}$ yapısına ait EDX grafiği.Çizelge 4.7. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3: x\text{Eu}, x\text{Dy}$ yapısı için EDX analiz sonuçları

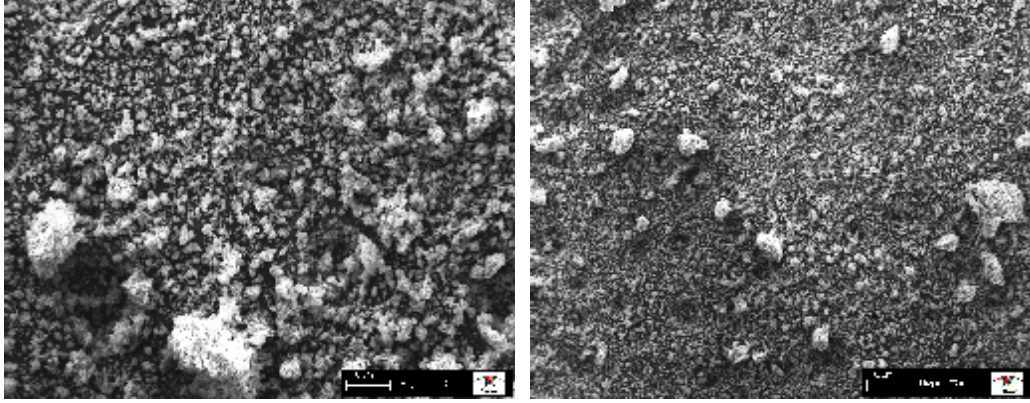
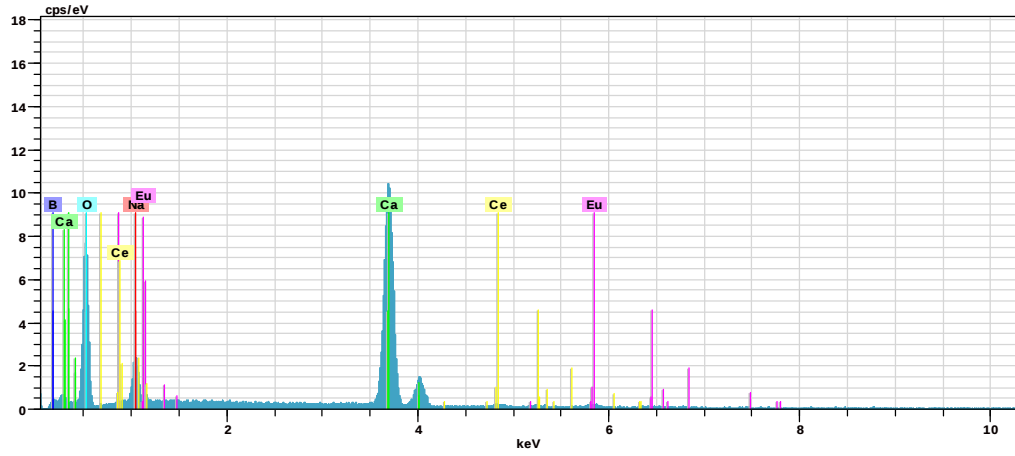
Element	A.N	Ağırlık Yüzdesi (%)	Atomik Yüzde (%)
B	5	3.41	5.99
O	8	67.74	80.31
Na	11	2.50	2.06
Ca	20	23.99	11.36
Eu	63	1.36	0.17
Dy	66	1.00	0.12
Total		100.00	100.00

$\text{NaCa}_{3.94}(\text{BO}_3)_3: (0.03 \text{ Eu}:0.03 \text{ Dy})$ yapısının ana kristal yapısının EDX analiz sonuçlarında elementlerin atomik yüzdeleri incelendiğinde yapının kabul edilebilir ve istenilen sitokiyometride olduğu Eu ve Dy elementlerinin hemen hemen uygun oranlarda yapının içerisine girerek kristali oluşturduğu görülmektedir. Ancak, bu yapı içerisinde, B ve Ca elementlerinin yüzdeliklerinin aynı anda karşılaştırması yapıldığında B elementinin Ca elementine göre bir miktar az olarak yapı içerisinde bulunması gerekirken, yapıya girmesi beklenen miktarın hemen hemen yarısının sisteme dahil olduğu görülmektedir. Buradan da B elementinin yüzeyde homojen bir şekilde bulunmadığı, belirli bölgesel yığılımlar gösterdiği söylenebilir.

4.3.3. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3: (\text{xEu}, \text{xCe})$

Ce katkılanarak üretilen, $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3: \text{xEu}, \text{xCe}$ bileşiğinin konsantrasyon miktarının, mikro yapısı ile yüzey özelliklerine olan etkisinin daha detaylı incelenmesi için bileşiklerin SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Sırasıyla 1.000, 3.000, 5.000 ve 50.000 büyütmede çekilen SEM fotoğrafları (Şekil 4.19) de verilmiştir. Ayrıca EDX analizinden elde edilen ağırlık ve atomik yüzde değerleri (Çizelge 4.8-4.9) de verilmiştir.



Şekil 4.19. NaCa_{4-2x}(BO₃)₃:(0.05 Eu;0.05Ce) Katkılı SEM GörüntüleriÇizelge 4.8. NaCa_{4-2x}(BO₃)₃: xEu, xCe yapısına ait EDX grafiği.Çizelge 4.9. NaCa_{4-2x}(BO₃)₃: xEu,xCe yapısı için EDX analiz sonuçları

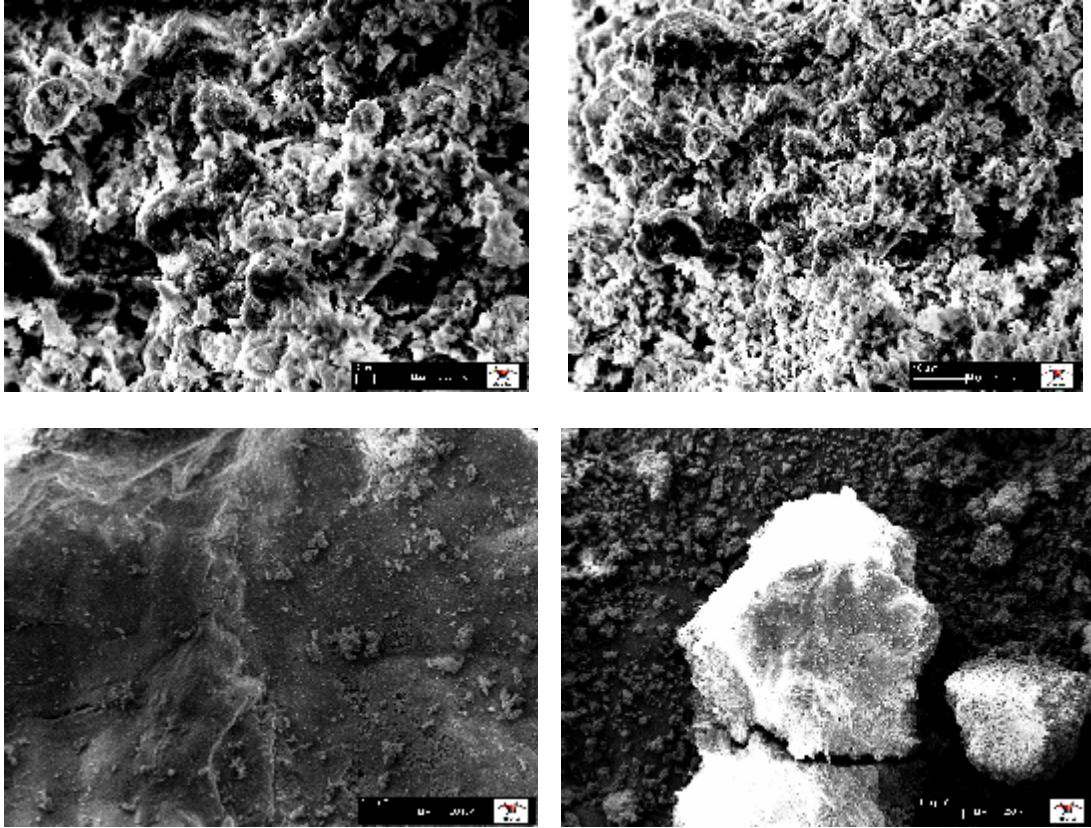
Element	A.N	Ağırlık Yüzdesi (%)	Atomik Yüzde (%)
B	5	6.54	11.76
O	8	58.31	70.92
Na	11	4.03	3.41
Ca	20	27.72	13.46
Eu	63	1.17	0.16
Ce	58	2.23	0.29
Total		100.00	100.00

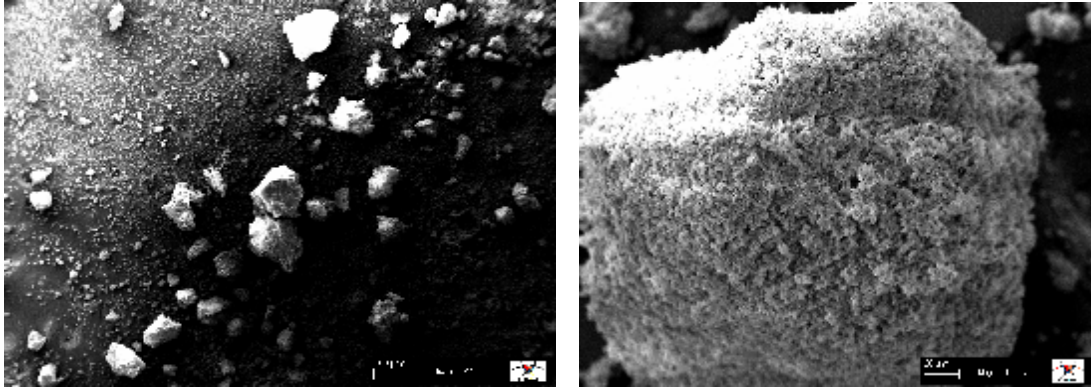
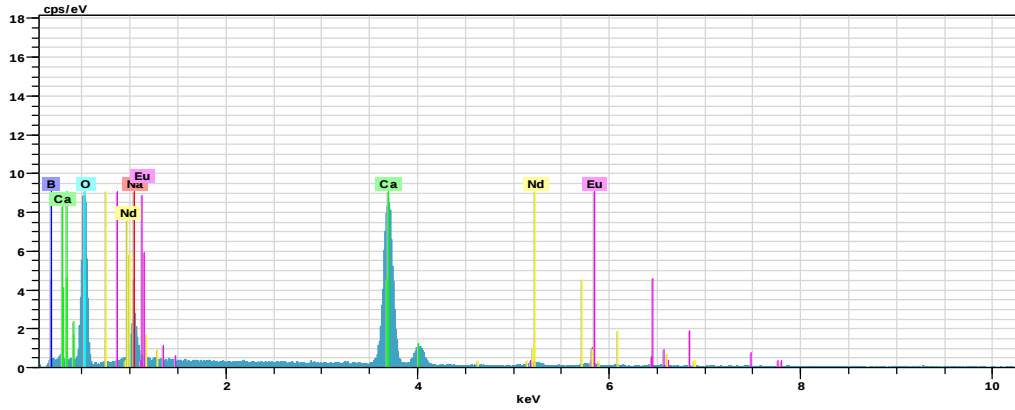
NaCa_{3,9}(BO₃)₃: (0.05 Eu:0.05 Ce) yapısının ana kristal yapısının EDX analiz sonuçlarında elementlerin atomik yüzdeleri incelendiğinde yapının kabul edilebilir ve istenilen sitokiyometride olduğu Eu ve Ce elementlerinin yapının içerisine girerek

kristali oluşturduğu görülmektedir. Ancak, Eu ve Ce elementlerinin yüzdelерinin hemen hemen aynı olması gerekirken Ce elementinin Eu elementine göre daha az bir şekilde yapı içerişine girdiğı görülmektedir. Buradan da Ce elementinin yüzeyde homojen bir şekilde bulunmadığı, belirli bölgesel yığılımlar gösterdiği söylenebilir.

4.3.4. NaCa (BO₃)₃: (xEu, xNd)

Nd katkılanarak üretilen, NaCa_{4-2x}(BO₃)₃: xEu, xNd bileşiğinin konsantrasyon miktarının, mikro yapısı ile yüzey özelliklerine olan etkisinin daha detaylı incelenmesi için bileşiklerin SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Sırasıyla 1.000, 3.000, 5.000 ve 50.000 büyütmede çekilen SEM fotoğrafları (Şekil 4.20) de verilmiştir. Ayrıca EDX analizinden elde edilen ağırlık ve atomik yüde değeri (Çizelge 4.10-4.11) de verilmiştir.



Şekil 4.20. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3:(0.07\text{Nd};0.07\text{Nd})$ Katkılı SEM GörüntüleriÇizelge 4.10. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3: x\text{Eu}, x\text{Nd}$ yapısına ait EDX grafiğiÇizelge 4.11. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3: x\text{Eu}, x\text{Ce}$ yapısı için EDX analiz sonuçları.

Element	A.N	Ağırlık Yüzdesi (%)	Atomik Yüzde (%)
B	5	6.58	11.79
O	8	59.64	72.19
Na	11	4.29	3.61
Ca	20	24.25	11.72
Eu	63	3.28	0.44
Nd	60	1.96	0.25
Total		100.00	100.00

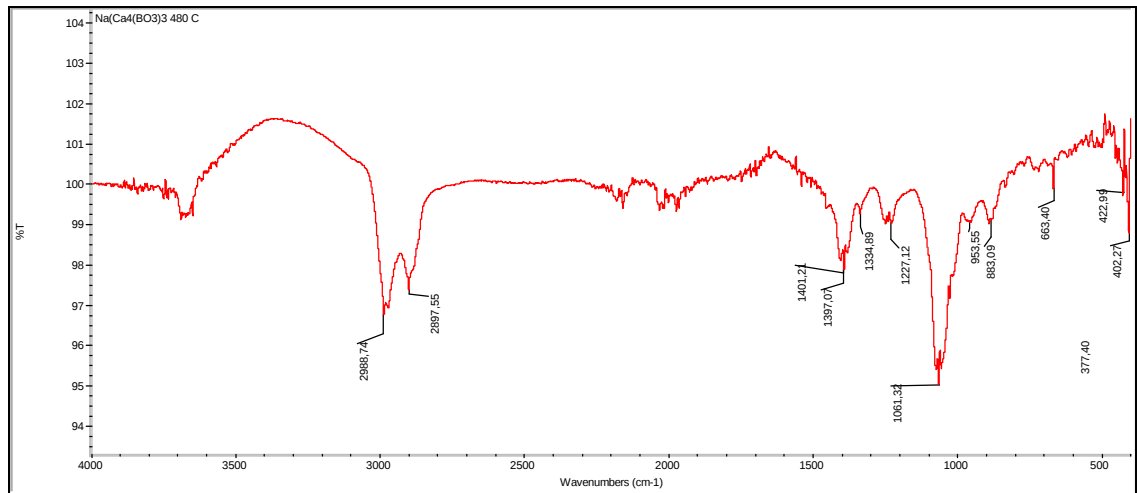
$\text{NaCa}_{3.86}(\text{BO}_3)_3: (0.07 \text{Eu}; 0.07 \text{Nd})$ yapısının ana kristal yapısının EDX analiz sonuçlarında elementlerin atomik yüzdeleri incelendiğinde yapının istenilen sitokiyometride olduğu Eu ve Nd elementlerinin yapının içerisine girerek kristali oluşturduğu görülmektedir. Ancak, Eu ve Nd elementlerinin yüzdeliklerinin hemen

hemen aynı olması gerekirken Eu elementinin Nd elementine göre daha az bir şekilde yapı içerisine girdiği görülmektedir. Buradan da Eu elementinin yüzeyde homojen bir şekilde bulunmadığı, belirli bölgesel yığılımlar gösterdiği söylenebilir.

Ayrıca yukarıdaki tüm yapılar birlikte değerlendirildiğinde O miktarının, üç yapı için hemen hemen aynı olduğu gözlemlenirken $\text{NaCa}_{3.94}(\text{BO}_3)_3$: (0.03 Eu:0.03 Dy) yapısında bir miktar artış olduğu gözlenmiştir. Buradan bir miktar oksijenin havadan sistem içerisine girdiği yorumlanabilir.

4.4. FT-IR Spekturumu

Sentezlenen fosforesans maddelerin yapısındaki B–O koordinasyon çevresinin daha da iyi doğrulanabilmesi açısından oda sıcaklığında alınan FT-IR spektrumu sonuçları (Şekil 4.21-4.31) literatür değerleri ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.21 $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ ana kristal yapısı için FT-IR pikleri.

Şekil 4.21’ de, verilen FT – IR spektrumunda $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ ana kristal yapısında yer alan spesifik B – O bağlarına ait pik değerleri aşağıdaki gibidir.

$\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ yapısında gözlenen B – O gerilme frekans değerleri:

1397,07 cm^{-1} (ikili bant)

1334,89 cm^{-1}

1227,12 cm^{-1} (ikili bant)

1061, 32 cm^{-1} (ikili bant)

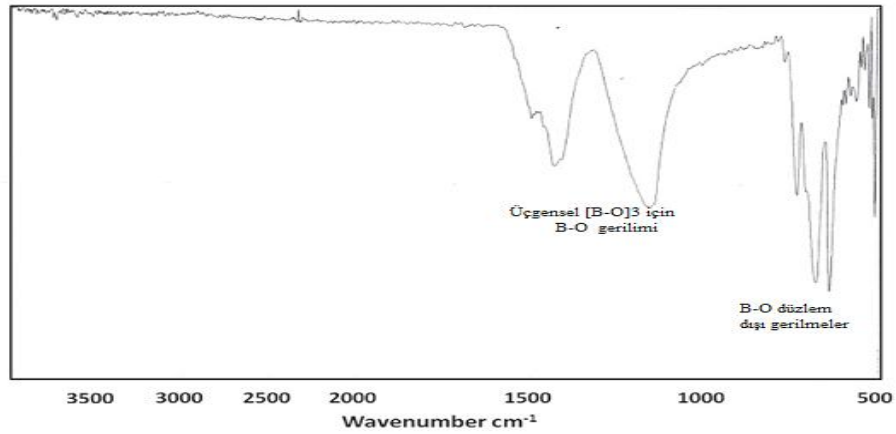
$\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ yapısında gözlenen B – O düzlem dışı frekans değerleri:

935, 55 cm^{-1}

883, 09 cm^{-1}

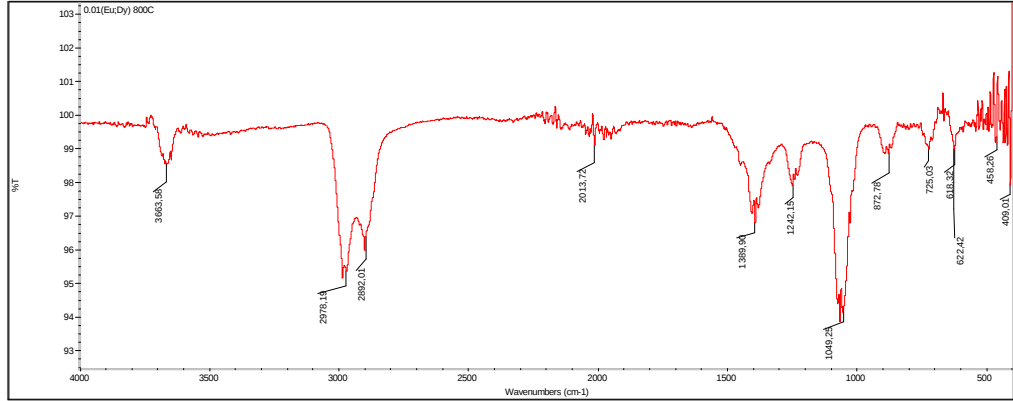
663, 40 cm^{-1}

Elde edilen deneysel sonuç verilerinin literatür değerleri (Şekil 4.22) (A.B.Gawande, ve arkadaşları 2014) ve (Wu 2006 ve Pekgözlü 2012) ile uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.22. B-O gerilmeleri için FT-IR spektrumu literatür değeri.

Şekil 4.23’de FT–IR sonucu verilen $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3;(0.01\text{Eu};0.01\text{Dy})$ yapısında yer alan spesifik B–O bağlarına ait pik değerleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.23. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3;(0.01 \text{ Eu};0.01\text{Dy})$ yapısı için FT-IR pikleri.

$\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3;(0.01\text{Eu};0.01\text{Dy})$ yapısı için B – O gerilme frekans değerleri:

$1389,90 \text{ cm}^{-1}$ (ikili bant)

$1241,15 \text{ cm}^{-1}$

$1049,25 \text{ cm}^{-1}$ (ikili bant)

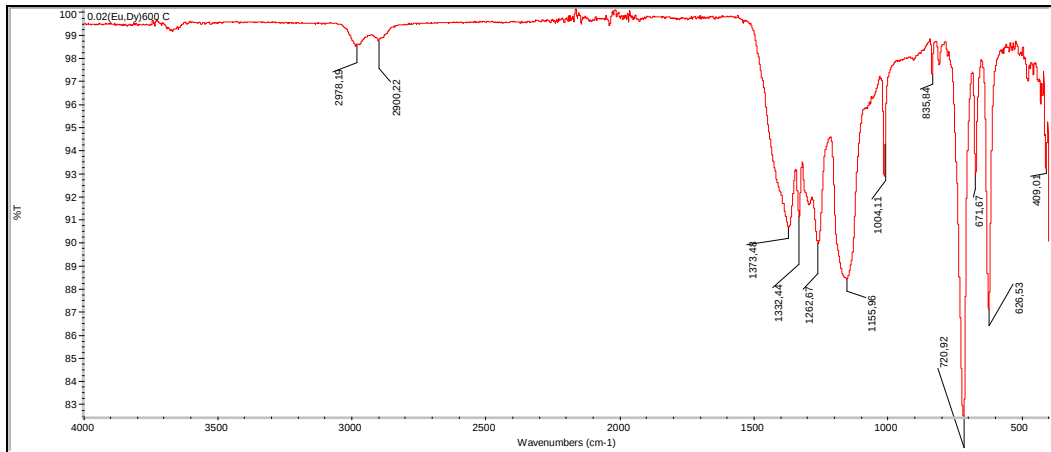
B – O düzlem dışı frekans değerleri:

$872,78 \text{ cm}^{-1}$

$725,03 \text{ cm}^{-1}$

$622,42 \text{ cm}^{-1}$

Şekil 4.24’de FT–IR sonucu verilen $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3;(0.02\text{Eu};0.02\text{Dy})$ yapısında yer alan spesifik B–O bağlarına ait pik değerleri aşağıdaki gibidir



Şekil 4.24. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3;(0.02 \text{ Eu};0.02\text{Dy})$ yapısı için FT-IR pikleri

NaCa_{4-2x}(BO₃)₃:(0.02 Eu;0.02Dy) yapısında gözlenen B–O gerilme frekans değerleri:

1373,48 cm⁻¹

1332,44 cm⁻¹ (ikili bant)

1262,67 cm⁻¹

1155,96 cm⁻¹ ve 1004,11 cm⁻¹

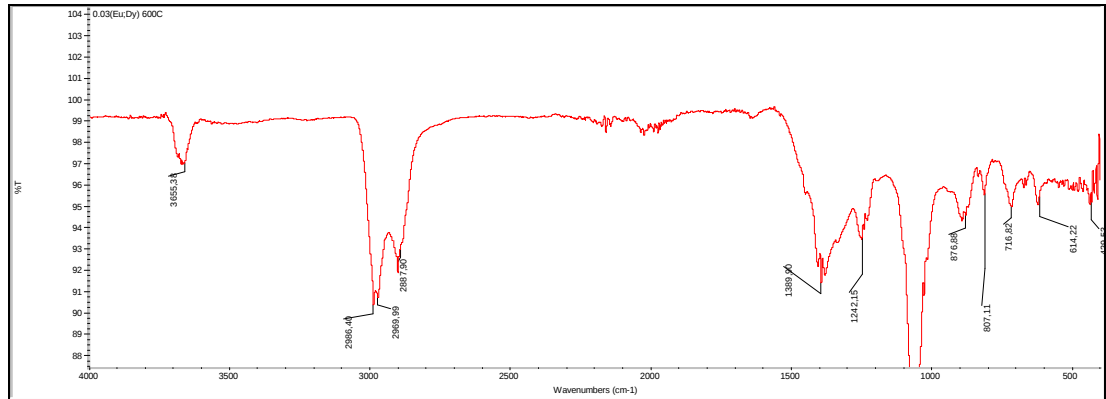
B – O düzlem dışı frekans değerleri:

835,84 cm⁻¹

720, 92 cm⁻¹

671, 67 cm⁻¹

Şekil 4.25’de FT–IR sonucu verilen NaCa₄(BO₃)₃:(0.03Eu;0.03Dy) yapısında yer alan spesifik B–O bağlarına ait pik değerleri aşağıdaki gibidir



Şekil 4.25. NaCa_{4-2x}(BO₃)₃:(0.03 Eu;0.03Dy) yapısı için FT-IR pikleri.

NaCa_{4-2x}(BO₃)₃:0.03Eu,0.03Dy yapısında gözlenen B – O gerilme frekans değerleri:

1389, 90 cm⁻¹ (ikili bant)

1241,15 cm⁻¹ (ikili bant) ve 1100 cm⁻¹

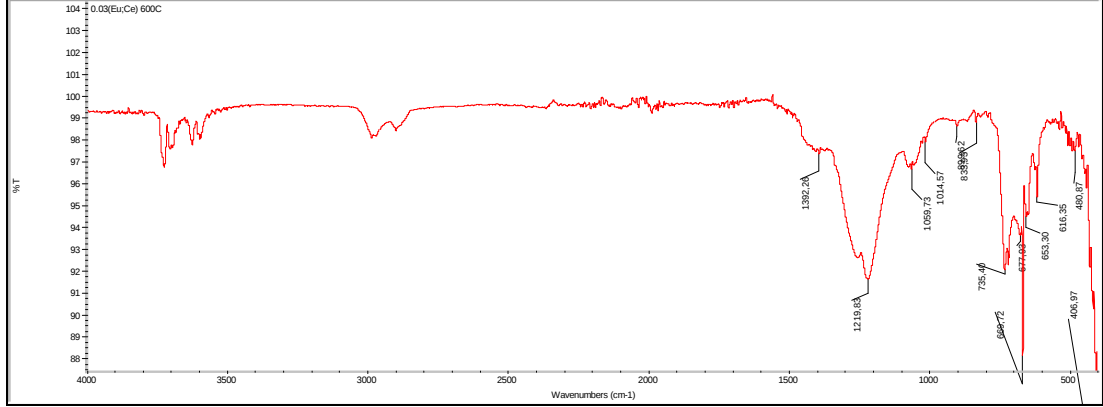
B – O düzlem dışı frekans değerleri:

876, 88 cm⁻¹

807, 11 cm⁻¹

716, 82 cm⁻¹ ve 614,22 cm⁻¹

Şekil 4.26’de FT-IR sonucu verilen $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3(0.03\text{Eu};0.03\text{Ce})$ yapısında yer alan spesifik B–O bağlarına ait pik değerleri aşağıdaki gibidir



Şekil 4.26. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3; (0.03\text{Eu},0.03 \text{Ce})$ yapısı için FT-IR pikleri.

$\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3(0.03\text{Eu};0.03\text{Ce})$ yapısında gözlenen B–O gerilme frekans değerleri:

1219, 83 cm^{-1} (ikili bant),

1059, 73 cm^{-1}

1014, 57 cm^{-1}

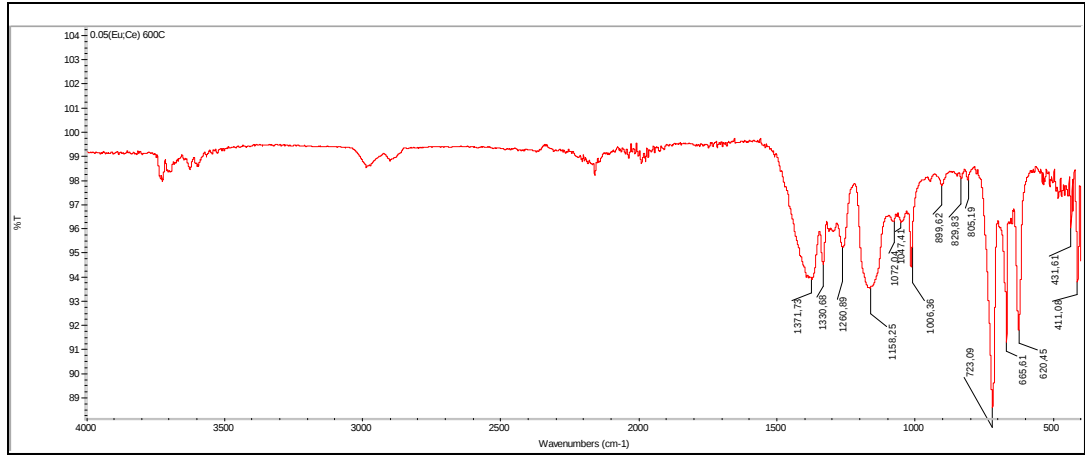
B – O düzlem dışı frekans değerleri:

735, 40 cm^{-1}

669, 72 cm^{-1}

677, 93 cm^{-1}

Şekil 4.27’de FT-IR sonucu verilen $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3(0.05\text{Eu};0.05\text{Ce})$ yapısında yer alan spesifik B–O bağlarına ait pik değerleri aşağıdaki gibidir



Şekil 4.27. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$; (0.05 Eu, 0.05 Ce) yapısı için FT-IR pikleri

$\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$; (0.05 Eu; 0.05 Ce) yapısı için B – O gerilme frekans değerleri:

1330, 68 cm^{-1}

1260, 89 cm^{-1}

1158, 25 cm^{-1}

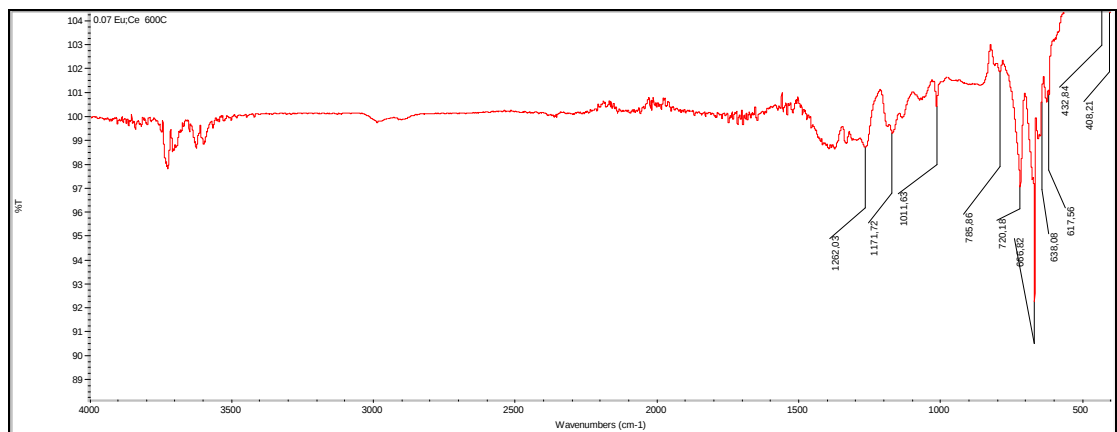
B – O düzlem dışı frekans değerleri:

899, 62 cm^{-1}

829, 83 cm^{-1} ve 805, 19 cm^{-1}

723, 09 cm^{-1} ve 665, 61 cm^{-1}

Şekil 4.28’de FT–IR sonucu verilen $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$; (0.07Eu; 0.07Ce) yapısında yer alan spesifik B–O bağlarına ait pik değerleri aşağıdaki gibidir



Şekil 4.28. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3$; (0.07 Eu, 0.07Ce) yapısı için FT-IR pikleri

NaCa_{4-2x}(BO₃)₃;(0.07Eu;0.07Ce) yapısında gözlenen B – O gerilme frekans değerleri:

1262, 03 cm⁻¹

1171, 72 cm⁻¹(ikili bant),

1011, 63 cm⁻¹

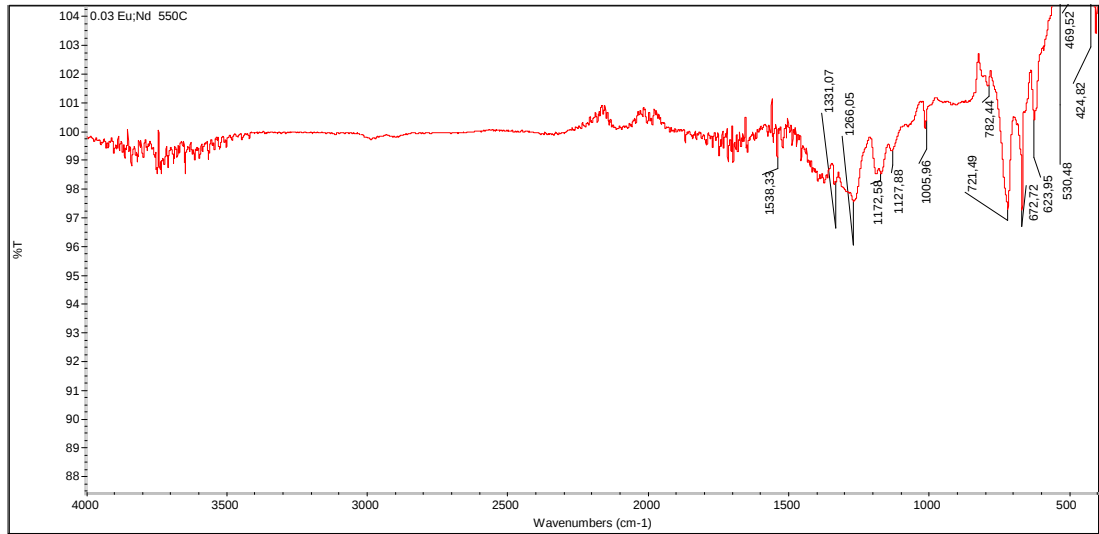
B – O düzlem dışı frekans değerleri:

785, 86 cm⁻¹

720, 18 cm⁻¹

666, 82 cm⁻¹

Şekil 4.29’de FT–IR sonucu verilen NaCa₄(BO₃)₃;(0.03Eu;0.03Nd) yapısında yer alan spesifik B–O bağlarına ait pik değerleri aşağıdaki gibidir



Şekil 4.29. NaCa_{4-2x}(BO₃)₃;(0.03 Eu;0.03Nd) yapısı için FT-IR pikleri

NaCa_{4-2x}(BO₃)₃;(0.03Eu;0.03Nd) yapısında gözlenen B – O gerilme frekans değerleri:

1331, 07 cm⁻¹

1266,05 cm⁻¹ (ikili bant)

1172, 58 cm⁻¹ (ikili bant)

1127, 88 cm^{-1}

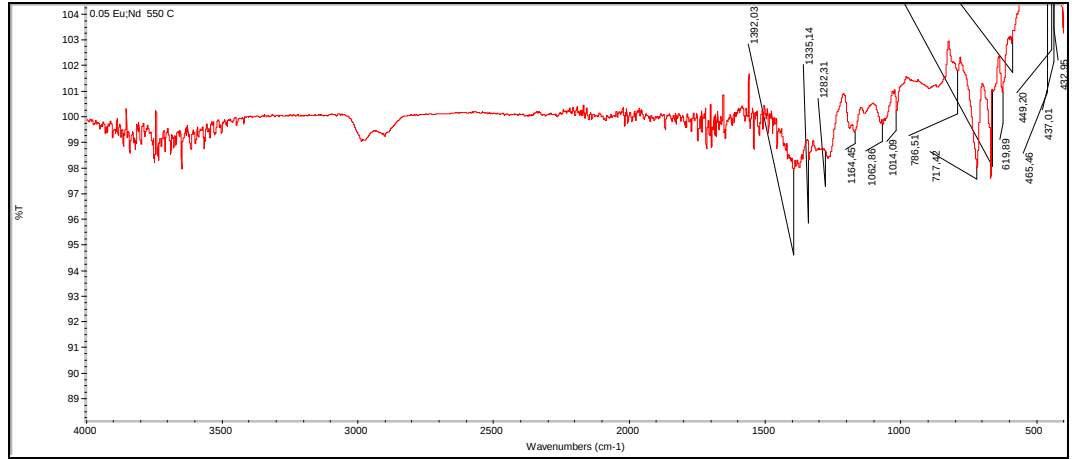
B – O düzlem dışı frekans değerleri:

782, 44 cm^{-1}

721, 49 cm^{-1}

672, 72 cm^{-1}

Şekil 4.30’da FT–IR sonucu verilen $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3(0.05\text{Eu};0.05\text{Nd})$ yapısında yer alan spesifik B–O bağlarına ait pik değerleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.30. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3(0.05 \text{Eu};0.05 \text{Nd})$ yapısı için FT-IR pikleri

$\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3(0.05\text{Eu};0.05\text{Nd})$ yapısında gözlenen B –O gerilme frekans değerleri:

1393, 03 cm^{-1}

1335, 14 cm^{-1} (ikili bant)

1281, 31 cm^{-1}

1164, 45 cm^{-1} (ikili bant), 1062, 86 cm^{-1} ve 1014, 09 cm^{-1}

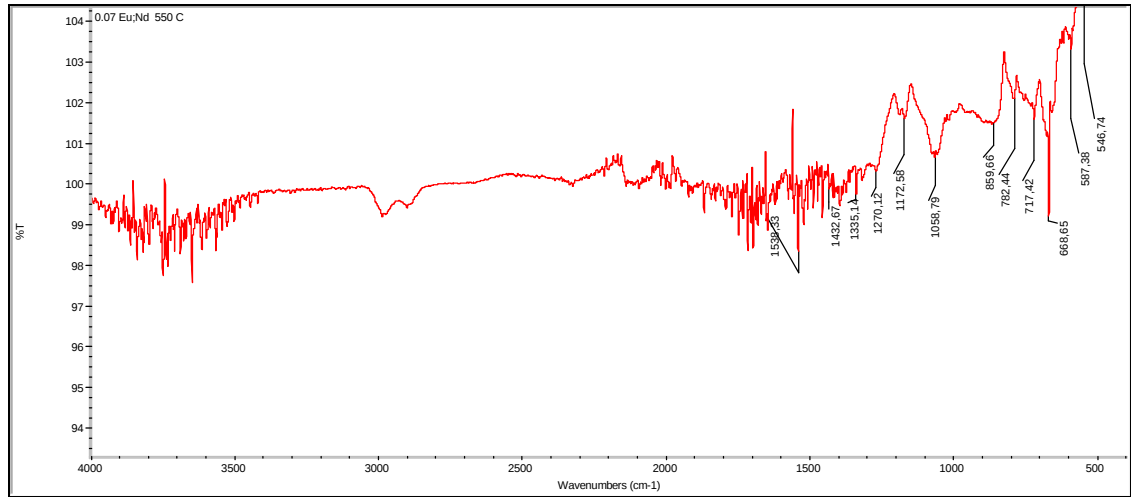
B – O düzlem dışı frekans değerleri:

786, 51 cm^{-1}

712, 42 cm^{-1} ve

619, 89 cm^{-1}

Şekil 4.31’da FT-IR sonucu verilen $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3(0.07\text{Eu};0.07\text{Nd})$ yapısında yer alan spesifik B-O bağlarına ait pik değerleri aşağıdaki gibidir



Şekil 4.31. $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3(0.07 \text{Eu};0.07\text{Nd})$ yapısı için FT-IR pikleri.

$\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3(0.07\text{Eu};0.07\text{Nd})$ yapısında gözlenen B –O gerilme frekans değerleri:

1335, 14 cm^{-1}

1270, 12 cm^{-1}

1172, 58 cm^{-1} (ikili bant),

B – O düzlem dışı frekans değerleri:

859, 66 cm^{-1}

782, 44 cm^{-1} , 717, 42 cm^{-1}

668, 58 cm^{-1}

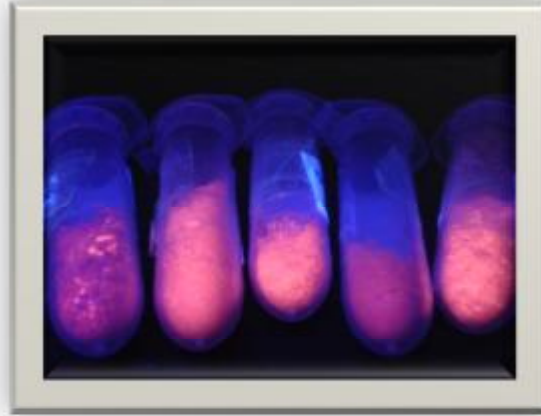
B-O titreşim frekansları bor koordinasyonuna bağlıdır. Koordine BO_n gruplarının gerilme frekansları koordinasyon sayısı, n arttıkça azalır (Pekgözlü 2012). (Şekil 4.20-4.30) de verilen deneysel sonuçlara bakıldığında BO_3 grubunda yer alan asimetrik B –O bağ gerilim bantlarının 1150 -1500 cm^{-1} aralığında yer aldığı gözlenmiştir. BO_3 gruplarının kümeleşmesi ile ilkinin (oksijene bağlı tek B atomu olan) kısa B – O bağının olduğu diğerinin ise daha uzun olan B – O – B bağının olduğu iki tür B – O bağı oluştuğu görülmüştür. B – O gerilme frekansları 1200 – 1450 cm^{-1} civarında ikili bant ya da bant grupları halinde oluşmaktadır (Pekgözlü

2012, You 2001, Wu, 2006). Örneklerin FT-IR sonuçlarından görüldüğü gibi $[\text{BO}_3]^{3-}$ gruplarının varlığını doğrulayan düzlem dışı B – O bükülmeleri max. 700-800 cm^{-1} aralığında gözlenirken, üçgensel $[\text{BO}_3]^{3-}$ gruplarının B – O gerilimini gösteren güçlü bantlar ise 1100 cm^{-1} üzerinde oluşmuştur (Pekgözlü 2011, Rulmont 1989, Wu 2004). Ayrıca; farklı B – O bağ uzunluklarından kaynaklanan 1100 cm^{-1} üzerinde birbirine çok yakın piklerin de varlığı gözlenmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada, çok büyük bir ekipman gerektirmemesi, kolay bir proses ile çok hızlı bir şekilde reaksiyonların gerçekleşmesi, elde edilen ürünlerin kırılğan bir yapıda olduğu için uzun öğütme işlemlerine gerek duyulmaması ve bol gözenekli iyi kristalize olmuş lüminesans özelliklere sahip maddelerin sentezlenebilmesi açısından yanma yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem kullanılarak çalışmalara esas teşkil etmesi açısından öncelikli olarak ana kristal yapı $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ sentezi gerçekleştirilmiştir.

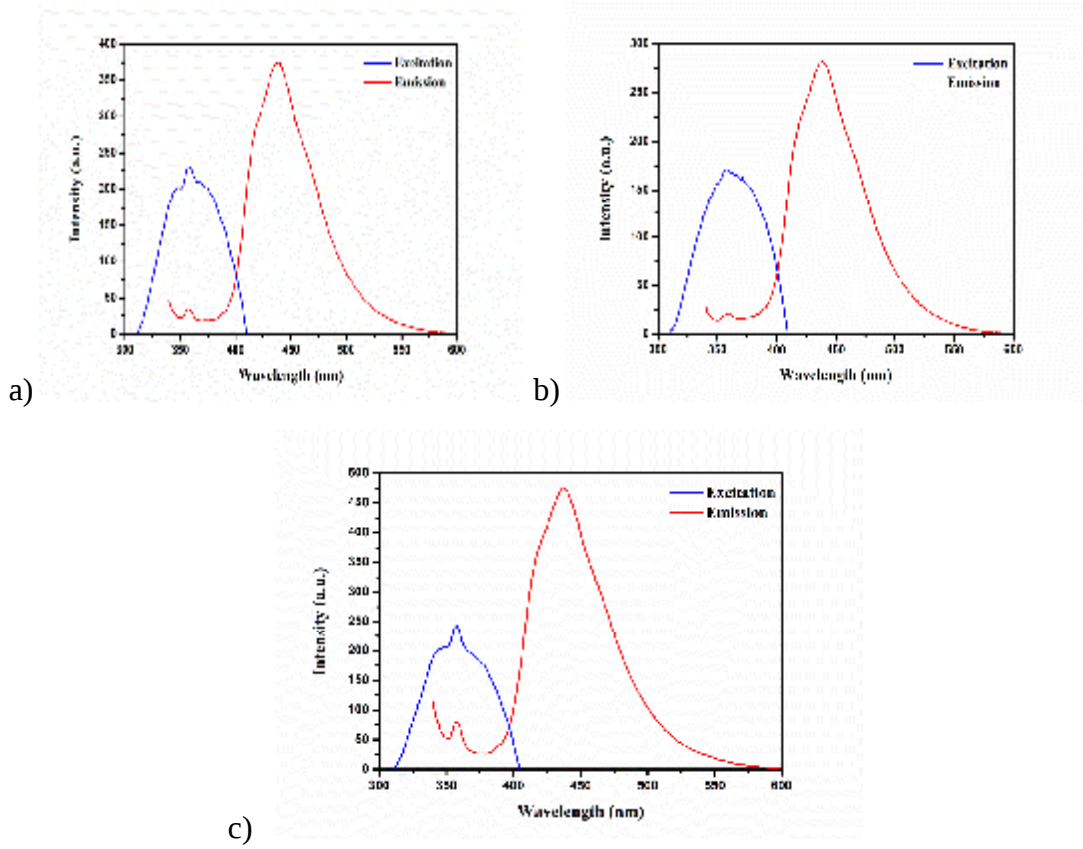
Lüminesans özellikli maddelerde ışımadan doğrudan lantanitlerin sorumlu olması sebebi ile elde edilen $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3$ yapısına birincil aktivatör olarak Eu kullanılmış ve bu lantanitin yanında tuzak olarak Nd, Dy ve Ce ko-aktivatörleri kullanılmıştır. UV lambası ile 10'ar dakika uyarma sonrasında elde edilen maddelerin ışıma yaptığı gözlenmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Elde edilen lüminesans maddelerin karanlık ortamda ışıması.

İşıma mekanizmasının, Eu^{2+} ışımasının genellikle 4f–5d geçişinden kaynaklandığı kabul edilmektedir. Eu^{2+} 'nın 4f elektronları, en dış kabuğun kalkan görevi görmesi dolayısıyla, yapıdaki değişikliklere karşı güçlü olmasına rağmen, 5d elektronları bu değişimler ile kolayca ayrılabilir.

Sentezlenen çok sayıdaki maddeler arasında Şekil 5.2'de verilen üç tane maddenin birbirlerine yakın dalga boyunda yaklaşık 450 nm de en yüksek ışıma şiddeti gösterdikleri görülmüştür.



Şekil 5.2. a) $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3:(0.03\text{Eu},0.03\text{Dy})$, b) $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3:(0.03\text{Eu},0.05\text{Ce})$, c) $\text{NaCa}_{4-2x}(\text{BO}_3)_3:(0.03\text{Eu},0.03\text{Dy})$, bileşiklerinin emisyon spektrumu.

Işıma şiddeti üzerine lantanit konsantrasyonunun etkisini incelemek amacı ile Eu konsantrasyonunu sabit tutarak, ikincil aktivatör konsantrasyonları 1:2, 1:3 ve 1: 4 oranlarında değiştirilerek denemeler yapılmıştır. En şiddetli ışımaya yapan Eu katkılı bileşiklerin yapısal özellikleri ve ışımaya şiddetleri ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen PL spektrumlarına göre, ko-aktivatör konsantrasyonlarının artırılmasının emisyon şiddetinin artırıcı yönün tam tersine, ışımaya şiddetinde azalmaya yol açtığı görülmüştür.

Deneyisel çalışmalar sonucunda, elde edilen lüminesans özelliklere sahip maddelerin; yol işareti ve çizgilerinde, acil çıkış yazılarında, tekstil ürünlerinde vb, birçok endüstriyel alanda kullanım alanına sahip olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- COTTON, F.A., WILKINSON, G., Advanced Inorganic Chemistry, Fifth Edition, New York, USA, (1988).
- CLABAU, F., ROCQUEFELTE, X., JOBIĆ, S., DENIARD P., WHANGBO M.-H., GARCÍA A., AND LE MERCIER T., Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors Eu^{2+} -Doped SrAl_2O_4 with co-dopants Dy^{3+} and B^{3+} , *Chem. Mater.*, **17**, 3904-3912, 2005.
- CHIKTE D., OMANWAR S.K., “Luminescence properties of red-emitting phosphor NaSrBO_3 : Eu^{3+} prepared with novel combustion synthesis method”. *Journal of Luminescence* 142 (2013) 18—183.
- DIAZ, A., KESZLER, D.A., *Chem. Mater.*, 9, (1997), 2071.
- EKAMBARAM S., PATIL K.C., MAAZA M., “Synthesis of lamp phosphors: facile combustion approach”, *Journal of Alloys and Compounds* 393 (2005) 81-92.
- GAWANDE A.B., SONEKAR R.P., OMANWAR S.K. “Synthesis and PL study of UV emitting phosphor $\text{KCa}_4(\text{BO}_3)_3$: Pb^{2+} ”. *Journal of Luminescence* 114 9 (2014) 200-203.
- GREENWOOD, N.N, “Chemistry of The elements, Butterworth-Heinemann, Oxford, (1972).
- HE, X., ZHOU, J. LIAN, N., SUN, J., GUAN, M., Sm^{3+} activated Gadolinium molybdate: an intense red-emitting phosphor for solid-state Lighting based on InGaN LEDs, *Journal of Luminescence* 130 (2010) 743–747.
- HUIHONG L., HONGBIN L., GUOBIN Z. , YE T., “A comparison of Ce^{3+} luminescence in $\text{X}_2\text{Z}(\text{BO}_3)_2$ (X=Ba, Sr; Z=Ca, Mg) with relevant composition and structure”. *Journal of Luminescence* 149 (2014) 200-203.
- HONGPENG Y. AND GUANGYAN H. “Luminescence and energy transfer phenomena of Several rare earth ions in the $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ”, *Materials Research Bulletin*, 32, 6, 785-790.(1997).
- JU, Z.H., WEI, R.P., MA, J.X., PANG, C.R., LIU, W.S., “A novel Orange emissive phosphor SrWO_4 : Sm^{3+} for white light-emitting diodes”, *Journal of Alloys and Compounds* 507 (2010) 133–136.

- KESZLER, D.A., DÍAZ, A., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 453, (1997), 247.
- KESZLER, D.A., Current Opinion in Solid State and Materials Science, 4, (1999), 155.
- KURTULUS, F., “Bazı Metal Borfosfatların ve Borkarbürlerin Katı-Hal Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Malzemelerin Karakterizasyon Çalışmaları”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Balıkesir, (2003).
- LIANHUA T., BYUNG Y. Y., CHONG-HONG P., HONG LEE P., SUN-IL M., “New red phosphors $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ and $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ doped with Eu^{3+} for PDP applications, Solid State Communications 129 (2004) 43–46.
- LUITEL, H. N., “Preparation and properties of long persistent $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ phosphors activated by rare earth metal ions”, Saga University, Graduate School of Science and Engineering, Department of Energy and Materials Science, Doctor of Philosophy, 2010.
- LAKSHMINARASIMHAN N., VARADARAJU, U.V. “Role of crystallite size on the photoluminescence properties of $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor synthesized by different methods”, Journal of Solid State Chemistry 181 (2008).
- LIGUAN, X.L., XIAONING LI, WEN, J., YANGA, Z., “Luminescent properties of $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphor for White light-emitting diodes”, Powder Technology 200 (2010) 12–15.
- QIU Z., ZHOU Y., L. M., ZHANG A., MA Q., Combustion synthesis of long-persistent luminescent $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, R^{3+} ($\text{M} = \text{Sr, Ba, Ca}$, $\text{R} = \text{Dy, Nd}$ and La) nanoparticles and luminescence mechanism research, Acta Materialia 55, 2615–2620, (2007).
- PEKGOZLU I., ERDOGMUS E., CUBUK E., BASAK A.S. “Synthesis and photoluminescence of $\text{LiCaBO}_3:\text{M}$ ($\text{M}:\text{Pb}^{2+}$ and Bi^{3+}) phosphor”. Journal of Luminescence 132 (2012) 1394-1399.
- SANCHEZ-BENITEZ, J., ANDRES, A., MARCHAL, M., CORDONCILLO, E., VALLET REGI, M., ESCRIBANO, P., “Optical study of $\text{SrAl}_{1.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_4:\text{Eu, R}$ ($\text{R}=\text{Nd, Dy}$) pigments with long-lasting phosphorescence for industrial uses”, Journal of Solid State Chemistry 171 (2003) 273.

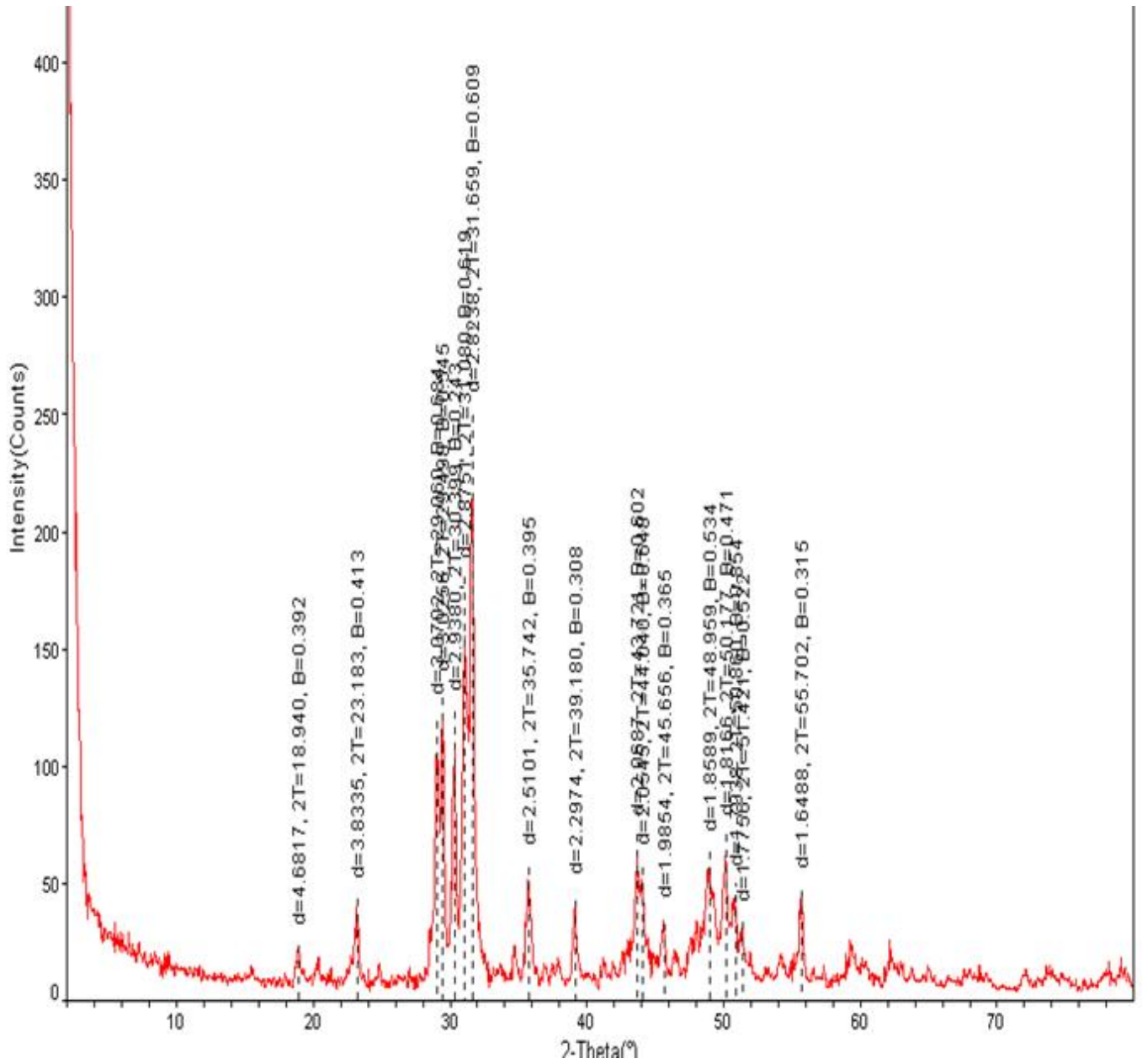
- SHO ABE, K., UEMATSU, K., TODA, M. SATO, “Lluminescent properties of red long persistence phosphors $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{+2}, \text{Mn}^{+2}$ ” Journal of alloys and compounds 408-412 2006.
- SUMER, G., “Bor Bilesikleri”, II.Uluslararası Bor Sempozyumu, Anadolu Üni., Güzel Sanatlar Fak., Seramik Bölümü, Eskisehir, (2004).
- TASCIOGLU, S., “Bor ve Silisyum Kimyası”, Marmara Üniversitesi Yayınları, (1992), 515.
- WU. L., CHEN X. L., XU Y. P., AND SUN Y. P. “Structure Determination and Relative Properties of Novel Noncentrosymmetric Borates $\text{MM}'_4(\text{BO}_3)_3$ ($\text{M}=\text{Na}$, $\text{M}'=\text{Ca}$ and $\text{M}=\text{K}$, $\text{M}'=\text{Ca}$, Sr)” Inorganic Chemistry, 45 (2006) No.7.
- Wu, Z.C., Shi, J.X., Wang, J., Gong, M.L., Su, Q., “A novel blue-emitting phosphor $\text{LiSrPO}_4\text{:Eu}^{2+}$ for white LEDs” , Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 2356–2360.
- YEN, W. M. AND WEBER, M. J., “Inorganic phosphors: compositions, preparation and optical properties”, The CRC Press Laser and Optical Science and Technology Series, 9, 2004.
- YEN, M., W., SHIONOYA, S., YAMAMOTO, H., “Fundamentals Of Phosphors”, Crc Pres, Taylo & Francis Group, 2007.
- YUANHUA, L., ZHONGTAI, Z., TANG, Z., ZHANG, J., ZHENG, Z., LU, X., “The characterization and mechanism of long afterglow in alkaline earth aluminates phosphors co-doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 ,” Materials Chemistry and Physics, 70, 156–159, 2001.
- YI QING, L., YONG XIANG, L., XIONG, Y., WANG, D., YIN, Q., “ $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ phosphors derived from a new sol–gel route,” Micro electronic Journal, 35, 379–382, 2004.
- YAOS., XUE L.H., YAN Y.W. “Concentration quenching of Eu^{2+} in $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2\text{:Eu}^{2+}$ phosphor”. Current Applied Physics 11 (2011) 639-642.
- ZHANG, J., ZHANG, Z., TANG, Z., WANG, T., “A new method to synthesize long afterglow red phosphor”. Ceramic international 30, 225-228, 2004.
- ZHANG, X., SEO, H.J., Luminescence properties of novel $\text{NaBa}_4(\text{BO}_3)_3\text{:Ce}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ Phosphors, Physica B 406 (2011) 77–79.

- ZHANG, X., SEO, H.J., “Luminescence properties of novel Sm^{3+} , Dy^{3+} doped LaMoBO_6 phosphors”, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 2007–010.
- ZHANG X., SEO H. J., “ Photoluminescence and concentration quenching of $\text{NaCa}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor. Journal of Alloys and Compounds 503 (2010) L14-L17.
- ZHANG X., QIU X., SEO H.J. “Luminescence properties of novel Ce^{3+} , Mn^{2+} doped $\text{NaSr}_4(\text{BO}_3)_3$ phosphors”. Current Applied Physics 11 (2011) 442-446.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Seyhan/ADANA' da doğdu. İlköğrenimini Yeşilevler İlköğretim Okulu'nda, orta öğrenimini İstiklal Ortaokulu'nda, lise öğrenimini ise Adana Erkek Lisesi'nde tamamladı. 2001 yılında Niğde Üniversitesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimine başladı ve 2005 yılında mezun oldu. Aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı, 2008 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2008 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. Yabancı Dili İngilizcedir.

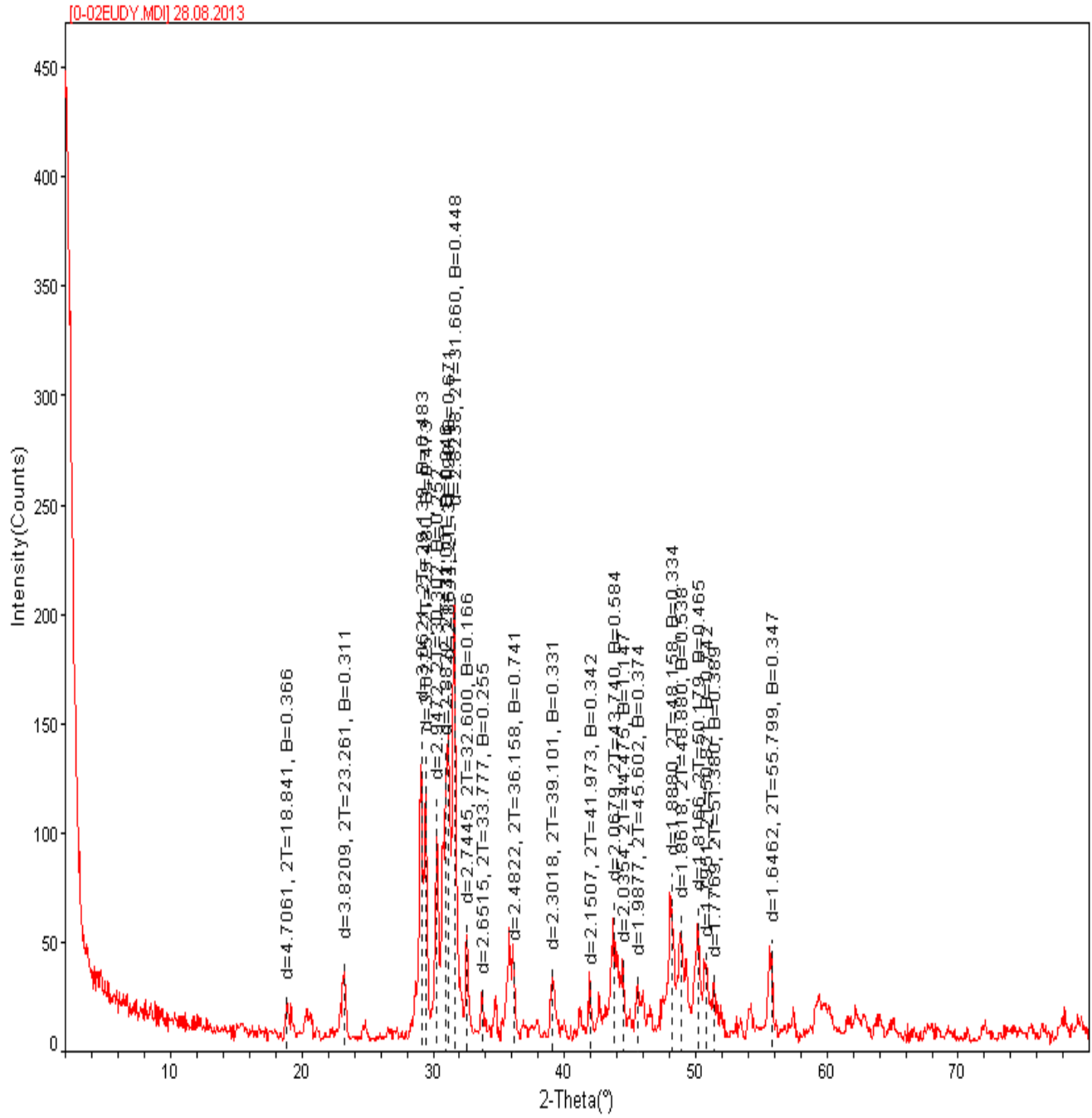
EKLER



EK.1.1.NaCa₄(BO₃)₃;0.01Eu,0.01Dy için XRD Spektrumu

2-Theta d(A)		BG	Height	I%	Area	I%	FWHM XS(A)	
18.940	4.6817	6	16	8.0	369	5.1	0.392	212
23.183	3.8335	6	33	16.4	802	11.1	0.413	202
29.060	3.0702	8	97	48.3	3904	54.2	0.684	121
29.498	3.0256	21	93	46.3	2980	41.4	0.545	153
30.399	2.9380	29	78	38.8	1115	15.5	0.243	372
31.080	2.8751	33	122	60.7	4445	61.7	0.619	135
31.659	2.8238	14	201	100.0	7203	100.0	0.609	137
35.742	2.5101	8	43	21.4	999	13.9	0.395	218
39.180	2.2974	8	32	15.9	579	8.0	0.308	290
43.721	2.0687	14	47	23.4	1665	23.1	0.602	144
44.040	2.0545	16	35	17.4	1335	18.5	0.648	134
45.656	1.9854	12	19	9.5	408	5.7	0.365	245
48.959	1.8589	23	33	16.4	1036	14.4	0.534	167
50.177	1.8166	23	38	18.9	1052	14.6	0.471	191
50.860	1.7938	22	21	10.4	1055	14.6	0.854	104
51.421	1.7756	8	22	10.9	675	9.4	0.522	172
55.702	1.6488	10	32	15.9	593	8.2	0.315	301

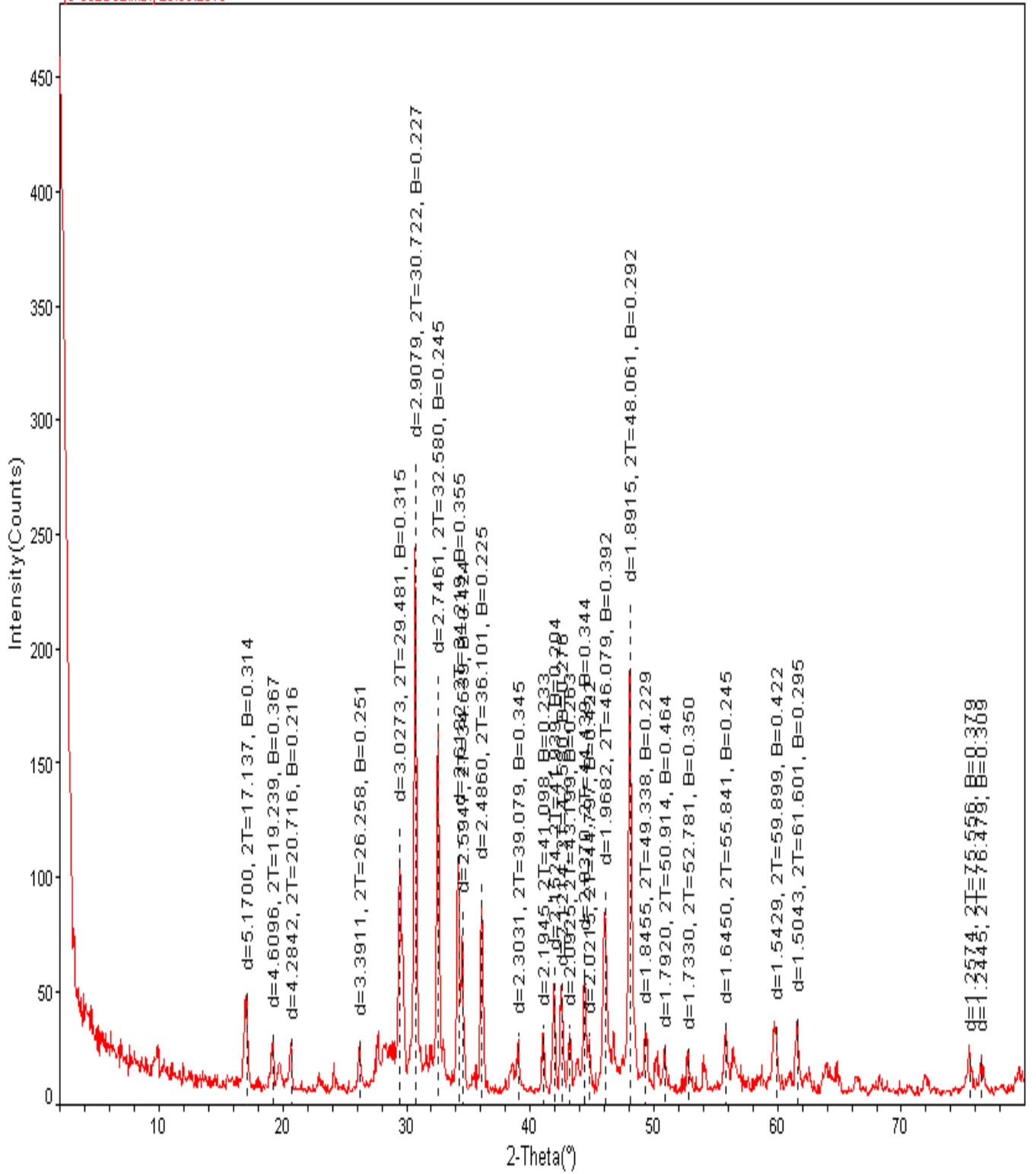
EK.1.2.NaCa₄(BO₃)₃;0.01Eu,0.01Dy için XRD pik değerleri.



EK.1.3.NaCa₄(BO₃)₃;0.02Eu,0.02Dy için XRD Spektrumu

2-Theta d(A)		BG	Height	I%	Area	I%	FWHM	XS(A)
18.841	4.7061	5	17	8.9	366	7.2	0.366	229
23.261	3.8209	6	32	16.8	585	11.6	0.311	276
29.139	3.0621	11	119	62.3	3378	66.7	0.483	174
29.480	3.0275	14	105	55.0	2924	57.8	0.473	178
30.302	2.9472	15	85	44.5	1258	24.8	0.252	356
31.001	2.8822	26	91	47.6	5063	100.0	0.946	88
31.199	2.8644	34	113	59.2	4460	88.1	0.671	124
31.660	2.8238	16	191	100.0	5039	99.5	0.448	189
32.600	2.7445	14	38	19.9	371	7.3	0.166	625
33.777	2.6515	8	16	8.4	240	4.7	0.255	354
36.158	2.4822	6	31	16.2	1351	26.7	0.741	114
39.101	2.3018	7	27	14.1	525	10.4	0.331	268
41.973	2.1507	8	20	10.5	402	7.9	0.342	260
43.740	2.0679	13	47	24.6	1615	31.9	0.584	149
44.475	2.0354	10	26	13.6	1754	34.6	1.147	75
45.602	1.9877	10	21	11.0	462	9.1	0.374	239
48.158	1.8880	25	45	23.6	883	17.4	0.334	273
48.880	1.8618	23	30	15.7	950	18.8	0.538	165
50.179	1.8166	19	38	19.9	1040	20.5	0.465	193
50.821	1.7951	18	21	11.0	916	18.1	0.742	120
51.380	1.7769	7	23	12.0	526	10.4	0.389	235
55.799	1.6462	8	36	18.8	735	14.5	0.347	270

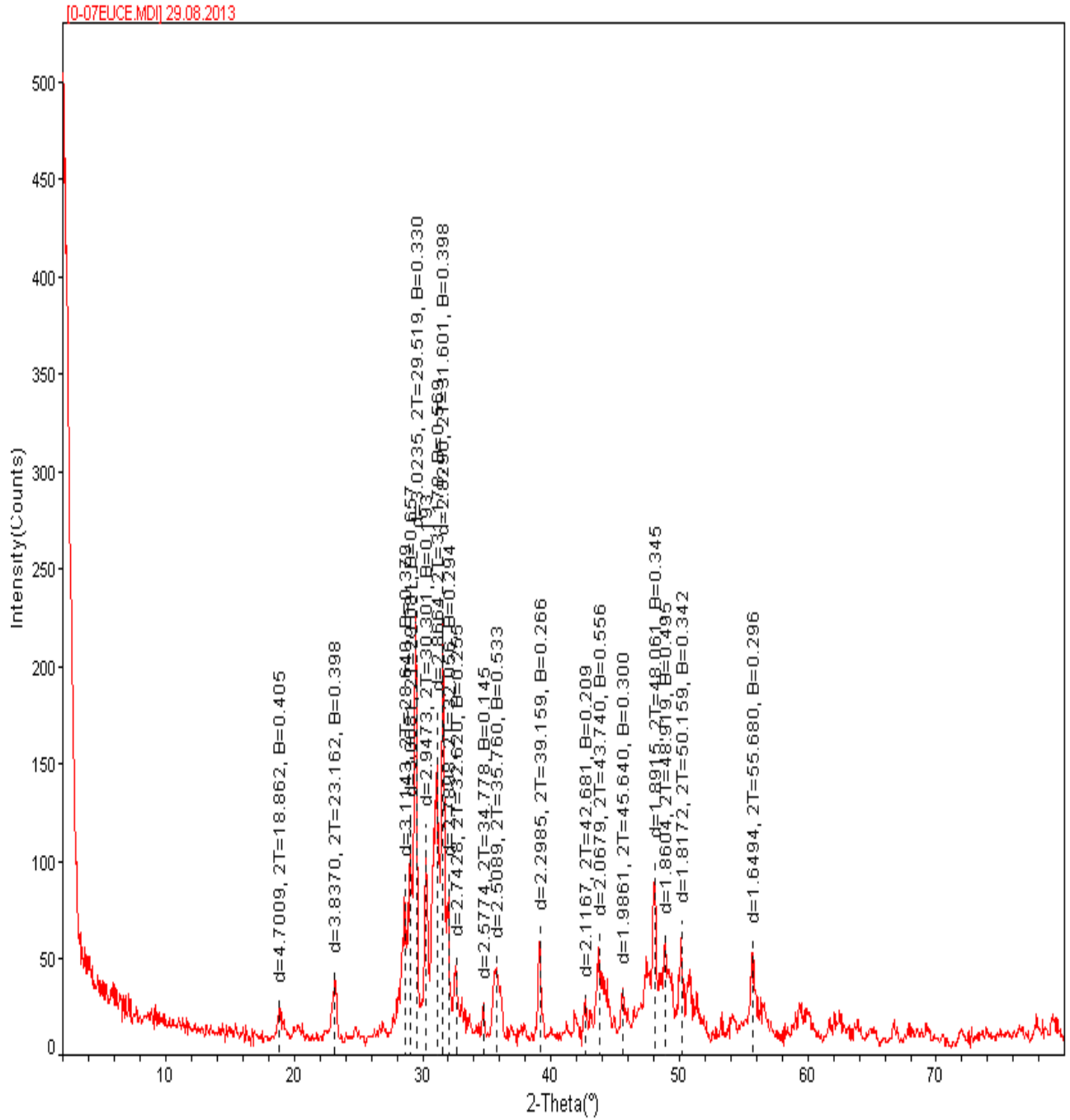
EK.1.4.NaCa₄(BO₃)₃;0.02 Eu,0.02Dy için XRD pik değerleri.



EK.1.5.NaCa₄(BO₃)₃;0.03Eu,0.03Ceğin XRD Spektrumu

2-Theta d(A)		BG	Height	I%	Area	I%	FWHM	XS(A)
17.137	5.1700	8	36	15.7	664	21.7	0.314	270
19.239	4.6096	7	22	9.6	475	15.5	0.367	228
20.716	4.2842	7	18	7.9	229	7.5	0.216	421
26.258	3.3911	6	21	9.2	310	10.1	0.251	354
29.481	3.0273	19	88	38.4	1628	53.2	0.315	275
30.722	2.9079	14	229	100.0	3059	100.0	0.227	404
32.580	2.7461	13	149	65.1	2151	70.3	0.245	369
34.219	2.6182	8	97	42.4	2023	66.1	0.355	244
34.539	2.5947	7	66	28.8	1648	53.9	0.424	202
36.101	2.4860	9	77	33.6	1019	33.3	0.225	415
39.079	2.3031	6	22	9.6	446	14.6	0.345	256
41.098	2.1945	5	25	10.9	343	11.2	0.233	403
41.939	2.1524	6	46	20.1	551	18.0	0.204	480
42.580	2.1214	7	39	17.0	634	20.7	0.276	331
43.199	2.0925	8	22	9.6	340	11.1	0.263	352
44.439	2.0370	8	50	21.8	1012	33.1	0.344	261
44.797	2.0215	9	19	8.3	472	15.4	0.422	209
46.079	1.9682	10	73	31.9	1685	55.1	0.392	228
48.061	1.8915	13	176	76.9	3028	99.0	0.292	316
49.338	1.8455	11	20	8.7	269	8.8	0.229	425
50.914	1.7920	7	16	7.0	437	14.3	0.464	194
52.781	1.7330	5	17	7.4	350	11.4	0.350	264
55.841	1.6450	10	21	9.2	303	9.9	0.245	401
59.899	1.5429	7	26	11.4	646	21.1	0.422	223
61.601	1.5043	8	27	11.8	468	15.3	0.295	334
75.556	1.2574	6	15	6.6	334	10.9	0.379	275
76.479	1.2445	6	15	6.6	273	8.9	0.309	345

EK.1.6.NaCa₄(BO₃)₃;0.03Eu,0.03Ce için XRD pik değerleri

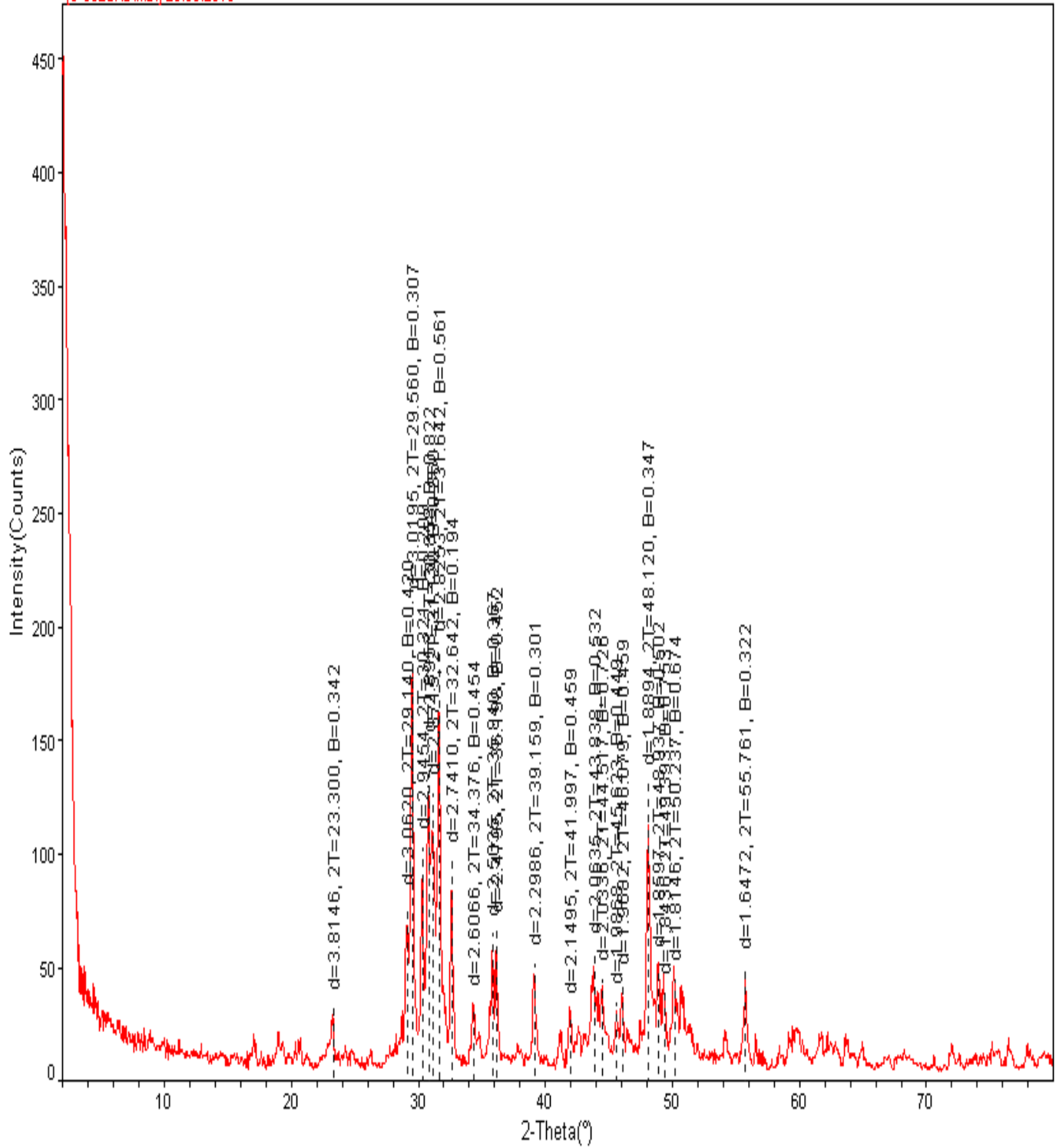


EK.1.7.NaCa₄(BO₃)₃;0.07Eu,0.07Ceğin XRD Spektrumu

2-Theta d(A)		BG	Height	I%	Area	I%	FWHM XS(A)	
18.862	4.7009	7	17	8.5	405	9.1	0.405	205
23.162	3.8370	6	32	16.0	749	16.8	0.398	211
28.640	3.1143	12	68	34.0	1517	34.1	0.379	224
29.081	3.0681	25	81	40.5	3129	70.3	0.657	126
29.519	3.0235	25	200	100.0	3878	87.2	0.330	262
30.301	2.9473	35	67	33.5	759	17.1	0.193	500
31.178	2.8664	40	112	56.0	3750	84.3	0.569	147
31.601	2.8290	31	190	95.0	4449	100.0	0.398	214
32.056	2.7898	21	59	29.5	1021	22.9	0.294	299
32.620	2.7428	21	24	12.0	360	8.1	0.255	353
34.778	2.5774	9	17	8.5	145	3.3	0.145	793
35.760	2.5089	9	35	17.5	1097	24.7	0.533	159
39.159	2.2985	7	50	25.0	783	17.6	0.266	342
42.681	2.1167	10	17	8.5	209	4.7	0.209	465
43.740	2.0679	14	40	20.0	1309	29.4	0.556	156
45.640	1.9861	12	21	10.5	370	8.3	0.300	305
48.061	1.8915	31	57	28.5	1156	26.0	0.345	264
48.919	1.8604	28	27	13.5	786	17.7	0.495	180
50.159	1.8172	22	37	18.5	745	16.7	0.342	268
55.680	1.6494	18	33	16.5	574	12.9	0.296	323

EK.1.8.NaCa₄(BO₃)₃;0.07Eu,0.07Ceğin XRD pik değerleri.

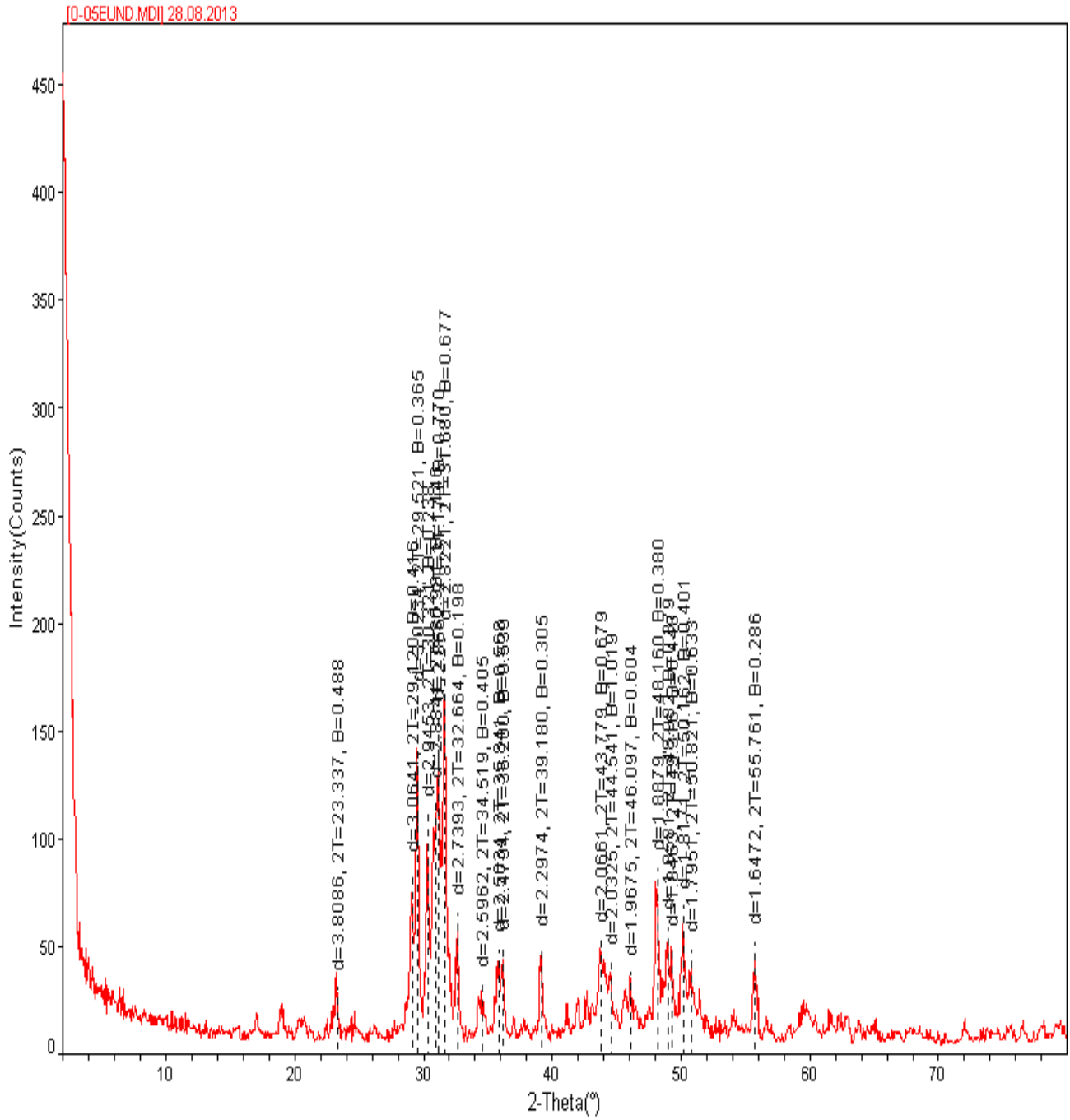
[0-03EUND.MD] 28.08.2013



EK.1.9.NaCa₄(BO₃)₃;0.03Eu,0.03Nd için XRD Spektrumu

2-Theta d(A)		BG	Height	I%	Area	I%	FWHM XS(A)	
23.300	3.8146	8	20	12.5	402	7.9	0.342	248
29.140	3.0620	17	50	31.3	1234	24.3	0.420	201
29.560	3.0195	19	160	100.0	2892	57.0	0.307	283
30.321	2.9454	20	68	42.5	836	16.5	0.209	448
30.858	2.8953	20	105	65.6	5074	100.0	0.822	101
31.120	2.8715	28	81	50.6	4096	80.7	0.860	97
31.642	2.8253	17	145	90.6	4788	94.4	0.561	149
32.642	2.7410	14	69	43.1	789	15.5	0.194	497
34.376	2.6066	8	21	13.1	561	11.1	0.454	188
35.840	2.5035	9	47	29.4	1016	20.0	0.367	236
36.198	2.4795	9	48	30.0	1276	25.1	0.452	190
39.159	2.2986	7	38	23.8	672	13.2	0.301	297
41.997	2.1495	9	17	10.6	459	9.0	0.459	190
43.838	2.0635	16	33	20.6	1033	20.4	0.532	164
44.517	2.0336	16	23	14.4	982	19.4	0.726	119
45.623	1.9868	12	18	11.3	475	9.4	0.449	197
46.079	1.9682	12	25	15.6	675	13.3	0.459	193
48.120	1.8894	14	98	61.3	2001	39.4	0.347	262
48.937	1.8597	14	30	18.8	886	17.5	0.502	177
49.393	1.8436	14	20	12.5	886	17.5	0.753	117
50.237	1.8146	16	23	14.4	912	18.0	0.674	132
55.761	1.6472	7	36	22.5	681	13.4	0.322	294

EK.1.10.NaCa₄(BO₃)₃;0.03Eu,0.03Nd için XRD pik değerleri.



EK.1.11.NaCa₄(BO₃)₃;0.05Eu,0.05Ndçin XRD Spektrumu

2-Theta d(A)	BG	Height	I%	Area	I%	FWHM	XS(A)
23.337	3.8086	7	20	13.6	574	9.8	0.488 170
29.120	3.0641	15	59	40.1	1445	24.7	0.416 203
29.521	3.0234	17	124	84.4	2663	45.5	0.365 234
30.321	2.9453	19	77	52.4	1076	18.4	0.238 382
30.981	2.8841	19	84	57.1	5665	96.8	1.146 72
31.179	2.8662	33	101	68.7	4574	78.2	0.770 108
31.680	2.8221	19	147	100.0	5851	100.0	0.677 123
32.664	2.7393	15	42	28.6	490	8.4	0.198 483
34.519	2.5962	8	20	13.6	477	8.2	0.405 212
35.841	2.5034	8	34	23.1	1136	19.4	0.568 149
36.200	2.4794	9	34	23.1	1077	18.4	0.539 158
39.180	2.2974	7	37	25.2	664	11.3	0.305 293
43.779	2.0661	16	30	20.4	1199	20.5	0.679 127
44.541	2.0325	12	25	17.0	1499	25.6	1.019 85
46.097	1.9675	11	22	15.0	781	13.3	0.604 145
48.160	1.8879	11	64	43.5	1429	24.4	0.380 238
48.982	1.8581	25	26	17.7	579	9.9	0.379 239
49.316	1.8463	22	22	15.0	580	9.9	0.448 200
50.162	1.8171	18	41	27.9	966	16.5	0.401 226
50.821	1.7951	16	26	17.7	968	16.5	0.633 141
55.761	1.6472	8	37	25.2	623	10.6	0.286 335

EK.1.12.NaCa₄(BO₃)₃;0.05Eu,0.05Nd için XRD Spektrumu