

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Pr³⁺ KATKILI KALSİYUM TİTANAT SERAMİKLERİN KIRMIZI
FOSFORESANS ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hatice Kübra SADE

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2017

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Pr³⁺ KATKILI KALSİYUM TİTANAT SERAMİKLERİN KIRMIZI
FOSFORESANS ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hatice Kübra SADE
(506151414)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK

TEMMUZ 2017

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506151414 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Hatice Kübra SADE, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Pr³⁺ KATKILI KALSİYUM TİTANAT SERAMİKLERİN KIRMIZI FOSFORESANS ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. İpek AKIN KARADAYI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Aliye ARABACI
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **24 Temmuz 2017**
Savunma Tarihi : **27 Temmuz 2017**





Sevgili Dedem Osman BALKAN'a,



ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince değerli fikirleri ve bilgi birikimi ile yol gösterici olan, ihtiyaç duyduğum her an desteğini hissettiğim, hayata bakış acısıyla bana örnek olan ve bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesinde maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK'a,

Çalışmalarım boyunca değerli bilgi birikimini benden esirgemeyen ve sahip olduğu laboratuvar imkanlarını kullanmama müsaade eden değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e,

Lisans bitirme çalışmamdan itibaren her anlamda desteği ve yardımlarıyla yol gösteren, sıkılmadan her türlü soruma birikimi ve deneyimleriyle cevap veren Yük. Müh. Emin KONDAKÇI'ya, deneysel çalışmalarım boyunca yanımda olan karakterizasyon çalışmalarında yardımını esirgemeyen Ar. Gör. Gizem SOYDAN'a,

Her zaman yanımda olan yardımlarını ve desteklerini hep hissettiğim değerli çalışma arkadaşlarım Sena DAYIOĞLUGİL, Efe YARIŞ, Sinan BOSNA, Anıl DEMİRKESEN, Fatih KURT, Alphan BERKEM ve Çağrı ÖZTÜRK'e

Yüksek lisans çalışmam boyunca her sıkıntıma çözüm bulan, en az benim kadar emek sarfeden, hayatımın her aşamasında her kararında beni destekleyen ve varlığıyla mutluluğumun kaynağı olan Mustafa GÜMÜŞ'e

Hayatım boyunca her zaman arkamda desteklerini hissettiğim, sarfettikleri emek ile beni bugünlere getiren; başardıklarıyla, çalışkanlığıyla ve azimiyle ufkumu genişleten, kızı olmaktan gurur duyduğum babam Prof. Dr. Bayram SADE'ye, sonsuz sevgi ve hoşgörüsünü hiçbir zaman esirgemeyen annem Ayşe SADE'ye, küçüklüğümden beri bana örnek olan sahip olduğum için kendimi çok şanslı hissettiğim sevgili ablam Betül'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2017

Hatice Kübra SADE
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LÜMİNESANS	3
2.1 Lüminesans Mekanizması	4
2.2 Floresans ve Fosforesans.....	6
2.3 Katkılandırma Mekanizması	10
2.4 Katkı Elementi Konsantrasyonunun ve Tane Boyutunun Lüminesans Özelliklerine Etkisi.....	13
3. KIRMIZI FOSFORESANS ÖZELLİĞİ GÖSTEREN YAPILAR.....	15
3.1 Kalsiyum Titanat	16
3.1.1 Faz diyagramı ve kristal yapısı	18
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	23
4.1 Numunelerin Hazırlanması	23
4.1.1 Pechini yöntemi.....	23
4.1.2 Katı-hal reaksiyon yöntemi	27
4.2 Numunelerin Karakterizasyonu.....	28
4.2.1 Numunelerin faz ve mikroyapı analizi.....	28
4.2.2 Numunelerin termal analizi.....	28
4.2.3 Numunelerin ışıma davranışı ve ışıma ömrü analizi.....	28
5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	31
5.1 Praseodim Konsantrasyonunun Etkisi.....	31
5.2 Sinter Sıcaklığının Etkisi.....	34
5.3 Üretim Yönteminin Etkisi	38
5.4 İkincil Katkı Elementi İlavesinin Etkisi	41
6. GENEL SONUÇLAR	43
KAYNAKÇA	45
ÖZGEÇMİŞ.....	49

KISALTMALAR

DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
XRD	: X Işınları Difraksiyonu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
LED	: Light Emitting Diode (Işık Saçan Diyot)
CIE	: Commission internationale de l'éclairage
UV	: Ultraviyole (Morötesi)





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Lüminesans türleri.....	3
Çizelge 2.2 : Elektronik geçişler ve süreleri.....	9
Çizelge 3.1 : Kırmızı fosforesans özellik gösteren malzemeler.....	16
Çizelge 4.1 : Sol-gel yönteminde kullanılan başlangıç kimyasalları.....	23
Çizelge 4.2 : Katı hal yönteminde kullanılan başlangıç kimyasalları.....	27



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Malzemelerin bant yapılarının şematik gösterimi (a) yalıtkan, (b) yarı iletken, (c) iletken.	5
Şekil 2.2 : İletim bandından valans bandına geçiş mekanizmaları (a) ışımalı geçiş, (b) ışımaz geçiş, (c) ışımaz – ışımalı geçiş kombinasyonu	6
Şekil 2.3 : Tekli ve üçlü hal elektron spinleri	7
Şekil 2.4 : Jablonski diyagramı.....	8
Şekil 2.5 : Stokes kayması.....	9
Şekil 2.6 : Noktasal hatalar	11
Şekil 2.7 : Tuzaklama mekanizması	12
Şekil 3.1 : Elektromanyetik spektrum	15
Şekil 3.2 : CIE diyagramı	17
Şekil 3.3 : Tane boyutunun ışımaya davranışına etkisi	18
Şekil 3.4 : Kalsiyum titanatın kristal yapısı.....	19
Şekil 3.5 : Faz dönüşümleri	19
Şekil 3.6 : Faz dönüşümleri ile ilgili literatür özeti	20
Şekil 3.7 : Farklı sıcaklıklarda ölçülmüş X ışınları difraksiyon patternleri.....	20
Şekil 3.8 : CaO – TiO ₂ ikili faz diyagramı.....	21
Şekil 4.1 : (a) homojen hale gelmiş çözelti (b) jelleşmiş çözelti	24
Şekil 4.2 : Etüv sonrası elde edilen numune.....	25
Şekil 4.3 : Organik giderme öncesi ve sonrası numuneler	25
Şekil 4.4 : Pechini yöntemi akış diyagramı	26
Şekil 4.5 : Katı-hal reaksiyon yöntemi akış diyagramı.....	27
Şekil 5.1 : CaTiO ₃ : %x Pr ³⁺ emisyon grafiği	31
Şekil 5.2 : CaTiO ₃ : %x Pr ³⁺ ışımaya şiddetlerinin karşılaştırılması.....	32
Şekil 5.3 : 612 nm'deki ışımaya şiddetlerinin karşılaştırılması	32
Şekil 5.4 : CaTiO ₃ : %x Pr ³⁺ ışımaya ömrü grafiği.....	33
Şekil 5.5 : CaTiO ₃ : %0.2 Pr ³⁺ ışımaya ömrü grafiği	34
Şekil 5.6 : Numunelerin uyarı kaynağı altında ve uyarı kaynağı kaldırıldıktan sonraki görüntüleri.....	34
Şekil 5.7 : Kalsiyum titanat DTA eğrisi	35
Şekil 5.8 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin XRD analizi	36
Şekil 5.9 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin emisyon eğrileri	36
Şekil 5.10 : 612 nm'deki ışımaya şiddetlerinin karşılaştırılması	37
Şekil 5.11 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin ışımaya ömrü grafikleri	37
Şekil 5.12 : Farklı yöntemlerle üretilen numunelerin XRD analizleri.....	38
Şekil 5.13 : Farklı yöntemlerle üretilen numunelerin emisyon eğrileri.....	39
Şekil 5.14 : Farklı yöntemlerle üretilen numunelerin ışımaya ömrü grafikleri.....	39
Şekil 5.15 : Pechini yöntemiyle üretilen numuneye ait mikroyapı görüntüsü.....	40
Şekil 5.16 : Katı hal yöntemiyle üretilen numuneye ait mikroyapı görüntüsü.....	40
Şekil 5.17 : UV lamba altında pechini ve katı hal numuneleri.....	40

Şekil 5.18 : İkincil katkı elementi ilaveli numunelerin emisyon eğrileri.....	41
Şekil 5.19 : İkincil katkı elementi ilaveli numunelerin ışına ömrü grafikleri.....	42
Şekil 5.20 : $\text{Ca}_{0.99}\text{TiO}_3$: %0.2 Pr^{3+} , %1 Y^{3+} numunesi ışına ömrü grafiği.....	42



Pr³⁺ KATKILI KALSİYUM TİTANAT SERAMİKLERİN KIRMIZI FOSFORESANS ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Lüminesans, bir kaynak tarafından uyarılan malzemenin absorbladığı enerji ile uyarılan elektronlarının temel enerji seviyesine geri dönüşleri sırasında gerçekleşen ışık yayılımı olayıdır. Lüminesans uyarılma çeşitlerine göre sınıflandırılmasının yanı sıra birçok kaynak tarafından floresans ve fosforesans olarak da iki alt gruba ayrılmaktadır. Fotolüminesans türü olan floresans ve fosforesans uyarı kaynağı kaldırıldıktan sonra sönmelenme süreleri ve uyarılma seviyeleri açısından birbirinden ayrılmaktadır. Floresans yapılar sadece uyarı kaynağı altında ışığa gösterirken fosforesans malzemeler uyarı kaynağı kaldırıldıktan sonra belirli bir süre ışığa devam eden sistemler olarak tanımlanmaktadır.

Fosforesans sistemler ana matris ve lüminesans merkezi görevi gören katkı elementlerinden oluşmaktadır. Ana matris olarak alüminat, silikat, sülfür, fosfat, gallat, germanat ve titanat gibi birçok farklı yapı üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Lüminesans merkezi olarak katkı elementleri belirtilse de ana matris lüminesans özelliklerine önemli derecede etki etmektedir. Katkı elementi olarak ise genellikle nadir toprak elementleri ve bazı geçiş metalleri kullanılmaktadır. Uygun ana matris ve katkı elementi seçimi ile fosforesans bir sistem oluşturulabilmektedir.

Kalıcı fosforlar, uyarı kaynağı kaldırıldıktan sonra uzun süre ışığa yapmaya devam edebilen optik fonksiyonel malzemelerdir. Kalıcı fosforlarda ışık emisyonunu sağlayan emitörler ve belirli bir süreyle absorbe edilen enerjiyi depolayan uzun süre ışığı sağlayan tuzaklar olmak üzere iki çeşit aktif merkez bulunur. Tuzak çeşiti, derinliği ve yoğunluğuna bağlı olarak ışığa ömrü yani kalıcılık değişmektedir.

Günümüzde mavi, yeşil ve kırmızı ana renklerinde ışığa yapan fosforesans malzemeleri geliştirmek amacıyla birçok farklı çalışma yapılmaktadır. Mavi yeşil emisyon aralığında ışığa yapan fosforlarda CaAl₂O₄: Eu²⁺, Nd³⁺ (mavi), SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ (yeşil) ile birlikte önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Ancak kırmızı ışığa yapan fosforesans malzemeler hala istenilen bazı özellikleri karşılayamamaktadır.

Bu çalışmada praseodim elektronlarının ¹D₂→³H₄ geçişi sayesinde 612 nm dalga boyunda güçlü kırmızı emisyonuna sahip olan Pr³⁺ katkılı CaTiO₃ malzemesi Pechini ve katı hal reaksiyon olmak üzere iki farklı metod ile üretilmiştir. İlk olarak artan praseodim konsantrasyonunun ışığa şiddeti ve ışığa ömrü üzerindeki etkisi incelenmesi amacıyla CaTiO₃: %x Pr³⁺ (x=0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.50, 0.75, 1) formülasyonunda 7 numune Pechini yöntemiyle üretilip, 1500 °C'de 6 saat süreyle sinterlenmişlerdir. Uygun sinter sıcaklığını belirlemek için CaTiO₃ : %0.2 Pr³⁺ formülasyonuna uygun numuneler Pechini yöntemi ile hazırlanmış; 1000, 1200, 1400 ve 1500 °C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta sinterlenmişlerdir. CaTiO₃ : %0.2 Pr³⁺ bileşimindeki numuneler katı hal reaksiyon ve Pechini yöntemiyle hazırlanıp 1500 °C'de sinterlenerek üretim yönteminin fosforesans özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Işığa şiddeti ve ışığa ömrünü geliştirmek amacıyla Eu, La, Lu, Gd, Y

Sc ve Nb elementleri ikincil katkı olarak yapıya ilave edilmişlerdir. $Ca_{0.99}TiO_3$: %0.2 Pr^{3+} , %1 A^{3+} (Y, Gd, Sc, La, Lu, Eu, Nb) bileşimine göre Pechini yöntemiyle hazırlanan numuneler 1500 °C'de 6 saat süreyle sinterlenmişlerdir. Pechini ve katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen numunelere; reaksiyon ve faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenebilmesi için DTA termal karakterizasyon tekniği, faz analizi için X-ışınları difraksiyon analizi, mikroyapı tayini için SEM analizi, ışıma şiddeti ve ışıma ömrünün saptanması için spektrofotometre analizi yapılmıştır.

Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda; optimum praseodim konsantrasyonu maksimum ışıma şiddeti ve ışıma ömrünün elde edildiği %0.2 olarak belirlenmiştir. Sinter sıcaklığının etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda; artan sıcaklıkla doğru orantılı olarak ışıma şiddetinin artması beklenirken 1200 °C'de faz dönüşümünden kaynaklı olduğu öngörülen bir düşüş gözlenmiştir. Maksimum ışıma şiddeti ve ömrü 1500 °C'de sinterlenen numunelerde elde edilmiştir. Üretim yöntemleri karşılaştırıldığında katı hal reaksiyon yönteminin daha yüksek ışıma şiddeti sağladığı ancak kalıcılık gözlenemediği ve homojen olmayan noktasal bir ışıma yaptığı belirlenmiştir. Eklenen tüm ikincil katkı elementleri sadece praseodim katkılı referans numunesiyle karşılaştırıldıklarında hem ışıma şiddetini hem ışıma ömrünü önemli oranda geliştirdikleri saptanmıştır.

ENHANCEMENT OF RED PHOSPHORESCENCE PROPERTIES OF Pr³⁺ ACTIVATED CALCIUM TITANATE

SUMMARY

Luminescence is the phenomenon of light emission as a result of absorbed energy from an excitation source. Luminescence consists of two stages as excitation and emission. At the first stage, as a result of energy absorption, the molecule is excited to a higher energy state from the ground state. The excited molecule is unstable and wants to return to ground state. In the second stage, part of absorbed energy is emitted as light during return of the molecule to the ground state.

Luminescent materials are essential materials in imaging, lighting and display applications. They have been well known for a long time from traditional lighting and display applications like fluorescent lamps, cathode ray tubes, TV screens and also X-rays screens to new application such as white LEDs, plasma display panels and detectors for X-ray imaging.

In addition to being classified according to types of excitation such as photoluminescence, cathodoluminescence, chemiluminescence, bioluminescence, thermoluminescence and triboluminescence; luminescence can be separated two subgroups as fluorescence and phosphorescence. Fluorescence and phosphorescence are separated from each other in terms of afterglow times and excitation states.

Fluorescence refers to the instantaneous emission of light within the transition from the single excited states to the ground state. Phosphorescence is the light emission that occurs during the transition from the triplet excited state to ground state. Transition from triplet excited state to ground state is forbidden and the emission rate is slow. Light emission can be detected even after excitation source has been removed.

Phosphorescence systems consist of a host lattice and dopant element which serve as luminescence center. As the main matrix, many different structures such as aluminate, silicate, sulfur, phosphate, gallate, germanate and titanate are being studied. Even if dopants are referred as luminescence center, the host lattice has a significant effect on the luminescence properties. Rare earth elements and some transition metals are generally used as additive elements. A suitable host lattice and additive element must be selected to be able to form a phosphorescence system.

Persistent phosphors are optical functional materials. When they are excited, the resulting light emission remains visible for an appreciable time (from milliseconds to seconds and hours) after the excitation source has removed. There are two types of active centers in persistent phosphors; emitters and traps. While the emitters provide light emission, the traps store the absorbed energy for a certain period of time and provide long lasting phosphorescence. The afterglow time of the light emission depends on the type of trap, its depth and intensity.

Recently, many different researches are being carried out in order to improve phosphorescent materials that emit red, green and blue primary colors. Significant

improvements were obtained in phosphorescent materials which emit light in green blue emission range after discovering of $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ (blue) and $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (green). However, the phosphorescent materials that emit red light still cannot meet desirable luminescence intensity and afterglow time properties. The research on luminescent materials is mainly driven by on the lack of efficient red phosphorescent materials.

Recently, rare-earth doped titanate phosphors which are novel luminescent materials with advanced physical and chemical properties, have attracted significant attention owing to their promising photoluminescent properties and potential applications in white light emitting diodes (LEDs) due to very close to the chromaticity coordinates of the ideal red. Calcium titanate (CaTiO_3) is preferred as a host material thanks to exhibited good chemical and thermal stability as well as its better mechanical resistance. This study includes a promising approach for the improvement of a red light emitting $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$ phosphor.

In this study, Pr^{3+} doped CaTiO_3 material with strong red emission at 612 nm wavelength through $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ transition (*f-f*) of praseodymium electrons was prepared by two different methods; Pechini and solid state reaction. As first the step of study, samples were prepared by the Pechini method in $\text{CaTiO}_3: x\% \text{Pr}^{3+}$ ($x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) formulation and were sintered at 1500 °C for 6 hours to investigate the effect of increasing praseodymium concentration on emission intensity and afterglow time. In order to determine the proper sintering temperature, the samples with $\text{CaTiO}_3: 0.2\% \text{Pr}^{3+}$ formulation were prepared by Pechini method and sintered at four different temperatures 1000, 1200, 1400 and 1500 °C. The samples were prepared as $\text{CaTiO}_3: 0.2\% \text{Pr}^{3+}$ composition by the solid state reaction and the Pechini methods and sintered at 1500 °C for 6 hours to examine the effect of the production method on the phosphorescence properties. Eu, La, Lu, Gd, Y, Sc and Nb elements were added to the structure as a co-dopant in order to improve the emission intensity and afterglow time. The samples which were prepared by the Pechini method according to the composition of $\text{Ca}_{0.99}\text{TiO}_3: 0.2\% \text{Pr}^{3+}, 1\% \text{A}^{3+}$ (Y, Gd, Sc, La, Lu, Eu, Nb) were sintered at 1500 °C for 6 hours.

The samples were characterized by using Differential Thermal Analysis (DTA) technique to determine reaction and phase transformation temperatures, X-Ray Diffraction (XRD) method for phase analysis, Scanning Electron Microscope (SEM) analysis for investigate microstructure, and Spectrophotometer analysis for determination of emission intensity and afterglow time.

As a result of the characterization studies; the optimum praseodymium concentration was determined as 0.2% at which the maximum emission intensity and afterglow time were obtained. While the increase in emission intensity was proportional to the increasing temperature, a decrease in the emission intensity was observed at the sample sintered at 1200 °C. It was foreseen that this decline was caused by the phase transformation that occurred around 1200 °C. Maximum emission intensity and afterglow time were achieved in samples sintered at 1500 °C.

When the production methods were compared; although there is no difference between the two production methods in the emission wavelength, it was observed that the sample produced by the solid state reaction method has higher emission intensity according to the sample produced by the Pechini method. However, it was observed that the sample produced with the solid state method showed almost no afterglow time, while the sample produced with the Pechini method showed persistent luminescence.

As a result of the spectrophotometer analysis; it was found that all co-dopants (Y, Gd, Sc, La, Lu, Eu, Nb) significantly improved both the emission intensity and the afterglow time when compared with only praseodymium doped reference sample ($\text{CaTiO}_3: 0.2\% \text{Pr}^{3+}$). The maximum emission intensity was obtained with $\text{Ca}_{0.99}\text{TiO}_3: 0.2\% \text{Pr}^{3+}, 1\% \text{Y}^{3+}$ sample and it was found that yttrium co-doped calcium titanate has four times higher emission intensity than the reference sample. The maximum afterglow time was also obtained with yttrium co-doped calcium titanate sample; and it was observed that it has three times higher afterglow time when compared again with the reference sample.





1. GİRİŞ VE AMAÇ

Lüminesans malzemeler günlük hayatımızın birçok farklı alanında karşımıza çıkmaktadır. Farklı emisyon aralığındaki çeşitli inorganik lüminesans malzemeler floresans lambalar, ışık saçan diyotlar (LED), televizyonlar, plazma paneller ve lazerler gibi aydınlatma ve görüntüleme alanlarında kullanılmaktadır. Özellikle son zamanlarda günümüzün aydınlatma teknolojisi olan LED'lerdeki potansiyel kullanımlarından dolayı ilgi çekici bir konu haline gelmişlerdir [1,2].

Lüminesans terimi ilk olarak 1888 yılında Alman Fizikçi Widdermann tarafından kullanılmış ve tanımlanmıştır. Lüminesans malzemeler Yunanca'da 'ışık taşıyıcı' anlamına gelen fosforlar olarakta anılmaktadırlar. Lüminesans mekanizmasının açıklanması çok daha sonra gerçekleşse de; 17. yüzyılın başlarında İtalyan simyacı Vincentinus Casciaralo tarafından güçlü lüminesans özellik gösteren Bologna taşı olarak adlandırılan barit minerali, $BaSO_4$, keşfedilmiştir [3]. Daha sonra karanlık ortamda turuncu-kırmızı emisyon aralığında parlama gösteren bu malzemenin barit minerali değil indirgenmiş ürünü olan baryum sülfür, BaS , olduğu anlaşılmıştır [4].

Baryum sülfürün (BaS) keşfi Lenard fosforları olarakta bilinen sülfür bazlı fosforların çıkış noktası olmuştur. 20. yüzyılın sonlarında Cu veya Co ile aktive edilmiş çinko sülfür, ZnS , gibi bir dizi farklı sülfür bazlı fosforlar rapor edilmiştir. İlk ticari uygulama ise yaklaşık 100 yıl önce $ZnS : Cu$ fosforunun lüminesans boya olarak kullanılmasıyla gerçekleşmiştir [5]. Takip eden yıllarda ZnS fosforunun özelliklerinin geliştirilmesi ve $CaS : Eu$ gibi farklı birçok alkalın toprak sülfürleri üzerine çalışmalar yapılmıştır ve saat kadrantları, güvenlik tabelaları, boyalar gibi dekoratif uygulamaların yanında aydınlatma ve görüntüleme tekniklerinde kullanılmaya başlamışlardır. Ancak sülfür bazlı bu fosforesans malzemelerin neme karşı çok aşırı duyarlı olmaları ve hava ile temas ettiklerinde zararlı gaz salınımı gerçekleşmesinden dolayı kullanımları sınırlanmıştır.

Sülfür ve oksisülfür bazlı fosforesans malzemelerdeki bu kısıtlamalar çalışmaların oksit bazlı fosforlar üzerine yoğunlaşmasına sebep olmuşlardır. 1990'ların ortalarında

alüminat bazlı, $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ ve $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, mavi ve yeşil emisyonu sahip fosforların keşfedilmesiyle birlikte fosforlar hakkındaki araştırmalar ve uygulamalar üst noktaya ulaşmıştır [6, 7]. Eu^{2+} ile aktive edilmiş SrAl_2O_4 fosforu 1971 yılında keşfedilmiştir. 1996 yılında Matsuzawa ve arkadaşları ikincil katkı elementi olarak Dy^{3+} ekleyerek ticari olarak kullanılan $\text{ZnS} : \text{Cu}, \text{Co}$ ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek ışımaya şiddetine ve ışımaya ömrüne (~10 saat) sahip yeşil emisyon gösteren fosforesans malzeme elde etmişlerdir [8].

Günümüzde mavi, yeşil ve kırmızı ana renklerinde ışımaya yapan fosforesans malzemeleri geliştirmek amacıyla alüminat, silikat, stanat ve titanat gibi birçok farklı oksit bazlı ana matris ve nadir toprak elementleri, geçiş metalleri başta olmak üzere farklı katkı elementleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Mavi yeşil emisyon aralığında ışımaya yapan fosforlarda önemli gelişmeler kaydedilmiştir ancak kırmızı ışımaya yapan fosforesans malzemeler hala istenilen bazı özellikleri karşılayamamaktadır [9].

Bu noktada son yıllarda kırmızı fosforesans üzerine yapılan çalışmalar artmıştır ve perovskite yapısındaki titanatların ($\text{Ca}, \text{Sr}, \text{BaTiO}_3$) lüminesans özellikleri görüntüleme ve aydınlatma tekniklerinde potansiyel uygulamalarından dolayı araştırılmaktadırlar [10]. Pr^{3+} ile aktive edilmiş kalsiyum titanat (CaTiO_3) kimyasal kararlılığı, karakteristik tek ve keskin emisyon pikine sahip olması, ideal kırmızı koordinatlarında yer alması gibi bir çok özelliği sebebi ile dikkat çekmektedir [11, 12].

Bu çalışmada Pr^{3+} katkılı CaTiO_3 seramikleri pechini ve katı hal reaksiyon olmak üzere iki farklı metotla üretilerek, praseodim konsantrasyonunun, sinter sıcaklığının, üretim yönteminin ve ikincil katkı elementi ilavesinin ışımaya şiddeti ve ışımaya ömrü üzerindeki etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda optimum Pr konsantrasyonunun ve sinter sıcaklığının belirlenmesi ve $\text{Eu}, \text{La}, \text{Lu}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Sc}$ ikincil katkı elementlerin eklenmesi ile kırmızı fosforesans özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

2. LÜMİNESANS

Lüminesans, bir kaynak tarafından uyarılan malzemenin absorbladığı enerji sonucunda ışık yayması olayına denir. Lüminesans uyarılma ve emisyon adımlarından oluşmaktadır. İlk aşamada enerji absorpsiyonu sonucunda molekül temel haldeki durumundan daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılır. Uyarılmış haldeki molekül kararsızdır ve temel hale dönmek ister. İkinci aşama da ise temel hale dönmesi sırasında enerjisinin bir kısmı ışık olarak yayılır.

Lüminesans tanımı ilk olarak 1888 yılında Alman fizikçi Eilhardt Wiedemann tarafından yapılmıştır [4]. Çizelge 2.1’de lüminesans türleri yer almaktadır. Lüminesans uyarılma türlerine göre; katodolüminesans, elektrolüminesans, termolüminesans, kemilüminesans, biolüminesans, tribolüminesans ve fotolüminesans olarak sınıflandırılmaktadır [13].

Çizelge 2.1 : Lüminesans türleri.

	Uyarı Kaynağı
Katodolüminesans	Elektron Demeti
Elektrolüminesans	Elektrik Akımı ve Voltaj
Kemilüminesans	Kimyasal Reaksiyon
Biolüminesans	Biokimyasal Reaksiyon
Tribolüminesans	Mekanik Enerji
Termolüminesans	İyonlaştırıcı Radyasyon / Isı
Fotolüminesans	Elektromanyetik Radyasyon

Katodolüminesans, uyarı kaynağının elektron demeti (katot ışını) olduğu lüminesans türüdür. Elektron demetiyle uyarılma sonucu genellikle görünür bölgede ışığa sağlanır. Katot ışınlu tüpler ve televizyon tüpleri gibi görüntü tekniklerinde kullanılmaktadır [14].

Elektrolüminesans, elektrik akımı ve güçlü bir elektriksel alan sonucu malzemenin ışık yayması olayıdır. Işık saçan diyotların (LED) temeli elektrolüminesansa dayanmaktadır [15].

Kemilüminesans, kimyasal veya elektrokimyasal bir reaksiyon sonucu ışık yayınıcı olayıdır. Kimyasal reaksiyon sırasında açığa çıkan enerji oluşan ürünün molekülünün

uyarılmasına ve temel haline geri dönerken foton emisyonuna sebep olur. Oksidasyon reaksiyonlarında sıkça görülmektedir [16].

Biolüminesans, canlı organizmalarda gerçekleşen bir kemilüminesans türüdür. Yakamoz en yaygın biolüminesans örneğidir. Bilinenin aksine yakamoz, denizde yaşayan bir plankton türünün (*noctiluca scintillans*) uyarıldığında gece karanlığında ışık yayarak parıltı oluşturmasıdır [17].

Tribolüminesans, mekanik bir etki sonucu malzemenin ışık yayması olayıdır. Malzemenin uyarılarak ışık yayması için gerekli enerjiye gerilme, kırılma, öğütme basma gibi elastik ve plastik deformasyonlar sebep olmaktadır [18].

Termolüminesans, artan sıcaklık altında önceden iyonlaştırı radyasyon, alfa ışınları, beta ışınları, gama ışınları, morötesi ışınlar veya x ışınlarıyla uyarılmış malzemenin ışık yaymasıdır. Bu lüminesans türünde ısı tetikleyici faktördür [19].

Fotolüminesans, elektromanyetik ışınla uyarılan bir yalıtkan veya yarı iletken malzemenin daha yüksek bir dalga boyunda ışımaya yapması olayıdır. Fotolüminesans, floresans ve fosforesans olarak iki alt gruba ayrılır. Floresans ve fosforesans uyarılma seviyeleri ve uyarı kaynağı kaldırıldıktan sonra ışımaya ömürleri açısından farklılık göstermektedir [20].

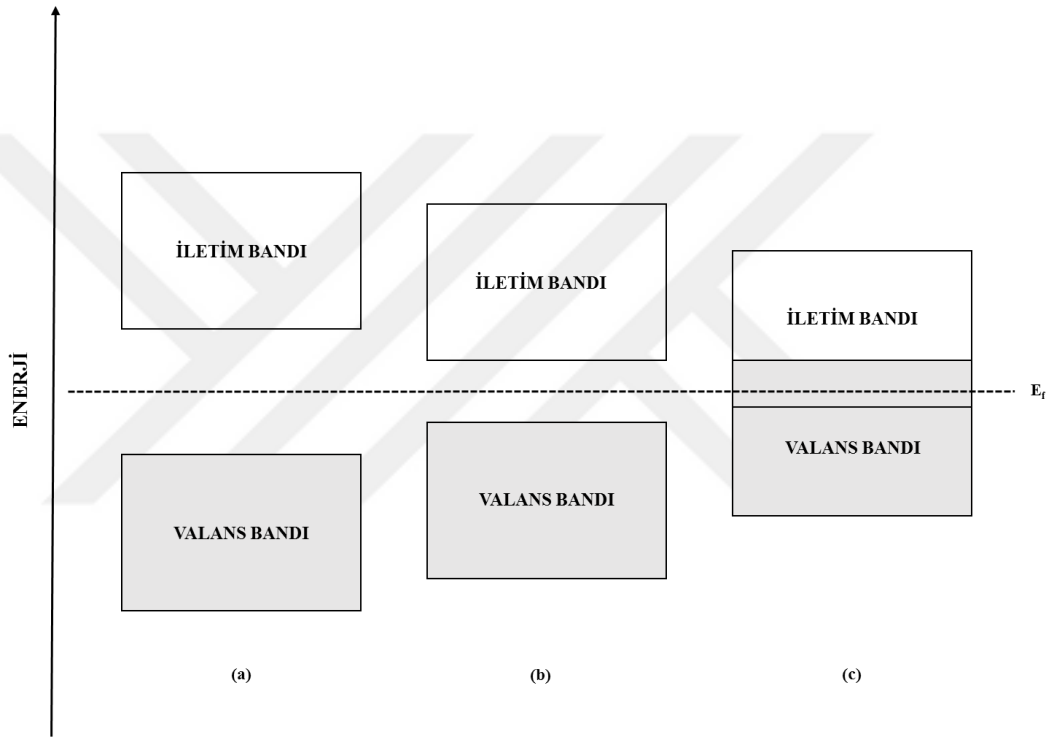
2.1 Lüminesans Mekanizması

Lüminesans mekanizmasının açıklanmasında bant teorisi önemli bir yer kaplamaktadır. Bant yapısı; valans bandı, iletim bandı ve bu iki bant arasındaki enerji farkını ifade eden bant aralığından oluşmaktadır. Valans bandı en dış orbitaldeki valans elektronlarıyla kısmen veya tamamen dolu olan banda denmektedir. Valans bandının üstünde bulunan ve elektron bakımından boş olan üst enerji bandına da iletim bandı denmektedir. İletim bandı ile valans bandı arasındaki bant aralığı yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemeler için farklılık gösteren önemli bir büyüklüktür. Şekil 2.1'de yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemelerin bant yapısı gösterilmiştir.

Yalıtkan malzemeler geniş bant aralığına sahiptir (Şekil 2.1.a.). Bir valans elektronunun valans bandından iletim bandına uyarabilmek için gerekli enerji oldukça yüksektir.

Yarı iletken malzemelerde ise Şekil 2.1.b.'de görüldüğü gibi bant aralığı daha dardır. Dışarıdan bir uyarılma ile yeterli enerji sağlandığında valans elektronları iletim bandına geçebilmektedir. Elektronların iletim bandına geçişinden sonra malzeme, iletken olarak davranmaktadır.

İletken malzemelerde ise Şekil 2.1.c.'de görüldüğü gibi bant aralığı bulunmamaktadır ve iletim bandı ile valans bandı kısmen çakışmaktadır. Bu durum elektronlara hareket serbestliği verir ve bu sayede valans elektronları kendi termik enerjileriyle bile iletim bandına uyarılabilirler [21].

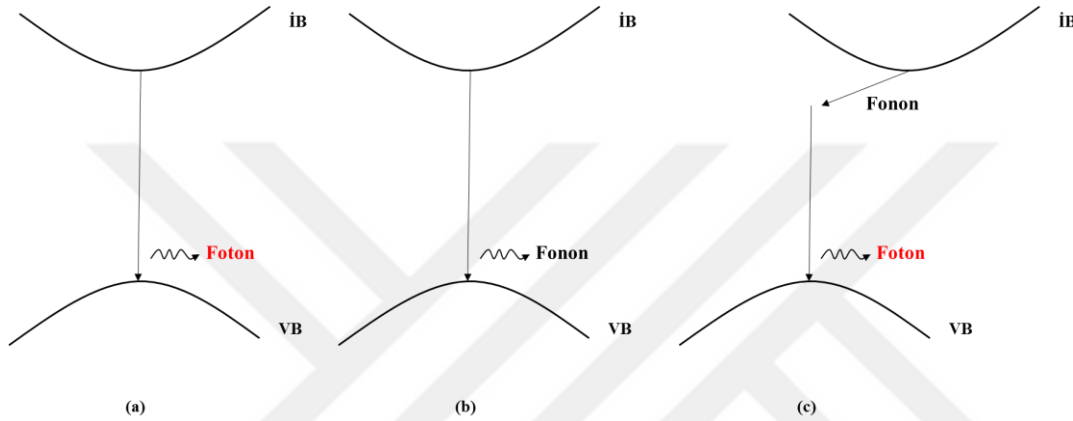


Şekil 2.1 : Malzemelerin bant yapılarının şematik gösterimi (a) yalıtkan, (b) yarı iletken, (c) iletken.

Lüminesans genel olarak üç aşamaya ayrılabilir; uyarılma veya enerji absorpsiyonu, enerji transferi ve emisyon. Bir dış kaynağın etkisiyle elektronların temel enerji seviyesi olan valans bandından uyarılarak iletim bandına geçmesine uyarılma denir. Daha öncede bahsedildiği gibi bu uyarı kaynağı elektromanyetik radyasyon, elektriksel alan ve mekanik etki gibi birçok farklı kaynak olabilmektedir. Uyarı kaynağından absorblanan enerjinin farklı yollar ile lüminesans merkezlerine iletilmesi aşaması enerji transferidir. Işığın emisyonu ise bazı fotofiziksel olaylar sonucunda gerçekleşmektedir. Bu fotofiziksel olaylar uyarılmış haller ile temel hal arasında

gerçekleşebilecek olan elektron geçişleridir. Bu geçişler; ışıklı ve ışısız geçişler olarak ikiye ayrılmaktadır [22].

İşısız geçişler, absorblanan enerjinin bir kısmının veya tamamının fonon olarak saçıldığı geçişlerdir. Işıklı geçişler ise uyarılma sonucunda ışık emisyonu gerçekleşen geçişlerdir. Şekil 2.2’de iletim bandından valans bandına geçiş sırasında gerçekleşebilecek mekanizmalar gösterilmektedir. Lüminesans yani ışık emisyonu direk ışıklı geçiş sonucu oluşabileceği gibi işısız geçiş ile ışıklı geçiş kombinasyonu sonucunda meydana gelebilmektedir [23].



Şekil 2.2 : İletim bandından valans bandına geçiş mekanizmaları (a) ışıklı geçiş, (b) işısız geçiş, (c) işısız – ışıklı geçiş kombinasyonu

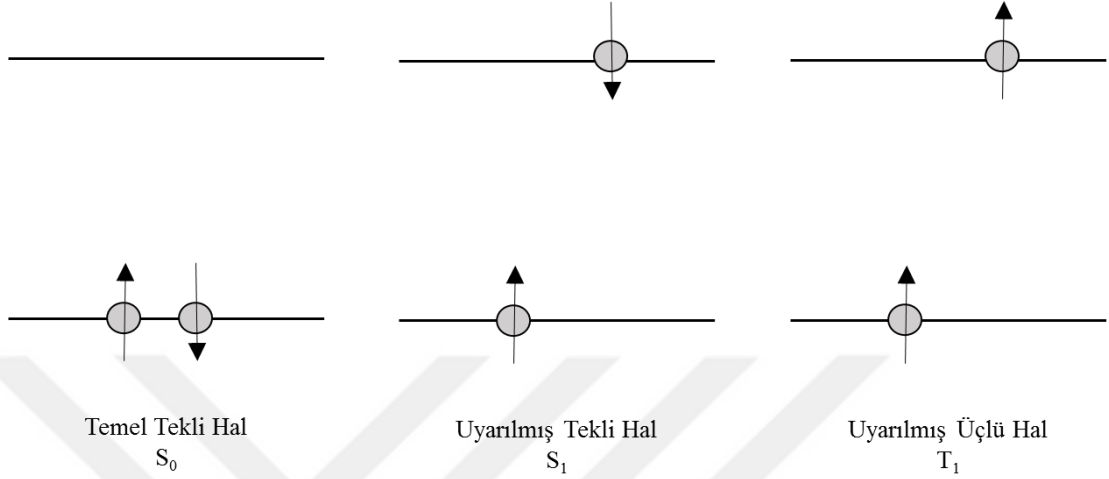
2.2 Floresans ve Fosforesans

Lüminesans uyarılma çeşitlerine göre sınıflandırılmasının yanı sıra birçok kaynak tarafından floresans ve fosforesans olarak da iki alt gruba ayrılmaktadır. Fotolüminesans türü olan floresans ve fosforesans uyarı kaynağı kapatıldıktan sonra sönümlenme süreleri ve uyarılma seviyeleri açısından birbirinden ayrılmaktadır.

Floresans uyarılmış tekli halden temel tekli hale geçiş sırasında gerçekleşen ışık emisyonuna denmektedir. Fosforesans ise uyarılmış üçlü halden temel tekli hale geçiş sırasında gerçekleşen ışık emisyonuna denmektedir. Bahsedilen tekli ve üçlü hal elektronların bulunabileceği seviyeleri ifade etmektedir [24].

Elektronların atom içerisinde belirli konumları vardır. Pauli prensibine göre her enerji seviyesi sadece iki elektron içerebilmektedir ve spinleri birbirine zıt durumdadır yani elektronlar eşleşmiş durumdadır [25]. Elektronların eşleşmiş olduğu bu duruma temel tekli hal denmektedir. Temel tekli haldeki bir molekül uyarıldığında elektronlarından biri daha yüksek enerji seviyesine geçer ve Şekil 2.3’de gösterildiği gibi uyarılmış tekli

hal veya uyarılmış üçlü hal oluşur. Uyarılmış tekli halde, uyarılmış elektronun spini temel haldeki elektrona zıt durumda iken; uyarılmış üçlü haldeki elektronun spini temel haldeki elektrona paralel durumdadır [26]. Bir molekülün özellikleri uyarılma haline göre önemli ölçüde değişkenlik göstermektedir.



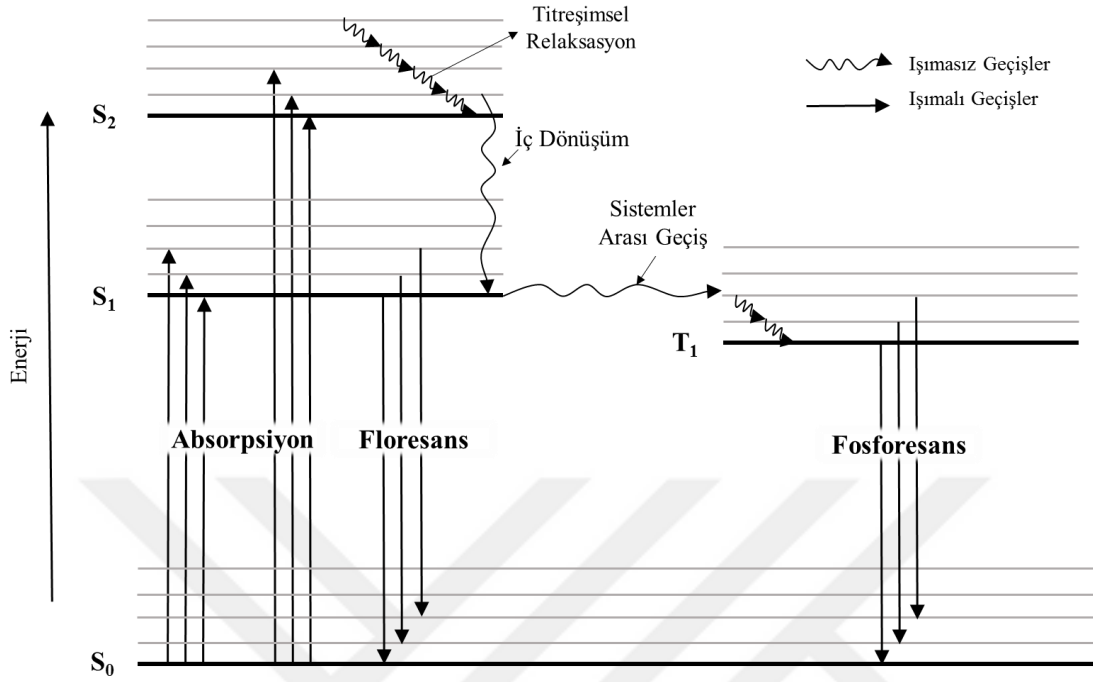
Şekil 2.3 : Tekli ve üçlü hal elektron spinleri

Jablonski diyagramı floresans ve fosforesans mekanizmalarının açıklanmasında başlangıç noktası olarak görülmektedir [27]. Işığın absorpsiyonu, emisyonu ve bu ikisi arasında gerçekleşen prosesleri içeren Jablonski diyagramı Şekil 2.4'de gösterilmektedir. Diyagramda temel, birinci ve ikinci elektronik seviyeler sırasıyla S_0 , S_1 ve S_2 olarak gösterilmiştir. T_1 ise uyarılmış üçlü hali temsil etmektedir. Her bir elektronik seviye için çok sayıda titreşim enerji seviyeleri bulunmaktadır. Bu seviyeler diyagramda ince yatay çizgilerle gösterilmiştir.

Jablonski diyagramında gerçekleşen ilk geçiş olan foton enerjisinin absorpsiyonu sonucu temel haldeki elektronun (S_0) daha yüksek bir enerji seviyesine (S_1 veya S_2) uyarılması yukarı doğru koyu ok ile gösterilmiştir. Absorpsiyon çok hızlı gerçekleşen bir geçiştir, yaklaşık 10-15 saniye sürmektedir.

Uyarılmış bir elektron temel enerji seviyesine birçok farklı basamak ile veya bu basamakların kombinasyonu ile dönebilmektedir. Bunlardan bir tanesi titreşimsel relaksasyondur. Titreşimsel relaksasyon absorblanan enerjinin elektronun titreşim seviyeleri ($*S_n$) arasındaki geçişi sırasında kinetik enerji olarak harcadığı ışımasız bir geçiş türüdür. Diğer bir ışımasız geçiş olan iç dönüşüm mekanizması titreşim relaksasyonuna benzerdir. İç dönüşüm bir elektronun daha düşük enerji seviyesine ya

da temel enerji seviyesine ışığa yapmadan gerçekleşen geçişe denmektedir. Jablonski diyagramında bu ışımsız geçişler dalgalı ok ile gösterilmiştir.



Şekil 2.4 : Jablonski diyagramı

Uyarılmış tekli halden (S_1 veya S_2) temel tekli hale (S_0) geçiş sırasında gerçekleşen ışık yayılımı olayına floresans denmektedir. Floresans olayı yaklaşık 10^{-8} saniyede gerçekleşmektedir. Floresans daha çok birinci uyarılmış tekli halden (S_1) temel hale (S_0) geçiş sırasında gözlenmektedir. Çünkü daha yüksek enerji seviyelerinde (S_2) enerjinin iç dönüşüm veya titreşimsel relaksasyon yoluyla harcanması ihtimali daha yüksektir.

Sistemler arası geçiş ışımsız olarak gerçekleşen diğer bir elektronik geçiştir. Sistemler arası geçiş uyarılmış bir elektronun spininin ters dönmesi ve diğer uyarılma haline geçmesi olayıdır. Diyagramda gösterildiği gibi uyarılmış tekli halden (S_1) uyarılmış üçlü hale (T_1) gerçekleşen sistemler arası geçiş fosforesans mekanizmasının ilk basamağı olarak adlandırılabilir.

Fosforesans, sistemler arası geçiş sonrası yasak bölge olarak adlandırılan uyarılmış üçlü halden (T_1) temel tekli hale (S_0) geçiş sırasında gerçekleşen ışık yayılımı olayıdır. Bir üçlü tekli geçişinin ($T_1 \rightarrow S_0$) gerçekleşme ihtimali tekli tekli geçişin ($S_1 \rightarrow S_0$) gerçekleşme ihtimalinden oldukça daha düşüktür ve bu durum ışık süresini arttırmaktadır. Fosforesans geçişi 10^{-4} saniye ile 10^{-1} saniye aralığında gerçekleşmektedir. Jablonski diyagramında doğrudan üçlü hale uyarılma ($S_0 \rightarrow T_1$)

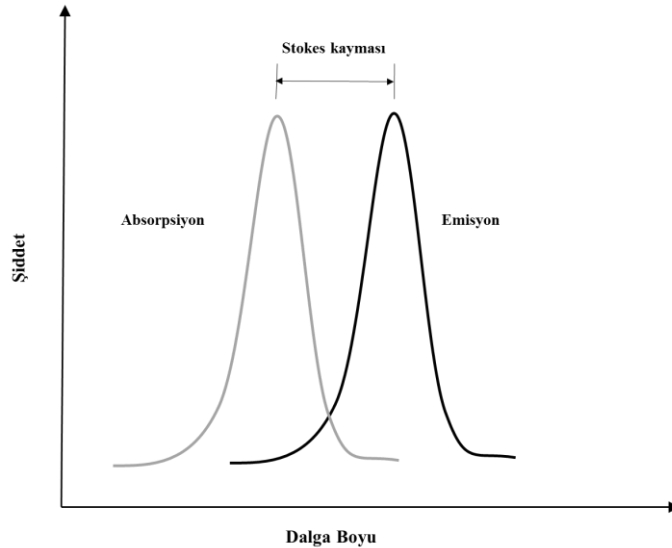
gösterilmemiştir. Çünkü geçişin gerçekleşme olasılığı düşüktür ve yasaklanmış geçiş olarak adlandırılmaktadır.

Bir lüminesans sistemde ışığın absorpsiyonu ile emisyonu ve bu ikisi arasında gerçekleşebilecek geçişlerin süreleri Çizelge 2.2’de verilmiştir. Malzemenin ışıma ömrünü bu geçişlerin süreleri belirlemektedir [28].

Çizelge 2.2 : Elektronik geçişler ve süreleri.

Proses	Geçiş	Süre (saniye)
Absorpsiyon	$S_0 + hv \rightarrow S_1$	10^{-15}
Titreşimsel Relaksasyon	$S_1^* \rightarrow S_1 + 1s_1$	$10^{-14} - 10^{-11}$
İç Dönüşüm	$S_2 \rightarrow S_1 + 1s_1$	$10^{-14} - 10^{-11}$
Floresans	$S_1 \rightarrow S_0 + hv$	$10^{-9} - 10^{-7}$
Sistemler Arası Geçiş	$S_1 \rightarrow T_1 + 1s_1$	$10^{-8} - 10^{-3}$
Fosforesans	$T_1 \rightarrow S_0 + hv$	$10^{-4} - 10^{-1}$

Lüminesans bir malzemenin emisyon enerjisi absorpsiyon enerjisinden daha düşüktür. Bu düşük enerjilere yani daha uzun dalga boylarına kayma mekanizması 1852 yılında George Gabriel Stokes tarafından keşfedilmiş ve stokes kayması olarak adlandırılmıştır. Şekil 2.5’de absorpsiyon ve emisyon grafiği üzerinde stokes kayması gösterilmiştir [27].



Şekil 2.5 : Stokes kayması

Lüminesans malzemeler için önemli bir diğer terim ve parametre ise kuantum verimidir. Kuantum verimi (q) yayımlanan foton miktarının absorblanan foton miktarına oranı olarak tanımlanmaktadır. Eğer ışımsız geçişler yok ise $q=1$; eğer ışımsız geçişler hakim ise $q \sim 0$ ve neredeyse hiç ışık emisyonu yoktur. Kuantum

verimi, floresan aydınlatmada, düz panel ekranlarda ve son zamanlarda katı hal aydınlatmada kullanılan lüminesans malzemelerin seçiminde bir ölçüt olarak kullanılmaktadır [29].

2.3 Katkılandırma Mekanizması

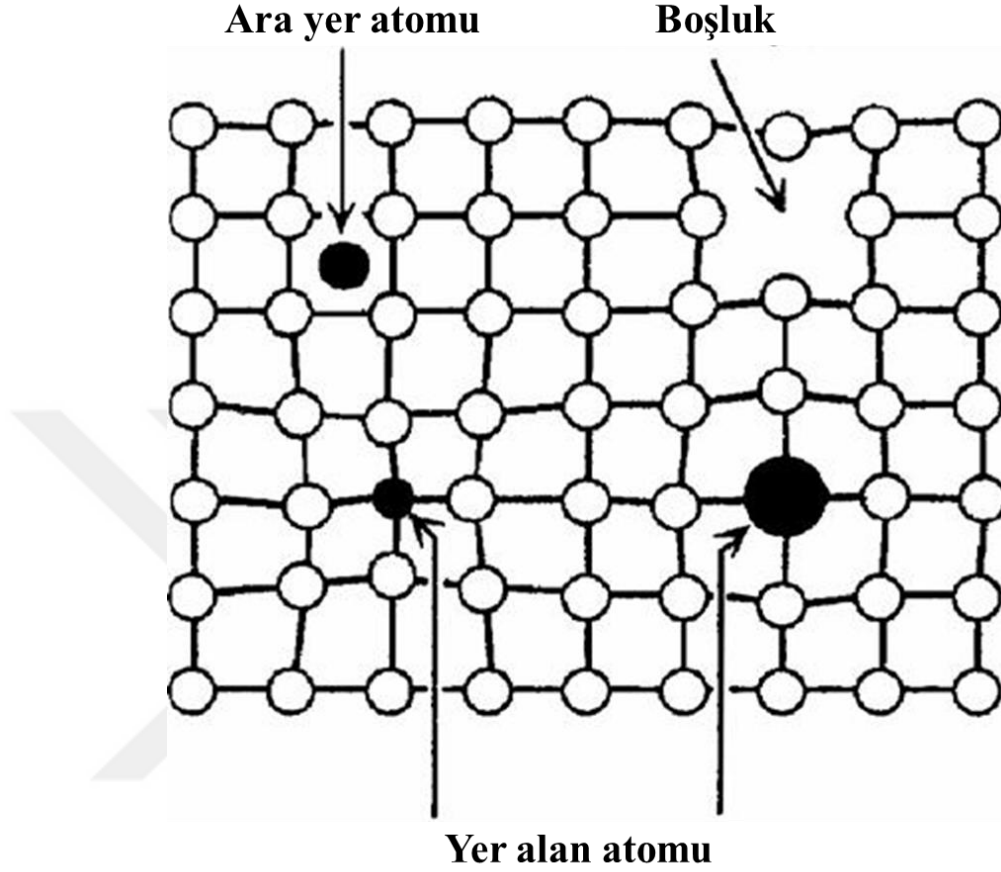
Lüminesans sistemler ana matris ve lüminesans merkezi görevi gören katkı elementlerinden oluşmaktadır. Ana matris olarak alüminat, silikat, sülfür, fosfat, gallat, germanat ve titanat gibi birçok farklı yapı üzerinde çalışmalar yapılmaktadır [9]. Lüminesans merkezi olarak katkı elementleri belirtilse de ana matris lüminesans özelliklerine önemli derecede etki etmektedir. Katkı elementi olarak ise genellikle nadir toprak elementleri ve bazı geçiş metalleri kullanılmaktadır. Uygun ana matris ve katkı elementi seçimi ile lüminesans bir sistem oluşturulabilmektedir. Ana matris ve katkı elementinin etkileşimine bağlı olarak belirli dalga boyunda ışımaya elde edilmektedir.

Nadir toprak elementleri lantanitlerin (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) yanı sıra yttrium ve skandiyum geçiş metallerini içeren 17 kimyasal elementten oluşan bir settir. Nadir toprak elementlerinde f, d orbitalleri gibi çekirdeğe uzak enerji seviyelerinde elektron içerdikleri için çok düşük enerjili uyarı kaynakları ile dahi molekülü uyarmak mümkündür. Bu sebep ile lüminesans sistemlerde aktivatör olarak tercih edilmektedirler [30]. Özellikle fotolüminesans ve ilgili uygulamalara karşı giderek artan talep nedeniyle, son yıllarda nadir toprak elementleri ile aktive edilmiş inorganik fosforların teorik ve deneysel çalışmalarında ciddi bir artış olmuştur.

Katkı elementleri lüminesans sistemde ışımayı sağlayan bileşenlerdir. Katkı elementi uyarılma enerjisini doğrudan absorbe edebilir ve böylece elektronlar uyarılmış durumlara yükselip temel hale dönüş sırasında da ışık emisyonuna sebep olabilirler. Ancak birçok lüminesans malzemede bu durum daha karışıktır. Uyarılma enerjisi doğrudan katkı elementi tarafından absorbe edilmez, kristal yapıdaki başka bir iyon tarafından absorbe edilip katkı elementine enerji transeferi sonucunda ışık emisyonu gerçekleşmektedir [31].

Şekil 2.6'da bir malzemenin kristal yapısında gerçekleşebilecek olan noktasal hatalar gösterilmektedir. Yabancı bir atom kafes noktasındaki bir atomun yerini alırsa yer alan atomu, kafes noktaları arasındaki boş duran aralıklara yerleşmişler ise ara yer atomu

olarak adlandırılmaktadır. Katkı elementi ile yapıdaki bir elementin atomik yarıçapları yakın ise yer alan atomu, atomik yarıçapları arasında fark var ise ara yer atomu olarak malzemenin kafes yapısında noktasal hatalar oluştururlar.

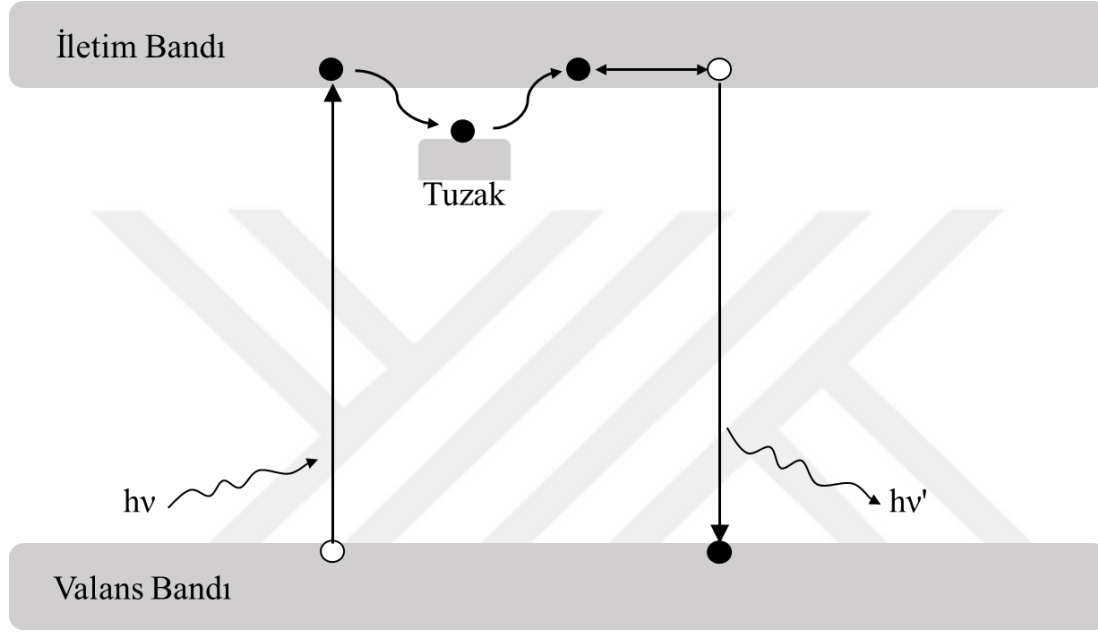


Şekil 2.6 : Noktasal hatalar [13]

Bir malzemenin kristal yapısında iç yapısından kaynaklı veya dışarıdan müdahale sonucu oluşmuş bir çok hata (defekt) bulunmaktadır. Dislokasyonlar, tane sınırları, elektron boşlukları, oksijen boşlukları ve ara yüzeyler malzemenin iç yapısından kaynaklanan hatalardır. Bir malzemeye katkı veya alaşım elementi eklenmesi ile dış kaynaklı hata merkezleri oluşturulabilmektedir. İnorganik katılarda lüminesans mekanizmasında impüriteler ve hatalar gibi faktörler önemli rol oynamaktadır. Işık emisyonlarından sorumlu olan yapıdaki bu impüritelere ve hatalara aktivatör denmektedir.

Yapısal kusurlar ve impüriteler (ikincil katkı elementleri) valans bandı ile iletim bandını birbirinden ayıran yasaklanmış bant aralığında yarı kararlı tuzak merkezlerini oluşturmaktadırlar. Yapıdaki bu hataların varlığında oluşan tuzak veya rekombinasyon seviyeleri absorbe edilen uyarılma enerjisini depolamadaki yeteneği doğrudan etkiler.

Şekil 2.7’de tuzaklama mekanizması temel haliyle gösterilmiştir. Enerji absorpsiyonu sonucu valans bandındaki elektronlar iletim bandına uyarılır. Uyarılmış haldeki elektronlardan bir kısmı valans bandına hemen dönerken, serbest hale geçen bir kısım elektron ise yarı kararlı tuzak seviyelerine takılır ve absorbe edilen enerji depolanır. Tuzak seviyelerine takılan elektronlar termal uyarımlarla tekrar iletim bandına geçerler ve temel hale dönerken ışık yayımlarlar. Tuzaklama uzun süre kalıcı fosforesans mekanizmasının temel prosesidir [32].



Şekil 2.7 : Tuzaklama mekanizması

Uyarı kaynağı kaldırıldıktan sonra uzun süre ışığa yapmaya devam edebilen optik fonksiyonel malzemeler kalıcı fosforlar ya da uzun süre ışığa sağlayan fosforlar olarak adlandırılmaktadırlar. Kalıcı fosforlarda iki çeşit aktif merkez bulunur; emitörler (ışık yayıcılar) ve tuzaklar. Emitörler, absorpsiyon sonrası ışığa yapabilen merkezlerdir. Tuzaklar ise genellikle ışık yaymazlar ancak absorbe edilen enerjiyi depolarlar ve termal veya diğer fiziksel uyarılara bağlı olarak yavaş yavaş enerjiyi emitörlere transfer ederler. Uzun süre ışığa sağlayan bir fosforun emisyon dalga boyu temel olarak emitör tarafından belirlenirken, ışığa yoğunluğu ve ömrü genellikle kafes kusurları ya da ikincil katkı elementleri (co-dopant) ile ilişkili olan tuzak seviyeleri tarafından belirlenmektedir [33]. Uzun süre ışığa sağlayan fosforlarda uyarı kaynağı kaldırıldıktan sonra devam eden ışığa dakika ve hatta saat mertebesinde sürmektedir. Işığa ömrü tuzak çeşidi, tuzak derinliği ve tuzak yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Işığa ömrünü geliştirmek için yapılan çalışmalarda ikincil katkı

elementi etkisi üzerine yoğunlaşmıştır. İkincil katkı elementinin kalıcı fosforesans mekanizması üzerinde çok önemli bir derecede etkisi olduğu gözlenmiştir ve bu etkiyi açıklayabilmek için Matsuzawa modeli, Aitasalo modeli, Dorenbos modeli ve Clabau modeli gibi birçok farklı model ortaya atılmıştır [34].

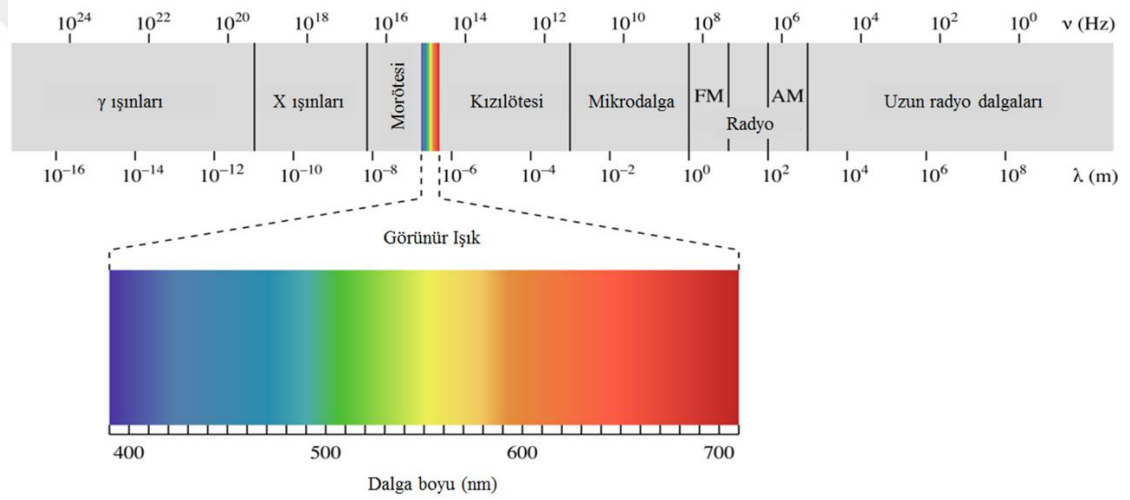
2.4 Katkı Elementi Konsantrasyonunun ve Tane Boyutunun Lüminesans Özelliklerine Etkisi

Uzun süre ışıma sağlayan fosforesans malzemelerin özellikleri; malzemenin kristalinitesi, tane boyutu, atomlar arası bağ uzunluğu, katkı elementlerinin koordinasyon sayısı, yapıdaki kusurların ve katkı elementlerinin konsantrasyonu gibi bir dizi faktörden önemli derecede etkilenmektedir. Örneğin ışıma şiddeti katkı elementinin konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Başlangıçta katkı elementi konsantrasyonu arttıkça daha fazla ışıma yapabilen merkez oluşacağı için ışıma şiddeti de artar. Fakat belirli bir noktadan sonra artan konsantrasyona karşın ışıma şiddeti düşmeye başlar. Bunun nedeni, konsantrasyon arttıkça lüminesans merkezleri birbirine daha yakın hale gelir ve mesafeler yeterince küçük olduğunda enerji ışık emisyonuna değil, lüminesans merkezleri arasında gerçekleşen ışımasız geçişlere harcanır. Maksimum ışıma şiddeti elde edilebilmesi için en uygun katkı elementi konsantrasyonu belirlenmelidir ve bu optimal konsantrasyon her lüminesans sistem için farklılık teşkil etmektedir [13]. Benzer bir mekanizma tane boyutu içinde geçerlidir. Tane boyutu ışıma şiddeti ve ışıma ömrü üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Tane boyutunun küçülmesiyle artan yüzey-hacim oranı çok sayıda yüzey kusurunun varlığına yol açar. Bu yüzey kusurları, fosforların kuantum verimliliğini etkileyen önemli bir faktördür ve ışıma şiddeti genellikle yüzey kusurlarına bağlı gerçekleşen sönmüleme (quenching) nedeniyle azalır. Ancak ışıma ömrünün geliştirilmesinde tuzak yoğunluğu önemli bir rol oynamaktadır. Bu yüzey kusurları tuzak merkezleri oluşturup ışıma ömrünün artmasına sebep olabilmektedirler [35, 36]. Tane boyutunu etkileyen üretim yöntemi ya da reaksiyon sıcaklıkları belirlenirken bu etki göz önünde tutulmalıdır.



3. KIRMIZI FOSFORESANS ÖZELLİĞİ GÖSTEREN YAPILAR

Işık, elektromanyetik radyasyon olarak adlandırılan bir enerji türüdür. Gözle görünür dalgalar (400 nm – 700 nm) elektromanyetik spektrumu oluşturan çok geniş bir dalga aralığının sadece küçük bir parçasıdır. Düşük enerjiye yüksek dalga boyuna sahip olan kırmızı ışık 600 nm ile 700 nm aralığındadır [37]. Şekil 3.1’de elektromanyetik spektrum üzerinde gözle görünür bölge ve renklerin dalga boyları gösterilmiştir.



Şekil 3.1 : Elektromanyetik spektrum

Gözle görünür ve kızılötesi bölgede emisyon yapan fosforesans malzemeler sahip oldukları geniş uygulama alanlarından dolayı ilgi konusu olmuşlardır. Özellikle beyaz ışık eldesi için kullanılan kırmızı, mavi ve yeşil emisyon sağlayan fosforlar son yılların çalışma konusu olmuşlardır. Alüminat bazlı $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ (mavi) ve $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (yeşil); silikat bazlı $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ fosforlarının keşfedilmesi ile yüksek ışımaya şiddetine ve uzun ışımaya ömrüne sahip yeşil mavi emisyon aralığındaki fosforesans malzemeler açısından önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Ancak verimli ve güçlü kırmızı emisyonuna sahip fosforesans malzemelerde aynı ölçüde ilerleme kaydedilememiştir. Nadir toprak elementleri ve geçiş metalleri ile aktive edilmiş sülfür bazlı kırmızı fosforlar mevcuttur ve ticari olarak genellikle bu sülfür bazlı fosforlar kullanılmaktadır. Ancak bu fosforesans malzemeler kimyasal olarak kararsızdır. Örneğin; oksisülfür bazlı $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$ ve sülfür bazlı $\text{CaS} : \text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$

fosforlar yüksek ışımaya şiddetine ve kalıcı kırmızı emisyonu sahiptirler [38]. Fakat bu tür fosforlar hava ile temas ettiklerinde bozunmaya uğrayarak zararlı gaz salınımı yapmaktadırlar. Son yıllarda kırmızı fosforesans ile ilgili bu eksikliği kapatmak amacı ile nadir toprak elementleri ve geçiş metalleri ile aktive edilmiş birçok farklı oksit bazlı ana matris üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Çizelge 3.1’de literatürde yer alan bazı kırmızı fosforesans malzemeler ve emisyon dalga boyları verilmiştir. Bunlardan Pr^{3+} ile aktive edilmiş kalsiyum titanat ($\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$) önemli fotoluminesans özellikleri ile dikkat çekmektedir ve son yıllarda üzerine birçok çalışma yapılmıştır [9, 34].

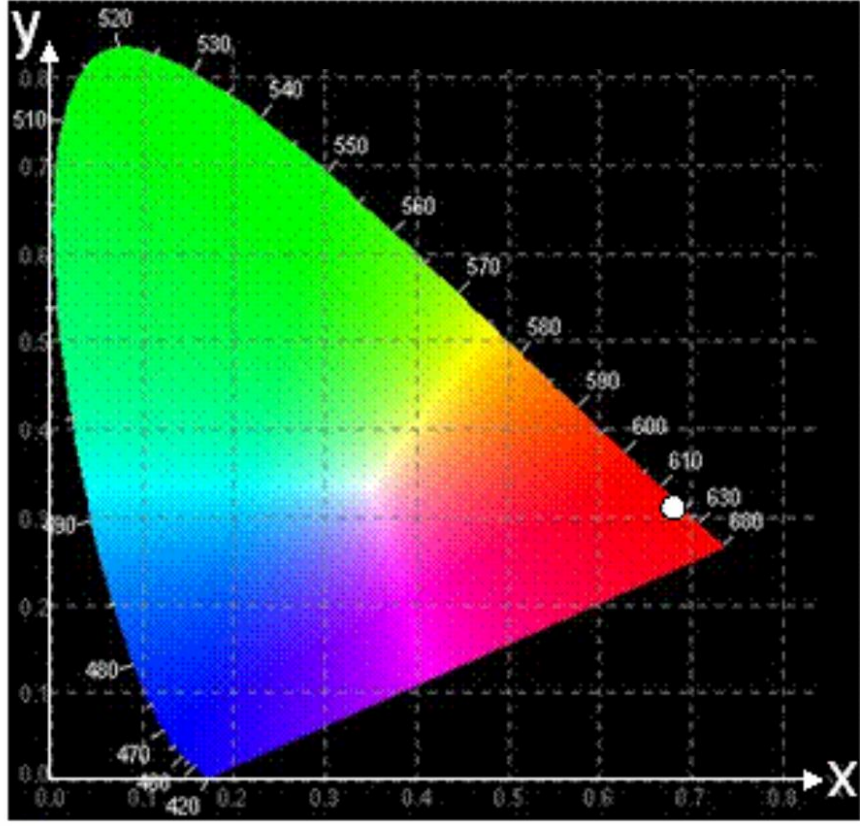
Çizelge 3.1 : Kırmızı fosforesans özellik gösteren malzemeler.

Ana Matris	Katkı Elementleri	Dalga Boyu (nm)
$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Eu}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$	594, 617, 627
CaS	$\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$	650
Ca_2SiS_4	$\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$	660
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	Mn^{2+}	580, 680
$\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Mn^{2+}	630, 680
MgSiO_3	$\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	665
CaO	Eu^{3+}	594, 616
Y_2O_3	Eu^{3+}	612
Ca_2SnO_4	Sm^{3+}	566, 609, 653
CaWO_4	Eu^{3+}	592, 616
CaTiO_3	Eu^{3+}	617
CaTiO_3	Pr^{3+}	612

3.1 Kalsiyum Titanat

Kırmızı ışımaya yapan Pr^{3+} ile aktive edilmiş CaTiO_3 ilk olarak 1994 yılında rapor edilmiştir. Keşfedildikten sonra görüntüleme teknikleri ve LED’lerdeki potansiyel kullanımlarından dolayı üzerine çok fazla çalışma yapılmıştır [39]. Perovskit yapıdaki CaTiO_3 , Pr katkı elementi için uygun bir ana matris oluşturmuştur ve Pr elektronlarının $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ geçişi sayesinde 612 nm dalga boyunda güçlü kırmızı ışımaya yapan fosforesans malzeme elde edilmiştir [40]. Ayrıca $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ fosforunun yaptığı kırmızı ışımının CIE (Uluslararası Renk Ölçüm Merkezi) diyagramındaki koordinatları ($x=0.680$ ve $y=0.311$) ideal kırmızı olarak kabul edilen koordinatlara oldukça yakın olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 3.2’de CIE diyagramı üzerinde $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ fosforunun koordinatları gösterilmektedir [41]. Bu gibi önemli özellikler ile dikkat çeken $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ fosforuyla ilgili daha sonraki yapılan çalışmalar Pr

konsantrasyonu, ana matris kompozisyonu, ikincil katkı elementi ve flaks gibi etkenlerle ışıma şiddeti ve ışıma ömrünü geliştirmek üzerine yapılmıştır.



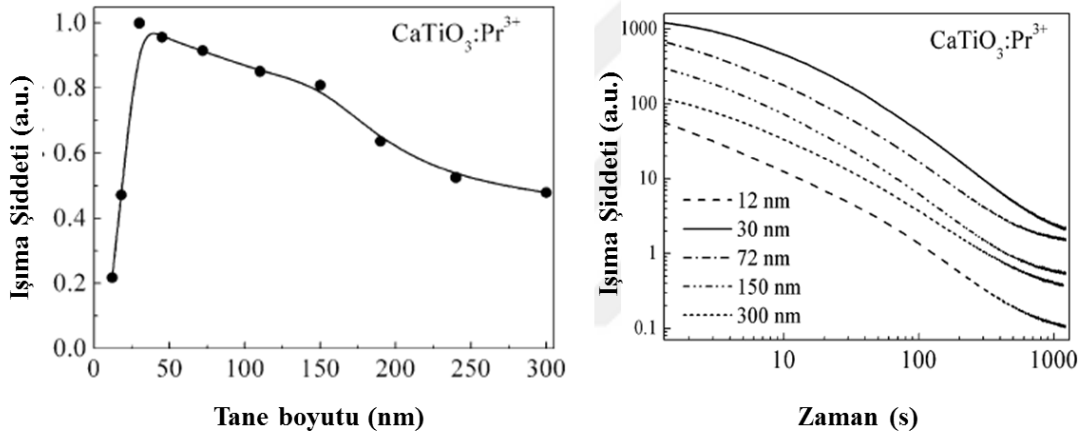
Şekil 3.2 : CIE diyagramı

Diallo ve arkadaşları (1997) yaptıkları çalışmada $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$ fosforunu sol-gel ve katı hal reaksiyon metotlarıyla üreterek, bu iki üretim yönteminin etkilerini XRD, SEM ve spektrofotometre analizleriyle incelemişlerdir. Üretim yönteminin lüminesans özellikleri üzerinde önemli etkileri olduğunu gözlemlemişlerdir. Sol-gel yöntemi ile daha homojen ve yoğun bir yapı elde edilmiştir. Bu sayede sol-gel yöntemi ile üretilen numuneler katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen numunelerle karşılaştırıldığında daha yüksek ışıma şiddetine sahip oldukları gözlenmiştir [42, 43].

Kalsiyum titanatın lüminesans özelliklerini geliştirmek için ana matris kompozisyonu üzerine çalışmalar yapılmıştır. Boutinaud ve arkadaşları (2009) $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3: \text{Pr}^{3+}$ ($x=0, 0.3, 0.7, 1$) katı eriyiğini üreterek kristal yapıdaki değişimin lüminesans özellikleri üzerindeki etkisini izlemişlerdir. Artan Sr konsantrasyonu ile 0.3'e kadar ışıma şiddetinin arttığını 0.3'den sonar ise ışıma şiddetinin düştüğünü gözlemlemişlerdir [44].

Zhang ve arkadaşları (2007) nadir toprak elementleri %5 Ln_2O_3 (La, Lu, Gd) ilavesi ile $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$ fosforunun ışımaya davranışlarının geliştiğini bildirmişlerdir. Katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen 1400°C 'de 3 saat sinterlenen $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$, Lu^{3+} numunesinin ikincil katkı elementi içermeyen numuneye oranla çok daha yüksek ışımaya şiddetine ve üç kat daha uzun süre ışımaya ömrüne sahip olduğu gözlemlenmiştir [45].

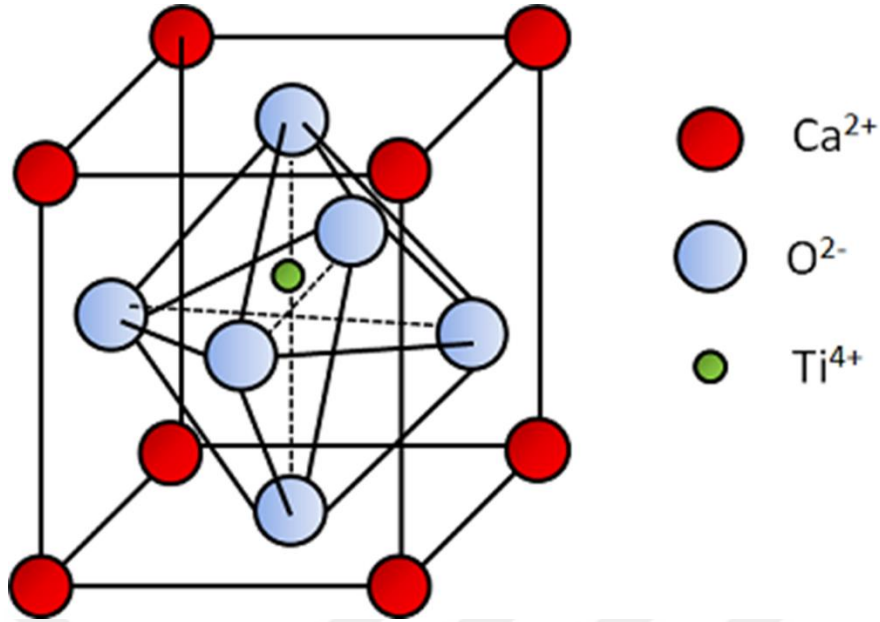
2007 yılında Zhang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada tane boyutunun lüminesans özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çalışma kapsamında işlem sıcaklıkları değiştirilerek farklı nanoboyutlarda $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$ üretilmiştir. Şekil 3.3'de 612 dalga boyundaki ışımaya şiddetleri ve ışımaya ömrü grafikleri gösterilmiştir. Çok düşük boyutlarda ışımaya şiddeti oldukça düşükken 30 nm boyutunda maksimum noktaya ulaşmıştır. Aynı şekilde 30 nm de uzun ışımaya ömrü de gözlemlenmiştir [36].



Şekil 3.3 : Tane boyutunun ışımaya davranışına etkisi

3.1.1 Faz diyagramı ve kristal yapısı

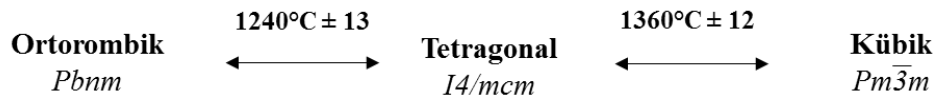
Kristal yapısı temel olarak ABX_3 formülüne sahip olan perovskit seramiklerin en yaygın olarak kullanılan örneklerinden biri kalsiyum titanattır. Şekil 3.4'de kalsiyum titanatın kristal yapısı gösterilmektedir. A katyonları (Ca) kafes köşelerinde yer alırken, daha küçük olan B katyonları (Ti) 6 anyon ile çevrili olarak kafes merkezinde (ara yer konumunda) yer almaktadır [46].



Şekil 3.4 : Kalsiyum titanatın kristal yapısı

Perovskit yapıdaki metal oksitlerin sahip oldukları ferroelektrik, dielektrik ve piezoelektrik gibi fiziksel özellikleri sayesinde birçok farklı uygulama alanları bulunmaktadır. Sensörler, bellek aygıtları (RAM), amplifikatörler, yakıt hücreleri, süper iletkenler ve elektroptik aygıtlarda kullanılmaktadırlar [47].

Perovskit yapıdaki malzemelerin farklı fiziksel özellikleri faz dönüşümleriyle yakından ilgilidir. Kalsiyum titanat iki farklı faz dönüşümüne sahiptir. 1360 °C'nin üzerinde kübik, 1240 °C ile 1360 °C arasında tetragonal ve 1240 °C'nin altında ortorombik yapıdadır (Şekil 3.5) [48]. Lüminesans özellikleri ile etkileşimleri üzerine yapılan bir çalışma bulunmasa da birçok farklı alandaki potansiyeli sayesinde kristal yapısı ve faz dönüşümleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır.



Şekil 3.5 : Faz dönüşümleri

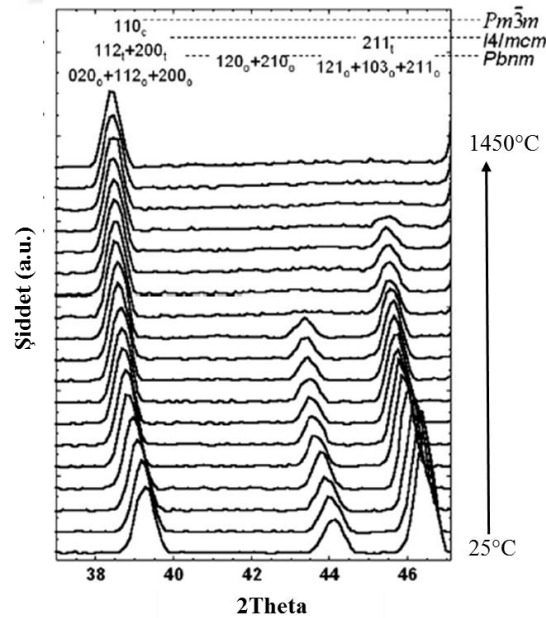
Kalsiyum titanatın faz geçişleri, geçiş sıcaklığı ve yapısal değişiklikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda önemli farklılıklar bulunmaktadır. Matsui ve arkadaşları (1997) yaptıkları incelemede literatürde ki bu farklılıkları özetlemişlerdir. Şekil 3.6'de farklı çalışmalar sonucu elde edilen faz geçiş sıcaklıkları ve kristal yapıları gösterilmektedir [49].

Naylor ve Cook (1946)	?		?
Vogt ve Schmahl (1993)	ortorombik		kübik
Liu ve ark. (1993)	ortorombik		tetragonal
Wang ve Liebermann (1993)	ortorombik		tetragonal <i>P4/mbm</i> / kübik
Guyot ve ark. (1993)	ortorombik <i>Pbnm</i>	<i>Cmcm</i>	tetragonal - kübik
Nagarajan ve ark. (1996)	ortorombik <i>Pbnm</i>	?	?

1200 1300 1400 1500 1600 1700 1800
T/K

Şekil 3.6 : Faz dönüşümleri ile ilgili literatür özeti

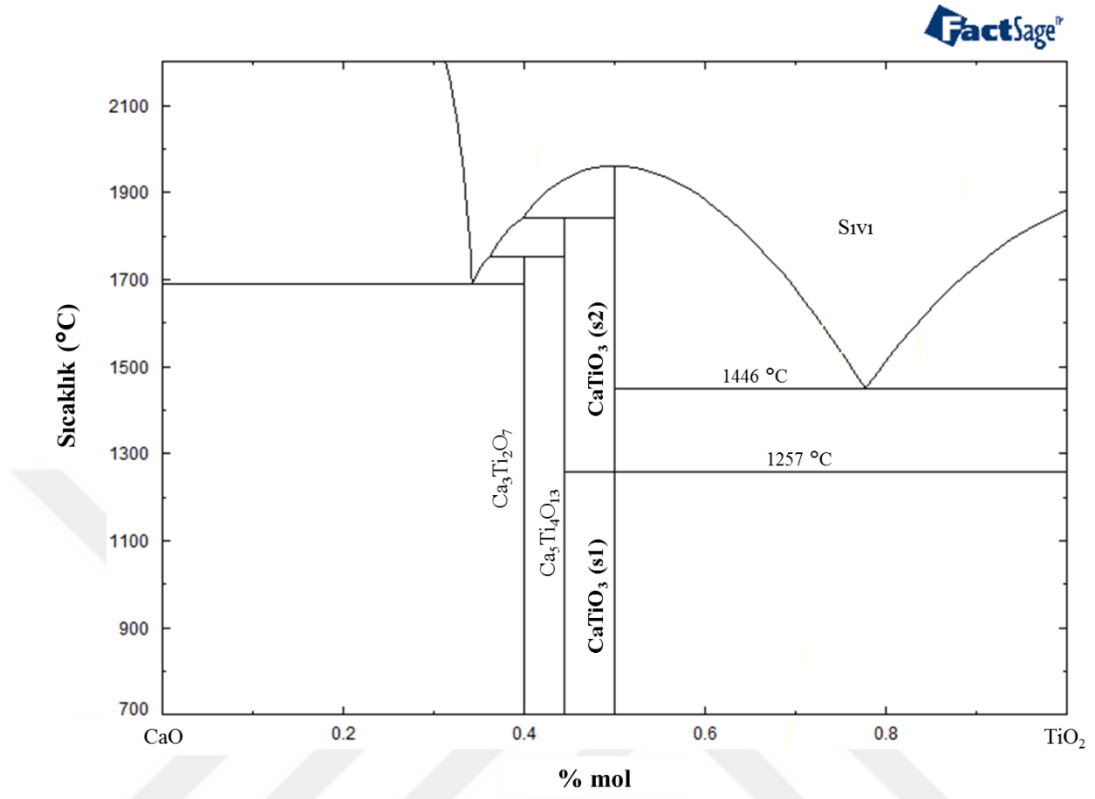
Yashima ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada katı hal reaksiyon yöntemi ile ürettikleri CaTiO_3 numunesine yüksek sıcaklık XRD'si kullanarak 25°C ile 1450°C arasında faz analizi yapmışlardır. Yapılan XRD analizinin sonuçları Şekil 3.7'de gösterilmektedir. Yapılan çalışma sonucunda kalsiyum titanatın 1240°C ve 1363°C 'de iki faz dönüşümü olduğu saptanmıştır ve bu dönüşümler aşağıda gösterilmiştir [49].



Şekil 3.7 : Farklı sıcaklıklarda ölçülmüş X ışınları difraksiyon patternleri

Şekil 3.8'de Factsage programı ile çizdirilen CaO-TiO_2 faz diyagramı verilmiştir. Lüminesans malzemelerde ana matris ile katkı elementinin uyumu malzemenin ışımaya davranışını belirlemektedir. $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$ fosforunda yapıya eklenen praseodim

atomları kalsiyum atomlarının yerini almaktadır, bu yüzden yapıdaki değişimler lüminesans özelliklerine önemli derecede etki etmektedir.



Şekil 3.8 : CaO – TiO₂ ikili faz diyagramı



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada Pr^{3+} katkılı $CaTiO_3$ seramikleri pechini ve katı hal reaksiyon metotlarıyla üretilerek, Pr konsantrasyonunun, sinter sıcaklığının ve üretim yönteminin ışımaya şiddeti ve ışımaya ömrü üzerindeki etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Optimum Pr konsantrasyonu ve sinter sıcaklığının belirlenmesi ve Eu, La, Lu, Gd, Y, Sc ikincil katkı elementlerin eklenmesi ile kırmızı fosforesans özelliklerinin geliştirilmesi doğrultusunda deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

4.1 Numunelerin Hazırlanması

4.1.1 Pechini yöntemi

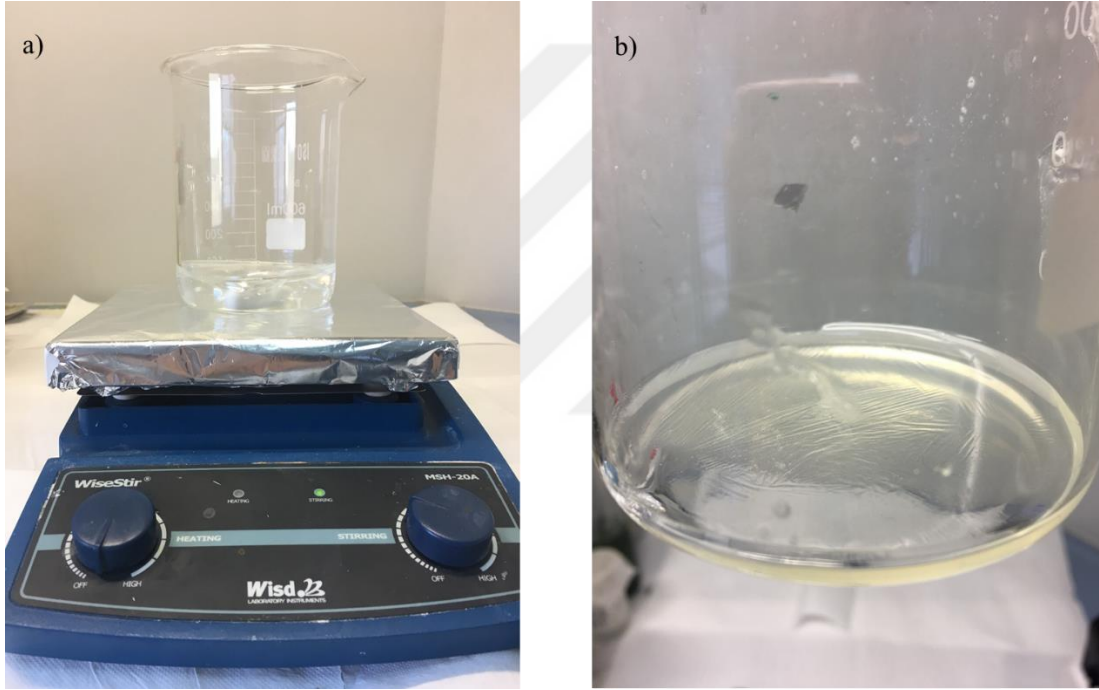
Pechini üretim metodunda, başlangıç kimyasalları kalsiyum asetat hidrat, titanyum izopropoksit, praseodim nitrat heksahidrat ve sitrik asit monohidrat kullanılmıştır (Çizelge 4.1). İkincil katkı elementleri Lu, Gd, La ve Y nitrat formunda; Eu, Sc ve Nb ise oksit formunda kullanılmıştır. Oksit formundaki ikincil katkı elementlerini çözmek için ise nitrik asit kullanılmıştır. Praseodim konsantrasyonunu belirlemek, ikincil katkı elementi etkisini incelemek, üretim yöntemlerini karşılaştırmak ve sinter sıcaklığının etkisini belirlemek amacıyla pechini yöntemi ile kalsiyum titanat numuneleri üretilmiştir.

Çizelge 4.1 : Sol-gel yönteminde kullanılan başlangıç kimyasalları.

Kimyasal Adı	Formula
Kalsiyum asetat hidrat (99%)	$Ca(CH_3COO)_2 \cdot xH_2O$
Titanyum izopropoksit (95%)	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$
Praseodim nitrat heksahidrat (99.9%)	$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Sitrik asit monohidrat	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$

Sadece praseodim katkılı olan numuneler $CaTiO_3 : \%x Pr^{3+}$ ($x=0.1, 0.2, 0.25, 0.50, 0.75, 0.1$) formülüne, ikincil katkı elementi ilaveli numuneler ise $Ca_{1-y}TiO_3 : \%x Pr^{3+} \%y A^{3+}$ formülüne uygun olarak hazırlanmıştır.

Pechini üretim yönteminde ilk olarak 2 g (0.015 mol) nihai ürün elde edebilmek için gerekli miktarlar hesaplanmıştır ve hassas terazide (0.001g hassasiyette) tartılmıştır. Kalsiyum asetat ve nitrat bazlı katkı elementleri saf su içerisinde, oksit esaslı katkı elementleri ise ayrı bir beherde nitrik asit ve su karışımı içerisinde manyetik karıştırıcı üzerinde çözdürülmüştür. Kalsiyum asetat, praseodim nitrat ve eklenecek ise ikincil katkı elementi homojen bir hal aldıktan sonra mikropipet yardımı ile titanyum isopropoksit eklenmiş ve çözülene kadar yaklaşık 100 °C’de karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltiye şelat yapıcı olarak katyon başına bir mol sitrik asit ilave edilmiştir. Şekil 4.1.a’de homojen hale gelmiş çözelti, Şekil 4.1.b’de ise sitrik asit ilave edildikten sonra jelleşme başlangıcındaki numune gösterilmektedir.



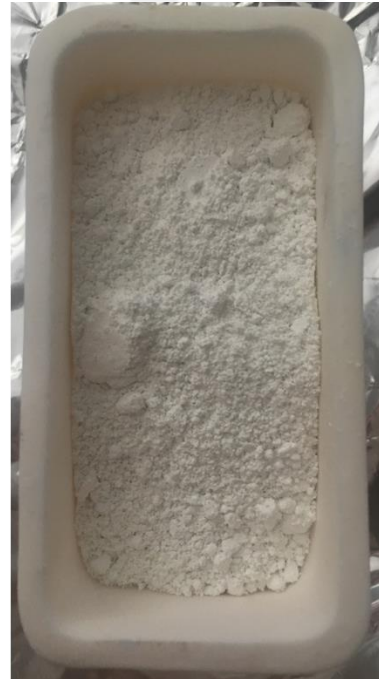
Şekil 4.1 : (a) homojen hale gelmiş çözelti (b) jelleşmiş çözelti

Numuneler tamamen jel formunu aldıktan sonra reaksiyonun tamamlanması için 6 saat süreyle 250 °C’de etüvde bekletilmiştir. Bu aşamada içerdiği organiklerin bir kısmının uzaklaşması sonucu elde edilen kahverengi renkte kabarmış amorf yapı Şekil 4.2’de gösterilmektedir.



Şekil 4.2 : Etüv sonrası elde edilen numune

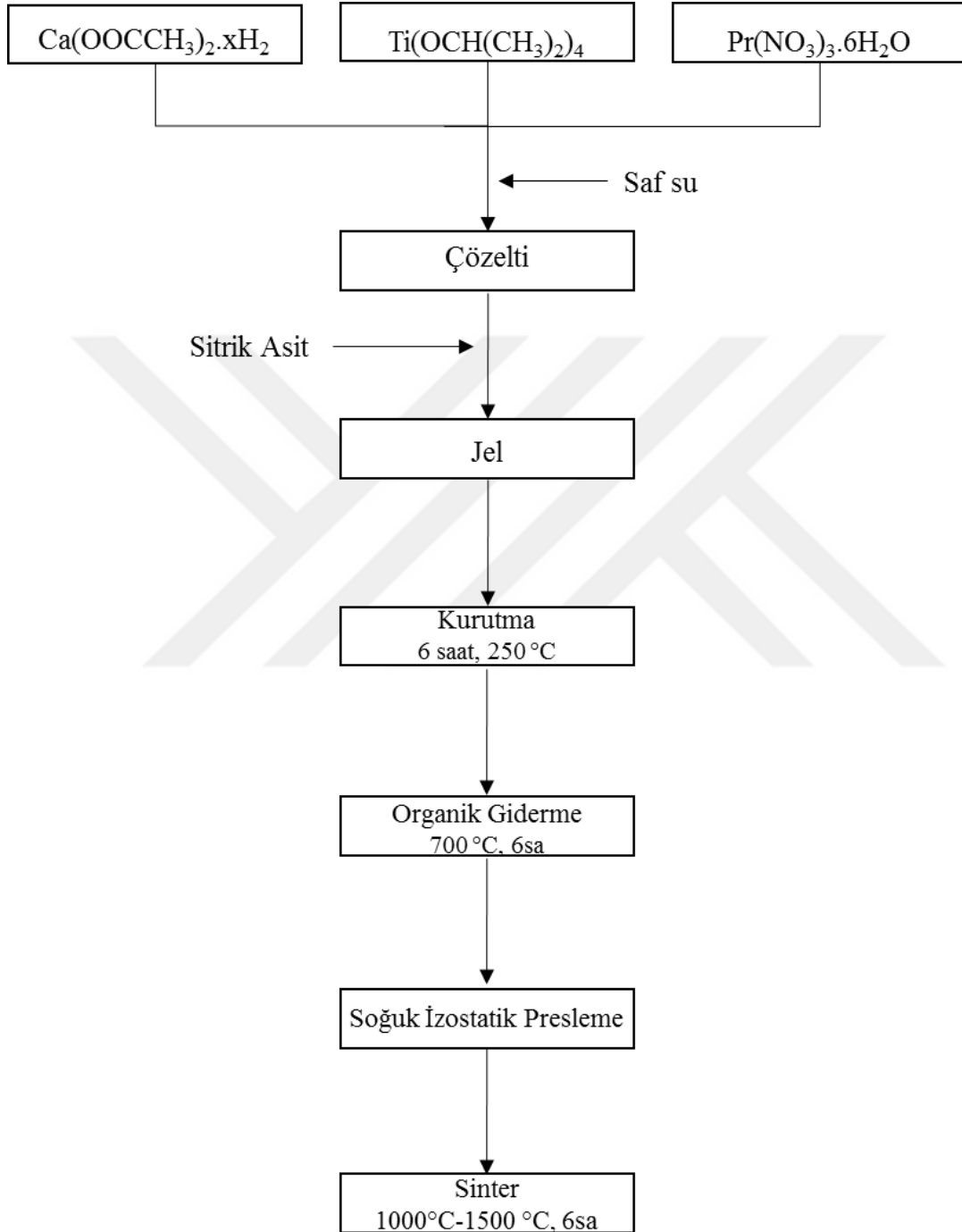
Etüvden çıkan numuneler agatta öğütüldükten sonra alümina pota içerisinde kutu tipi fırına yerleştirilerek 700 °C'de 6 saat süreyle organik giderme işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 4.3'de organik giderme öncesi ve sonrası numuneler gösterilmektedir.



Şekil 4.3 : Organik giderme öncesi ve sonrası numuneler

Organik giderme sonrası numuneler agatta tekrar bir miktar öğütüldükten sonra silikon kalıp içerisinde soğuk izostatik pres ile 350 MPa yük altında preslenmiştir. Basılan

numuneler alümina pota içerisinde tüp fırına yerleştirilerek 6 saat süre ile 1000-1500 °C’de sinterlenmiştir. Sinter sonrası hazır olan numunelere karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.4’de pechini üretim yönteminde uygulanan akış diyagramı verilmiştir.



Şekil 4.4 : Pechini yöntemi akış diyagramı

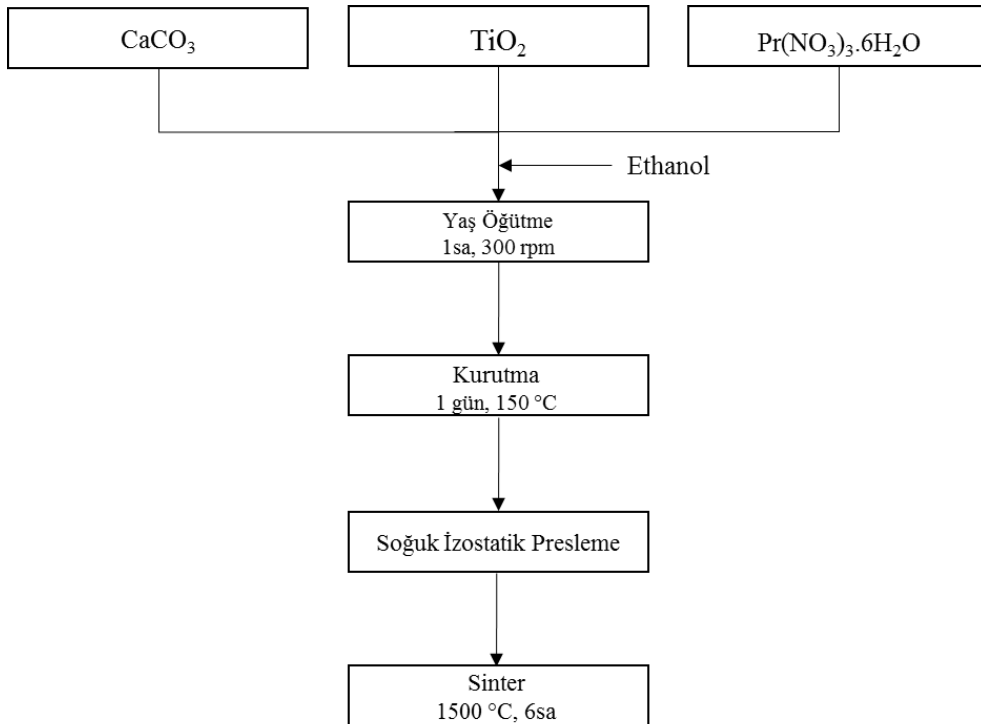
4.1.2 Katı-hal reaksiyon yöntemi

Katı hal reaksiyon yönteminde başlangıç kimyasalları olarak kalsiyum karbonat, titanyum oksit ve praseodim nitrat heksahidrat kullanılmıştır (Çizelge 4.2). Daha homojen bir dağıtım sağlamak amacıyla praseodim literatürden farklı olarak katı hal yönteminde de nitrat formunda kullanılmıştır.

Çizelge 4.2 : Katı hal yönteminde kullanılan başlangıç kimyasalları.

Kimyasal Adı	Formula
Kalsiyum karbonat	CaCO ₃
Titanyum oksit	TiO ₂
Praseodim nitrat heksahidrat (99.9%)	Pr(NO ₃) ₃ .6H ₂ O

CaTiO₃ : %x Pr³⁺ formülüne uygun olarak 10 g ürün için hesaplanan miktarlar hassas terazide (0.001 g hassasiyette) tartılmıştır. Hazırlanan kimyasallar ve zirkonya bilyalar jar içine alınmıştır. Yeterli miktarda etanol ilave edildikten sonra, gezegen tipi öğütücüde 1 saat 300 rpm'de öğütülmüştür. Öğütme sonrası çözeltilerden etanolü uzaklaştırmak amacıyla 24 saat süreyle 150 °C'de etüvde bekletilmiştir. Etüv sonrası numuneler agatta öğütüldükten sonra soğuk izostatik pres ile 350 MPa yük altında preslenmiştir. Preslenen numuneler 6 saat süreyle 1500 °C'de tüp fırında sinterlenmiştir. Katı hal reaksiyon yönteminin akış diyagramı Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5 : Katı-hal reaksiyon yöntemi akış diyagramı

4.2 Numunelerin Karakterizasyonu

Pechini ve katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen numunelere; reaksiyon ve faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenebilmesi için DTA termal karakterizasyon tekniği, faz analizi için X-ışınları difraksiyon analizi, mikroyapı tayini için SEM analizi, ışıma şiddeti ve ışıma ömrünün saptanması için spektrofotometre analizi yapılmıştır.

4.2.1 Numunelerin faz ve mikroyapı analizi

Pechini ve katı hal reaksiyon yöntemleriyle üretilen farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin faz analizleri x-ışınları difraksiyonu (XRD) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. XRD çalışmaları, Philips PW 370 cihazı ile Cu-K α radyasyonu kullanarak V=40 kV ve I=40 mA değerlerinde $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$ tarama aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen x-ışınları paternleri değerlendirilmesi JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) paternleri ile karşılaştırılarak yapılmıştır.

Üretim yönteminin mikroyapı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskopisi (SEM) çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bulk numunelere yapılan mikroyapı analizi için Zeiss Ultra Plus Field Emission SEM cihazı kullanılmıştır.

4.2.2 Numunelerin termal analizi

Kalsiyum titanatın faz dönüşüm sıcaklıklarının saptanması amacıyla Diferansiyel Termal Analiz (DTA) tekniği uygulanmıştır. PerkinElmer Diamond TG/DTA cihazı kullanarak, 10 °C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde 1500 °C sıcaklığa kadar incelemiştir.

4.2.3 Numunelerin ışıma davranışı ve ışıma ömrü analizi

Üretim yöntemi, katkı elementi konsantrasyonu, ikincil katkı elementi ilavesi, sinter sıcaklığı gibi parametrelerin fosforesans özellikleri üzerindeki etkisini gözlemlemek, ışıma şiddeti ve ışıma ömrünü analiz etmek amacıyla spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Spektrofotometre cihazı olarak Ocean Optics Flame kullanılarak numuneler pleksiglastan yapılmış karanlık kutu içerisinde geniş spektrumlu (310-380 nm) UV lamba ile uyarılarak ölçümler alınmıştır.

İşıma şiddeti ölçümleri için her bir numune UV lamba ile 2 dakika süre ile uyarıldıktan sonra emisyon grafikleri kaydedilmiştir. Işıma ömrü analizleri için ise yine her bir

numune UV lamba ile 2 dakika uyarıldıktan sonra uyarı kaynağı kapatılmıştır ve cihazın decay modunda 612 nm'deki emisyon şiddetinin zaman ile değişimi kaydedilmiştir.



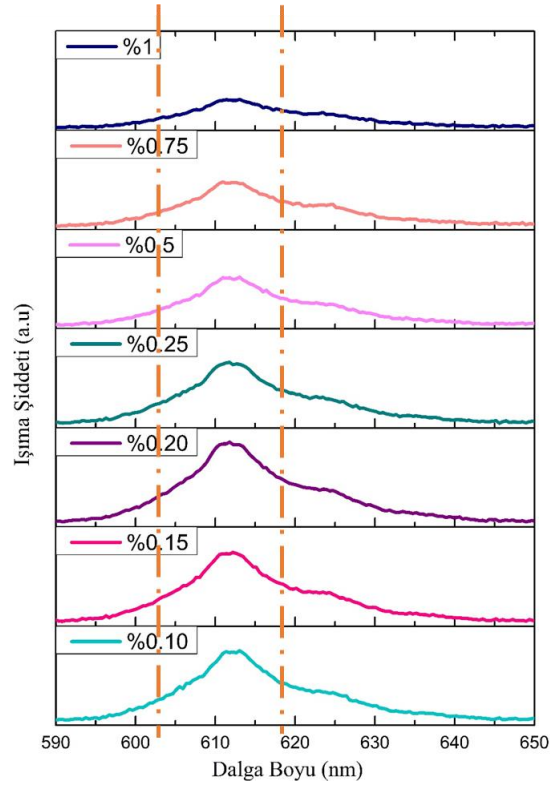


5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1 Praseodim Konsantrasyonunun Etkisi

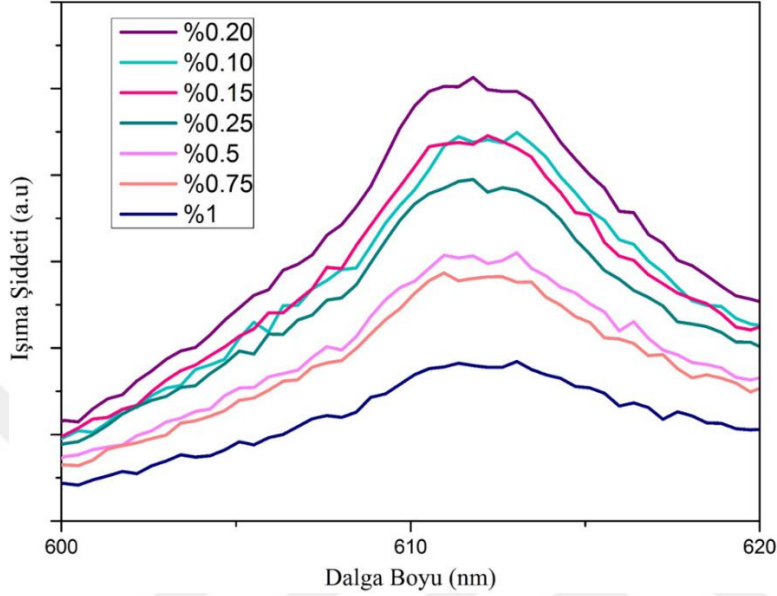
Optimum katkı konsantrasyonu her katkı elementi ve ana matrise bağlı olarak değişen bir parametredir. Fosforesans özellikleri katkı elementinin konsantrasyonuna bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. Praseodim konsantrasyonunun optimum değerinin belirlenmesi için; $\text{CaTiO}_3 : \%x \text{Pr}^{3+}$ ($x=0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) formülasyonunda 7 adet numune hazırlanmıştır. Numuneler pechini yöntemi ile sentezlenmiş, 700°C 'de 6 saat organik giderme ve 1500°C 'de 6 saat sinter işlemleri yapılmıştır.

Elde edilen numunelerin ışımaya davranışı ve ışımaya ömrü spektrofotometre cihazı ile analiz edilmiştir. Şekil 5.1'de farklı praseodim oranına sahip 7 adet numunenin dalga boyuna karşı ışımaya şiddetinin gösteren emisyon grafikleri verilmiştir. Praseodim konsantrasyonuna bağlı olarak ışımaya şiddetinde farklılıklar gözlenmesine rağmen emisyon dalga boyunda (612 nm) herhangi bir kayma gözlenmemiştir.



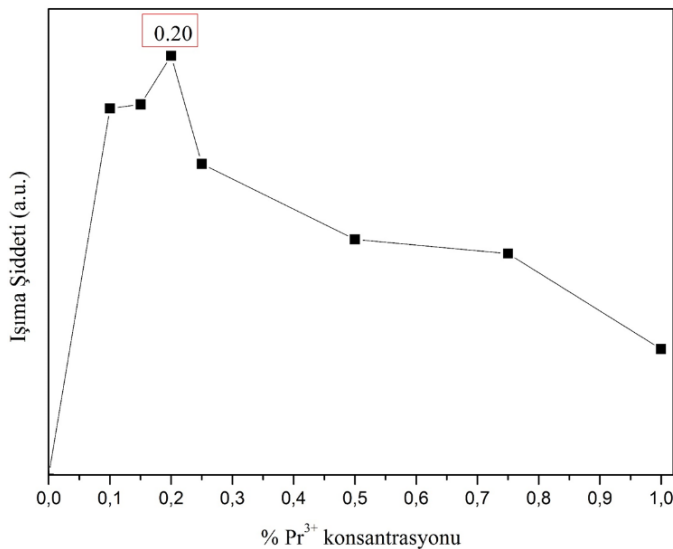
Şekil 5.1 : $\text{CaTiO}_3 : \%x \text{Pr}^{3+}$ emisyon grafiği

Artan praseodim oranına karşı ışımaya şiddetinin değişimini daha iyi gözlemleyebilmek için bütün numunelerin ışımaya bölgesindeki (600-620 nm) emisyon eğrilerinin üst üste koyulduğu grafik Şekil 5.2’de verilmiştir. Grafikte de gözlemlendiği gibi CaTiO_3 : %0.2 Pr^{3+} numunesi maksimum ışımaya şiddeti vermektedir.



Şekil 5.2 : CaTiO_3 : %x Pr^{3+} ışımaya şiddetlerinin karşılaştırılması

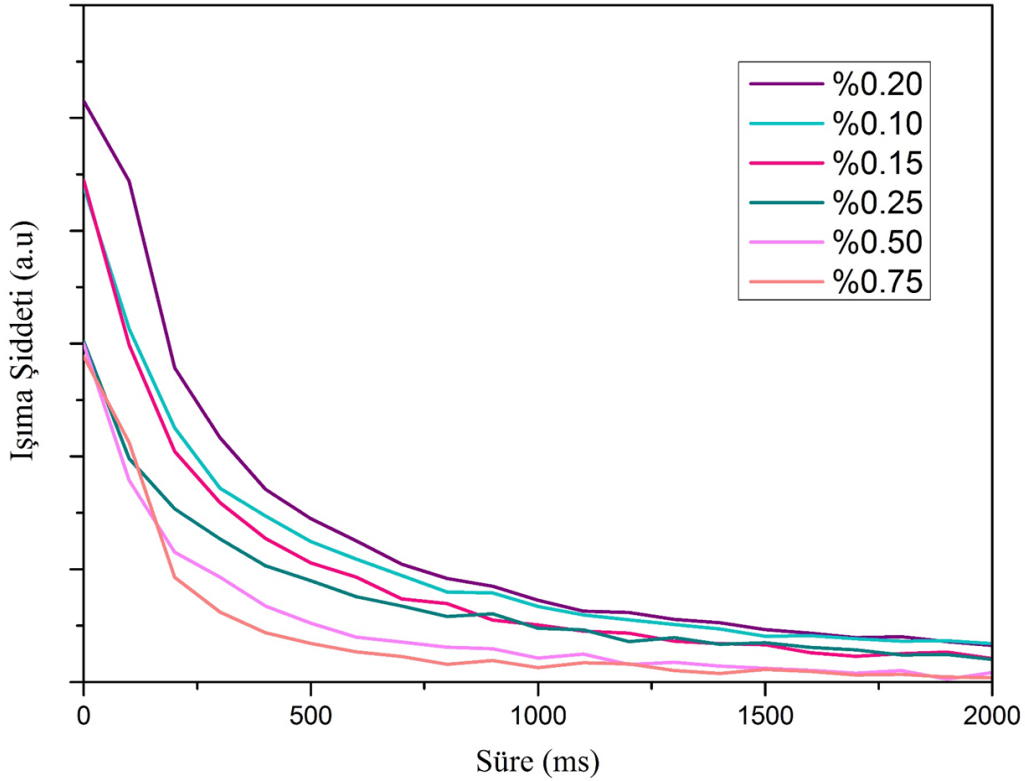
%0.20 Pr^{3+} oranına kadar artan praseodim konsantrasyonu ile ışımaya şiddetinin arttığı, %0.20’de maksimum ışımaya şiddetine ulaşıldığı ancak %0.20 ile %1 arasında artan Pr konsantrasyonu ile ışımaya şiddetinin azaldığı gözlemlenmiştir. 7 farklı Pr konsantrasyonuna sahip numunelerin karakteristik emisyon dalga boyu olan 612 nm’deki ışımaya şiddetleri Şekil 5.3’de verilmiştir.



Şekil 5.3 : 612 nm’deki ışımaya şiddetlerinin karşılaştırılması

Praseodim konsantrasyonuna bağılı bu şiddet değişiminin sebebi literatür kısmında da belirtildiği gibi belli bir noktadan sonra konsantrasyon arttıkça lüminesans merkezleri birbirine daha yakın hale gelip, enerjinin ışık emisyonuna değil lüminesans merkezleri arasında gerçekleşen ışımasız geçişlere harcanması olarak öngörülmektedir.

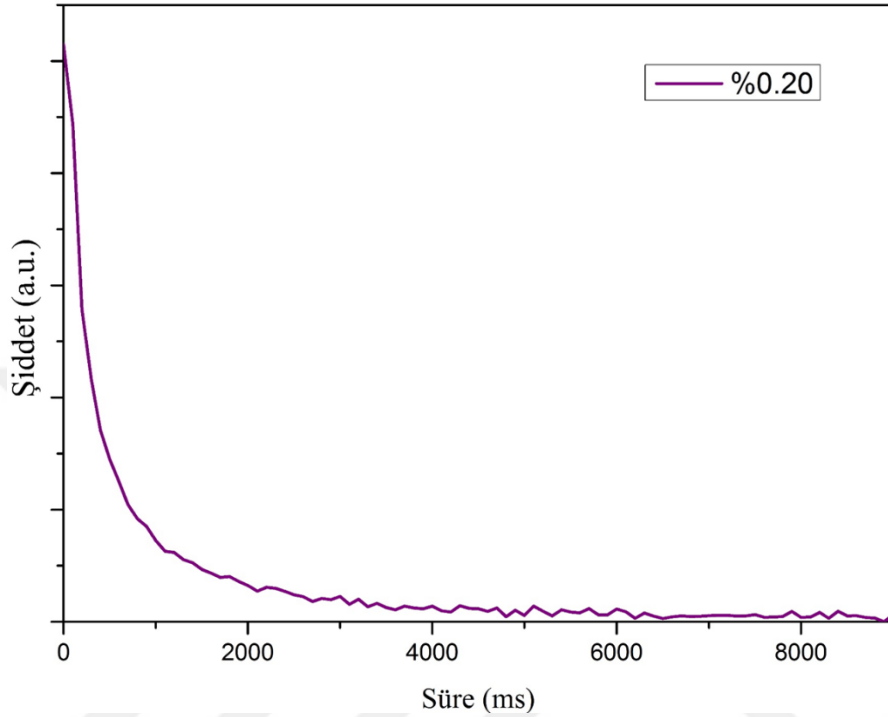
Numunelerin ışımaya ömürlerini karakterize etmek için her bir numune 2 dakika süre ile uyarıldıktan sonra uyarı kaynağı kapatılmıştır ve spektrofotometre cihazının decay modunda 612 nm dalga boyundaki ışımaya sönümlenme davranışı ve süresi 10 saniye boyunca ölçülmüştür. Zamana karşı ışımaya şiddetini ifade eden ışımaya ömrü grafikleri iki kısımdan oluşmaktadır. İlk kısım uyarı kaynağı kaldırıldıktan sonra gerçekleşen ani şiddet düşüşü, ikinci kısım ise belirli bir süre ile ışımaya şiddetinin belirli oranda korunduğu fosforesans malzemelerin kalıcılığını gösteren kısımdır. Şekil 5.4’de farklı praseodim oranına sahip numunelerin ışımaya ömrü grafikleri verilmiştir.



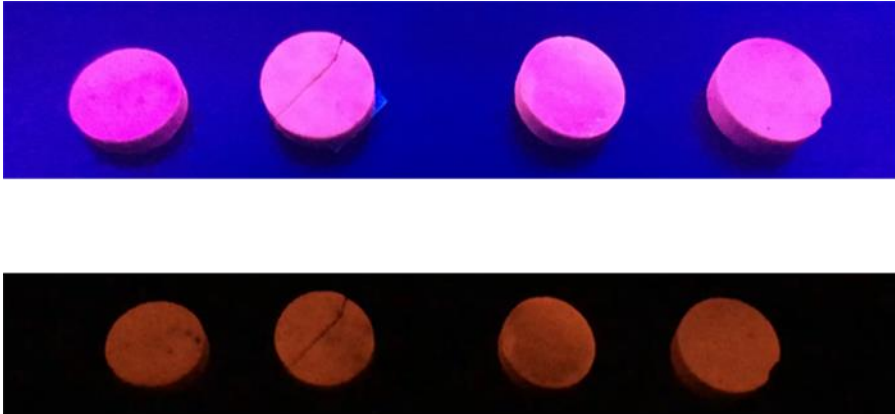
Şekil 5.4 : CaTiO3 : %x Pr³⁺ ışımaya ömrü grafiği

Grafikte yer almayan %1 Pr³⁺ oranına sahip numune hariç bütün numunelerde fosforesans özellik yani kalıcılık gözlenmiştir. Yukarıda verilen grafikte değişen oranla ışımaya davranışının değişiminin daha iyi gözlenebilmesi için 2000 ms’ye kadar ki veriler gösterilmiştir. Işımaya ömrü eğrileri karşılaştırıldığında; %0.2 Pr³⁺ ve %0.1 Pr³⁺ numunelerinin daha yüksek ışımaya şiddetinde kalıcılık gösterdikleri ancak %0.2

Pr^{3+} sönümlenmesinin daha yavaş olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 5.5’de %0.2 Pr^{3+} numunesine ait daha geniş aralıkta verilen ışımaya ömrü grafiğinde de kalıcılık özelliği gözlemlenmektedir. Şekil 5.6’de ise farklı praseodim oranlarına sahip numunelerin uyarı kaynağı altında ve uyarı kaynağı kaldırıldıktan sonraki görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.5 : CaTiO₃ : %0.2 Pr³⁺ ışımaya ömrü grafiği

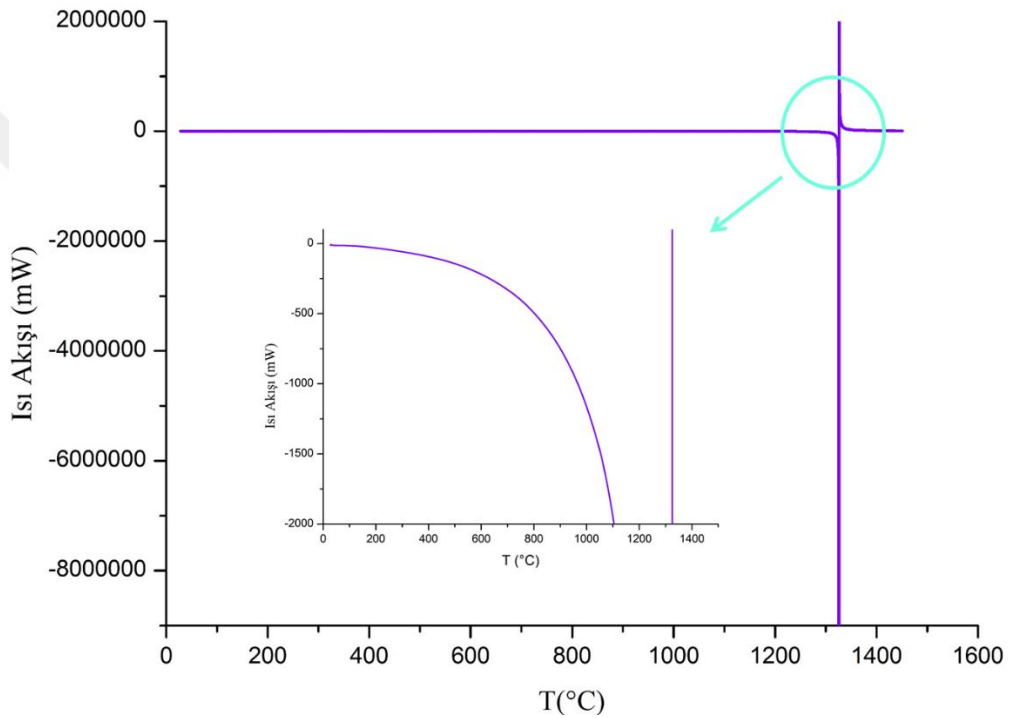


Şekil 5.6 : Numunelerin uyarı kaynağı altında ve uyarı kaynağı kaldırıldıktan sonraki görüntüleri

5.2 Sinter Sıcaklığının Etkisi

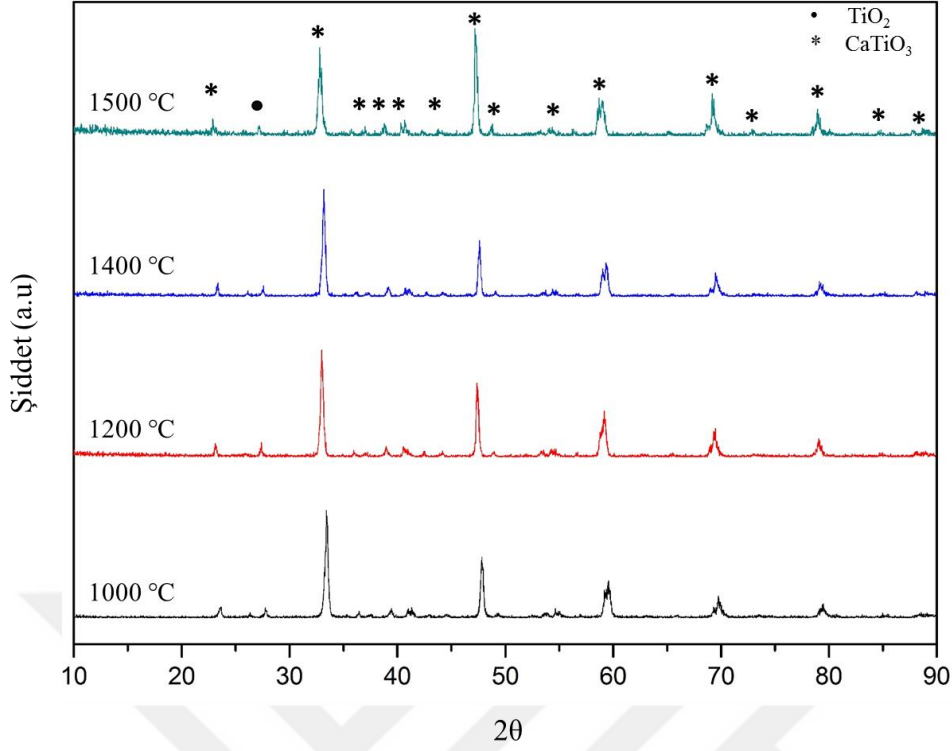
Sinter sıcaklığı yapının oluşumu, faz dönüşümleri, tane boyutu ve kristalinite gibi birçok özelliği etkilemekte ve lüminesans özelliklerini doğrudan değiştirmektedir. Bu doğrultuda, uygun sinterleme sıcaklığını belirlemek amacıyla CaTiO₃ : %0.2 Pr³⁺

formülasyonuna uygun numuneler pechini yöntemi ile hazırlanmış; 1000, 1200, 1400 ve 1500 °C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta sinterlenmişlerdir. Numunelere uygulanacak sinter sıcaklığını belirlemeden önce termal davranışı hakkında bilgi edinmek amacıyla CaTiO₃ : %0.2 Pr³⁺ bileşimine 10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde 1500 °C sıcaklığa kadar diferansiyel termal analiz tekniği uygulanmıştır. Şekil 5.7’de DTA analizinin sonucu verilmektedir. Yaklaşık 1310 °C civarında kalsiyum titanatın yüksek sıcaklık faz dönüşümüne ait olduğu öngörülen endotermik bir pik bulunmaktadır. Pik noktası 1310 °C iken aslında dönüşümün çok daha düşük sıcaklıklarda başladığı görülmüştür.



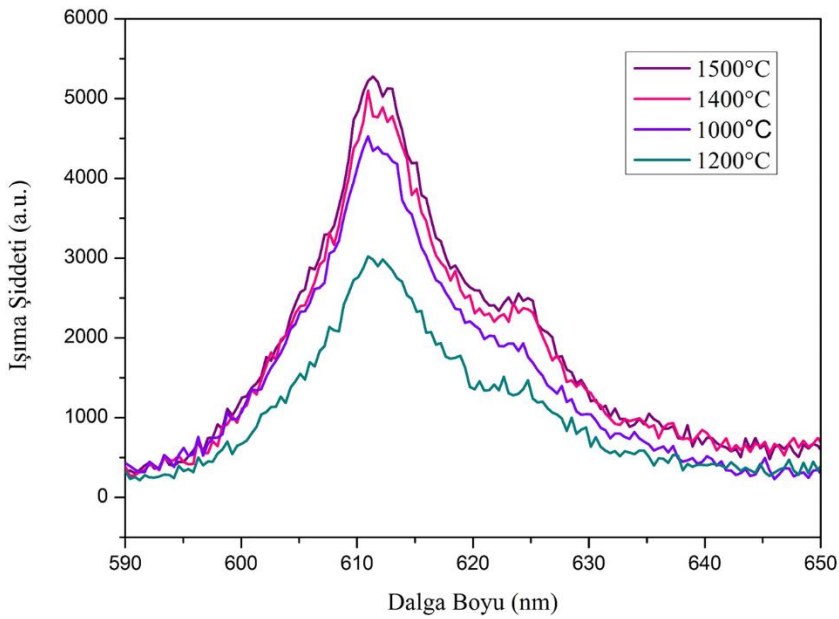
Şekil 5.7 : Kalsiyum titanat DTA eğrisi

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sinter işlemleri sonrası oluşan fazların tespiti amacıyla numunelere X-ışınları difraksiyon analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.8’de 1000, 1200, 1400 ve 1500 °C’de sinterlenen numunelere ait XRD analiz sonuçları verilmektedir. Her dört numune içinde elde edilen XRD paternlerindeki piklerin CaTiO₃ (82-0228) fazına ait olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca bütün numunelerde TiO₂ (87-0710) fazına ait pik bulunduğu görülmüştür, numunelerin hazırlanışı sırasında bir miktar fazla titanyum izopropoksit eklenmesinden kaynaklandığı öngörülmektedir.



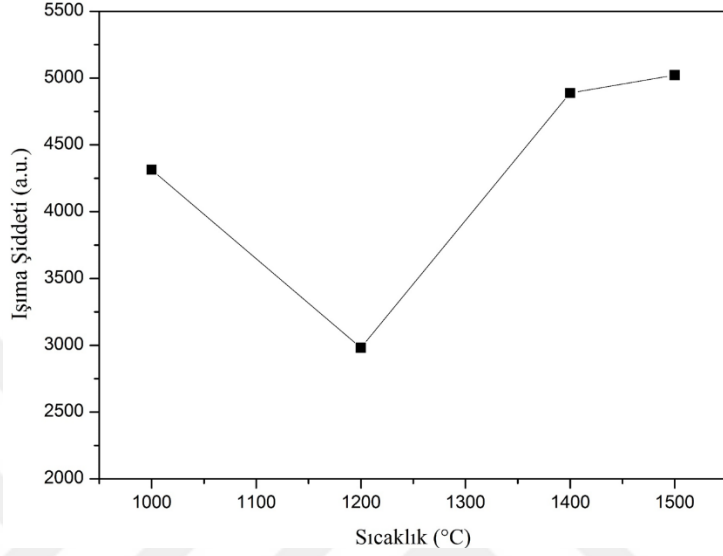
Şekil 5.8 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin XRD analizi

Sinter sıcaklığının ışımaya davranışına olan etkisini gözlemlemek amacıyla spektrofotometre analizleri uygulanmıştır. Şekil 5.9’da tüm sıcaklıklara ait eğrilerin yer aldığı emisyon grafiği verilmiştir. Tüm numunelerin 612 nm dalga boyundaki karakteristik ışımayı yaptığı ve 1500 °C’de sinterlenen numunenin maksimum ışımaya şiddetine sahip olduğu gözlemlenmiştir.



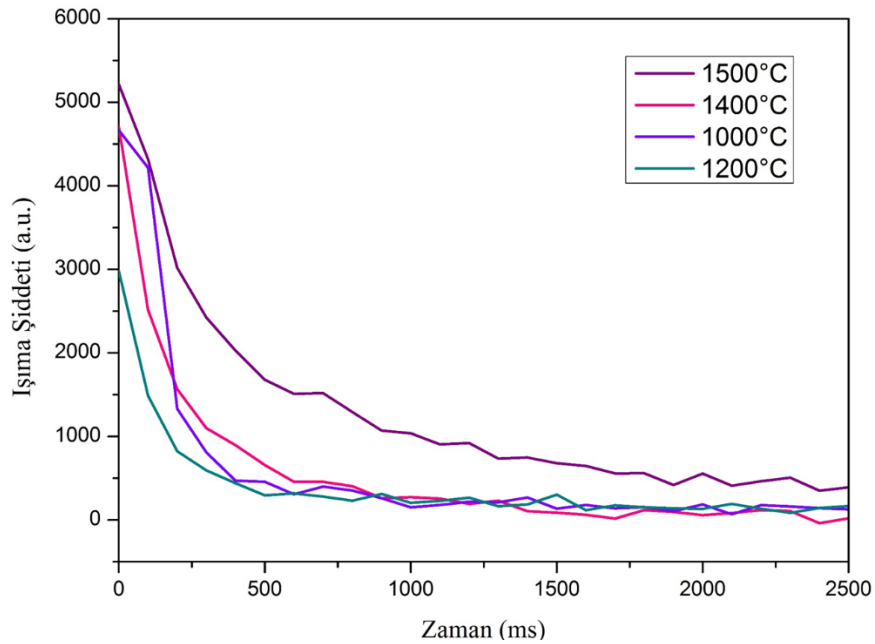
Şekil 5.9 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin emisyon eğrileri

Şekil 5.10'da 612 nm dalga boyundaki ışığa şiddetlerinin karşılaştırıldığı grafik verilmiştir. Artan sıcaklıkla doğru orantılı olarak tane boyutu ve kristalinite artacağı için ışığa şiddetinin yükselmesi beklenirken 1200 °C'de sinterlenen numunede ışığa şiddetinde düşüş gözlenmiştir. Bu sinterleme sıcaklığında gerçekleşen düşünün faz dönüşümünden kaynaklanabileceği öngörülmüştür.



Şekil 5.10 : 612 nm'deki ışığa şiddetlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.11'de dört farklı sıcaklıkta sinterlenen numunelerin ışığa ömrü grafikleri verilmiştir. 1000, 1200 ve 1400 °C'de sintere tabi tutulmuş numunelerde düşük kalıcılık gözlenirken, 1500 °C'de sinterlenen numunede daha uzun süre ışığa gözlenmiştir.

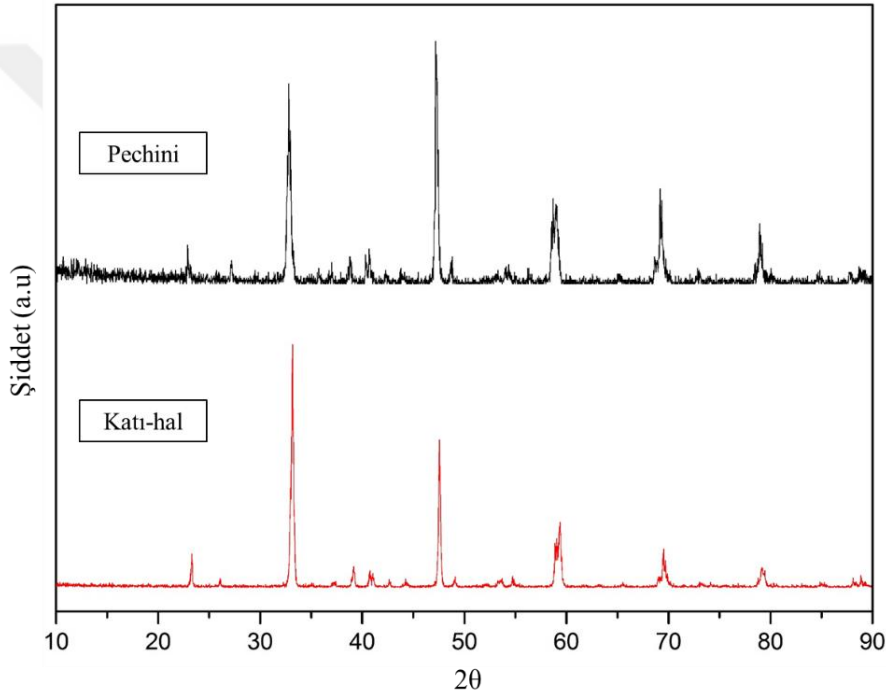


Şekil 5.11 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin ışığa ömrü grafikleri

5.3 Üretim Yönteminin Etkisi

Seramikleri sentezlerken kullanılan üretim metodu birçok fiziksel özelliğini önemli oranda değiştirmektedir. Kalsiyum titanat numuneleri katı hal reaksiyon ve pechini yöntemi ile hazırlanarak üretim yönteminin etkisi XRD, SEM ve spektrofotometre analizleri ile incelenmiştir. Her iki üretim yöntemi için numuneler CaTiO_3 : %0.2 Pr^{3+} formülasyonuna göre hazırlanıp $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat süreyle sinterlenmişlerdir.

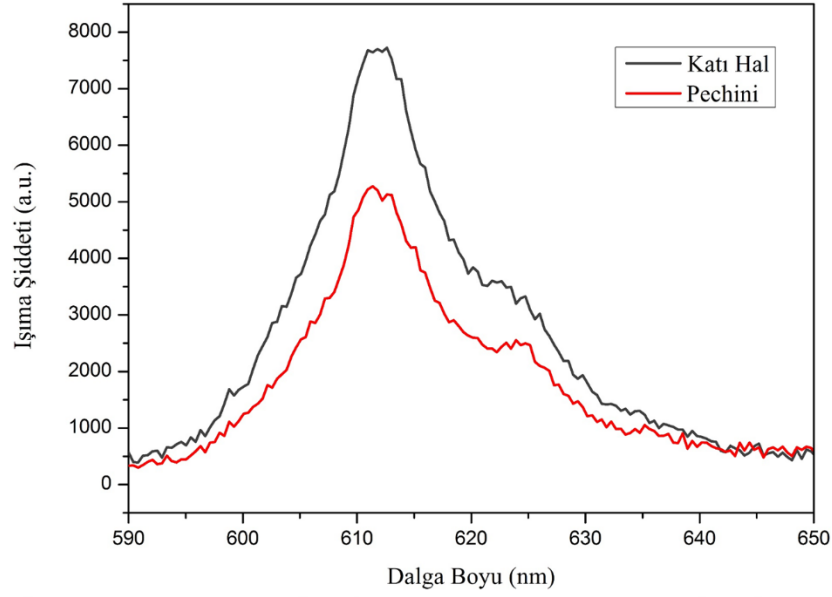
Şekil 5.12'de katı hal reaksiyon ve pechini yöntemiyle üretilmiş numunelerin XRD analizleri verilmektedir. Her iki yöntemde de saptanan piklerin CaTiO_3 (82-0228) fazına ait olduğu gözlenmiştir.



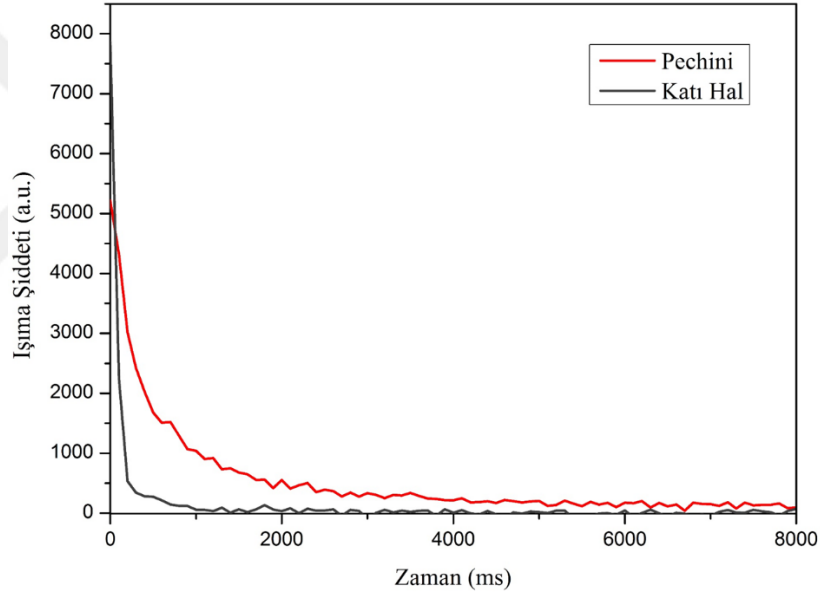
Şekil 5.12 : Farklı yöntemlerle üretilen numunelerin XRD analizleri

Şekil 5.13'de her iki üretim yöntemine ait emisyon eğrileri yer almaktadır. Emisyon dalga boyunda iki üretim yöntemi arasında bir fark olmadığı ancak katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen numunenin pechini yöntemiyle üretilen numuneye göre yaklaşık iki kat ışığa şiddetine sahip olduğu gözlenmiştir.

Numunelerin ışığa ömürlerini saptamak için yapılan analizlerin sonucu Şekil 5.14'de verilmektedir. Katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen numunenin daha yüksek ışığa şiddetine sahip olmasına rağmen pechini yöntemiyle üretilen numune kadar uzun ışığa ömrüne sahip olmadığı görülmüştür.

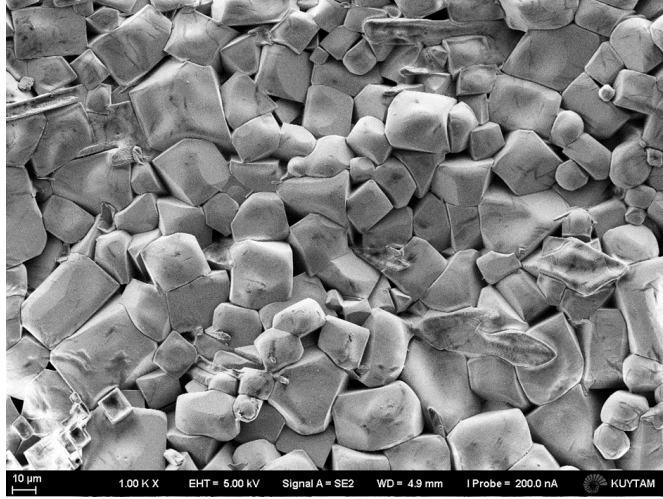


Şekil 5.13 : Farklı yöntemlerle üretilen numunelerin emisyon eğrileri

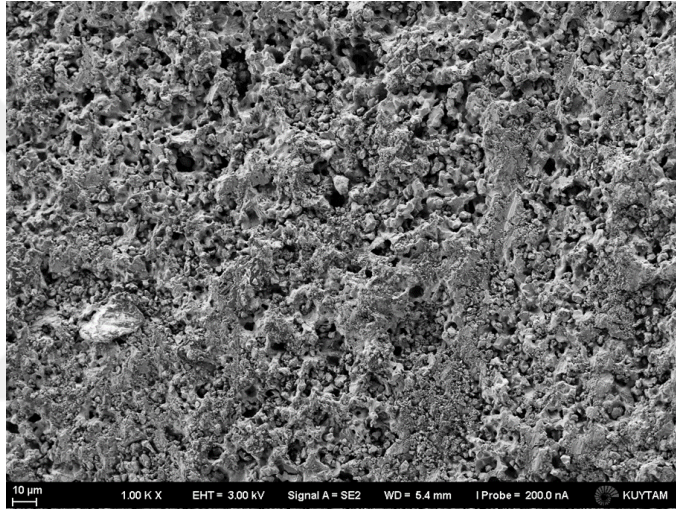


Şekil 5.14 : Farklı yöntemlerle üretilen numunelerin ışıma ömrü grafikleri

1500 °C'de sinterlenmiş katı hal ve pechini numunelerine mikroyapı incelemesi için taramalı elektron mikroskobisi (SEM) analizi yapılmıştır. Şekil 15.5'de pechini yöntemiyle üretilen numuneye, Şekil 15.6'da katı hal yöntemiyle üretilen numuneye ait 1.00 K X büyütmedeki mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Pechini yöntemiyle üretilen numunede yapının daha iyi sinterlendiği ve tanelerin büyümesinin düzenli olduğu görülmektedir. Katı hal numunesinin ise oldukça boşluklu bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir.

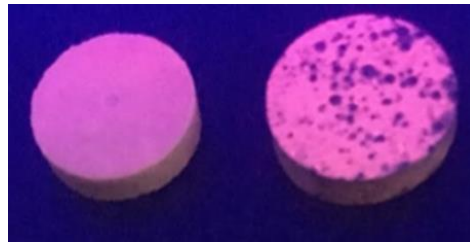


Şekil 5.15 : Pechini yöntemiyle üretilen numuneye ait mikroyapı görüntüsü



Şekil 5.16 : Katı hal yöntemiyle üretilen numuneye ait mikroyapı görüntüsü

Şekil 5.17’de katı hal ve pechini yöntemleriyle üretilen numunelerin UV lamba altındaki görüntüleri verilmektedir. Katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen numunede noktasal parlamalar görülmektedir. Bunun sebebi; çok düşük miktarda eklenen ve lüminesans merkezi görevi gören katkı elementinin homojen bir şekilde dağıtılamaması olarak öngörülmektedir.



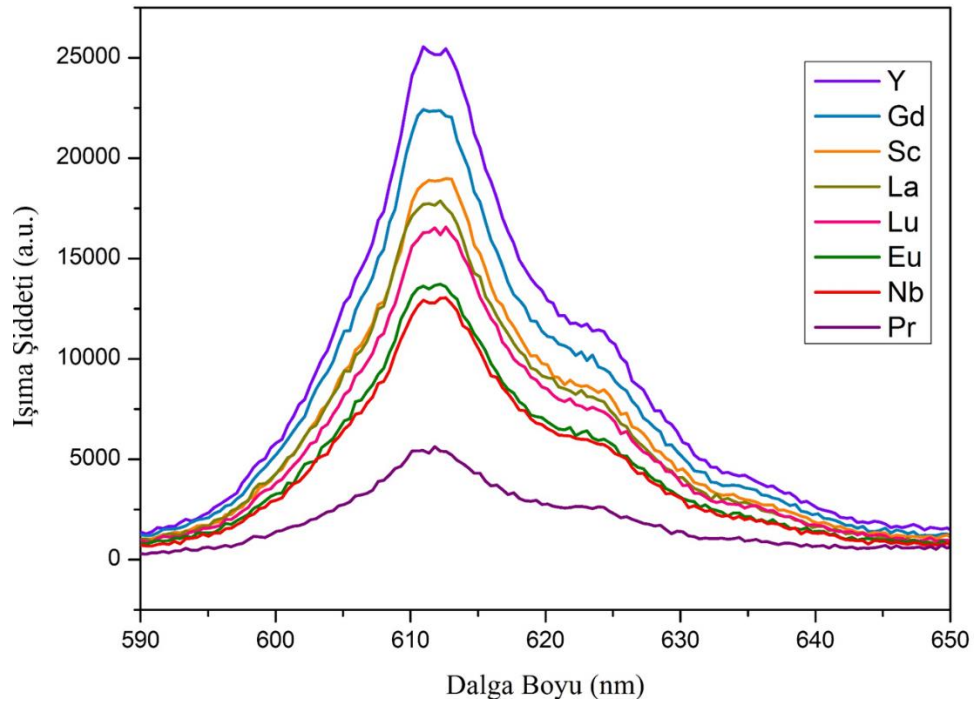
Şekil 5.17 : UV lamba altında pechini ve katı hal numuneleri

5.4 İkincil Katkı Elementi İlavesinin Etkisi

Praseodim katkılı kalsiyum titanat malzemesinin fosforesans özelliklerini geliştirmek amacıyla ikincil katkı elementleri ilave edilmiştir. İkincil katkı elementleri olarak lantanit-elementleri; Gd, La, Lu, Eu ve geçiş metalleri; Y, Sc ve Nb kullanılmıştır. İkincil katkı elementlerinin iyonik yarıçapları kalsiyum ile yakın olduğu için hesaplamalar kalsiyumdan eksiltmeli olarak yapılmıştır. $\text{Ca}_{0.99}\text{TiO}_3$: %0.2 Pr^{3+} , %1 A^{3+} bileşimine göre pechini yöntemiyle hazırlanan numuneler 1500 °C'de 6 saat süreyle sinterlenmişlerdir.

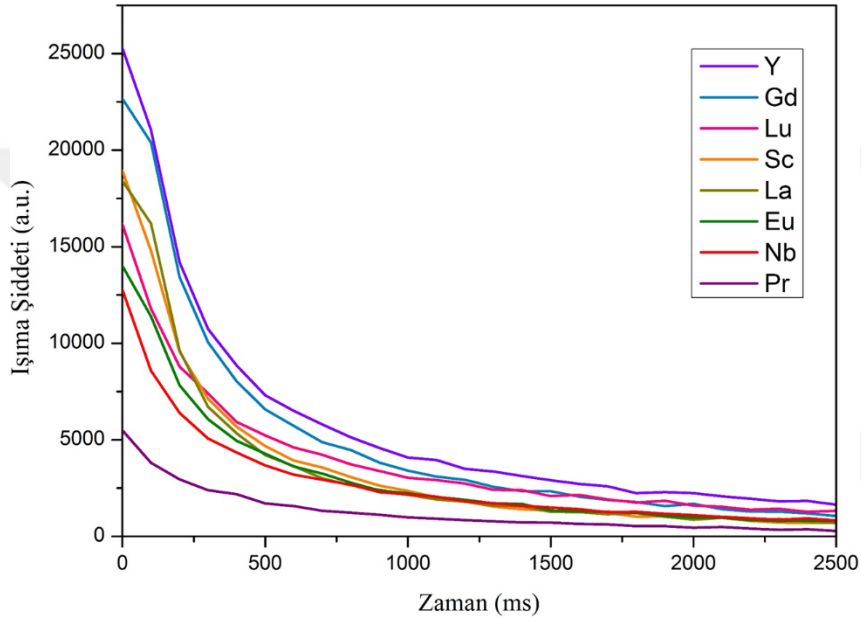
İkincil katkı elementlerinin ışıma ömrü ve ışıma şiddetine yaptığı etkileri gözlemek amacıyla spektrofotometre analizleri gerçekleştirilmiştir. CaTiO_3 : %0.2 Pr^{3+} numunesi referans numune olarak alınmıştır.

Şekil 5.18'de Y, Gd, Sc, La, Lu, Eu, Nb numuneleri ve referans numunesine ait emisyon grafikleri verilmiştir. Eklenen ikincil katkı elementinin ışıma dalga boyunda herhangi bir değişime sebep olmadığı görülmektedir. Sadece praseodim katkılı referans numune ile karşılaştırıldıklarında her birinin ışıma şiddetini önemli oranda arttırdığı tespit edilmiştir. Maksimum ışıma şiddeti gösteren $\text{Ca}_{0.99}\text{TiO}_3$: %0.2 Pr^{3+} , %1 Y^{3+} numunesinin referans numuneye göre 4 kat daha fazla ışıma şiddetine sahip olduğu görülmektedir.

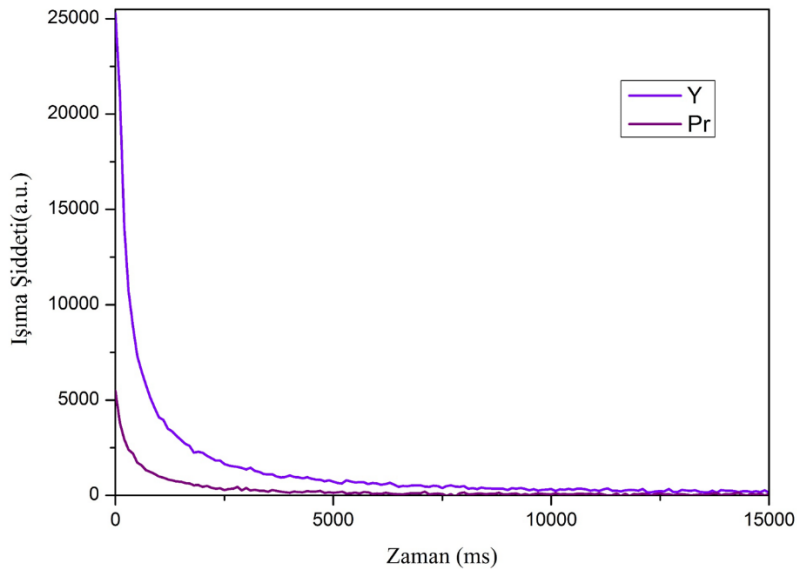


Şekil 5.18 : İkincil katkı elementi ilaveli numunelerin emisyon eğrileri

Şekil 5.19’da ışıma ömrü grafikleri verilmiştir. Eklenen ikincil katkı elementlerinin hepsi ışıma şiddetinde olduğu gibi ışıma ömrünü de arttırdıkları görülmektedir. Eklenen bu katkıların tuzak merkezi oluşturarak ışık emisyonunu geciktirdikleri öngörülmektedir. İkincil katkı elementlerinin oluşturduğu tuzakların; yoğunluğu ve derinliği gibi parametreleri sonucunda her katkı elementinin süreyi farklı oranda iyileştirdiği düşünülmektedir. En uzun süreli ışıma $\text{Ca}_{0.99}\text{TiO}_3$: %0.2 Pr^{3+} , %1 Y^{3+} numunesinde görülmektedir ve referans numunesiyle karşılaştırıldığında yaklaşık 3 kat daha uzun süre ışıma yapmaktadır (Şekil 5.20).



Şekil 5.19 : İkincil katkı elementi ilaveli numunelerin ışıma ömrü grafikleri



Şekil 5.20 : $\text{Ca}_{0.99}\text{TiO}_3$: %0.2 Pr^{3+} , %1 Y^{3+} numunesi ışıma ömrü grafiği

6. GENEL SONUÇLAR

Praseodim katkılı kalsiyum titanat seramikleri pechini ve katı hal reaksiyon yöntemi ile üretilerek; termal, faz, mikroyapı ve spektrofotometre analizleri ile praseodim konsantrasyonunun, sinter sıcaklığının, üretimin yönteminin ve ikincil katkı elementi ilavesinin fosforesans özellikleri üzerine etkileri gözlenmiştir.

Praseodim konsantrasyonunun optimum değerinin belirlenmesi için; $\text{CaTiO}_3 : \%x \text{Pr}^{3+}$ ($x=0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) formülasyonunda 7 adet numune hazırlanmıştır. Numuneler pechini yöntemi ile sentezlenmiş, 700°C 'de 6 saat organik giderme ve 1500°C 'de 6 saat sinter işlemleri yapılmıştır. $\%0.20 \text{Pr}^{3+}$ oranına kadar artan praseodim konsantrasyonu ile ışımaya şiddetinin arttığı, $\%0.20$ 'de maksimum ışımaya şiddetine ulaşıldığı ancak $\%0.20$ ile $\%1$ arasında artan Pr^{3+} konsantrasyonu ile ışımaya şiddetinin azaldığı gözlemlenmiştir. Maksimum ışımaya ömrü süresinde yine $\%0.2$ praseodim katkılı numunede gözlemlenmiştir.

Numunelere uygulanacak sinter sıcaklığını belirlemeden önce termal davranışı hakkında bilgi edinmek amacıyla $\text{CaTiO}_3 : \%0.2 \text{Pr}^{3+}$ bileşimine $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile azot atmosferinde 1500°C sıcaklığa kadar diferansiyel termal analiz tekniği uygulanmıştır. DTA analizi sonucunda yaklaşık 1310°C civarında kalsiyum titanatın yüksek sıcaklık faz dönüşümüne ait olduğu öngörülen endotermik bir reaksiyon saptanmıştır.

$\text{CaTiO}_3 : \%0.2 \text{Pr}^{3+}$ formülasyonuna uygun numuneler pechini yöntemi ile hazırlanmış; $1000, 1200, 1400$ ve 1500°C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta sinterlenmişlerdir. XRD analizleri sonucunda her dört numune için de elde edilen paternlerdeki piklerin ortorombik CaTiO_3 (82-0228) fazına ait olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan spektrofotometre analizleri sonucunda; tüm numunelerin 612 nm dalga boyundaki karakteristik ışımaya yaptığı ve 1500°C 'de sinterlenen numunenin maksimum ışımaya şiddetine ve ışımaya ömrüne sahip olduğu gözlemlenmiştir. Artan sıcaklıkla doğru orantılı olarak tane boyutu ve kristalinite artacağı için ışımaya

şiddetinin yükselmesi beklenirken 1200 °C’de sinterlenen numunede ışıma şiddetinde düşüş gözlenmiştir.

Üretim yönteminin etkisi belirlemek amacıyla; her iki üretim yöntemi için numuneler CaTiO_3 : %0.2 Pr^3 formülasyonuna göre hazırlanıp 1500 °C’de 6 saat süreyle sinterlenmişlerdir. Emisyon dalga boyunda iki üretim yöntemi arasında bir fark olmadığı ancak katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen numunenin pechini yöntemiyle üretilen numuneye göre yaklaşık iki kat ışıma şiddetine sahip olduğu gözlenmiştir. Katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen numunenin daha yüksek ışıma şiddetine sahip olmasına rağmen pechini yöntemiyle üretilen numune kadar uzun ışıma ömrüne sahip olmadığı görülmüştür. Katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen numunede noktasal parlamalar görülürken pechini yöntemiyle üretilen numunenin homojen ışımaya sahip olduğu görülmüştür. Bunun sebebi; çok düşük miktarda eklenen ve lüminesans merkezi görevi gören katkı elementinin homojen bir şekilde dağıtılamaması olarak öngörülmüştür.

Praseodim katkılı kalsiyum titanat malzemesinin fosforesans özelliklerini geliştirmek amacıyla ikincil katkı elementleri ilave edilmiştir. $\text{Ca}_{0.99}\text{TiO}_3$: % 0.2 Pr^{3+} , %1 A^{3+} (Y, Gd, Sc, La, Lu, Eu, Nb) bileşimine göre pechini yöntemiyle hazırlanan numuneler 1500 °C’de 6 saat süreyle sinterlenmişlerdir. $\text{Ca}_{0.99}\text{TiO}_3$: %0.2 Pr^{3+} , %1 Y^{3+} numunesinin maksimum ışıma şiddetine sahip olduğu ve bu şiddetin referans numuneye göre 4 kat daha fazla olduğu gözlenmiştir. En uzun süreli ışıma Y^{3+} ikincil katkı elementi ekli numunede elde edilmiştir ve referans numunesiyle karşılaştırıldığında yaklaşık 3 kat daha uzun süre ışıma yaptığı saptanmıştır.

KAYNAKÇA

- [1] Blasse, G. & Grabmaier, B.C. (1994). A general introduction to luminescent materials. *Luminescent Materials*, (ss. 1-9). Springer Berlin Heidelberg.
- [2] Mnoyan, A., Lee, Y., Jung, H., & Kim, S. (2016). Phosphors for White-Light LEDs Through the Principle of Energy Transfer. *Phosphors, Up Conversion Nano Particles, Quantum Dots and Their Applications* (Vol. 2, ss. 31-55).
- [3] Brito, H. F., Hölsä, J., Laamanen, T., Lastusaari, M., Malkamäki, M., & Rodrigues, L. C. V. (2012). Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work. *Optical Materials Express*, 2(4), 371–381.
- [4] Shionoya, S. (2007). Introduction to Handbook. In Yen, W. M., Shionoya, S., & Yamamoto, H. (Eds.). *Phosphor Handbook* (2nd, ss. 3-8). CRC Press.
- [5] Holsä, J. (2009). Persistent Luminescence Beats the Afterglow: 400 Years of Persistent Luminescence, *The Electrochemical Society Interface*, 4, 42–45.
- [6] Haranath, D., Khan, A. F., & Chander, H. (2006). Bright red luminescence and energy transfer of Pr³⁺-doped (Ca,Zn)TiO₃ phosphor for long decay applications, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(23), 4956–4960.
- [7] Aitasalo, T., Holsa, J., Jungner, H., Lastusaari, M., & Nittykoshi, J. (2001). Mechanisms of persistent luminescence in Eu²⁺, RE³⁺ doped alkaline earth aluminates, *Journal of Luminescence*, 94-95, 59-63.
- [8] Matsuzawa, T., Aoki, Y., Takeuchi, N., & Murayama, Y. (1996). A new long phosphorescent phosphors with high brightness, SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺, *Journal of The Electrochemical Society*, 143(8), 2670-2673.
- [9] Eeckhout, K., Poelman, D. & Smet, P. (2013). Persistent luminescence in Non-Eu²⁺-doped compounds: A Review, *Materials*, 6, 2789-2818.
- [10] Zhang, X., Cao, C., Zhang, C., Chen, L., Zhang, J., & Wang, X. J. (2011). Improved photoluminescence and afterglow in CaTiO₃:Pr³⁺ with addition of nanosized SiO₂, *Physica B: Condensed Matter*, 406(20), 3891–3895.
- [11] Otal, E. H., Maegli, A. E., Vogel-Schäuble, N., Walfort, B., Hagemann, H., Yoon, S., Weidenkaff, A. (2012). The influence of defects formed by Ca excess and thermal post-treatments on the persistent luminescence of CaTiO₃:Pr, *Optical Materials Express*, 2(4), 405.
- [12] Zhu, A., Wang, J., Du, Y., Zhao, D., & Gao, Q. (2012). Effects of Zn impurities on the electronic properties of Pr doped CaTiO₃, *Physica B: Condensed Matter*, 407(5), 849–854.

- [13] **Nazarov, M., & Noh, D.** (2011). Phosphors and Luminescence. *New Generation of Europium and Terbium Activated Phosphors - From Syntheses to Applications* (ss. 1-23). Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.
- [14] **Sal, A.** (n.d.). *Cathodoluminescence and Nanodiamonds*. Erişim: 12 Temmuz 2017, <http://www.ivoryresearch.com/writers/ana-sal/>
- [15] **Bredol, M., & Dieckhoff, H. S.** (2010). Materials for powder-based AC-electroluminescence. *Materials* 3, 1353-1374.
- [16] **Podemska, K., Orzel A., Podsiadly, R., Sokolowska, J.** (2013). Chemiluminescence – mystery of cold light. *CHEMIK*, 67, 11, 1085–1096.
- [17] **Haddock, S. H. D., Moline, M. A., & Case, J. F.** (2010). Bioluminescence in the sea. *Annual Review of Marine Science*, 2, 443–93.
- [18] **Olawale, D. O., Okoli, O. O. I., Fontenot, R. S., & Hollerman, W. A.** (2016). Introduction to Triboluminescence. *Triboluminescence: Theory, Synthesis, and Application* (ss. 1-16). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-38842-7>
- [19] **Furetta, C.** (2009) Thermoluminescence (Chapter T). *Handbook of Thermoluminescence*, (2nd, ss. 451-492.). Singapore: World Scientific.
- [20] **Shinde, K. N., Dhoble, S. J., Swart, H. C., & Park, K.** (2012). Basic Mechanisms of Photoluminescence. *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting* (ss. 41–60). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-34312-4>
- [21] **Nakazawa, E.** (2007). Fundamentals of phosphors. In Yen, W. M., Shionoya, S., & Yamamoto, H. (Eds.). *Phosphor Handbook* (2nd, ss. 21-28). CRC Press.
- [22] **Kitai, A. H.** (1993). Principles of luminescence. *Solid State Luminescence: Theory, materials and devices* (ss. 1-19). London: Chapman & Hall.
- [23] **Sun, G.** (2010). The Intersubband Approach to Si-based Lasers. In Costa, N., Cartaxo, A. (Eds.). *Advances in Lasers and Electro Optics* (ss. 256-258). Croatia: INTECH.
- [24] **Noto, L. L., Swart, H. C., Mothudi, B. M., Mbule, P. S. & Dhlamini, M. S.** (2016). The Dynamics of Luminescence. In J. Thirumalai (Eds.), *Luminescence - An Outlook on the Phenomena and their Applications*, 14-31.
- [25] **Uluç, A. V.** (2008). Synthesis and characterization of phosphorescent strontium aluminate compounds (Yüksek lisans tezi), Sabancı Üniversitesi, İstanbul.
- [26] **Rene Albani, J.** (2007). Fluorescence Spectroscopy Principles. *Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy* (pp. 88–114). Blackwell Publishing.
- [27] **Lakowicz, J. R.** (2006). Introduction to fluorescence. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (3rd, ss. 1–7). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>.

- [28] Jaffe, H. H., & Miller, A. L. (1966). The fates of electronic excitation energy. *Journal of Chemical Education*, 43(9), 469.
- [29] Rohwer, L. S., & Martin, J. E. (2005). Measuring the absolute quantum efficiency of luminescent materials. *Journal of Luminescence*, 115(3–4), 77–90.
- [30] Qin, X., Liu, X., Huang, W., Bettinelli, M., & Liu, X. (2017). Lanthanide-Activated Phosphors Based on 4f-5d Optical Transitions: Theoretical and Experimental Aspects. *Chemical Reviews*, 117(5), 4488–4527.
- [31] Cornejo, C. R. (2016). Luminescence in Rare Earth Ion-Doped Oxide Compounds. In J. Thirumalai (Ed.), *Luminescence - An Outlook on the Phenomena and their Applications*, 32-63.
- [32] Patel, N. P., Verma, V., Modi, D., Murthy, K. V. R., & Srinivas, M. (2016). Thermoluminescence kinetic features of Eu^{3+} doped strontium pyrophosphate after beta irradiation. *RSC Adv.*, 6(81), 77622–77628.
- [33] Pan, Z., Lu, Y.Y., & Liu, F. (2011). Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr^{3+} -doped zinc gallogermanates. *Nature Materials*, 11(1), 58–63.
- [34] Eeckhout, K., Poelman, D. & Smet, P. (2010). Persistent luminescence in Eu^{2+} -doped compounds: A Review, *Materials*, 3, 2536-2566.
- [35] Chang, C., Xu, J., Jiang, L., Mao, D., & Ying, W. (2006). Luminescence of long-lasting $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ phosphor by co-precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, 98(2–3), 509–513.
- [36] Zhang, X., Zhang, X., Zhang, J., Wang, M., Zhao, H., Lu, S., & Wang, X. J. (2007). Size manipulated photoluminescence and phosphorescence in $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(49).
- [37] Koupelis, T. (2012). Light and the Electromagnetic Spectrum. In *Quest of the Universe* (7th, ss. 95–122). Jones & Bartlett Learning.
- [38] Wang, X., Zhang, Z., Tang, Z., & Lin, Y. (2003). Characterization and properties of a red and orange Y_2O_3 -based long afterglow phosphor. *Materials Chemistry and Physics*, 80(1), 1–5.
- [39] Yin, S., Chen, D., Tang, W., & Yuan, Y. (2007). Synthesis of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$, Al phosphors by sol-gel method and their luminescence properties. *Journal of Materials Science*, 42(8), 2886–2890.
- [40] Inaguma, Y., Tsuchiya, T., Mori, Y., Imade, Y., Sato, N., Katsumata, T., & Mori, D. (2012). Temperature dependence of luminescence properties of praseodymium-doped perovskite $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$. *Thermochimica Acta*, 532, 168–171.
- [41] Gheorghies, C., Boutinaud, P., Loïc, M., & Atanasiu, V. O. (2009). Results on nanosized $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ phosphor. *Romania*, 11(5), 583–589.
- [42] Diallo, P. T., Boutinaud, P., Mahiou, R., & Cousseins, J. C. (1997). Red Luminescence in Pr^{3+} -Doped Calcium Titanates. *Physica Status Solidi (A)*, 160(1), 255–263.

- [43] Diallo, P. T., Jeanlouis, K., Boutinaud, P., Mahiou, R., & Cousseins, J. C. (2001). Improvement of the optical performances of Pr^{3+} in CaTiO_3 . *Journal of Alloys and Compounds*, 324, 218–222.
- [44] Boutinaud, P., Sarakhal, L., Cavalli, E., Bettinelli, M., Dorenbos, P., & Mahiou, R. (2009). About red afterglow in Pr^{3+} doped titanate perovskites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42.
- [45] Zhang, X., Zhang, J., Zhang, X., Chen, L., Lu, S., & Wang, X. J. (2007). Enhancement of red fluorescence and afterglow in $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ by addition of Lu_2O_3 . *Journal of Luminescence*, 122–123(1–2), 958–960.
- [46] **Structure - Perovskite (CaTiO_3)**. (2016). Erişim: 07 Temmuz 2017, https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Inorganic_Chemistry_Textbook
- [47] Maol, Y., Zhou, H., & Wong, S. S. (2010). Synthesis, Properties, and Applications of Perovskite Phase Metal Oxide Nanostructures. *Material Matters*, 5.2, 50.
- [48] Yashima, M., & Ali, R. (2009). Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite CaTiO_3 . *Solid State Ionics*, 180(2–3), 120–126.
- [49] Matsui, T., Shigematsu, H., Arita, Y., Hanajiri, Y., Nakamitsu, N., Nagasaki, N., & Nagasaki, T. (1997). High temperature phase transitions of CaTiO_3 and $(\text{Ca}_{0.85}\text{Nd}_{0.15})\text{TiO}_3$ by X-ray diffractometry and differential thermal analysis. *Journal of Nuclear Materials*, 247, 72–75.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Hatice Kübra Sade
Doğum Tarihi ve Yeri : 23.09.1992 / Konya
E-posta : sade@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği