

NADİR TOPRAK ELEMENT KATKILI
EKONOMİK β -SiAlON FOSFOR TOZLARININ
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Pelin Çağım TOKAT

Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık-2015

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 1001 kodlu Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı tarafından 11M254 proje numarası ile desteklenmiştir.

NADİR TOPRAK ELEMENT KATKILI EKONOMİK β -SiAlON FOSFOR TOZLARININ
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Pelin Çağım TOKAT

Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hilmi YURDAKUL
Ortak Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

Aralık – 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

Pelin Çağım Tokat'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Nadir Toprak Element Katkılı Ekonomik β -SiAlON Fosfor Tozlarının Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

25/12/2015

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hilmi YURDAKUL (Danışman)

Üye : Prof. Dr. Servet TURAN (Ortak Danışman)

Üye : Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Üye : Doç. Dr. Rasim CEYLANTEKİN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erhan AYAS

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../2016 gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının % 2 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Yrd. Doç. Dr. Hilmi YURDAKUL

Danışman

İmza

Pelin Çağım TOKAT

Öğrenci

İmza

NADİR TOPRAK ELEMENT KATKILI EKONOMİK β -SiAlON FOSFOR TOZLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

PELİN ÇAĞIM TOKAT

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2015

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Hilmi YURDAKUL

Ortak Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

ÖZET

Işık yayan diyotlar (LED'ler) katı hal aydınlatma sistemlerinin bir türü olup, düşük enerji tüketimi, uzun servis ömrü, ısı ve titreşim şoklara dayanıklı, kızılötesi ve ultraviyole radyasyon içermemesi, çevre dostu olması gibi üstün özellikleri nedeniyle yeni nesil aydınlatma sistemleri olarak adlandırılır. Son yıllarda LED uygulama alanlarında SiAlON fosfor tozları da tercih edilmeye başlanmıştır. Bunun nedeni, yer değiştirmiş Al ve O atomlarının sayesinde Eu, Yb, Ce ve Pr gibi çeşitli nadir toprak (RE) element atomları β -SiAlON kristal yapılarında farklı türde ara-yer atomik boşluklarına yerleşebilmesidir. Bu sayede, kafes içerisinde yer alan RE element atomlarının ultraviyole (UV) ve mavi ışık ile uyarılmaları sonucunda, RE atomlarının elektronik yapılandırma geçişlerine ($4f \rightarrow 5d$ gibi) bağlı olarak elektromanyetik spektrumun çok geniş dalga boyu aralığında (400–700 nm) mükemmel bir yayılım sergiledikleri keşfedilmiştir. Fakat üretimlerinde, Si_3N_4 , AlN, SiO_2 ve Al_2O_3 gibi yüksek saflıkta hammaddeler kullanılmasının yanı sıra, gaz basınçlı sinterleme (GPS), izostatik sıcak presleme (HP) gibi üretim metodları kullanılarak yüksek sıcaklıkta üretilmesinden dolayı maliyeti oldukça yüksektir.

Bu tezin amacı, LED uygulamalarında kullanılmak üzere farklı dalga boyu aralıklarında yayılım gösterebilecek farklı RE elementleri (Yb^{+2} , Sm^{+2} ve Ce^{+3}) ile aktive edilmiş β -SiAlON fosfor tozlarını doğal kaolen hammaddesinden CRN tekniğini kullanarak düşük maliyetle sentezlemek ve elde edilecek ürünleri karakterize etmektir. Bu amaç doğrultusunda numuneler farklı kompozisyonlar, katkı miktarları, sinterleme sıcaklıkları ve süreleri denenerek üretilmiştir. Üretilen β -SiAlON fosfor tozlarının faz içeriği ve yüzde miktarları X-Işını kırınım (XRD) tekniği ve Rietveld analizi ile belirlenmiştir. Başarılı tozların hızlandırma ve yayılım dalga boylarını içeren fotoluminesans (PL) ölçümleri bir flüoresan spektrometresi, mikroyapı incelemeleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) esaslı analitik (enerji saçınımlı X-Işını (EDX)) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, her katkılanan toz için tek faz Yb^{+2} , Sm^{+2} ve Ce^{+3} katkılı

β -SiAlON elde edilmiş, β -SiAlON: Yb⁺² tozu 520-570 nm arasında yeşil ve yeşilimsi sarı renklere karşılık gelen geniş bir yayılım spektrumu sergilerken, β -SiAlON: Sm⁺² tozu 645-700 nm arasında geniş bir kırmızı yayılım spektrumu sergilemiş, β -SiAlON: Ce⁺³ tozu ise 460-510 nm arasında geniş bir mavi yayılım spektrumu sergilemiştir.

Anahtar Kelimeler : β -SiAlON, Fotolüminesans (PL), Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme (CRN), Kaolen, Işık Saçan Diyot (LED).

THE PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF RARE EARTH DOPED β -SIALON PHOSPHOR POWDERS

PELİN ÇAĞIM TOKAT

Materials Science and Engineering Program, Master Thesis, 2015

Supervisor: Ass. Prof. Dr. Hilmi YURDAKUL

Co-Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN

SUMMARY

The light emitting diodes (LEDs), which are a kind of solid-state lighting systems, are called next generation lighting systems due to their outstanding properties that are low energy consumption, long service life, high impact and vibration resistance, infrared and ultraviolet radiation-free, eco friendly. Recently, SiAlON phosphor powders has been begun to preferred in the LED application areas. Because of that, various rare earth (RE) elements' atoms, such as Eu, Yb, Ce, Tb, Sm and Pr can be incorporated into a number of interstitial sites existing in β -SiAlON crystal structures due to Al and O substitution. In this way, it was discovered that, RE elements' atoms, located within the lattice structure, show excellent emission between a wide wavelength range of the electromagnetic spectrum (400-700nm) depending on electronic transition ($4f \rightarrow 5d$) as a result of ultraviolet and/or blue light excitation. However, because of it is produced at high temperature by utilizing such methods GPS (Gas Pressure Sintering), HP (Hot Pressing), in addition to using high quality raw metarials. The aim of this thesis, is to synthesize, for the first time in the literature, RE activated β -SiAlON phosphor powders, having a broad wavelength emission to be used in LED applications as a low-cost high-technology materials, derived from naturally occurring kaolin raw materials via CRN technique. phase composition and quantitative analysis of β -SiAlON phosphor powders were been determined by XRD and Rietveld methods. The photoluminescence properties of synthesized SiAlON phosphors were been performed by florescence spectrometer using excitation and emission wavelength coming from samples. Also, microstructural examinations were been carried out with a scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscopy (TEM)-based analytical (energy dispersive X-ray (EDX)) techniques. When the obtained data were evaluated for each doping powder, single phase Yb^{+2} , Sm^{+2} and Ce^{+3} doped β -SiAlON been attained, β -SiAlON: Yb^{+2} powder exhibited a wide range of broadcast spectrum between 520-570 nm corresponding to green and greenish yellow, β -SiAlON: Sm^{+2} exhibited red powder wide range of broadcast spectrum between 645-700 nm, lastly β -SiAlON: Ce^{+3} powder showed a large blue broadcast spectrum between 460-510 nm.

Keywords: β -SiAlON, Photoluminescence (PL), Carbothermal Reduction and Nitritation (CRN), Kaolin, Light Emitting Diode (LED).

TEŞEKKÜR

Çok yorucu, tempolu, gecesi gündüzü olmayan koskoca 2 yılın sonuna geldik. Yaşarken bitmek bilmeyecekmiş gibi gelen fakat dönüp geçmişe baktığımda nasıl geçtiğini anlamadığım 2 yıl.. Bu zorlu süreçte takıldığım her noktada bilgi birikimine başvurduğum, mesleki hayatıma hem bilimsel hem de ahlaki açıdan pek çok değer kazandırdığına inandığım, daima sakin, sabırlı ve güler yüzlü olan, çok saygıdeğer danışmanım Yrd. Doç. Dr. Hilmi YURDAKUL hocama teşekkür ederim, kendisine müteşekkirim. Tez kapsamı boyunca her türlü laboratuvar imkânından faydalanmamı sağlayan; zekâsına, bilgisine, her koşulda öğrencilerine gösterdiği saygısına hayran olduğum lisans tez danışmanım ve aynı zamanda yüksek lisans ortak danışmanım Prof. Dr. Servet TURAN'a teşekkür ederim.

Tez kapsamında üretilen numunelerin Ritveld çalışmalarını yapan ve bu süreçte bana her zaman, her konuda yardımcı olan sevgili hocam Doç. Dr. Rasim CEYLANTEKİN'e teşekkürlerimi sunuyorum.

SEM görüntülerinin alınmasında Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknoloji ve Araştırma Merkezi (DPÜ-İLTEM) Elektron Mikroskobu Laboratuvarı yetkililerine teşekkür ederim.

TEM çalışmaları için İhsan DOĞRAMACI Bilkent Üniversitesi Ulusal Nano Araştırma Merkezi (UNAM) ve Anadolu Üniversitesi Elektron Mikroskopları Laboratuvarı yetkililerine teşekkür ederim.

Tezin laboratuvar çalışmaları aşamasında yardımcı olan ve imkân sağlayan sevgili proje arkadaşlarım Ece UÇAK ve Muammer HACILAR'a, laboratuvar çalışmalarımdayardımlarından dolayı Alper ÇINAR'a ve Seyfi YAMAK'a teşekkür ederim.

Maddi ve manevi her konuda sabırla destek olan aileme ve eşime desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. LED Sistemler ve LED Sistemlerde SiAlON Esaslı Malzemelerin Önemi	1
1.2. CRN (Karbothermal İndirgeme ve Nitrürleme) Yöntemiyle Doğal Hammaddelerden SiAlON Üretimi.....	6
1.3. Farklı Nadir Toprak Elementleri (RE) ile Katkılanmış SiAlON Fosfor Tozları	8
2. AMAÇ.....	21
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	22
3.1. β -SiAlON Fosfor Tozları İçin Ana Kompozisyon Tasarımı.....	23
3.2. β -SiAlON:RE ^{+2/+3} (RE=Yb ⁺² , Sm ⁺² , Ce ⁺²) Esaslı Fosfor Tozları İçin Kompozisyon Tasarımı	25
3.3. Hammadde Hazırlama, Karıştırma ve Kurutma.....	32
3.4. Karbothermal İndirgeme ve Nitrürleme (CRN) Yöntemi	33
3.5. X-Işını Kırınım (XRD) ve Rietveld Analizi.....	34
3.6. Fotoluminesans Analizi	35
3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçılımlı X-Işınları Spektrometre (EDX) Analizleri	36
3.8. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Enerji Saçılımlı X-Işınları Spektrometre (EDX) Analizleri	36
4. SONUÇLAR	37
4.1. β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} : Yb _x ⁺² (z=1/3 ve 0.5 ≤x≤12; x Ağırlıkça/Molce %) Fosfor Tozlarının Isıl İşlem Sonuçları.....	37
4.1.1. Yb ⁺² katkılı β -SiAlON fosfor tozlarının XRD analiz sonuçları	37
4.1.2. Yb ⁺² katkılı β -SiAlON fosfor tozlarının Rietveld analiz sonuçları.....	53

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.1.3. Yb ⁺² katkılı β-SiAlON fosfor tozlarının elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçınımlı X-ışınları (EDX) Spektroskopi Analizleri Sonuçları.....	56
4.1.4. Yb ⁺² katkılı β-SiAlON tozlarının fotolüminesans analizi	58
4.1.5. Yb ⁺² katkılı β-SiAlON tozlarının geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analiz sonuçları.....	64
4.2. β-Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} : Sm _x ⁺² (z=1 ve 0.01 ≤x≤0.07; x Molce %) Fosfor Tozlarının Isıl İşlem Sonuçları	63
4.2.1. Sm ⁺² katkılı β-SiAlON fosfor tozlarının XRD analiz sonuçları.....	63
4.2.2. Sm ⁺² katkılı β-SiAlON fosfor tozlarının Rietveld analiz sonuçları.....	65
4.2.3. Sm ⁺² katkılı β-SiAlON fosfor tozlarının elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçınımlı X-ışınları (EDX) spektroskopi analizleri.....	67
4.2.4. Sm ⁺² katkılı β-SiAlON tozlarının fotolüminesans analizi.....	70
4.2.5. Sm ⁺² katkılı β-SiAlON tozlarının geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analiz sonuçları.....	72
4.3. β-Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} : Ce _x ⁺³ (z=1 ve 0.01 ≤x≤0.12; x Molce %) Fosfor Tozlarının Isıl İşlem Sonuçları	73
4.3.1. Ce ⁺³ katkılı β-SiAlON fosfor tozlarının XRD analiz sonuçları	73
4.3.2. Ce ⁺³ katkılı β-SiAlON fosfor tozlarının Rietveld analiz sonuçları.....	80
4.3.3. Ce ⁺³ katkılı β-SiAlON fosfor tozlarının elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçınımlı X-ışınları (EDX) spektroskopi analizleri.....	89
4.3.4. Ce ⁺³ katkılı β-SiAlON tozlarının fotolüminesans analizi.....	91
4.3.5. Ce ⁺³ katkılı β-SiAlON tozlarının geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analiz sonuçları.....	96
5. MALİYET HESAPLAMASI.....	98
6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	101
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	104
EKLER	
1.1.Akademik Çıktılar	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. LED'lerin kullanıldığı çeşitli aydınlatma sistemleri.....	1
1.2. Çeşitli fosfor tozlarının görüntüsü a) β -SiAlON, α -SiAlON ve CaAlSiN_3 , b) $\text{Eu}_{0.0014}\text{Si}_{0.0154}\text{Al}_{0.479}\text{O}_{0.001}\text{N}_{0.503}$	4
1.3. Azot gazı tüpü, 2. Akışmetre, 3. paslanmaz çelik flanşlar, 4. refrakter izolatör, 5. Rezistanslar, 6. alümina kayıkçık içinde numuneler, 7. alümina tüp, 8. gaz çıkış kabı	6
1.4. Kaolen hammaddesinden CRN metodu ile üretilen β -SiAlON: Eu^{+2} numunesinin XRD spektrumu ve oluşan fazların gösterimi.....	8
1.5 a. Kaolen hammaddesinden CRN metodu ile üretilen β -SiAlON: Eu^{+2} numunesinin SEM görüntüsü, b. EDX görüntüsü, c. 5-8 keV aralığının büyütülmüş hali.....	9
1.6. Kaolen hammaddesinden CRN metodu ile üretilen β -SiAlON: Eu^{+2} numunesinin uyarılma ve yayılım spektrumları.....	10
1.7. $\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_{9.2}\text{Al}_{2.8}\text{O}_{1.2}\text{N}_{14.8}$: 0.15 Eu^{2+} numunesinin Rietveld analizi.....	10
1.8. $\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_{9.2}\text{Al}_{2.8}\text{O}_{1.2}\text{N}_{14.8}$: 0.15 Eu^{2+} numunesinin $x = 0.10$ – 0.20 aralığında uyarma spektrumu	11
1.9. $\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_{9.2}\text{Al}_{2.8}\text{O}_{1.2}\text{N}_{14.8}$: 0.15 Eu^{2+} numunesinin $x = 0.10$ – 0.20 aralığında emisyon spektrumu	11
1.10. $\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_{9.2}\text{Al}_{2.8}\text{O}_{1.2}\text{N}_{14.8}:\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.06$ – 0.24) numunesinin.....	12
1.11. a) Farklı konsantrasyonlu Yb^{+2} katkılı β -SiAlON ve b) farklı z değerlerine sahip Yb^{+2} katkılı β -SiAlON numunelerinin XRD verileri.....	13
1.12. Yb^{+2} katkılı β -SiAlON ($z=0.5$, $x=0.4\text{mol}\%$) numunesinin PL spektrası.....	13
1.13. β -SiAlON : Sm^{+2} numunenin uyarılma ve yayılım spektrumları.....	14
1.14. β -SiAlON: Sm^{+2} numunesinin, yayılım şiddetinin sıcaklığa bağlı değişim spektrası.....	15
1.15. Ce^{+3} katkılı $z=1$ değerine sahip β -SiAlON fosfor tozlarının XRD paterni	15
1.16. $X=0,03$ Ce^{+3} katkılı $z=1$ değerine sahip β -SiAlON fosfor tozlarının uyarılma ve yayılım spektrumları	16
1.17. $X=0,03$ Ce^{+3} katkılı $z=1$ değerine sahip β -SiAlON fosfor numunesinin CIE (The Commission International de l'Eclairage) kromotiklik koordinatları	16
1.18. $X=0.05$ (a), $x=0.10$ (b), $x=0.15$ (c), $x=0.20$ (d), $x=0.30$ (e), $x=0.40$ (f), $x=0.50$ (g) Ce^{+3} katkılı $z=0,25$ değerine sahip β -SiAlON fosfor tozlarının XRD paterni	17
1.19. $X=0.05$, 0.10 , 0.15 , 0.20 , 0.30 , 0.40 , 0.50 Ce^{+3} katkılı $z=0,25$ değerine sahip β -SiAlON fosfor tozlarının uyarılma ve yayılım spektrumları	17
1.20. Ce^{+3} katkılı değişen z değerine sahip β -SiAlON fosfor tozlarının XRD paternleri	18
1.21. Ce^{+3} katkılı 0.2 , 0.3 , 0.4 , 0.5 , 1 , 2 , 3 , 4 z değerine sahip β -SiAlON fosfor tozlarının SEM görüntüleri	19

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.22. Ce^{+3} katkılı 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2 z değerine sahip β -SiAlON fosfor tozlarının uyarılma ve yayınım spektrumları (a), Ce^{+3} katkılı 3 ve 4 değerine sahip β -SiAlON fosfor tozlarının uyarılma ve yayınım spektrumları (b).....	20
3.1. Deneysel çalışmalar için izlenen adımlar ve uygulanan analiz teknikleri	22
3.2. CRN yönteminde uygulanan 6 saat ısıtım işlem rejimi.....	33
3.3. CRN yönteminde uygulanan 8 saat ısıtım işlem rejimi.....	34
4.1. 1450 °C de 6 saat kalsine edilmiş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Yb _x ⁺² (z=3 ve 0.0≤x≤12.5; x ağırlıkça %) numunelerin XRD sonuçları.....	38
4.2. 1450 °C de 8 saat kalsine edilmiş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Yb _x ⁺² (z=3 ve 0.0≤x≤12.5; x ağırlıkça %) numunelerin XRD sonuçları.....	39
4.3. 1450 °C de 6 saat kalsine edilmiş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Yb _x ⁺² (z=3 ve 0.0≤x≤2.0; x ağırlıkça %) numunelerin XRD sonuçları.....	40
4.4. 1475 °C de 6 saat kalsine edilmiş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Yb _x ⁺² (z=3 ve 0.0≤x≤2.0; x ağırlıkça %) numunelerin XRD sonuçları.....	41
4.5. 1475 °C de 8 saat kalsine edilmiş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Yb _x ⁺² (z=3 ve 0.0≤x≤2.0; x ağırlıkça %) numunelerin XRD sonuçları.....	42
4.6. 1500 °C de 6 saat kalsine edilmiş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Yb _x ⁺² (z=3 ve 0.0≤x≤2.0; x ağırlıkça %) numunelerin XRD sonuçları.....	43
4.7. 1500 °C de 8 saat kalsine edilmiş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Yb _x ⁺² (z=3 ve 0.0≤x≤2.0; x ağırlıkça %) numunelerin XRD sonuçları.....	44
4.8. 1550 °C de 6-8 saat kalsine edilmiş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Yb _x ⁺² (z=3 ve 0.0≤x≤2.5; x ağırlıkça %) numunelerin XRD sonuçları.....	46
4.9. 1050 °C'de 1 saat ve 1500 °C'de 6 saat kalsine edilmiş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} : Yb _x ⁺² (z=1 ve 0.00≤x≤0.07; x molce %) numunelerin XRD sonuçları	50
4.10. CRN yöntemi ile 1500 °C'de 6 saat ısıtım işlemi uğrayan β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} (z=1) bileşimindeki RE katkısız reçetenin Rietveld analizi sonucu.....	53
4.11. CRN yöntemi ile 1500 °C'de 6 saat ısıtım işlem sonucu elde edilen β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} : Yb _x ⁺² (z=1 ve 0.00≤x≤0.07; x molce %) fazının kafes parametre (a ₀ ve c ₀) değerleri.....	54
4.12. 1050°C'de 1 saat ve 1500 °C'de 6 saat CRN ile ısıtım işlem görmüş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} : Yb _x ⁺² (z=1 ve 0.00≤x≤0.07; x molce %) bileşimlerinin SEM görüntüleri... ..	57
4.13. 1050 °C'de 1 saat ve 1500 °C'de 6 saat CRN ile elde edilen β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :RE _x ⁺² (RE:Yb _x ⁺² z=1 ve 0.00≤x≤0.01; x molce %) tanelerinden kaydedilmiş EDX spektrumları (a) β -Si ₅ AlON ₇ , (b) β -Si ₅ AlON ₇ :Yb _{0.01} ⁺²	58
4.14. 1050°C'de 1 saat ve 1500°C'de 6 saat CRN ile ısıtım işlem görmüş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Yb _x ⁺² (z=1 ve x=0.07; x molce %) bileşiminin PL spektrumu	59
4.15. 1050°C'de 1 saat ve 1500°C'de 6 saat CRN ile ısıtım işlem edilmiş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} : Yb _x ⁺³ (z=1 ve 0.01≤x≤0.12; x molce %) numunelerinin PL spektrumu.	60

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.16. (a-b) Yb katkılı β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :RE _x (z=1, x=0,7 molce ve 1500 °C’de 6 saat) numunesinin taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) görüntüsü ve (c) β -SiAlON tanelerinden kaydedilen EDX spektrumu.....	62
4.17. 1050 °C’de 1 saat ve 1500 °C’de 6 saat kalsine edilmiş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} : Sm _x ⁺² (z=1 ve 0.00≤x≤0,07; x molce %) numunelerin XRD sonuçları.....	64
4.18. CRN yöntemi ile 1500 °C’de 6 saat ısıtım sonucu elde edilen β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Sm _x ⁺² (z=1 ve 0.00≤x≤0,07; x molce %) fazının kafes parametre (a ₀ ve c ₀) değerleri.	66
4.19. 1050°C’de 1 saat ve 1500°C’de 6 saat CRN ile ısıtım görmüş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Sm _x ⁺² (z=1 ve 0.00≤x≤0,07; x molce %) bileşimlerinin SEM görüntüleri	68
4.20. 1050 °C’de 1 saat ve 1500 °C’de 6 saat CRN ile elde edilen β -Si ₅ AlON ₇ :Sm _{0,01} ⁺² tanelerinden kaydedilmiş EDX spektrumu	69
4.21. 1050°C’de 1 saat ve 1500°C’de 6 saat CRN ile ısıtım görmüş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} : Sm _x ⁺² (z=1 ve x≤0,07; x molce %) bileşiminin PL spektrumu.	70
4.22. 1050 °C’de 1 saat ve 1500 °C’de 6 saat CRN ile ısıtım görmüş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} : Sm _x ⁺² (z=1 ve 0.00≤x≤0,07; x molce %) numunelerinin PL spektrum.	71
4.23. (a-b) Sm katkılı β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :RE _x (z=1, x=0,7 molce ve 1500 °C’de 6 saat) numunesinin taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) görüntüsü ve (c) β -SiAlON tanelerinden kaydedilen EDX spektrumu.....	72
4.24. 1050 °C’de 1 saat ve 1500 °C’de 6 saat kalsine edilmiş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} : Ce _x ⁺³ (z=1 ve 0.00≤x≤0,12; x molce %) numunelerin XRD sonuçları.	74
4.25. 1050 °C’de 1 saat ve 1500 °C’de 8 saat kalsine edilmiş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} : Ce _x ⁺³ (z=1 ve 0.00≤x≤0,12; x molce %) numunelerin XRD sonuçları.	75
4.26. 1050 °C’de 1 saat ve 1550 °C’de 6 saat kalsine edilmiş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Ce _x ⁺³ (z=1 ve 0.00≤x≤0,12; x molce %) numunelerin XRD sonuçları.	76
4.27. 1050 °C’de 1 saat ve 1550 °C’de 8 saat kalsine edilmiş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} : Ce _x ⁺³ (z=1 ve 0.00≤x≤0,12; x molce %) numunelerin XRD sonuçları.	77
4.28. 1500°C’de 6 saat kalsine edilen molce % 0.09 CeO ₂ içeren kompozisyonun Rietveld Refinement sonucu.	81
4.29. Ce ⁺³ katkılı β -SiAlON reçetelerinin ısıtım işlem sıcaklığı ve tutma süresine bağlı faz gelişimi, a) 1500°C 6 saat, b) 8 saat, c) 1550°C de 6 saat ve d) 8 saat için.	81
4.30. CRN yöntemi ile 1500 °C’de 6 saat ısıtım sonucu elde edilen β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} : Ce _x ⁺³ (z=1 ve 0.00≤x≤0,12; x molce %) fazının kafes parametre (a ₀ ve c ₀) değerleri..	85
4.31. CRN yöntemi ile 1500 °C’de 8 saat ısıtım sonucu elde edilen β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} : Ce _x ⁺³ (z=1 ve 0.00≤x≤0,12; x molce %) fazının kafes parametre (a ₀ ve c ₀) değerleri.	86
4.32. CRN yöntemi ile 1550 °C’de 6 saat ısıtım sonucu elde edilen β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} : Ce _x ⁺³ (z=1 ve 0.00≤x≤0,12; x molce %) fazının kafes parametre (a ₀ ve c ₀) değerleri.	87

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.33. CRN yöntemi ile 1550 °C’de 8 saat ısıtım sonucu elde edilen β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Ce _x ⁺³ (z=1 ve 0.00≤x≤0.12; x molce %) fazının kafes parametre (a ₀ ve c ₀) değerleri.....	88
4.34. 1050 °C’de 1 saat ve 1500-1550 °C’de 6 ile 8 saat CRN ile ısıtım görmüş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Ce _x ⁺³ (x=0,12; x molce %) bileşimlerinin SEM görüntüleri.....	89
4.35. 1050°C’de 1 saat ve 1500°C’de 6 saat CRN ile ısıtım görmüş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Ce _x ⁺³ (x=0,12; x molce %) tanelerinden kaydedilen EDX spektrumu ve standartsız yarı-kantitatif analiz sonucu.....	90
4.36. 1050°C’de 1 saat ve 1500°C’de 6 saat CRN ile ısıtım edilmiş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Ce _x ⁺³ (z=1 ve 0.01≤x≤0.12; x molce %) numunelerinin PL spektrumu.	92
4.37. 1050°C’de 1 saat ve 1500°C’de 8 saat CRN ile ısıtım edilmiş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Ce _x ⁺³ (z=1 ve 0.01≤x≤0.12; x molce %) numunelerinin PL spektrumu.	93
4.38. 1050°C’de 1 saat ve 1550°C’de 8 saat CRN ile ısıtım edilmiş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Ce _x ⁺³ (z=1 ve 0.01≤x≤0.12; x molce %) numunelerinin PL spektrumu.	94
4.39. 1050°C’de 1 saat ve 1550°C’de 8 saat CRN ile ısıtım edilmiş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Ce _x ⁺³ (z=1 ve 0.01≤x≤0.12; x molce %) numunelerinin PL spektrumu.	95
4.40. (a-b) Ce katkılı β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :RE _x (z=1, x=0,12 molce ve 1500 °C’de 6 saat) numunesinin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü ve (c) β -SiAlON tanelerinden kaydedilen EDX spektrumu 1050°C’de 1 saat ve 1500°C’de 8 saat CRN ile ısıtım edilmiş β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Ce _x ⁺³ (z=1 ve 0.01≤x≤0.12; x molce %) numunelerinin PL spektrumu.....	97

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. (Oksi)nitrür fosforların kristal yapıları, emisyon renkleri ve uyarılma dalga boyları.....	5
1.2. Sarı, yeşil ve kırmızı yayılım sergileyen çeşitli (oksi) nitrür esaslı fosforların bileşikleri...	5
3.1. β -SiAlON ($\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$; $z=3$) kompozisyonu için kaolen ve aktif karbonun ağırlıkça yüzde miktarları.....	23
3.2. β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$; $z=1$ kompozisyonları için kullanılan hammaddelerin ağırlıkça yüzde miktarları.....	25
3.3. $z=3$ değerine sahip $\text{Yb}^{+2}:\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ (% 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 5,0; 7,5 ve 10,0 kütlece %) için hesaplanan ağırlıkça Yb^{+2} miktarları	26
3.4. $z=1$ değerine sahip $\text{RE}_x^{+2/+3}:\text{Si}_5\text{AlON}_7$ ($0.01 \leq x \leq 0.12$; x molce %) için hesaplanan ağırlıkça RE miktarları.....	27
3.5. 1450 °C için hazırlanan β -SiAlON: Yb^{+2} % 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 için hesaplanan ağırlıkça Yb^{+2} miktarları kompozisyonların yüzde miktarlarına göre isimlendirilmesi, ve sinterleme süreleri	28
3.6. 1450 °C için hazırlanan β -SiAlON: Yb^{+2} 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 kütlece % için hesaplanan ağırlıkça Yb^{+2} miktarları kompozisyonların yüzde miktarlarına göre isimlendirilmesi ve sinterleme süreleri.....	28
3.7. 1475 °C için hazırlanan β -SiAlON: Yb^{+2} (% 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; kütlece %) için hesaplanan ağırlıkça Yb^{+2} miktarları kompozisyonların yüzde miktarlarına göre isimlendirilmesi ve sinterleme süreleri	28
3.8. 1500 °C için hazırlanan β -SiAlON: Yb^{+2} (% 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; kütlece %) için hesaplanan ağırlıkça Yb^{+2} miktarları kompozisyonların yüzde miktarlarına göre isimlendirilmesi, ve sinterleme süreleri	29
3.9. 1550 °C için hazırlanan β -SiAlON: Yb^{+2} (% 0, ve 2,5; kütlece %) için hesaplanan ağırlıkça Yb^{+2} miktarları kompozisyonların yüzde miktarlarına göre isimlendirilmesi ve sinterleme süreleri.....	29
3.10. 1500 °C sıcaklık ve 6 saat sinterleme süresi için hazırlanan β -SiAlON: Yb_x^{+2} ($0.00 \leq x \leq 0.07$; x molce %) kompozisyonların yüzde katkı miktarları ve kompozisyon isimleri	30
3.11. 1500 °C sıcaklık ve 6 saat sinterleme süresi için hazırlanan β -SiAlON: Sm_x^{+2} ($0.00 \leq x \leq 0.07$; x molce %) kompozisyonların yüzde katkı miktarları ve kompozisyon isimleri	30
3.12. 1500 °C sıcaklık ve 6 ve 8 saat, sinterleme süresi için hazırlanan β -SiAlON: Ce_x^{+3} ($0.00 \leq x \leq 0.12$; x molce %) kompozisyonların yüzde katkı miktarları ve kompozisyon isimleri	31
3.13. 1550 °C sıcaklık ve 6 ve 8 saat, sinterleme süresi için hazırlanan β -SiAlON: Ce_x^{+3} ($0.00 \leq x \leq 0.12$; x molce %) kompozisyonların yüzde katkı miktarları ve kompozisyon isimleri.....	32
4.1. 1450 °C için hazırlanan β -SiAlON: Yb^{+2} ($z=3$, ve $0.00 \leq x \leq 10,0$; ağırlıkça %) kompozisyonlarının CRN ile ısıtılma işlem görmesi sonucunda elde edilen fazlar.....	37

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.2. 1450, 1475 ve 1500°C için hazırlanan β -SiAlON: Yb ⁺² (z=3, ve 0.00 ≤ x ≤ 2,0; ağırlıkça %) kompozisyonlarının CRN ile ısıtıl işlem görmesi sonucunda elde edilen fazlar	45
4.3. 1550°C için hazırlanan β -SiAlON: Yb ⁺² (z=3, ve 0.00 ≤ x ≤ 2,5; ağırlıkça %) kompozisyonlarının CRN ile ısıtıl işlem görmesi sonucunda elde edilen fazlar	47
4.4. 1500 °C için hazırlanan β -SiAlON: RE _x +2 (z=1, RE: Yb ⁺² , ve 0.00 ≤ x ≤ 0.07; x molce %) kompozisyonlarının CRN ile ısıtıl işlem görmesi sonucunda elde edilen fazlar	52
4.5. CRN yöntemi ile 1500°C'de 6 saat ısıtıl işleme uğrayan β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} :Yb _x ⁺² (z=1 ve 0.00 ≤ x ≤ 0.07; x molce %) bileşimindeki fosfor tozlarının bünyelerinde oluşan fazların kantitatif miktarları, kafes parametreleri ve kristal boyutlarının Rietveld analizi sonuçları.	55
4.6. Yb ⁺² katkılı β -SiAlON'ların genel olarak uyarılma dereceleri ve vermiş oldukları yayılım dereceleri	59
4.7. 1500 °C için hazırlanan β -SiAlON: RE _x +2 (z=1, RE: Sm ⁺² ve 0.00 ≤ x ≤ 0.07; x molce %) kompozisyonlarının CRN ile ısıtıl işlem görmesi sonucunda elde edilen fazlar	63
4.8. CRN yöntemi ile 1500 °C'de 6 saat ısıtıl işleme uğrayan β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} : Sm _x ⁺² (z=1 ve 0.00 ≤ x ≤ 0.07; x molce %) bileşimindeki fosfor tozlarının bünyelerinde oluşan fazların kantitatif miktarları, kafes parametreleri ve kristal boyutlarının Rietveld analizi sonuçları.	66
4.9. Sm ⁺² katkılı β -SiAlON'ların genel olarak uyarılma dereceleri ve vermiş oldukları yayılım dereceleri	70
4.10. 1500 ve 1550°C için hazırlanan β -SiAlON: RE _x ⁺² (z=1, RE: Yb ⁺² ve 0.00 ≤ x ≤ 0.12; x molce %) kompozisyonlarının CRN ile ısıtıl işlem görmesi sonucunda elde edilen fazlar...	79
4.11. Ce ⁺³ katkılı β -SiAlON karışımlarının sıcaklık ve süreye bağlı faz gelişimleri ve miktarları	83
4.12. Farklı sıcaklık ve bekleme sürelerinde üretilen β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} : Ce _x ⁺³ (z=1 ve 0.01 ≤ x ≤ 0,12; x molce %) numunelerinin uyarılma ve yayılım değerleri	91
5.1. GPS ve CRN yöntemiyle üretilcek olan β -SiAlON fosfor tozu için kullanılacak hammaddelerin birim ücretleri	98
5.2. GPS yöntemiyle üretilcek olan β -SiAlON tozu için kullanılacak hammaddelerin kullanılacak miktarları ve ücretlendirmesi	99
5.3. CRN yöntemiyle üretilcek olan β -SiAlON tozu için kullanılacak hammaddelerin kullanılacak miktarları ve ücretlendirmesi	99

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Al_2O_3	Alüminyum Oksit
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Kaolen
C	Aktif Karbon
C	Santigrat
Ce	Seryum
CeO_2	Seryum (IV) Oksit
CO	Karbon Monoksit
Eu	Evropiyum
eV	Elektron Volt
GPa	Gigapaskal
keV	Kilo elektron volt
kV	Kilovolt
Li	Lityum
Li_2CO_3	Lityum Karbonat
Li_2O	Lityum Oksit
N	Azot
nm	Nanometre
O	Oksijen
SiC	Silisyum Karbür
Si_3N_4	Silisyum Nitrür
SiO_2	Silisyum Oksit
Sm	Samaryum
Sm_2O_3	Samaryum Oksit
Yb	İterbiyum
$\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Alüminyum İterbiyum Oksit
Yb_2O_3	İterbiyum Oksit
α	Alfa
β	Beta
%	Yüzde
Θ	Teta
°	Derece

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
CL	Katodoluminesans
CRN	Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme
EDS	Enerji Saçınım Spektrometresi
EDX	Enerji Saçınımlı X-ışını
GPS	Gaz Basıncılı Sinterleme
HP	Sıcak Presleme
LED	Işık Yayan Araç
LEDs	Işık Yayan Araçlar
PL	Fotoluminesans
RE	Nadir Toprak Elementi
SEI	İkincil Elektron
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
UV	Ultraviyole
XRD	X-ışını Difraksiyonu
WLEDs	Beyaz Işık Yayan Araçlar

1. GİRİŞ

1.1. LED Sistemler ve LED Sistemlerde SiAION Esaslı Malzemelerin Önemi

Son zamanlarda, dünya üzerinde en büyük tehlikelerden birisi haline gelen enerjinin tükenebilirliği korkusu ile enerji tasarrufu sağlayan çalışmalar önem kazanmıştır. Konu elektrik enerjisi olduğunda ise şüphesiz akla ilk gelen sistemler LED'lerdir. LED'ler günümüzde havacılık, otomotiv, iletişim ve genel amaçlı aydınlatma gibi birçok temel uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Şekil 1.1. 'de LED aydınlatma sistemlerine örnekler verilmiştir. Diğer aydınlatma sistemleriyle karşılaştırıldığında düşük enerji tüketimi, uzun servis ömrü, ısı ve titreşim şoklara dayanıklı, kızılötesi ve ultraviyole radyasyon içermemesi, çevre dostu olması gibi üstün özelliklere sahiptir (Humphreys, 2008).



Şekil 1.1. LED'lerin kullanıldığı çeşitli aydınlatma sistemleri (<http://www.drleweb.com>, <http://www.firmasec.com>, <http://www.istanbulbilisim.com.tr>, <http://www.kuark.org>).

LED sistemler için pek çok malzemeler kullanılsa da, SiAlON'lar sahip olduğu yüksek lüminesans verimliliği, üstün termal soğutma özelliği, düşük renk kayması ve parlaklık düşüşü, kimyasal ve optik kararlılık, yüksek renk oluşturma özelliği gibi pozitif özelliklerden dolayı diğer malzemelerden daha fazla tercih edilmektedirler.

SiAlON'u kısaca tanımamız gerekirse, silikon (Si), alüminyum (Al), azot (N) ve oksijen (O) elementlerinden oluşan, 1970'li yıllarda Si_3N_4 'ün üretim problemini sıvı hal sinterlemesi uygulayarak Al_2O_3 ilave etmek kaydıyla çözmek için geliştirme çalışmaları esnasında tesadüfen bulunan seramik katı-katı çözeltisidir. Al_2O_3 ve Si_3N_4 'ün birleşiminden oluşan bu malzeme; Si_3N_4 ile yüksek mukavemet, sertlik, kırılma tokluğu ve düşük ısıl genleşme özelliği kazanırken, Al_2O_3 sayesinde ise iyi termal şok direnci, korozyon direnci, yüksek sıcaklık dayanımı ve oksidasyon direnci gibi özellikler kazanmıştır. (<http://www.syalons.com>, <http://www accuratus.com/sialon.html>, Ma vd., 2008).

SiAlON'lar; α -SiAlON, β -SiAlON ve γ -SiAlON olmak üzere 3 temel forma sahiptirler. Her birinin özellikleri ve sentezleme yöntemleri farklılık göstermektedir. Bunlar içerisinde β -SiAlON yüksek tokluk özelliği ile karakterize edilirken α -SiAlON ise oldukça iyi termal ve kimyasal kararlılığa ve yüksek sertliğe sahiptir (Shin vd., 2001; Ceylan vd., 2011).

α/β - Si_3N_4 'den aynı kristal yapılarda türetilen ve katı-çözelti olarak bilinen SiAlON seramikleri sahip oldukları bu yüksek mekanik, termal ve kimyasal özellikleri sayesinde şimdiye kadar başlıca kesici uç, rulman parçaları ve türbin kanatları gibi birçok uygulama alanında kullanılmışlardır (<http://www.syalons.com>, <http://www accuratus.com>). Bununla birlikte, Si_3N_4 seramiklerinden farklı olarak, yer değiştirmiş Al ve O atomlarının sayesinde Eu, Yb, Ce, Tb, Sm ve Pr gibi çeşitli RE atomları α/β -SiAlON kristal yapılarında farklı türde arayer atomik boşluklara yerleşebilmektedir. Bu sayede, kafes içerisinde yer alan RE atomlarının ultraviyole (UV) ve/veya mavi ışık ile uyarılmaları sonucunda, RE atomlarının elektronik yapılandırma geçişlerine ($4f \rightarrow 5d$ gibi) bağlı olarak elektromanyetik spektrumun çok geniş dalga boyu aralığında (400–700 nm) mükemmel bir yayılım sergiledikleri keşfedilmiştir. Si_3N_4 -esaslı seramiklerin sinterlenmesi esnasında eş zamanlı Si-Al ve N-O yer değiştirmesi, RE atomlarının kolay bir şekilde α - ve β -SiAlON kafes yapıları içerisine girmelerine neden olmaktadır (Hampshire vd., 1978; Zhu vd., 2010).

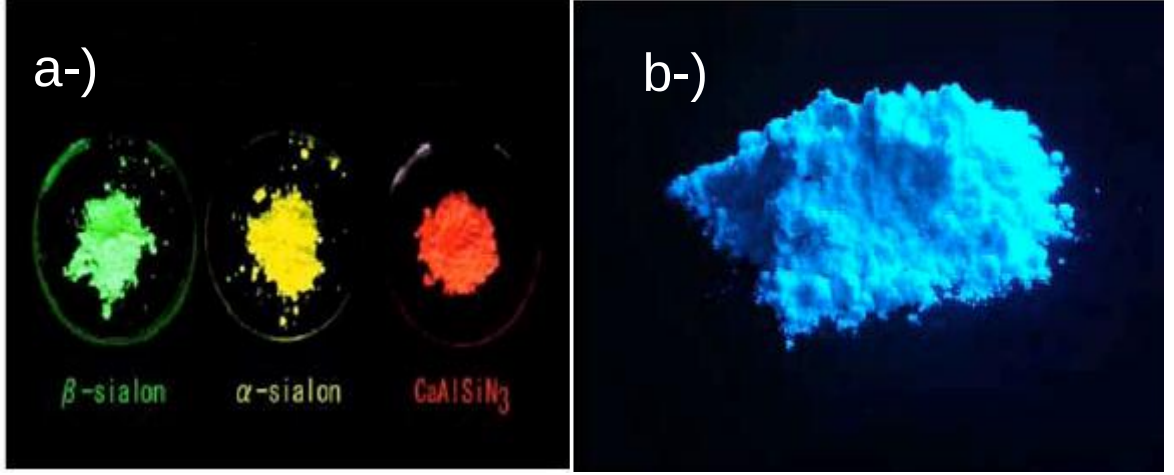
β - Si_3N_4 seramiklerinden farklı olarak ultraviyole (UV) veya mavi ışık uyarılması altında $4f \rightarrow 5d$ elektronik yapılandırma geçişi gösteren RE elementlerinin β -SiAlON kafesi içerisinde bulunması, bu malzemeleri beyaz LED uygulamaları için elektromanyetik spektrumun geniş bir

aralığındaki farklı dalga boylarında PL yayını ve uyarılması gösterebilen yeni-nesil üstün fosfor malzemeleri haline getirmiştir. Burada β -SiAlON kafesindeki RE iyonlarının N ile koordinasyonu sonucu ortaya çıkan güçlü nefeloksetik etki ve geniş kristal-alan ayrımının önemli bir role sahip olduğu bildirilmiştir (Xie vd., 2007). Çünkü α - ve β -SiAlON kristal yapıları temelde SiX_4 ($\text{X}=\text{O},\text{N}$) tetrahedronlarının sıkı bir şekilde birbirine bağlandığı ağ yapısından oluşmaktadır. Burada, SiX_4 tetrahedral ağındaki sıklığın derecesi basitçe tetrahedral yapının merkezindeki Si atomlarının köprü yapan X atomlarına oranı ile değerlendirilmektedir. Bu durumda, β -SiAlON'larda Si:X oranı 0,25-0,75 gibi geniş bir aralığa sahip olabilirken, oksosilikatlarda maksimum Si:X oranı yalnızca 0,5 değerini (örneğin, SiO_2) alabilmektedir. Bu noktada β -SiAlON'ların oksosilikat bileşikleriyle karşılaştırıldığında çok daha sağlam bir yapıya sahip olduğu söylenebilmektedir. Böylece, daha sıkı SiN_4 esaslı yapılar ve atomlar arasındaki daha güçlü kimyasal bağlanma α - ve β -SiAlON malzemelerinin yüksek kimyasal ve termal kararlılık göstermelerine neden olacaktır (Liu vd., 2010). Bu durum günümüzde SiAlON'ları beyaz LED uygulamaları için geleneksel AlN, GaN, InGaN ve AlInGaN yarı-iletkenlerin üzerinde kırmızı, yeşil ve mavi ışık yayınının kolaylıkla sağlanabildiği kararlı bileşikler olarak çok daha fazla tercih edilmelerini sağlamıştır (Liu vd., 2010).

Bir LED ürünü basit bir şekilde p-n özelliği gösterebilen yarı iletken bir hedefe uygulanan her hangi bir etki altında malzemenin iletken durumuna geçmesi esnasında farklı dalga boylarında yaydığı ışığı kontrollü olarak dışarıya veren elektronik devredir. Burada, beyaz ışığı elde etmenin değişik yolları bulunmaktadır. Bunlardan birincisinde; mavi, yeşil ve kırmızı renkleri veren üç farklı monokromatik dalga boyundaki tozların homojen bir şekilde karıştırılarak LED devre haznesine yerleştirilmesi ile elde edilmektedir. İkinci durumda ise mavi yayını gösteren bir ışık kaynağı kullanarak LED devre içerisindeki polimer esaslı yatak içerisine yerleştirilmiş sarı yayını verebilecek hedef yarı iletken malzemenin hızlandırılması ile elde edilen sarı ışığın diyottan gelen mavi ışıkla birleşmesi sonucu beyaz ışık üretilir. Üçüncü ve son olarak, mavi, yeşil ve kırmızı fosforlar ile bir ultraviyole hızlandırma ışığının birleşmesi sonucu beyaz ışık elde edilir. Bu noktada, bir LED devresi içerisinde diyottan çıkan dalga boyunun sarı, mavi, yeşil ve kırmızı ışık yayını gösteren SiAlON esaslı bir yarı iletken malzemeyi uyarması beyaz ışık üretimini sağlayacaktır (Liu vd., 2010).

Şekil 1.2. (a-b)'de fosfor özelliği kazandırılmış tozlar görülmektedir. Burada, şekil 1.2 (a)'daki resimde sırasıyla yeşil, sarı ve kırmızı renkte yayını sergileyebilen β -SiAlON, α -SiAlON ve CaAlSiN_3 fosforları bulunurken, Şekil 1.2.(b)'de ise mavi yayınının sergilendiği

$\text{Eu}_{0.0014}\text{Si}_{0.0154}\text{Al}_{0.479}\text{O}_{0.001}\text{N}_{0.503}$ fosfor tozları net bir şekilde görülebilmektedir (<http://www.atip.org>).



Şekil 1.2. Çeşitli fosfor tozlarının görüntüsü **a)** β -SiAlON, α -SiAlON ve CaAlSiN_3 , **b)** $\text{Eu}_{0.0014}\text{Si}_{0.0154}\text{Al}_{0.479}\text{O}_{0.001}\text{N}_{0.503}$.

Xie ve ark. yaptığı çalışmada (oksi)nitrür fosforların kristal yapıları, emisyon renkleri ve uyarılma dalga boyları saptanmış ve bu değerler Çizelge 1.1.'de gösterilmiştir (Xie vd., 2007; Xie vd., 2008).

Çizelge 1.1. (Oksi)nitrür fosforların kristal yapıları, emisyon renkleri ve uyarılma dalga boyları.

Fosfor Toz Cinsi	Kristal Sistem	Uzay grupları	Latis parametreleri	Emisyon renkleri	Pik uyarılma dalga boyu (nm)
BaSi₂O₂N	Monoklinik	P ₂ / M	a=14.70 b=7.2760 c=13.1810 β=107.74°	Mavi-yeşil	450
β-SiAlON	Hekzagonal	P63	a=7.6360 c=2.9770	Yeşil	303, 405, 450
α-SiAlON	Hekzagonal	P3 _{1c}	a=7.822 c=5.6990	Yeşil-(Yb ⁺²) Sarı-(Eu ⁺²)	400,450
Sr₂Si₅N₈	Ortorombik	P _{mm} 2 ₁	a=5.7100 b=6.8220 c=9.3410	Kırmızı	400-450
CaAlSiN₃	Ortorombik	C _{mc} 21	a=9.8020 b=5.6506 c=5.0633	Kırmızı	450

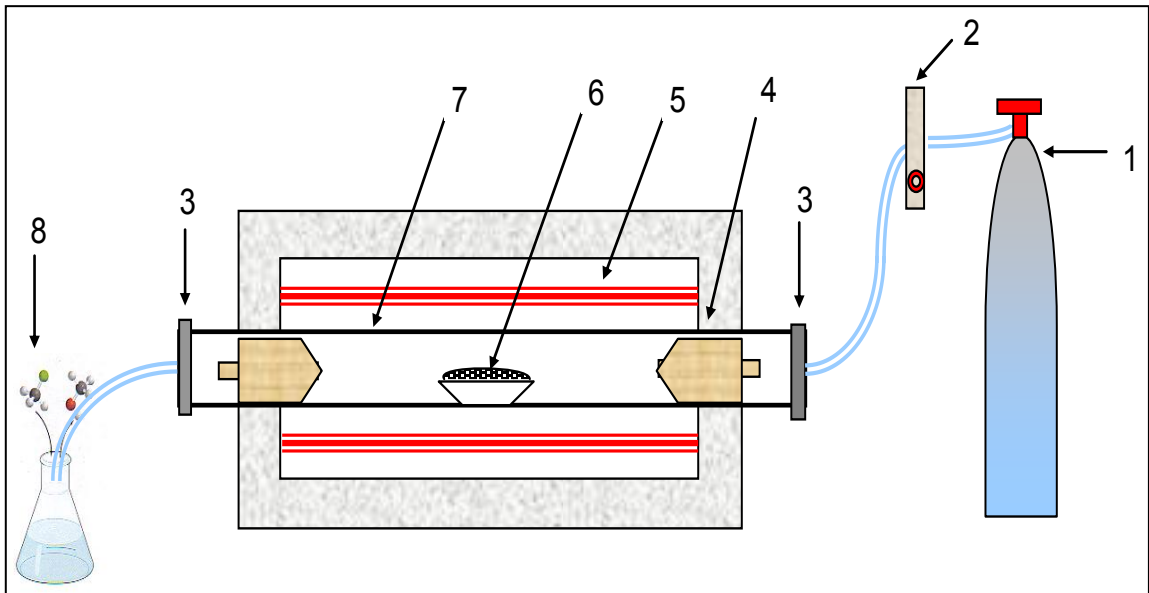
Xie ve Hirosaki'nin başka bir çalışmasında ise beyaz-LED'lerin üretimde kullanılan silikon esaslı oksinitrür ve nitrür fosfor tozlarının özellikleri özetlemiş ve bilgiler Çizelge 1.1.'de verilmiştir (Xie vd., 2007).

Çizelge 1.2. Sarı, yeşil ve kırmızı yayılımı sergileyen çeşitli (oksi) nitrür esaslı fosforların bileşikleri.

Mavi LEDler +fosforlar			Renk Sıcaklığı (K)
Sarı	Yeşil	Kırmızı	
Ca-α- SiAlON :Eu	-	-	2600-3100
Li-α- SiAlON :Eu	-	-	3000-6150
Ca-α- SiAlON :Eu	β- SiAlON :Eu	CaAlSiN ₃ :Eu	2780-6550
-	Ca-α- SiAlON :Yb	SrSiN ₈ :Eu	2700-6700
-	SrSi ₂ O ₂ N ₂ : Eu	SrSiN ₈ :Eu	3200
-	SrSi ₂ O ₂ N ₂ : Eu	CaSiN ₂ :Eu	5206

1.2. CRN (Karbothermal İndirgeme ve Nitrürleme) Yöntemiyle Doğal Hammaddelerden SiAlON Üretimi

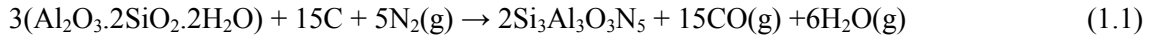
SiAlON'lar yüksek dayanım, iyi termal şok, aşınma, korozyon ve oksidasyon dirençlerine sahip olduğundan dolayı, birçok mühendislik seramikleri için kesici uç takımlarında, termokupl koruma tüplerinde ve refrakter malzemelerde kullanılmıştır (Zhu vd., 2010; Xie vd., 2007, Zhang vd. 2012). Son otuz yıl içerisinde α - ve β -SiAlON seramiklerini en ucuz maliyetle üretebilmek için gerçekleştirilen yoğun araştırmalar, en etkili yöntemlerden birinin; kaolen (Liu vd., 2003; Tatlı vd., 2007), halloysit (Neal vd., 1994), sillimanit (Panda vd., 1996), diatomit (Mazzoni vd., 2000), serpantin (Liu vd., 2012), vermikülit (Aviles vd., 1993) ve talk (Qiu vd., 2002) gibi doğal hammaddelere atmosfer kontrollü basit bir fırın içerisinde genellikle N_2 gazı altında 1400–1500 °C sıcaklık aralığında maksimum 6 saat bekleme süresiyle uygulanan karbothermal indirgeme ve nitrürleme (CRN) olduğunu göstermiştir. Karbothermal indirgeme ve nitrürleme yöntemi kullanılan tüp fırın ve düzeneğin şematik görünüşü Şekil 1.3.'de basitçe gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Azot gazı tüpü, 2. Akışmetre, 3. paslanmaz çelik flanşlar, 4. refrakter izolatör, 5. Rezistanslar, 6. alümina kayıkçık içinde numuneler, 7. alümina tüp, 8. gaz çıkış kabı (Karakuş, 2014).

Burada daha çok $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ kimyasal kompozisyonundaki kaolen (Alüminyum Hidrosilikat) tipi kil grubuna ait düşük maliyetli doğal hammaddelerden CRN tekniği yardımıyla aşağıda sunulan denklem 1.1 esas alınarak β -SiAlON sentezlenmesi

gerçekleştirilmiştir (Liu vd., 2003; Tatlı vd., 2007; Neal vd., 1994; Panda vd., 1996; Mazzoni vd., 2000; Liu vd., 2012; Aviles vd., 1993; Qiu vd., 2002).



β -SiAlON sentezi için bu yöntem, başlangıç kompozisyonlarında doğada bol miktarda bulunan ucuz hammaddelerin kullanılması nedeniyle oldukça ekonomik bir yoldur (Qiu vd., 2002; Vlasova vd., 2004; Dubois vd., 1998; Panda vd., 2000; Tatlı vd., 2007a; Tatlı vd., 2007b; Yılmaz vd., 2007; Van vd., 1991; Zheng vd., 1999; Xu vd., 2006; Seron vd., 1994; Narciso vd., 1994; Suvorov vd., 2002; Grigorev vd., 2003; Vinokurov vd., 2004; Antsiferov vd., 2000; Alcalá vd., 2006; Mazzoni vd., 1999; Neal vd., 1994; Panda vd., 1996; Mazzoni vd., 2000; Li vd., 2012; Aviles vd., 1993). Ancak, üretim süreci sırasında çok sayıda reaksiyonun sıralı ve eşzamanlı gerçekleşmesi saf/monofaz β -SiAlON tozunun eldesini zor hale getirmektedir (Qiu vd., 2002). Bu nedenle, CRN ile sentez esnasında kaolenin mineral cinsi, reaksiyon sıcaklığı, bekleme zamanı, azot akış hızı, karbon kaynağı ve miktarı, kullanılan atmosferin ve katalizörün cinsi gibi birçok değişik parametrenin β -SiAlON oluşumu üzerindeki etkileri incelenmiştir (Qiu vd., 2002; Vlasova vd., 2004; Dubois vd., 1998; Panda vd., 2000; Tatlı vd., 2007a; Tatlı vd., 2007b; Yılmaz vd., 2007; Van vd., 1991; Zheng vd., 1999; Xu vd., 2006; Seron vd., 1994; Narciso vd., 1994; Suvorov vd., 2002; Grigorev vd., 2003; Vinokurov vd., 2004; Antsiferov vd., 2000; Alcalá vd., 2006; Mazzoni vd., 1999).

Bunun sonucunda, neredeyse saf/monofaz β -SiAlON'un 1450 °C'de 6 saat süre bekleme sonunda elde edilebileceği bildirilmiştir (Qiu vd., 2002). Ancak CRN ile sentez sonucunda genellikle β -SiAlON' a eşlik eden diğer ikincil fazların X-SiAlON, 15R-SiAlON, 27R-SiAlON, SiC, α -Al₂O₃ ve mullit olduğu gözlemlenmiştir (Liu vd., 2003; Tatlı vd., 2007).

CRN yöntemi ile kaolenden α -SiAlON sentezi üzerine yapılan çalışmalar oldukça azdır (Qiu vd., 2002). Bununla birlikte, elde edilen veriler Mg- α -SiAlON'un kaolen ile talk (Mg₃(Si₂O₅)₂(OH)₂) karışımından yaklaşık 1500 °C'de başarılı bir şekilde ekonomik olarak hazırlanabildiğini göstermiştir (Qiu vd., 2002).

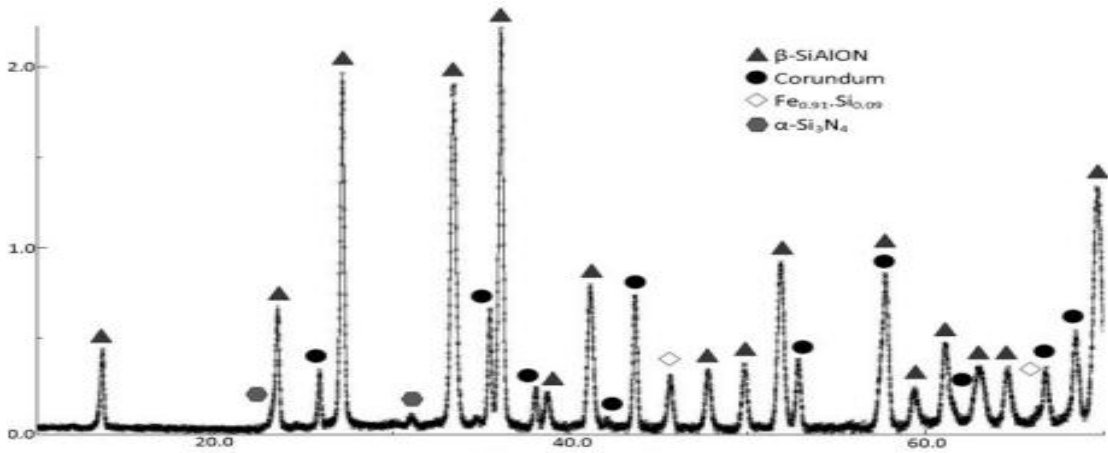
Bununla birlikte, bilinen SiAlON literatürü için günümüzde kaolen doğal hammaddesini kullanarak RE ile aktive edilmiş β -SiAlON fosfor tozlarının üretimine yönelik bir çalışma bulunmamaktadır.

1.3. Farklı Nadir Toprak Elementleri (RE) ile Katkılanmış SiAlON Fosfor Tozları

Bilinen SiAlON literatürü için günümüzde kaolen doğal hammaddesi ve CRN metodu kullanılarak RE ile aktive edilmiş SiAlON fosfor tozlarının üretimine yönelik çalışma oldukça azdır.

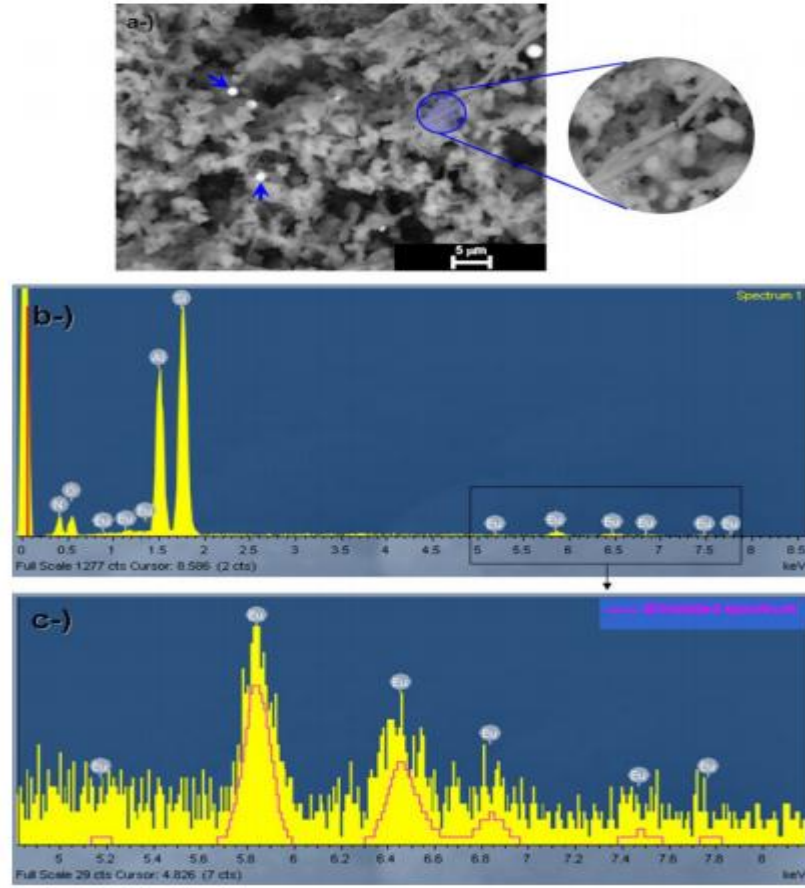
Yurdakul ve ark., z değeri 3 olan β -SiAlON denklemini kullanarak, kaolen hammaddesinden, 1450°C'de 6 saat ısıtma işlemi uygulanarak, yüksek saflıkta N₂ CRN metodu ile Eu⁺² katkılı β -SiAlON elde etmişlerdir. (Yurdakul vd., 2014)

Çalışmada elde edilen numunelerin XRD spektrumu ve elde edilen fazlar Şekil 1.4'te mevcuttur. XRD spektrumu incelendiğinde β -SiAlON fazının oluştuğu aşıkardır. Bunun yanı sıra ikincil faz olarak α -korundum, α -Si₃N₄ ve demir silikat fazlarının oluştuğu görülmektedir. Çalışmada kantitatif faz miktarlarını saptayabilmek amacıyla Rietvel analiz yöntemine başvurulmuştur. Bunun sonucunda % 78,28 β -SiAlON, %19,84 α -korundum, %1,07 FeSi ve % 0,81 α -Si₃N₄ oluştuğu gözlemlenmiştir.



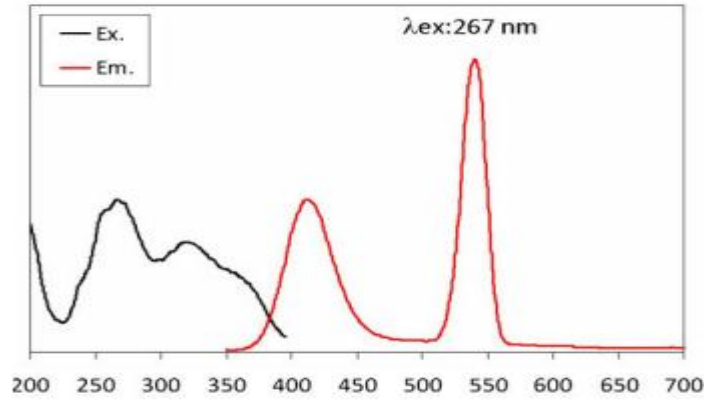
Şekil 1.4. Kaolen hammaddesinden CRN metodu ile üretilen β -SiAlON: Eu⁺² numunesinin XRD spektrumu ve oluşan fazların gösterimi.

Isıl işlem görmüş numunelerin geri saçılım elektron SEM görüntüleri Şekil 1.5a'da ve numunenin EDX spektrumu Şekil 1.5b ve c'de mevcuttur. Bünye içerisinde çubuğumsu taneler mevcut olduğundan bahsedilmiştir. Şekil 1.5a'da 1 ile işaretlenmiş yerde EDX analizi yapılmış ve bu veri Şekil 1.5b'de gösterilmiştir. Şekil 1.5c'de ise, Şekil 1.5b'de gösterilen 5-6 keV luk alan büyütülerek gösterilmiştir.



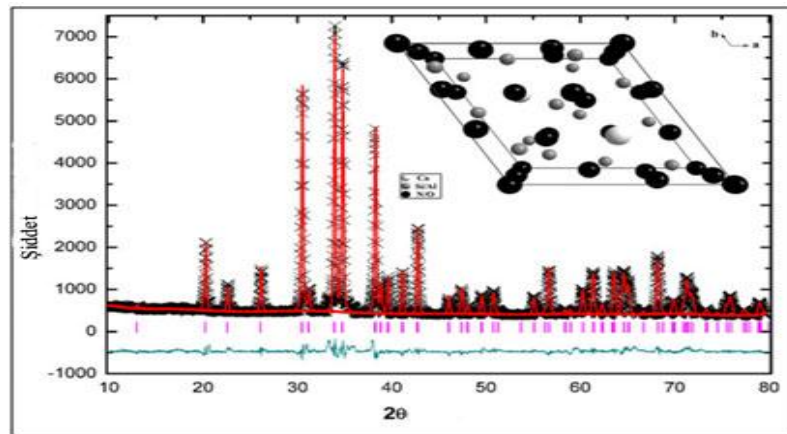
Şekil 1.5. a. Kaolen hammaddesinden CRN metodu ile üretilen β -SiAlON: Eu^{+2} numunesinin SEM görüntüsü, b. EDX görüntüsü, c. 5-6 keV aralığının büyütülmüş hali.

Şekil 1.6’da ise kaolenden üretilmiş Eu^{+2} katkılı β -SiAlON numunenin fotolüminisans özelliğini saptamak amacıyla yapılan PL analizi sonucunda elde edilen uyarılma ve yayılım spektrumları mevcuttur. Numune 267 nm’de uyarılmasıyla 2 adet yayılım piki elde edilmiştir. Bunlardan birincisi mor yayınıma sahip 415nm’dedir. İkincisi ise, elde edilmesi beklenen 540nm’de yeşilimsi piktir. (Yurdakul vd., 2014)



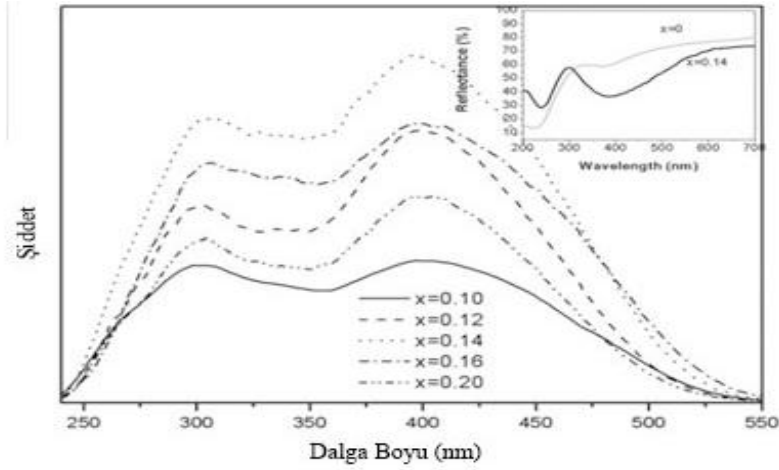
Şekil 1.6. Kaolen hammaddesinden CRN metodu ile üretilen β -SiAlON: Eu^{+2} numunesinin uyarılma ve yayınım spektrumları.

Bilinen literatürde ilk kez Zhigang Yang ve ark.ları CRN metodunu kullanarak Eu katkılı Ca- α -SiAlON elde etmişlerdir. Bu çalışmada sarı-turuncu Ca- α -SiAlON: Eu^{+2} fosfor tozlarının sentezi yapılmış, yapısı ve PL özellikleri incelenmiştir. Yüksek saflıkta CaCO_3 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , Eu_2O_3 ve karbon başlangıç tozları karıştırılarak, alümina tüp içerisinde, yüksek saflıkta N_2 ortamında 1600°C 'de 4 saat sinterlenmiştir. Ardından numune içerisinde bulunan atık karbonu elimine etmek için 650°C 'de 2 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Elde edilen $\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_{9.2}\text{Al}_{2.8}\text{O}_{1.2}\text{N}_{14.8}: 0.15 \text{Eu}^{+2}$ numunesinin kristal yapısı Şekil 1.7.'dedir. Numunenin uzay grubu $P31c$ (159) ve latis sabitleri $a = b = 7.8859(3) \text{ \AA}$, $c = 5.7336(2) \text{ \AA}$, $V = 308.7915(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$ 'dir. Gözlemlenen tüm pikler yansıma durumlarını karşılamaktadır : $v_2 = 1.64$, $R_p = 6.36\%$, ve $R_{wp} = 8.71\%$ (Yang vd., 2012).



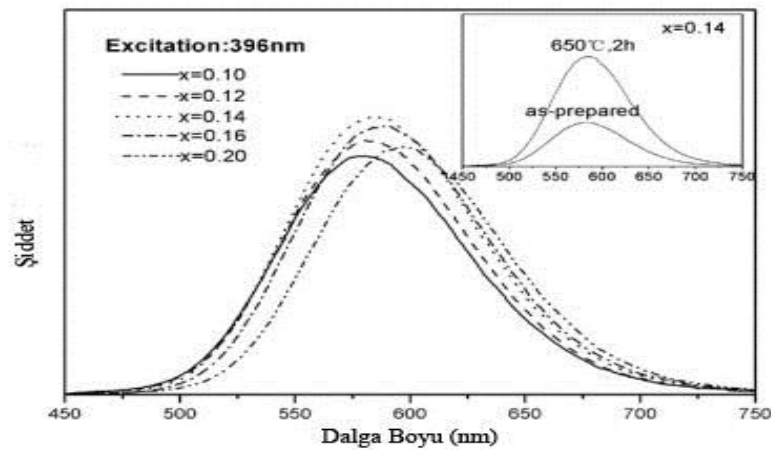
Şekil 1.7. $\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_{9.2}\text{Al}_{2.8}\text{O}_{1.2}\text{N}_{14.8}: 0.15 \text{Eu}^{+2}$ numunesinin Rietveld analizi. Gözlemlenen sonuçlar siyah ile hesaplanan sonuçlar ise kırmızı çizgi ile aynı grafikte gösterilmiştir.

Şekil 1.8.'de $x = 0.10-0.20$ arasında değişen Eu^{+2} katkılı numunenin PLE grafiği mevcuttur. Spektrum UV ve görünür ışık aralığındadır, ~ 300 ve ~ 396 nm'de pikler mevcuttur. Eu^{+2} katkılı numunelerde 300'den 500 nm'e güçlü absorpsiyon bandı mevcuttur, bu da Eu^{+2} katkısının $4f^7 \Rightarrow 4f^6 5d$ geçişinden kaynaklıdır (Yang vd., 2012).



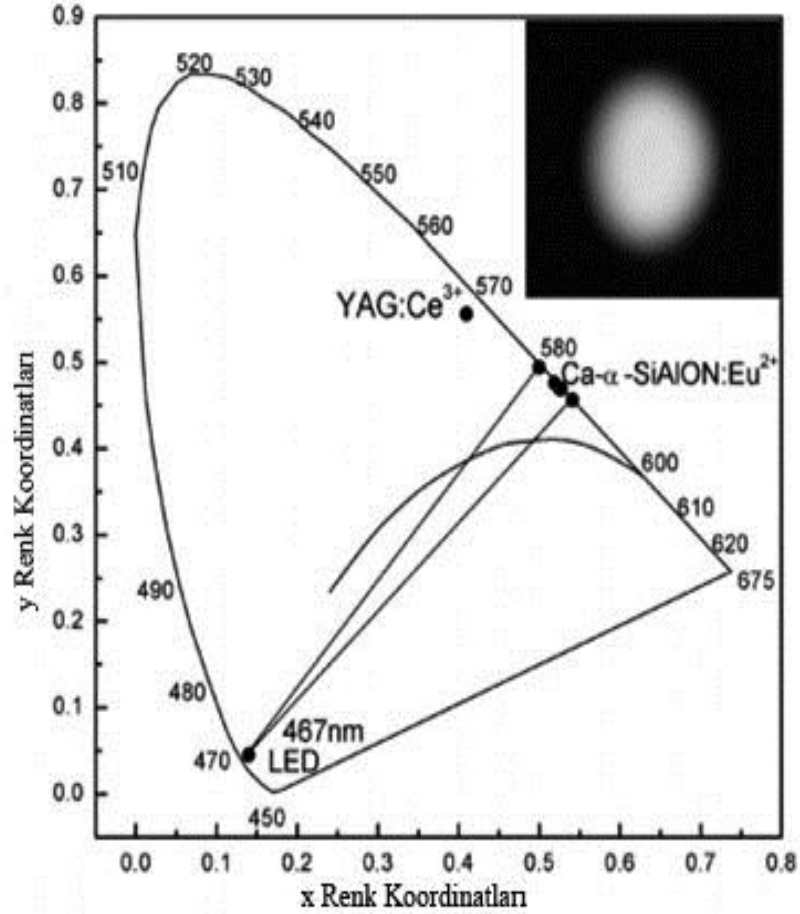
Şekil 1.8. $\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_{9.2}\text{Al}_{2.8}\text{O}_{14.8}: 0.15 \text{Eu}^{+2}$ numunesinin $x = 0.10-0.20$ aralığında uyarma spektrumu. İçteki ise $x=0.14$ ve katkısız numunenin yansıma spektrumdur.

Numunelerin 580~ 601nm 'de tek yoğun emisyon bandı olduğu görülmektedir. Bu da Eu^{+2} nadir toprak elementinin $4f^6 5d \Rightarrow 4f^7$ geçişini göstermektedir (Şekil 1.9.) (Xie vd. 2004).



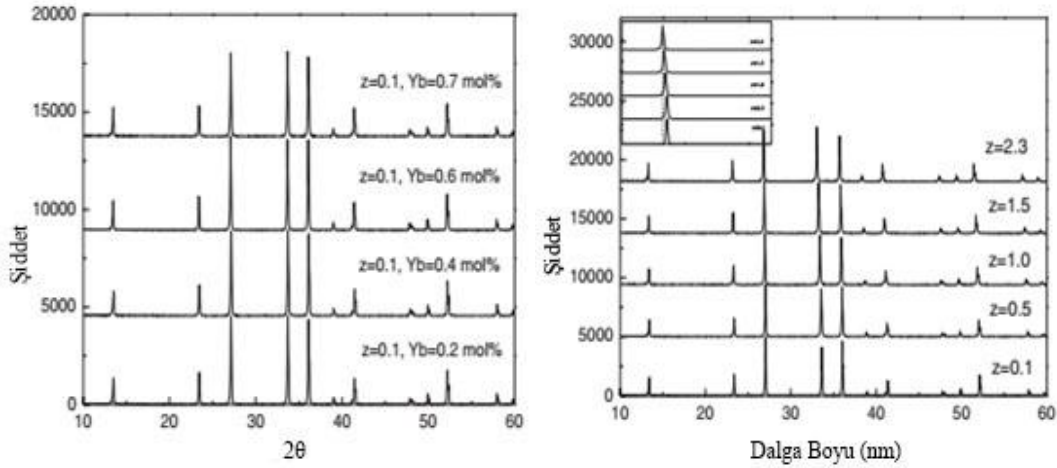
Şekil 1.9. $\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_{9.2}\text{Al}_{2.8}\text{O}_{14.8}: 0.15 \text{Eu}^{+2}$ numunesinin $x = 0.10-0.20$ aralığında emisyon spektrumu. İçteki ise $x=0.14$ ve bu numunenin 650 °C'de 2 saat ısıtılarak yapılarak içerisindeki atık karbonun elimine edildiği numunenin spektrumdur.

Şekil 1.10.'da Commission Internationale de l'Eclairage 1931 diyagramı üzerinde $\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_{9.2}\text{Al}_{2.8}\text{O}_{1.2}\text{N}_{14.8}:\text{Eu}^{+2}$ ($x = 0.06\text{--}0.24$) numunesinin kromatiklik koordinatları mevcuttur. 365nm uyarma değeri altında parlak sarı-turuncu elde edilmiştir. Kromatiklik koordinatları 0.500, 0.494 'den (0.541, 0.456) 'e kadar değişiklik göstermektedir (Yang vd., 2012).



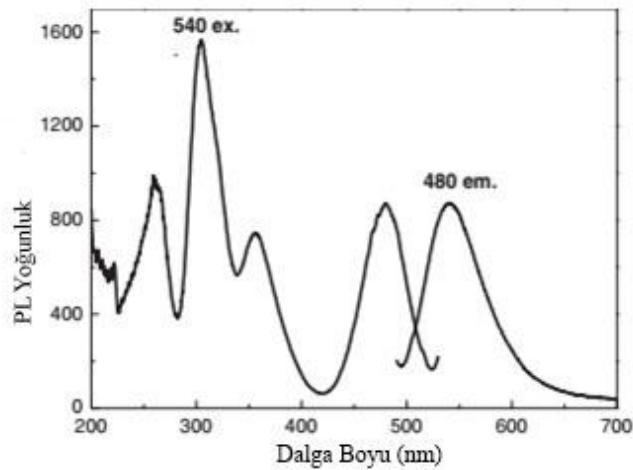
Şekil 1.10. $\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_{9.2}\text{Al}_{2.8}\text{O}_{1.2}\text{N}_{14.8}:\text{Eu}^{+2}$ ($x = 0.06\text{--}0.24$) numunesinin kromatiklik koordinatları.

Lihong ve ark.ları yüksek saflıkta hammaddeler kullanarak katı hal reaksiyonu yöntemiyle 1900°C'de 2 saat 1.0MPa basınç altında farklı z değerleri ve farklı Yb^{+2} katkılı tek fazlı β -SiAlON fosfor tozları elde etmişlerdir (Şekil 1.11.) (Liu vd., 2011).



Şekil 1.11. a) Farklı konsantrasyonlu Yb^{+2} katkılı $\beta\text{-SiAlON}$ ve b) farklı z değerlerine sahip Yb^{+2} katkılı $\beta\text{-SiAlON}$ numunelerinin XRD verileri.

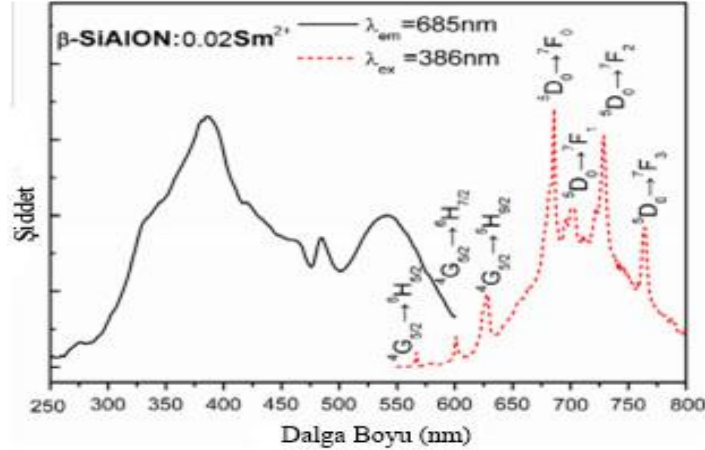
Z değeri 0.5, olan % 0.4mol Yb^{+2} katkısı içeren $\beta\text{-SiAlON}$ numunesinin PL spektrasi Şekil 1.12.'de görülmektedir. Uyarma spektrumu 260, 305, 355, ve 480de merkezlenmiş ve 540nm de görülmektedir. Bu da Yb^{+2} nadir toprak elementinin 5d-4f geçişinden kaynaklıdır. Bu da göstermektedir ki, Yb^{+2} katkılı $\beta\text{-SiAlON}$ beyaz-LEDler için, iyi bir yeşil-yayınım göstermektedir (Liu vd., 2011).



Şekil 1.12. Yb^{+2} katkılı $\beta\text{-SiAlON}$ ($z=0.5$, $x=0.4\text{mol}\%$) numunesinin PL spektrasi.

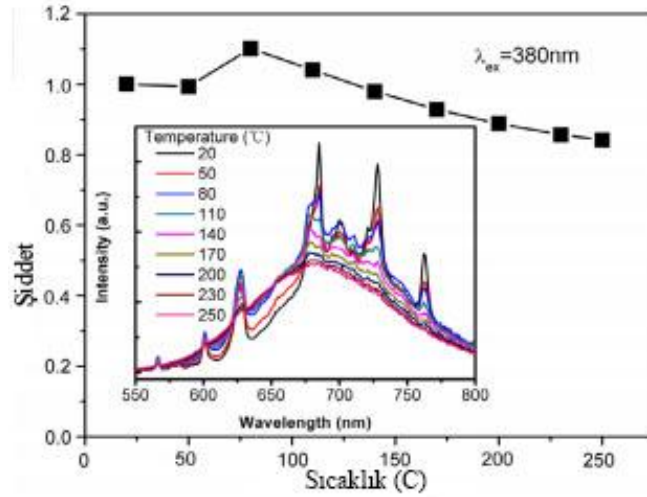
Zhigang ve ark.ları yüksek saflıkta ham maddeler kullanarak, katı hal reaksiyon yöntemi ile 1600°C 'de 4 saat, NH_3 gaz ortamında, değeri 0.1-0.5 aralığında değişen, z değeri 1 olan $\beta\text{-SiAlON}:\text{Sm}^{+2}$ fosfor tozları elde etmişlerdir. Sm^{+2} 4f elektron konfigürasyonu

göstermektedir. Elde edilen numunenin uyarma ve yayılım spektrumları Şekil 1.13.'dedir. Uyarma spektrumu iki geniş band içermektedir, maksimumları 386 ve 541nm 'dir. 685nm 'de $^5D_0 \Rightarrow ^7F_0$ geçişi göstermektedir. Bu geniş band Sm^{+2} 'nin $4f^6$ 'dan $4f^5 5d^1$ 'e yorulabilir. Sm^{+2} β -SiAlON 'un yayılım spektrumu 600-800nm arasında; Sm^{+2} iyonunun keskin yayılım çizgileri üst üste binme göstermektedir. Sırasıyla 4 ana keskin yayılım çizgisi şu şekildedir, 685nm'de $^5D_0 \Rightarrow ^7F_0$, 690nm'de $^5D_0 \Rightarrow ^7F_1$, 728nm'de $^5D_0 \Rightarrow ^7F_2$, 763nm'de $^5D_0 \Rightarrow ^7F_3$. Bu Sm^{+2} 'nin $4f^6$ konfigürasyonun enerji seviyeleri arasındaki geçişe yorulabilir. Geniş yayılım Sm^{+2} 'nin $4f^5 5d^1 \Rightarrow 4f^6$ geçişinden dolayıdır. $f \Rightarrow f$ ve $d \Rightarrow f$ yayılımının eş zamanlı görüntüsü en düşük $4f^5 5d^1$ seviyesinde $5d^0$ seviyesinden daha yüksek enerjide konumlandırıldığını göstermektedir. Bazı zayıf bantlar 550 ve 650nm aralığında bulunabilir. Bu da sırası ile $^4G_{5/2} \Rightarrow ^6H_{5/2}$ (567 nm), $^4G_{5/2} \Rightarrow ^6H_{7/2}$ (601 nm) ve $^4G_{5/2} \Rightarrow ^6H_{9/2}$ (627 nm) Sm^{+3} 'ün geçişlerini göstermektedir (Yang vd., 2013). Sm^{+3} yayılımının gözlemlenmesi az bir miktar Sm 'nin sinterleme prosesi boyunca azaltılmadığına işaret etmektedir. Ca- α -SiAlON: Sm^{+3} ile karşılaştırılırsa, β -SiAlON : Sm^{+2} derin kırmızı ışık verir, çünkü Sm^{+2} 'nin (680-780nm aralığında) ana yayılım dalga boyları Sm^{+3} (550-680nm aralığında) ile karşılaştırıldığında, daha uzundur (Yang vd., 2013; Xie vd., 2005).



Şekil 1.13. β -SiAlON : Sm^{+2} numunenin uyarlma ve yayılım spektrumları.

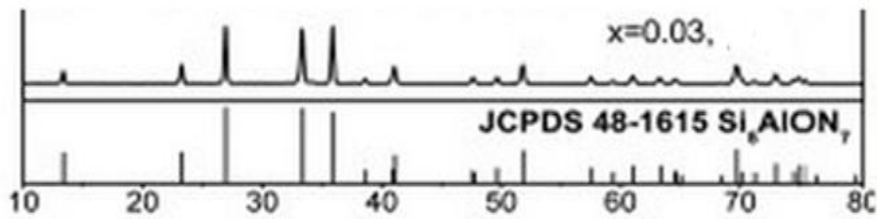
Şekil 1.14.'de β -SiAlON: Sm^{+2} numunesinin, yayılım şiddetinin sıcaklığa bağlı değişim spektrası mevcuttur. Sıcaklık arttıkça, toplam yayılım şiddeti artmaktadır. 250°C'deki artık yayılım şiddeti, oda sıcaklığındaki başlangıç şiddeti kadar yüksektir. Bu da güzel termal kararlılık olduğunu gösterir. Emisyon şiddeti, 20-140°C aralığında, %110 artmaktadır, bunun temel sebebi $^5D_0 \Rightarrow ^7F_j$ ($j=0,1,2,3$) geçişlerinin yavaşça azalmasında fakat $4f^5 5d^1 \Rightarrow 4f^6$ geçişinin 20-140°C aralığında hızlıca artmasından kaynaklıdır. Sonuç olarak birleştirilmiş yayılım şiddeti az artmıştır (Xie vd., 2005).



Şekil 1.14. β -SiAlON: Sm^{+2} numunesinin, yayınım şiddetinin sıcaklığa bağlı değişim spektrası.

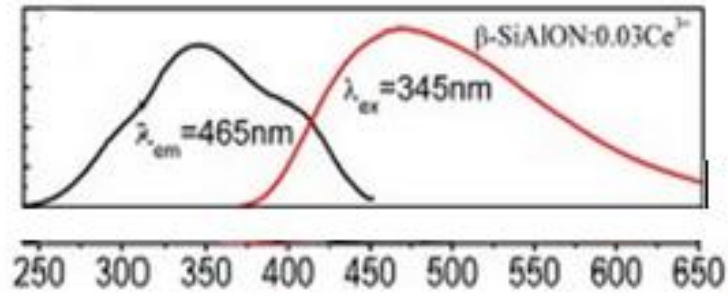
Pl özelliğine sahip Ce^{+3} katkılı fosfor malzemeler ayarlanabilir lazer, biyo-etiketleme malzemeleri gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılır (Dorenbos vd., 2001; Park vd., 2008; Yamashita vd., 1987; Kim vd., 2008). Çoğu Ce^{+3} aktifleştirilmiş fosfor tozları UV veya görünür ışıktaki Ce^{+3} iyonunun $4f5d \Rightarrow 4f$ geçişinden kaynaklı geniş yayınım bandı gösterir (Feldmann vd., 2003; Lee vd., 2002; Blassen vd., 1994).

Zhigang ve ark. % 99.99 saf başlangıç malzemeleri (%99.99 saflıkta Si_3N_4 ve Al_2O_3) kullanılarak CeO_2 katılarak, katı hal reaksiyonu yöntemiyle boron nitrat kroze içerisinde, alümina tüp fırında, 1900°C sıcaklıkta 4 saat sinterleme yaparak, Ce^{+3} katkılı z değeri 1 olan $\text{Si}_5\text{Al}_1\text{O}_1\text{N}_7$ fosfor tozu üretmiştir. Üretim yapıldıktan sonra faz analizi için XRD (X ışınları kırınımı) metodu kullanılmıştır. XRD analizinin ardından elde edilen sonuç Şekil 1.15.'de gösterildiği gibidir. Saf $\text{Si}_5\text{Al}_1\text{O}_1\text{N}_7$ fazı elde edilmiştir ve herhangi bir impüriti faz şiddeti gözlemlenmemiştir (Yang vd., 2013).



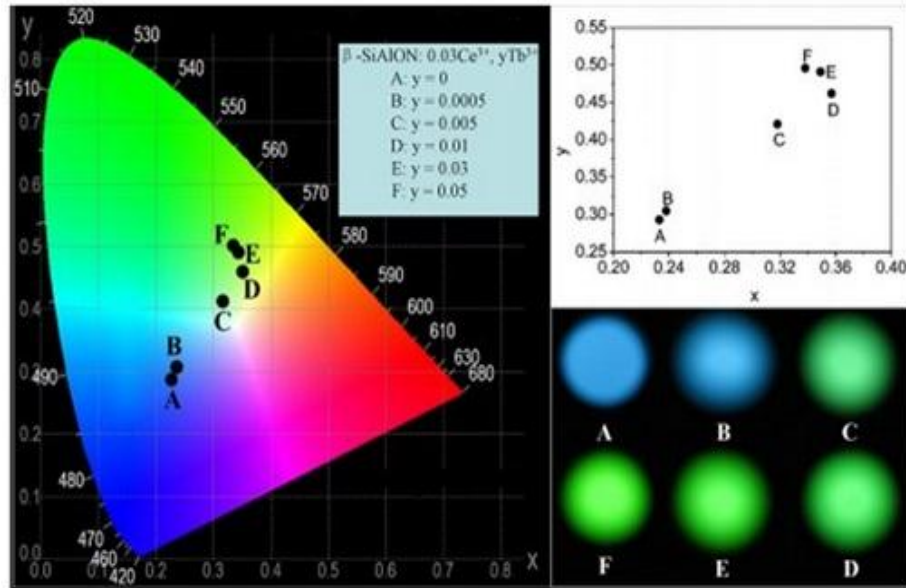
Şekil 1.15. Ce^{+3} katkılı $z=1$ değerine sahip β -SiAlON fosfor tozlarının XRD paterni.

0,03 Ce^{+3} katkılı β -SiAlON fosfor tozlarının fotolüminisans özelliğini incelemek için çalışmalar yapılmıştır. Uyarılma bandı 240-440 aralığında olup maksimum 345 nm dalga boyu elde edilmiştir (Şekil 1.16.). Bu dalga boyu ile uyarılma yapıldığında 465 nm emisyon spektrumu elde edilmiştir. Ce^{+3} katkısıyla $5d \Rightarrow 2F7/2$ ve $5d-2F5/2$ geçişi görüldüğü belirtilmiştir (Yang vd., 2013).



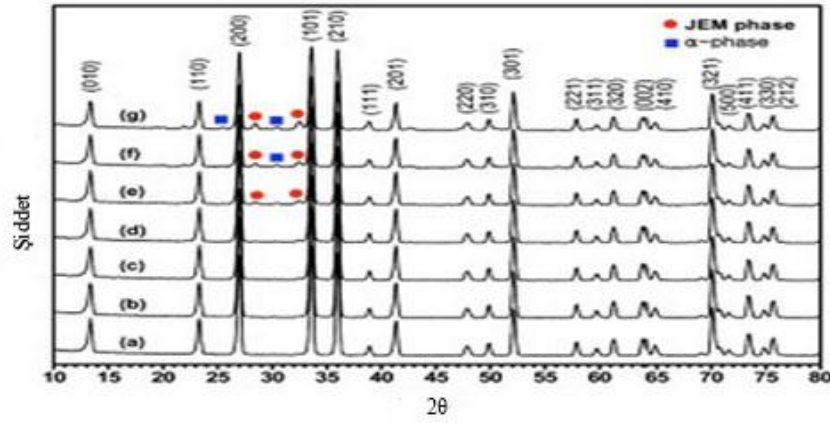
Şekil 1.16. X=0,03 Ce^{+3} katkılı z=1 değerine sahip β -SiAlON fosfor tozlarının uyarılma ve yayılım spektrumları.

x=0,03 Ce^{+3} katkılı z=1 değerine sahip β -SiAlON fosfor numunesinin CIE (The Commission International de l'Eclairage) kromotiklik koordinatları Şekil 1.17.'de, A noktasında, gösterilmiştir (Yang vd., 2013).



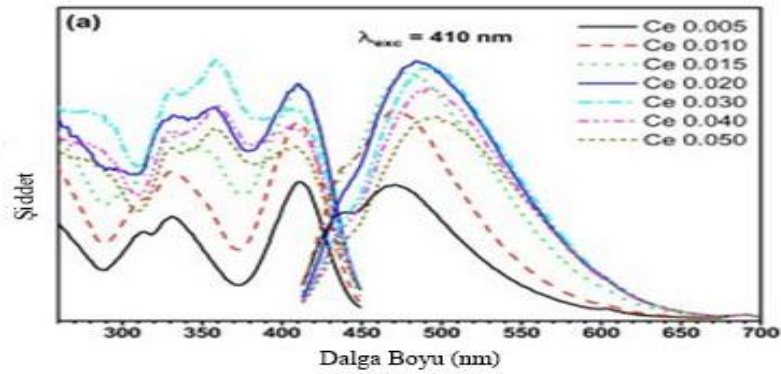
Şekil 1.17. X=0,03 Ce^{+3} katkılı z=1 değerine sahip β -SiAlON fosfor numunesinin CIE (The Commission International de l'Eclairage) kromotiklik koordinatları.

Jeong Ho Ryu ve arkılarının çalışmalarında x değeri 0.005-0.050 aralığında değişen Ce^{+3} katkılı z değeri 0.25 olan β -SiAlON fosfor tozunu elde edilmiştir. Gaz basınçlı sinterleme yöntemini tercih ederek başlangıç hammaddeleri olarak Si_3N_4 , AlN ve Al_2O_3 kullanılmış, 2000 °C sıcaklıkta 5 saat, 0.90 MPa basınçla, azot ortamında sinterleme yapılmıştır. Farklı x değerleri için elde edilen XRD paternleri Şekil 1.18.'de gösterilmiştir. 0.05-0.020 aralığında β -SiAlON tek fazı görülmüştür (Ryu vd., 2010).



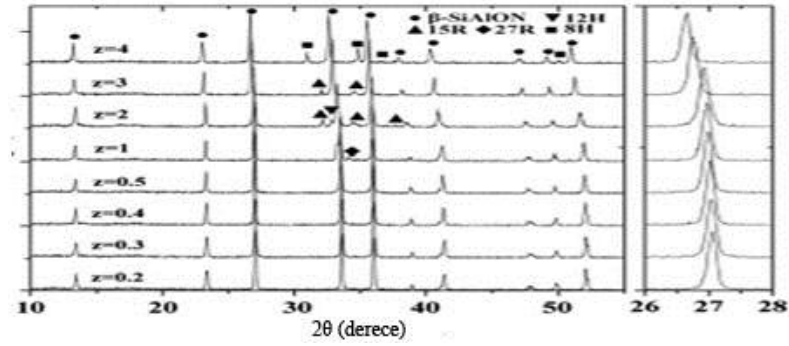
Şekil 1.18. $X=0.05$ (a), $x=0.10$ (b), $x=0.15$ (c), $x=0.20$ (d), $x=0.30$ (e), $x=0.40$ (f), $x=0.50$ (g) Ce^{+3} katkılı $z=0,25$ değerine sahip β -SiAlON fosfor tozlarının XRD paterni.

Numunelerin uyarılma ve yayılım spektrumları Şekil 1.19.'te verilmiştir. Ce^{+3} iyonunun $4f^2 \Rightarrow 4f^05d^1$ geçişi gözlemlenmiştir. Uyarma spektrumunda en yüksek şiddet 410nm'de görülmüştür. Bu değer ile uyarıldığında 470-490nm aralığında yayılım pikleri gözlemlenmiştir (Ryu vd., 2010).



Şekil 1.19. $X=0.05$, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 Ce^{+3} katkılı $z=0,25$ değerine sahip β -SiAlON fosfor tozlarının uyarılma ve yayılım spektrumları.

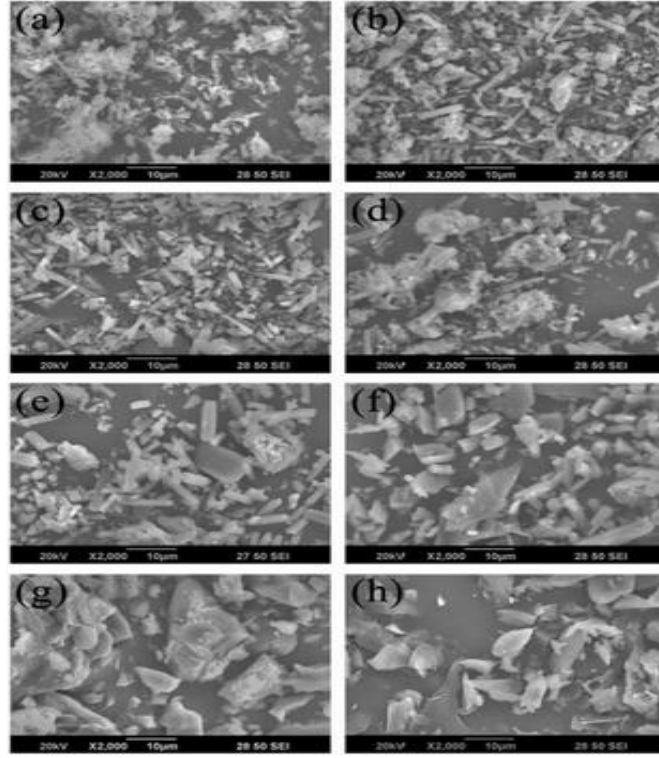
Li Gan ve ark. fotolüminisans özelliğini incelemek için yüksek saflığa sahip α - Si_3N_4 , AlN ve Al_2O_3 başlangıç malzemeleri kullanarak gaz basınçlı sinterleme metodu (GPS) kullanarak Ce^{+3} katkılı β -SiAlON fosfor tozunu elde etmişlerdir. Kompozisyonlar için seçilen z değeri, 0,2 ve 4 arasında değişkenlik gösterirken, x değerini 0,01 sabit almışlardır. z değeri, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1, 2, 3, 4 ve x değeri olan 8 numune hazırlanmıştır. Homojenleştirme işlemleri yapıldıktan sonra gaz basınçlı sinterleme fırınında boron nitrat kroze içerisinde 1900°C sıcaklıkta 5 saat, 0,6 MPa basınçta azot ortamında sinterleme yapılmıştır. Sinterleme sonrası numunelerin SEM (taramalı elektron mikroskobu), XRD ve PL analizleri yapılmıştır. z değeri 1'den küçük olan numunelerde β -SiAlON tek fazı elde edilmişken, z değeri 1'den büyük olan numunelerde β -SiAlON'un başka formunda fazlar da elde edildiği gözlemlenmiştir (Şekil 1.20.) (Gana vd., 2013).



Şekil 1.20. Ce^{+3} katkılı değişen z değerine sahip β -SiAlON fosfor tozlarının XRD paternleri.

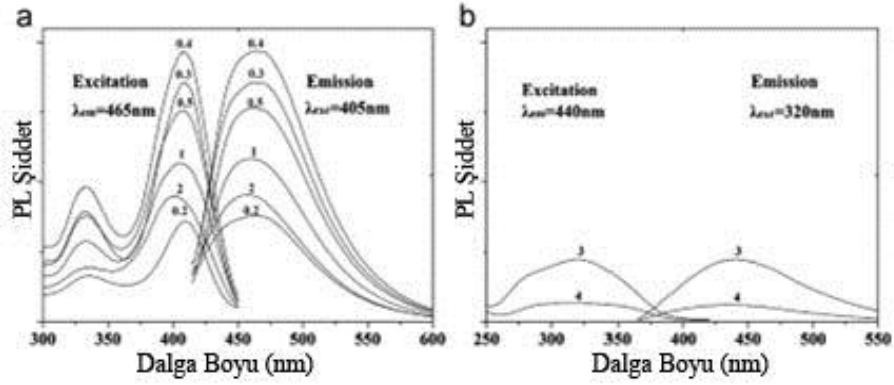
z değeri farklılık gösteren numunelerin uyarma ve yayılım spektrumlarını incelenmiştir. Elde edilen numunler için SEM analizi de yapılmıştır. Elde ettikleri görüntülerde z değeri değiştikçe numunelerin tane boyutunun ve morfolojisinin değiştiği dile getirilmiştir.

0,2 z değerine sahip β -SiAlON numunesinin taneleri çubuğumsudur. Artan z değeri ile (0,3, 0,4, 0,5), tane boyutu ve boy- en oranı (aspect ratio) yavaş yavaş değişirken çubuğumsu morfolojinin aynı kaldığı görülmektedir, denilmiştir (Şekil 1.21.) (Gana vd., 2013).



Şekil 1.21. Ce^{+3} katkılı 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2, 3, 4 z değerine sahip β -SiAlON fosfor tozlarının SEM görüntüleri.

z değeri 0.2 ve 2 arasında değişen β -SiAlON numunelerinde yapılan pl analizinde, uyarma spektrumunda 405nm ve 330nm civarlarında 2 adet merkezlenmiştir. Bu değerlerden 405 nm’de uyarma yapılarak 460 nm yayılım merkezi elde edilmiştir. Bu yayılım Ce^{+3} iyonunun $4f^0 5d^1 \Rightarrow 4f^1$ geçişini gösteriyor olmalı, denilmiştir. Fakat z değeri 3 ve 4 olan β -SiAlON fosfor tozlarının 405nm’de uyarılması altında herhangi bir yayılım piki gözlemlenmemiştir. Bu numunelerin uyarılma spektrumu incelendiğinde sadece 320nm civarında merkezlendiği görülmüştür, 400nm civarında herhangi bir şiddet görülmemiştir. Yayılım piki ise 440nm’de gözlemlenmiştir, fakat z değeri 2’den küçük olan numunelerden daha düşük şiddete sahiptir. Bu da z değeri 2’den 3’e arttırıldığında Ce^{+3} iyonunun koordinasyonunda, yayılım bandındaki değişimin büyük olduğunu gösteriyor, denilmektedir (Şekil 1.22.) (Gana vd., 2013).



Şekil 1.22. Ce^{+3} katkılı 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2 z değeriine sahip β -SiAlON fosfor tozlarının uyarılma ve yayınım spektrumları (a), Ce^{+3} katkılı 3 ve 4 değeriine sahip β -SiAlON fosfor tozlarının uyarılma ve yayınım spektrumları (b).

z değeri 0.3-0.5 aralığında yüksek saflıkta β -SiAlON fazı, güzel kristallenme ve ince tane boyutu elde ettiklerinden en iyi lüminisans özelliğine neden olduğunu sonuçlarında dile getirmişlerdir. Böylelikle yaptıkları çalışmada mavi yayınım yapan Ce^{+3} katkılı β -SiAlON fosfor tozunun fotolüminisans özelliğinin z değeriyle ilgili olduğunu dile getirmişlerdir (Gana vd., 2013).

2. AMAÇ

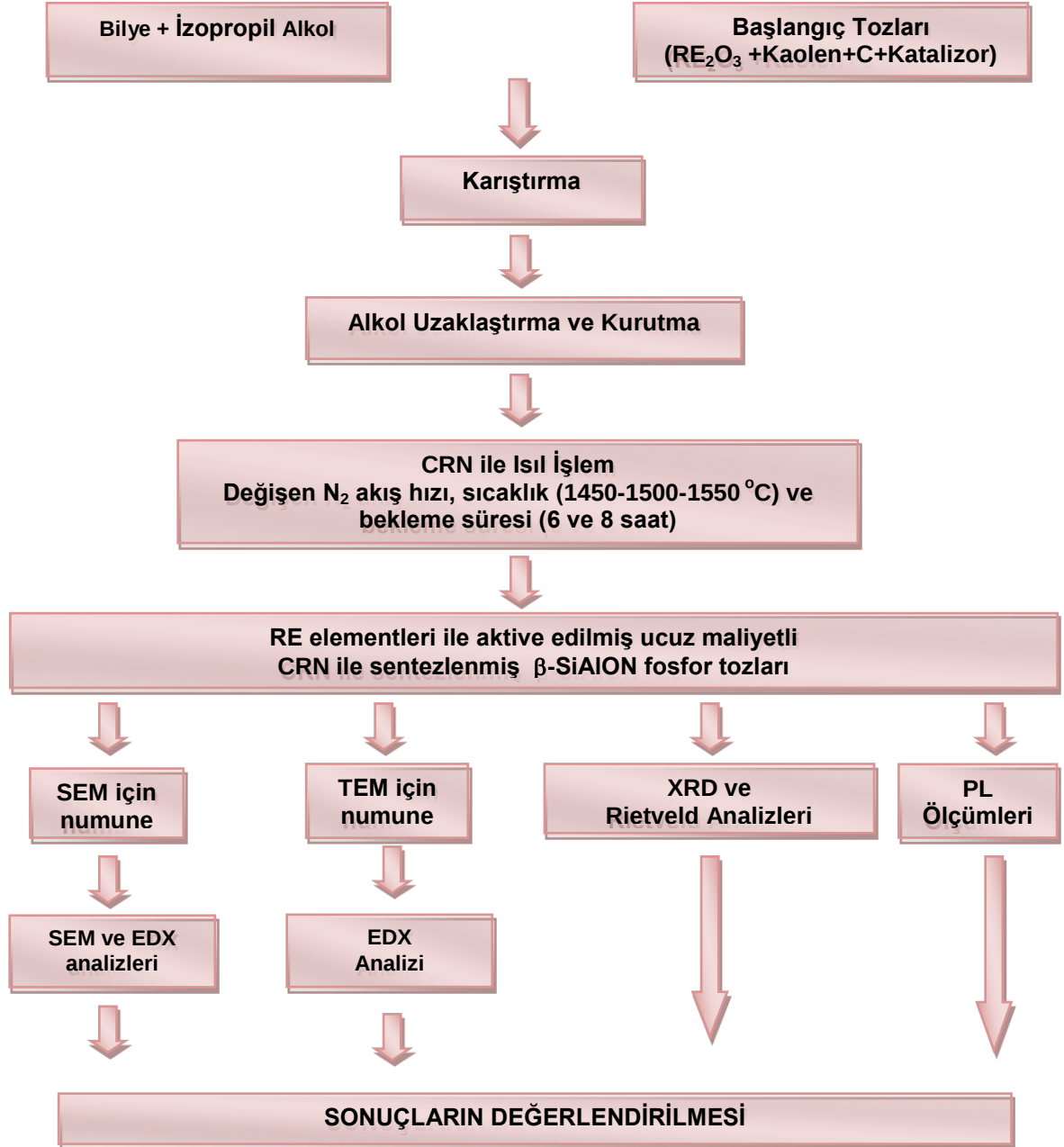
İncelenen literatür kapsamında termal ve kimyasal kararlılığı oldukça yüksek olan β -SiAlON kafes yapılarının çeşitli RE elementleri ile katkılanması, maviden kırmızı renge kadar elektromanyetik spektrumun geniş bir aralığındaki farklı yayınımların kolayca elde edilebilmesini sağladığı görülmektedir. Bu özellik, SiAlON seramiklerini son yıllarda LED uygulamalarında geleneksel yarı-iletkenlere göre vazgeçilmez fosforlar konumuna getirmiştir. Ancak, SiAlON fosforların en büyük dezavantajı üretim maliyetlerinin oldukça yüksek olmasıdır. Bu durum, dünya pazarında ilgi çekici ticari bir ürün olan SiAlON fosfor toz üreticileri ile birlikte aynı zamanda konu üzerinde çalışan bilim insanları için de günümüzde çözümlenmesi gereken önemli bir sorun olarak beklemektedir. Bu nedenle bu tez kapsamında **amaçlanan hedef**, LED uygulamalarında kullanılmak üzere farklı dalga boyu aralıklarında yayılım gösterebilecek değişik RE elementleri ile aktive edilmiş β -SiAlON fosfor tozlarını doğal kaolen hammaddesinden CRN tekniğini kullanarak ucuz maliyetle yeni bir ileri teknoloji malzemesi olarak dünyada ilk kez sentezlemek ve elde edilecek ürünleri detaylı bir şekilde karakterize etmektir.

Bu amaç doğrultusunda, tez kapsamında erişilmek istenen sonuçlar şunlardır:

LED uygulamaları için 430–730 nm dalga boyu aralığında mavi, yeşil, sarı ve kırmızı ışık yayılımı gösterebilecek Yb^{+2} , Sm^{+2} , Ce^{+3} RE element iyonları ile aktive edilmiş β -SiAlON fosfor tozlarının CRN tekniğini kullanarak dünyada ilk kez kaolenden düşük maliyetle sentezlenecek olmasıdır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

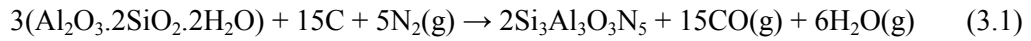
Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar ve uygulanan analizlerin adımlarını gösteren akım şeması Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Deneysel çalışmalar için izlenen adımlar ve uygulanan analiz teknikleri.

3.1. β -SiAlON Fosfor Tozları İçin Ana Kompozisyon Tasarımı

Geçtiğimiz yarım asıl içerisinde β -SiAlON seramiklerini en ucuz maliyetle üretebilmek için gerçekleştirilen yoğun araştırmalar, en etkili yöntemlerden birinin; kaolen (Liu vd., 2003; Tatlı vd., 2007), halloysit (Neal vd., 1994), sillimanit (Panda vd., 1996), diatomit (Mazzoni vd., 2000), serpantin (Liu vd., 2012), vermikülit (Aviles vd., 1993) ve talk (Qiu vd., 2002) gibi doğal hammaddelere atmosfer kontrollü basit bir fırın içerisinde genellikle N_2 gazı altında 1400–1500 °C sıcaklık aralığında maksimum 6 saat bekleme süresiyle uygulanan karbotermal indirgeme ve nitrürleme (CRN) olduğunu göstermiştir. Bilinen literatürde, kaolen hammaddesi kullanılarak üretilen β -SiAlON tozları için kaolen ve aktif karbon (C) hammaddelerini kullanarak CRN metodu ile z değeri 3 olan β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} (Si₃Al₃O₃N₅) fazını üretebilmek için denklem 3.1 kullanılmıştır. (Liu vd., 2003; Tatlı vd., 2007) Yurdakul ve ark.'nın kaolenden β -SiAlON:Eu⁺² fosfor tozlarının sentezi üzerine gerçekleştirmiş olduğu çalışmada da z değeri 3 olan kompozisyon tercih edildiğinden, z değeri 3 olan kompozisyonla çalışmaya başlanılmıştır. (Yurdakul vd., 2014). Buna göre, β -Si₃Al₃O₃N₅ fazı için gerek duyulan Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O (kaolen) ve C (aktif karbon) miktarları ağırlıkça yüzde (%) değerleri cinsinden hesaplanmış ve Çizelge 3.1.'de verilmiştir.



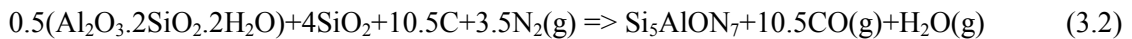
Çizelge 3.1. β -SiAlON (Si₃Al₃O₃N₅; z=3) kompozisyonu için kaolen ve aktif karbonun ağırlıkça yüzde miktarları.

Başlangıç Malzemeleri	Moleküler Ağırlık (g/mol)	Mol x Moleküler Ağırlık (g)	Ağırlıkça Yüzde değeri (g)
Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .2H ₂ O (Kaolen)	258.16	3 x 258= 774	81.1321
C (Aktif Karbon)	12.01	15 x 12= 180	18.8679

β -SiAlON fosfor tozlarını elde edebilmek için ana kristal yapı RE oksitleri (Yb₂O₃, Sm₂O₃ ve CeO₂) ile aktive edilmiştir. Burada, ilk olarak β -SiAlON:Yb⁺² fosforlarının sentez çalışmalarına başlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, Yb₂O₃ miktarı öncelikle ağırlıkça %2.5, %5, %7.5 ve %10 olarak belirlenmiş ve dışarıdan katkı ilavesi olacak şekilde sisteme dâhil edilmiştir. Sonrasında, Yb₂O₃ miktarı azaltılarak ağırlıkça %0.5, %1, %1.5 ve %2 oranlarında kullanılmıştır. Buna göre, Yb katkılı z=3 β -SiAlON için hazırlanan bileşimler sinterleme

sıcaklığı (1450 °C, 1475 °C, 1500 °C ve 1550 °C) ve bekleme süresinin (6 ve 8 saat) birer fonksiyonu olarak sırasıyla Çizelge 3.5-3.9.'da verilmiştir.

Elde edilen verilerde, z değeri 3 olan Yb^{+2} katkılı β -SiAlON fosfor tozlarının XRD sonuçlarında, korundum (α - Al_2O_3) fazının oluşmasından dolayıyla, bu fazın β -SiAlON'nun fosfor özelliğini negatif etkileyebileceği düşünüldüğünden, yeni bileşen tasarımlarının yapılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, β -SiAlON fosfor sentezi sonrasında arta kalan α - Al_2O_3 fazının sistemden nasıl yok edilebileceği üzerine yoğunlaşmıştır. Eğer arta kalan α - Al_2O_3 , sentezin daha erken kademelerinde oluşan Si-Al-O-N eriyiğın içerisinde dâhil edilebilirse bu sorunun üstesinden gelinebileceği düşünülmüştür. Bu noktada, sentezlemede oluşan sıvı fazın viskozitesini düşürebilecek ve ayrıca bu sıvı fazın miktarına olumlu yönde katkı yapabilecek alternatif bir katalizör ve/veya ergitici rolü üstlenebilecek bir katkı yapılması gerekliliği sonucuna ulaşılmıştır. Bunun için Li_2CO_3 hammaddesi Li_2O kaynağı olarak kullanılmıştır. Çünkü burada Li_2O 'ın seçilmesinin nedeni, Li_2O - SiO_2 - Al_2O_3 üçlü sisteminde 1050 °C'de oluşacak ötektik sıvısının β -SiAlON sentezinde arta kalan α - Al_2O_3 fazını çözebileceğine inanılmasıdır. Bununla birlikte, Li 'ca zengin sıvı fazın tepkimeye giren bileşenlerin çözölümünü artırdığı ve prosesin çözölüm-difüzyon-çökeltme reaksiyonlarını hızlandırdığı iyi bir şekilde bilinmektedir (Huang vd., 2012). Daha ötesinde %2 mol Li_2O ilavesi ile birlikte $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fazının düşük sıcaklıkta ve yüksek teorik yoğunlukta sinterlenebildiği bildirilmiştir (Qingfeng vd., 2007). Dolayısıyla, yeni hazırlanacak β -SiAlON: Yb^{+2} , β -SiAlON: Sm^{+2} ve β -SiAlON: Ce^{+3} yığınları için sisteme ilave olarak %1, %1,5 %2 mol Li_2O ilaveleri denenmiş ve %2 mol Li_2O katılması kararlaştırılmıştır. Ancak yeni kompozisyon tasarımlarının sentezlenecek β -SiAlON fosforların PL özelliklerini de dikkate alarak $z=3$ 'den daha küçük değerlerde yapılması gerektiği kanısına varılmıştır. Daha açıklayıcı bir ifadeyle, β -SiAlON: Eu^{+2} fosfor tozları yüksek z değerine bağlı olarak artan şiddette 400-450 nm arasında mor ışık yayınımlı sergilemektedir (Huang vd., 2012). Benzer gözlem kaolenden elde edilen β -SiAlON: Eu^{+2} fosforları için de kaydedilmiştir. Bu nedenle, mor ışık yayınımlından kaçınmak için daha düşük z değerlerinde β -SiAlON kristal kafesini RE atomları ile aktive etmek gerekmektedir. Buna göre, z değeri 1 olacak şekilde SiAlON kompozisyonları dışarıdan molce %2 Li_2O ihtiva edecek şekilde sırasıyla denklem 3.2'i'e göre düzenlenmişlerdir. Bu denkleme göre hazırlanan yeni kompozisyonların ağırlıkça % hammadde miktarları ve Yb katkı değerleri sırasıyla Çizelge 3.2.'de sunulmuştur.



Çizelge 3.2. $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$; $z=1$ kompozisyonları için kullanılan hammaddelerin ağırlıkça yüzde miktarları.

Başlangıç Malzemeleri	Moleküler Ağırlık (g/mol)	Ağırlıkça Yüzde değeri (g)
		z=1
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Kaolen)	258.16	26.06
C (Aktif Karbon)	12.01	25.46
Silika (SiO_2)	60.08	48.48
Lityum Karbonat (Li_2CO_3)	73.89	1.48

3.2. $\beta\text{-SiAlON:RE}^{+2/+3}$ ($\text{RE}=\text{Yb}^{+2}$, Sm^{+2} , Ce^{+3}) Esaslı Fosfor Tozları İçin Kompozisyon Tasarımı

İlk olarak $\beta\text{-SiAlON:Yb}^{+2}$ fosforlarının sentez çalışmalarına başlanmıştır. Z değeri 3 olan, denklermi 3.1.1’de ve hesaplanan hammadde yüzdeleri Çizelge 3.1. verilen kompozisyon için Yb^{+2} katkılı numuneler belirlenen sıcaklıklarda sinterlenerek üretilmesine karar verilmiştir. Bu amaç doğrultusunda, mevcut denkleme göre hammaddeler tartılıp, içerisine ilaveten Yb_2O_3 miktarı dışarıdan katkı ilavesi olacak şekilde sisteme dâhil edilmiştir. Öncelikle Çizelge 3.3.’de hesaplanmış olan Yb_2O_3 miktarı ağırlıkça % 2,5; 5,0; 7,5 ve 10,0 ağırlıkça % olarak hesaplanmıştır, veriler Çizelge 3.3.’de verilmiştir. Daha sonra, Yb_2O_3 miktarından dolayı, ikincil faz oluştuğundan, bu ikincil fazı elimine etmek için bu miktar düşürülmüştür. Külece % 0,5; 1,0; 1,5 ve 2,0 olarak hesaplanan Yb_2O_3 katkı miktarı da Çizelge 3.3.’de mevcuttur.

Çizelge 3.3. $z=3$ değerine sahip $\text{Yb}^{+2}:\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ (% 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 5,0; 7,5 ve 10,0 kütlece %) için hesaplanan ağırlıkça Yb^{+2} miktarları.

X değerine göre RE miktarları	Farklı RE tozlarının kütlece miktarları (gr)
	Yb^{+2}
% 0,5 $\text{Yb}^{+2}:\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$	0,005
% 1,0 $\text{Yb}^{+2}:\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$	0,010
% 1,5 $\text{Yb}^{+2}:\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$	0,015
% 2,0 $\text{Yb}^{+2}:\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$	0,020
% 2,5 $\text{Yb}^{+2}:\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$	0,025
% 5,0 $\text{Yb}^{+2}:\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$	0,050
% 7,5 $\text{Yb}^{+2}:\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$	0,075
% 10,0 $\text{Yb}^{+2}:\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$	0,100

Z değeri 1 olan kompozisyon için RE (Yb^{+2} , Sm^{+2} , Ce^{+3}) katkılı numuneler 1075 °C 'de 1 saat, 1500 °C'de 6 saat kalsine edilerek üretilmesine karar verilmiştir. Z değeri 1 olan denklem 3.2'ye göre hammaddelerin uygun oranlarda tartımı yapıldı. Hazırlanan bu ana kompozisyon için, nadir toprak element katkılarının molce ilavesinin daha uygun olacağına düşünülmüştür. Hazırlanan kompozisyonların Yb^{+2} , Sm^{+2} ve Ce^{+3} için hesaplanan katkı miktarları Çizelge 3.4.'de gösterilmiştir. Yb^{+2} ve Sm^{+2} katkıları için x değeri 0,01'den 0,07'ye kadar değişkenlik gösterirken, Ce^{+3} katkısı için bu değer 0,12'ye kadar artırılmıştır.

Çizelge 3.4. $z=1$ değerine sahip $RE_x^{+2/+3}:Si_5AlON_7$ ($0.01 \leq x \leq 0.12$; x molce %) için hesaplanan ağırlıkça RE miktarları.

X değerine göre RE miktarları	Farklı RE tozlarının kütlece miktarları (gr)		
	Yb^{+2}	Sm^{+2}	Ce^{+3}
$RE_{0.01}^{+2/+3}: Si_5AlON_7$	0,00020	0,00017	0,000172
$RE_{0.02}^{+2/+3}: Si_5AlON_7$	0,00039	0,00035	0,000344
$RE_{0.03}^{+2/+3}: Si_5AlON_7$	0,00059	0,00052	0,000516
$RE_{0.04}^{+2/+3}: Si_5AlON_7$	0,00079	0,00070	0,000688
$RE_{0.05}^{+2/+3}: Si_5AlON_7$	0,00099	0,00087	0,00086
$RE_{0.06}^{+2/+3}: Si_5AlON_7$	0,00118	0,00105	0,001032
$RE_{0.07}^{+2/+3}: Si_5AlON_7$	0,00138	0,00122	0,001204
$RE_{0.08}^{+2/+3}: Si_5AlON_7$	-	-	0,001376
$RE_{0.09}^{+2/+3}: Si_5AlON_7$	-	-	0,001548
$RE_{0.10}^{+2/+3}: Si_5AlON_7$	-	-	0,001721
$RE_{0.11}^{+2/+3}: Si_5AlON_7$	-	-	0,001893
$RE_{0.12}^{+2/+3}: Si_5AlON_7$	-	-	0,002065

Yb^{+2} katkılı z değeri 3 olan β -SiAlON için hazırlanan bileşimler karar verilen katkı miktarları ve kompozisyon kodlamalarıyla birlikte, sinterleme sıcaklığının ve bekleme süresinin birer fonksiyonu olarak, 1450 °C, 6 ve 8 saat için Çizelge 3.5.'da ve Çizelge 3.6.'de; 1475 °C 6 ve 8 saat için Çizelge 3.7.'te; 1500 °C, 6 ve 8 saat için Çizelge 3.8.'te; 1550 °C 6 ve 8 saat için Çizelge 3.9.'da verilmiştir.

Çizelge 3.5. 1450 °C için hazırlanan β -SiAlON:Yb⁺² % 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 için hesaplanan ağırlıkça Yb⁺² miktarları kompozisyonların yüzde miktarlarına göre isimlendirilmesi, ve sinterleme süreleri.

1450 °C	
% Katkı Miktarı	6 saat
0	β_1 _Yb_1450_6h_1
0,5	β_1 _Yb_1450_6h_6
1	β_1 _Yb_1450_6h_7
1,5	β_1 _Yb_1450_6h_8
2	β_1 _Yb_1450_6h_9

Çizelge 3.6. 1450 °C için hazırlanan β -SiAlON:Yb⁺² 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 kütlece % için hesaplanan ağırlıkça Yb⁺² miktarları kompozisyonların yüzde miktarlarına göre isimlendirilmesi, ve sinterleme süreleri.

1450 °C		
% Katkı Miktarı	6 saat	8 saat
0	β_1 _Yb_1450_6h_1	β_1 _Yb_1450_8h_1
2,5	β_1 _Yb_1450_6h_2	β_1 _Yb_1450_8h_2
5	β_1 _Yb_1450_6h_3	β_1 _Yb_1450_8h_3
7,5	β_1 _Yb_1450_6h_4	β_1 _Yb_1450_8h_4
10	β_1 _Yb_1450_6h_5	β_1 _Yb_1450_8h_5

Çizelge 3.7. 1475 °C için hazırlanan β -SiAlON:Yb⁺² (% 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; kütlece %) için hesaplanan ağırlıkça Yb⁺² miktarları kompozisyonların yüzde miktarlarına göre isimlendirilmesi ve sinterleme süreleri.

1475 °C		
% Katkı Miktarı	6 saat	8 saat
0	β_1 _Yb_1475_6h_1	β_1 _Yb_1475_8h_1
0,5	β_1 _Yb_1475_6h_2	β_1 _Yb_1475_8h_2
1	β_1 _Yb_1475_6h_3	β_1 _Yb_1475_8h_3
1,5	β_1 _Yb_1475_6h_4	β_1 _Yb_1475_8h_4
2	β_1 _Yb_1475_6h_5	β_1 _Yb_1475_8h_5

Çizelge 3.8. 1500 °C için hazırlanan β -SiAlON:Yb⁺² (% 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; kütlece %) için hesaplanan ağırlıkça Yb⁺² miktarları kompozisyonların yüzde miktarlarına göre isimlendirilmesi, ve sinterleme süreleri.

1500 °C		
% Katkı Miktarı	6 saat	8 saat
0	$\beta_1\text{-Yb}_{1500_6h_1}$	$\beta_1\text{-Yb}_{1500_8h_1}$
0,5	$\beta_1\text{-Yb}_{1500_6h_2}$	$\beta_1\text{-Yb}_{1500_8h_2}$
1	$\beta_1\text{-Yb}_{1500_6h_3}$	$\beta_1\text{-Yb}_{1500_8h_3}$
1,5	$\beta_1\text{-Yb}_{1500_6h_4}$	$\beta_1\text{-Yb}_{1500_8h_4}$
2	$\beta_1\text{-Yb}_{1500_6h_5}$	$\beta_1\text{-Yb}_{1500_8h_5}$

Çizelge 3.9. 1550 °C için hazırlanan β -SiAlON:Yb⁺² (% 0, ve 2,5; kütlece %) için hesaplanan ağırlıkça Yb⁺² miktarları kompozisyonların yüzde miktarlarına göre isimlendirilmesi, ve sinterleme süreleri.

1550 °C		
% Katkı Miktarı	6 saat	8 saat
0	$\beta_1\text{-Yb}_{1550_6h_1}$	$\beta_1\text{-Yb}_{1550_8h_1}$
2,5	$\beta_1\text{-Yb}_{1550_6h_2}$	$\beta_1\text{-Yb}_{1550_8h_2}$

RE katkılı $z=1$ β -SiAlON için hazırlanan bileşimler sinterleme sıcaklığı (1050 °C + 1500 °C) ve bekleme süresinin (1 saat + 6 saat) birer fonksiyonu olarak Yb⁺² katkısı için Çizelge 3.10.'da, Yb⁺² katkısı için Çizelge 3.11.'de, bu sıcaklıklara ek olarak (1050 °C + 1500 °C, 1550 °C) ve bekleme süresinin (1 saat + 6, 8 saat) birer fonksiyonu olarak Sm⁺² katkısı için ise Çizelge 3.12. ve 3.13.'de verilmiştir.

Çizelge 3.10. 1500 °C sıcaklık ve 6 saat sinterleme süresi için hazırlanan β -SiAlON:Yb_x⁺² ($0.00 \leq x \leq 0.07$; x molce %) kompozisyonların yüzde katkı miktarları ve kompozisyon isimleri .

1050 + 1500 °C	
Katkı Miktarı (x molce %)	6 saat
x=0	β _Yb_1500_6h _1
x=1	β _ Yb _1500_6h _2
x=2	β _ Yb _1500_6h _3
x=3	β _ Yb _1500_6h _4
x=4	β _ Yb _1500_6h _5
x=5	β _ Yb _1500_6h _6
x=6	β _ Yb _1500_6h _7
x=7	β _ Yb _1500_6h _8

Çizelge 3.11. 1500 °C sıcaklık ve 6 saat sinterleme süresi için hazırlanan β -SiAlON:Sm_x⁺² ($0.00 \leq x \leq 0.07$; x molce %) kompozisyonların yüzde katkı miktarları ve kompozisyon isimleri.

1050 + 1500 °C	
Katkı Miktarı (x molce %)	6 saat
x=0	β _Sm_1500_6h _1
x=1	β _ Sm _1500_6h _2
x=2	β _ Sm _1500_6h _3
x=3	β _ Sm _1500_6h _4
x=4	β _ Sm _1500_6h _5
x=5	β _ Sm _1500_6h _6
x=6	β _ Sm _1500_6h _7
x=7	β _ Sm _1500_6h _8

Çizelge 3.12. 1500 °C sıcaklık ve 6 ve 8 saat, sinterleme süresi için hazırlanan β -SiAlON:Ce_x⁺³ ($0.00 \leq x \leq 0.12$; x molce %) kompozisyonların yüzde katkı miktarları ve kompozisyon isimleri.

1050 + 1500 °C		
Katkı Miktarı (x molce %)	6 saat	8 saat
x=0	β _Ce_1500_6h_1	β _Ce_1500_8h_1
x=1	β _Ce_1500_6h_2	β _Ce_1500_8h_2
x=2	β _Ce_1500_6h_3	β _Ce_1500_8h_3
x=3	β _Ce_1500_6h_4	β _Ce_1500_8h_4
x=4	β _Ce_1500_6h_5	β _Ce_1500_8h_5
x=5	β _Ce_1500_6h_6	β _Ce_1500_8h_6
x=6	β _Ce_1500_6h_7	β _Ce_1500_8h_7
x=7	β _Ce_1500_6h_8	β _Ce_1500_8h_8
x=8	β _Ce_1500_6h_9	β _Ce_1500_8h_9
x=9	β _Ce_1500_6h_10	β _Ce_1500_8h_10
x=10	β _Ce_1500_6h_11	β _Ce_1500_8h_11
x=11	β _Ce_1500_6h_12	β _Ce_1500_8h_12
x=12	β _Ce_1500_6h_13	β _Ce_1500_8h_13

Çizelge 3.13. 1550 °C sıcaklık ve 6 ve 8 saat, sinterleme süresi için hazırlanan β -SiAlON:Ce_x⁺³ ($0.00 \leq x \leq 0.12$; x molce %) kompozisyonların yüzde katkı miktarları ve kompozisyon isimleri.

1050 + 1550 °C		
Katkı Miktarı (x molce %)	6 saat	8 saat
x=0	β _Ce_1550_6h_1	β _Ce_1550_8h_1
x=1	β _Ce_1550_6h_2	β _Ce_1550_8h_2
x=2	β _Ce_1550_6h_3	β _Ce_1550_8h_3
x=3	β _Ce_1550_6h_4	β _Ce_1550_8h_4
x=4	β _Ce_1550_6h_5	β _Ce_1550_8h_5
x=5	β _Ce_1550_6h_6	β _Ce_1550_8h_6
x=6	β _Ce_1550_6h_7	β _Ce_1550_8h_7
x=7	β _Ce_1550_6h_8	β _Ce_1550_8h_8
x=8	β _Ce_1550_6h_9	β _Ce_1550_8h_9
x=9	β _Ce_1550_6h_10	β _Ce_1550_8h_10
x=10	β _Ce_1550_6h_11	β _Ce_1550_8h_11
x=11	β _Ce_1550_6h_12	β _Ce_1550_8h_12
x=12	β _Ce_1550_6h_13	β _Ce_1550_8h_13

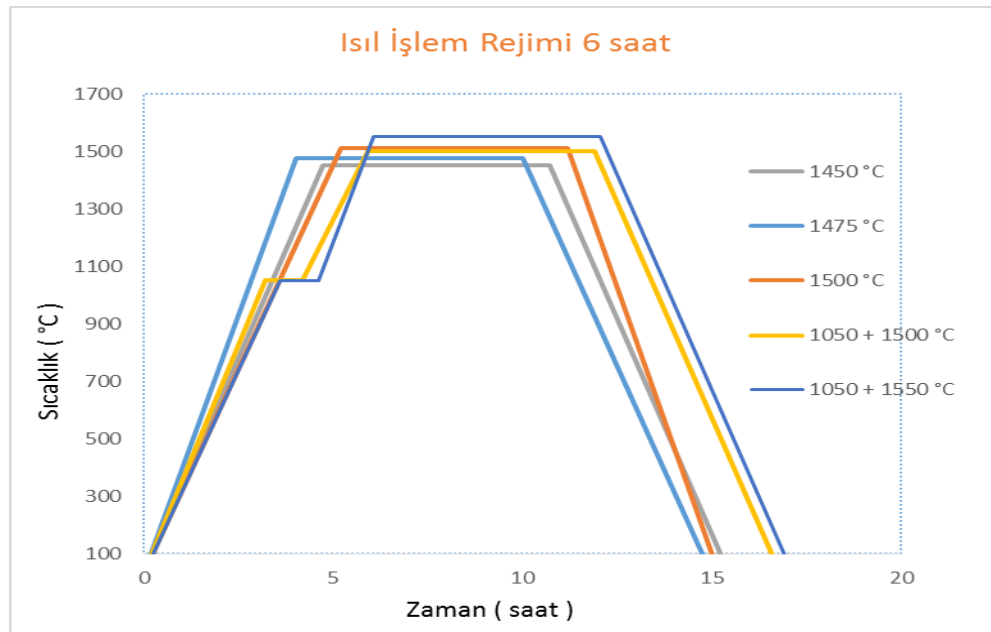
3.3. Hammadde Hazırlama, Karıştırma ve Kurutma

Bölüm 3.1 bileşim tasarımları yapılan reçetelerin hammaddelerin belirlenen oranlarda tartımları yapılmıştır. Z değeri 3 olan kompozisyon için belirlenen katkı oranları da ilave edilip homojenize edilmek üzere değirmenlere konulurken, z değeri 1 olan kompozisyon için ise katkı miktarları ve aktivatör miktarlarının ana kompozisyon değirmende homojenize edildikten sonra ilave edilmesinin daha uygun olduğuna karar verilmiştir. Hazırlanan yığının ağırlıkça yüzde miktarının 1.5 katı kadar izopropil alkol ve 2.5 katı miktarında 2 mm çapa sahip alümina bilyeler ilave edilerek yığın, bilye ve çözücü karışımı plastik esaslı taşıyıcı değirmenler içerisine konulmuştur. Sonrasında, bu değirmenler hızı ayarlanabilir bilyeli değirmende 50 rpm dönme

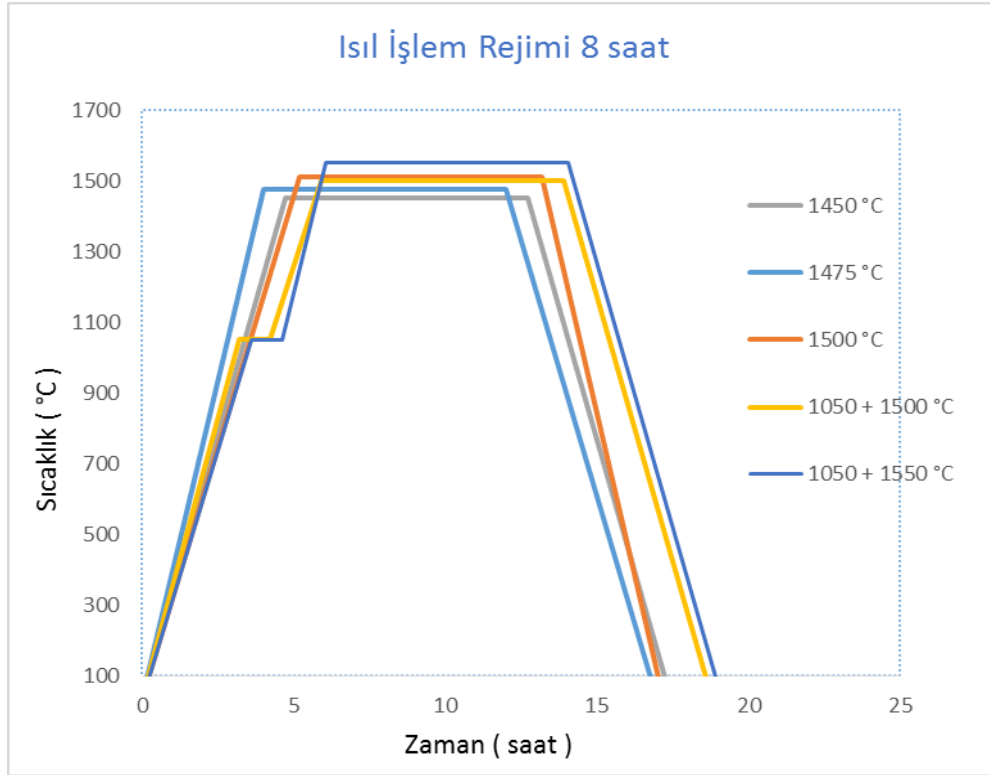
hızında 24 saat süre ile karıştırılmışlardır. Elde edilen homojen karışımların bünyesinden alkol tamamen uzaklaşmaya kadar yaklaşık 24 saat etüvde bekletilmişlerdir. Tamamıyla kuruyan karışım sinterleme öncesinde homojen bir tane boyutunda olabilmesi amacıyla 45 μm 'lik elekten elenmiştir. 45 μm 'lik elek altına geçen tozlar z değeri 3 olan kompozisyon için numuneler CRN işlemi i z değeri 1 olan kompozisyon olan numuneler için ise aktivatör olarak %2 Li_2CO_3 ilavesiyle ve her numune için belirlenen miktarda ($x=0.01$) RE (Yb^{+2} , Sm^{+2} , Ce^{+3}) ilave edilerek agat havanda 15 dakika karıştırılarak homojenize edilmiştir. Hazırlanan kompozisyonların, hesaplanan katkı miktarları Çizelge 3.3. ve 3.4.'de gösterilmiştir değişik ebatlardaki (0.5, 1 ve 2 gr'lık) Al_2O_3 krozelere yerleştirilerek CRN sentezi için hazır hale getirilmişlerdir.

3.4. Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme (CRN) Yöntemi

Krozelere yerleştirilen tozlara Protherm PTF 14/105/450 (Anadolu Üniversitesi) ve MSE_1600 (Dumlupınar Üniversitesi) marka ve model yatay yüksek sıcaklık tüp fırınlarında 1400°C, 1450°C, 1475°C, 1500°C ve 1550°C gibi farklı sıcaklıklar ve 6-8 saat arasında bekleme süresinde akan N_2 atmosferi altında CRN yöntemi ile ısıtım işlem uygulanmıştır. Isıtım işlem sıcaklığı ve bekleme süresinin bir fonksiyonu olarak uygulanan CRN rejimleri Şekil 3.2.'de ve 3.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. CRN yönteminde uygulanan 6 saat ısıtım işlem rejimi.



Şekil 3.3. CRN yönteminde uygulanan 8 saat ısıtma ve soğutma rejimi.

0.5 ve 2 gramlık Al_2O_3 krozelere yerleştirilen yığınlar yukarıda bahsedilen fırınların içerisindeki Al_2O_3 tüpünün tam ortasına (sıcaklık zon eksenini) iki taraftan eşit mesafe kalacak şekilde konulmuşlardır. N_2 gazının akış hızı farklı miktarlar kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde N_2 gazının ideal hızı dakikada 0,75 L olarak ayarlanmıştır. Bununla beraber, ısıtma ve soğutma hızları $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ olarak belirlenmiştir.

3.5. X-Işını Kırınım (XRD) ve Rietveld Analizi

CRN yöntemi ile sentezlenmiş β -SiAlON fosforların mikroyapılarında gelişen fazlar hakkında bir ön bilgiye ulaşabilmek için X-ışını difraksiyon (XRD) analizi kullanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, sentezlenen β -SiAlON fosforların XRD analizi esnasında toz homojenliğini sağlamak üzere fırından çıkan yığın $63\ \mu\text{m}$ 'lik elekten geçirildikten sonra, bu toz karışımları Rigaku Rint 2000 marka ve model X-ışını (Anadolu Üniversitesi) ve Rigaku Miniflex (Dumlupınar Üniversitesi) difraktometrelerinde 40 kV hızlandırma voltajı ve 40 mA akım uygulanarak üretilen $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($1,54056\ \text{\AA}$) karakteristik X-ışını radyasyonu ile $2\theta=0,02^\circ$

genişliğindeki bir adımı 1 sn bekleyerek 10-70° arasındaki bütün kırınım açılarının taranması sonucunda karakterize edilmiştir.

β -SiAlON'un (β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}) z değeri, denklem 3.6 ve 3.7'de verilen z değeri ve kafes parametreleri arasındaki lineer ilişkiye dayanan aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanmıştır (Ekstrom vd., 1989).

$$a_0 (\text{\AA}) = 7.6044 + 0.31z \quad (3.3)$$

$$c_0 (\text{\AA}) = 2.9078 + 0.026z \quad (3.4)$$

Burada β -SiAlON'un kafes parametreleri (a_0 ve c_0) 2θ aralığındaki Bragg piklerini kullanarak Rietveld analizi yöntemi ile hesaplanmıştır (Rigaku PDXL, version 1.8.0.3, Cat. no. 9240J701-711). Rietveld analizi için PANalytical Empyrean yüksek çözünürlüklü X-ışını difraktometresi (XRD) (Dumlupınar Üniversitesi) kullanılmıştır (Cu K_a radyasyon, K_{a1}: 1.54060 Å, K_{a2}: 1.54443 Å, K _{β} : 1.39225 Å, K_{a2}/K_{a1} Oranı: 0.5, Ni β filtre). Veri toplamak için difraktometre parametreleri, voltaj, akım değerleri 45 kV ve 40 mA'e ayarlanarak 0,026° step büyüklüğü ile 10 -70° (2θ) arası 97s/step hızında taranmıştır. Soller slit, anti scatter slit ve ışın maskesi sistemi için sırasıyla (0.04 rad), (1/2 °, 2 °) ve 10 mm seçilmiştir. Örneklerin fazlarının belirlenmesinde İnorganik Kristal Yapılar Veri Tabanı (ICSD) ve Uluslararası Difraksiyon Veri Merkezi (ICDD) PDF-4+ veri tabanları kullanılmıştır. CRN yöntemi sonucunda oluşan β -SiAlON fosforların kantitatif analiz ve kristalit boyutu, Fourier analizi ile birleştirilmiş Rietveld metoduna dayanan HighScore Plus V.3.0 (PANalytical, Lisans Numarası:10004501) yazılımı kullanılarak tespit edilmiştir.

3.6. Fotolüminesans Analizi

RE oksitleri ile aktive edilmiş SiAlON fosforların uyarılma ve dalga boyu ölçümleri bir toz numune tutucusu yardımıyla Perkin Elmer marka LS55 model fosforesans spektrofotometre cihazında (Anadolu Üniversitesi) hızlandırma kaynağı olarak 150 W bir ksenon (Xe) lamba kullanarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle numunelerin 200–900 nm dalga boyu aralığındaki ön-tarama fotolüminesans ölçümlerinden kaydedilen sonuçlara göre her bir numune için maksimum şiddetteki uyarılma dalga boyu değerleri tespit edilmiştir. Sonrasında, bu dalga boyu değerlerinde SiAlON fosfor tozlarının tekrar uyarılması ile her bir numune için karakteristik olan yayınım dalga boyu değerleri fotolüminesans spektrumları üzerinde belirlenmiştir.

3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçınımlı X-Işınları Spektrometre (EDX) Analizleri

Sentezlenen tozların faz karakteristikleri, tane boyut dağılımları ve yüzey morfolojileri gibi mikroyapısal özellikleri ile RE (Yb^{+2} , Sm^{+2} , Ce^{+3})'lerinin β -SiAlON taneleri içerisindeki varlıkları ve mikroyapıdaki fazların genel kimyasal kompozisyonları hakkındaki bilgiler bir alan yayılım elektron tabancasına (FEG) sahip FEI NovaNanoSEM650 marka ve model taramalı elektron mikroskobu ve EDAX Tridient marka ve model enerji saçınımlı X-ışınları spektrometresi (EDX) (Dumlupınar Üniversitesi) kullanılarak belirlenmiştir. Burada 0-20 keV hızlandırma voltajlarında ikincil ve geri yansıyan elektron görüntüleme (SEI/BSEI) tekniklerini kullanarak kaplama yapmaksızın numunelerin yüzey ve kimyasal özellikleri incelenmiştir.

3.8. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve X-Işınları Spektrometre (EDX) Analizleri

CRN yöntemi ile sentezlenen RE katkılı β -SiAlON tozları Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Elektron Mikroskopları Laboratuvarı ve Bilkent Üniversitesi Ulusal Nano Araştırma Merkezi (UNAM) bünyesindeki Jeol 2100F ve FEI Tecnai G2 marka ve model TEM'ler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, RE elementlerinin β -SiAlON taneleri içerisindeki konsantrasyonlarını belirlemek için TEM'ler üzerinde bulunan sırasıyla Jeol JED2300T ve EDAX marka ve model EDX spektrometreleri kullanılmıştır.

4. SONUÇLAR

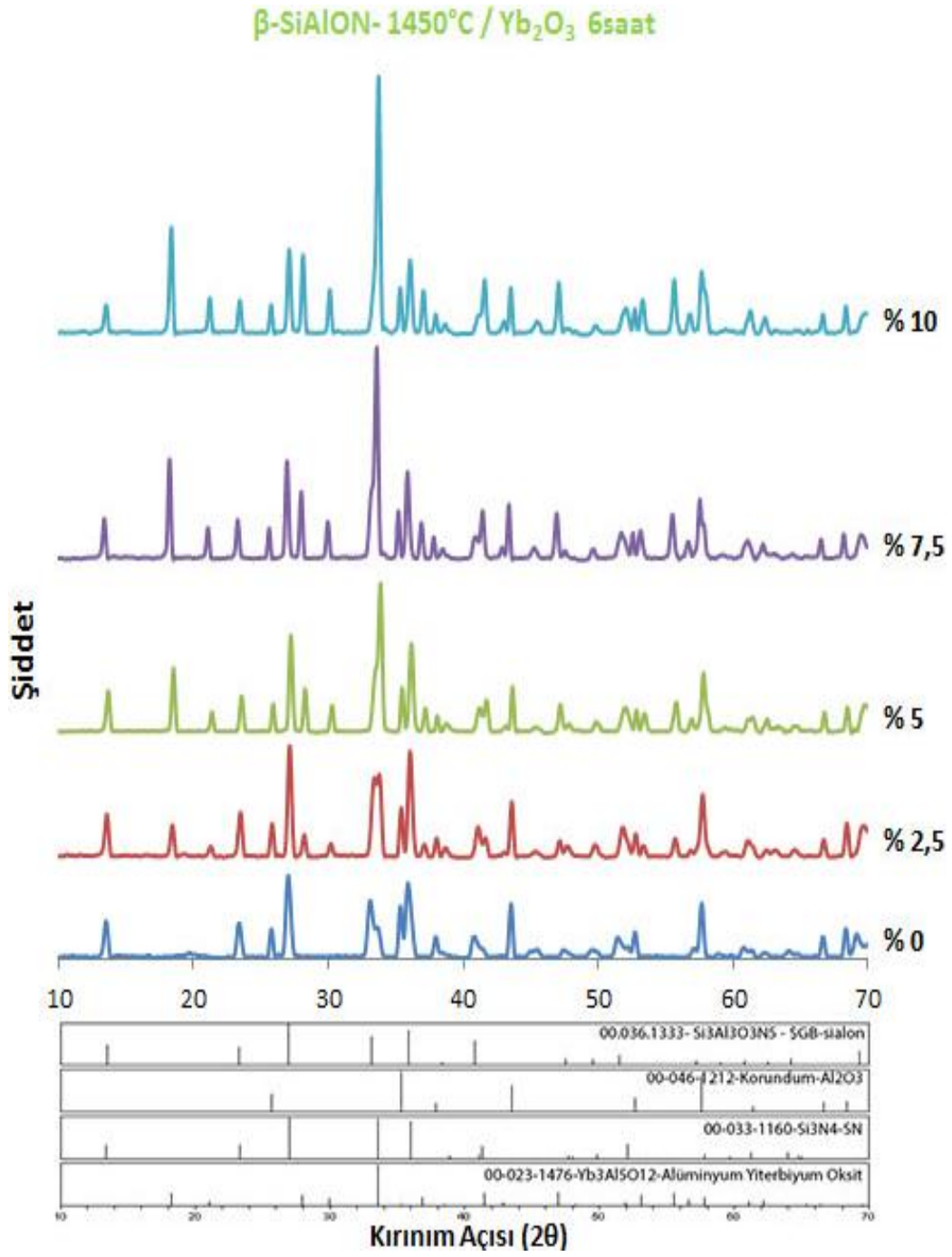
4.1. $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Yb}_x^{+2}$ ($z=1/3$ ve $0.5 \leq x \leq 12$; x Ağırlıkça/Molce %) Fosfor Tozlarının Isıl İşlem Sonuçları

4.1.1. Yb_x^{+2} katkılı $\beta\text{-SiAlON}$ fosfor tozlarının XRD analiz sonuçları

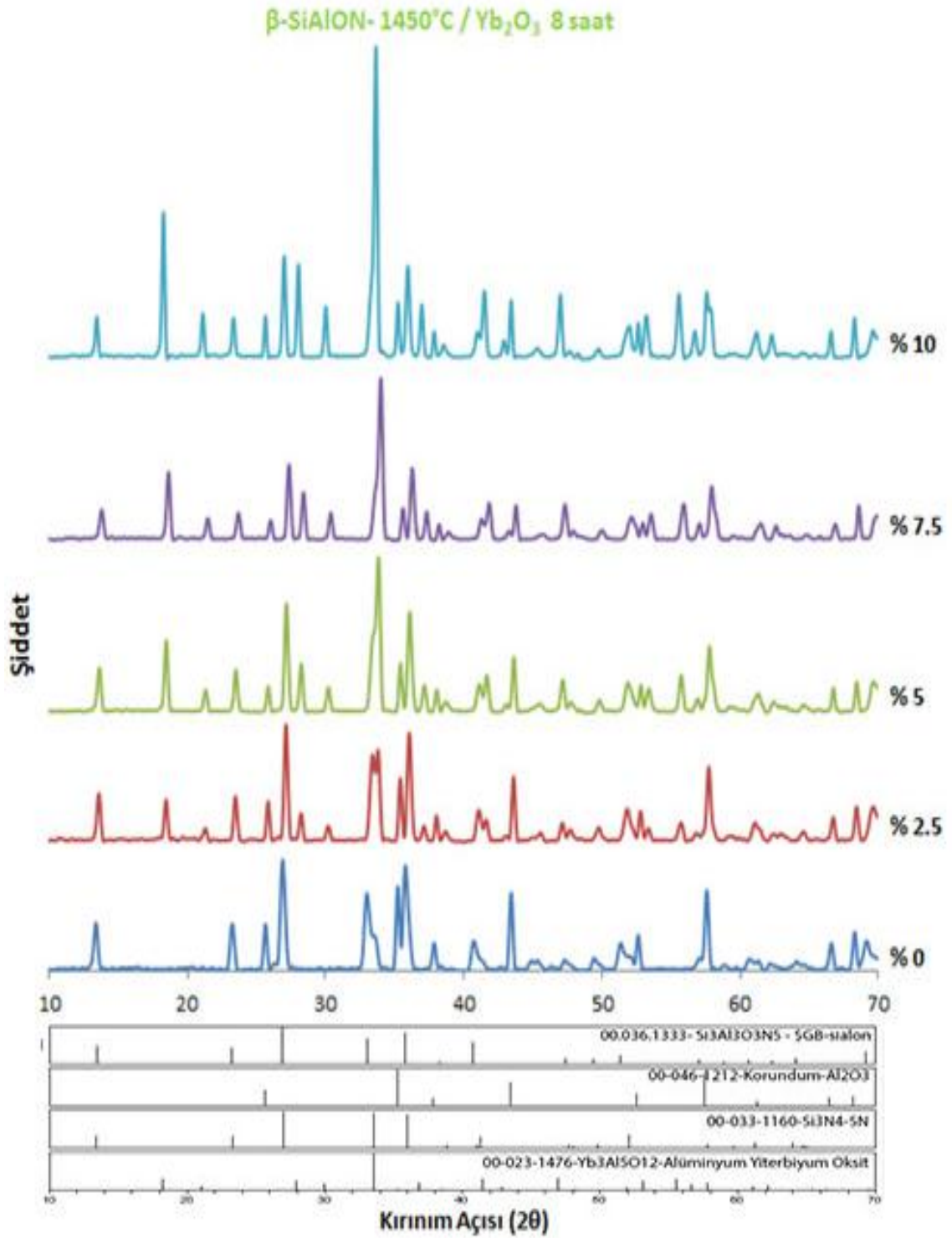
$\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Yb}_x^{+2}$ ($z=3$ ve $0.5 \leq x \leq 12.5$; x ağırlıkça %) bileşimlerinde hazırlanan yığınların 1450 °C, 1475 °C, 1500 °C ve 1550 °C’de 6 ve 8 saat bekleme sürelerinde CRN yöntemiyle ısıtılma işlemi görmesi sonucunda elde edilen tozların içerisinde oluşan fazları görebilmek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. XRD analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.1.-4.8.ve Çizelge 4.1.-4.3.’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. 1450°C için hazırlanan $\beta\text{-SiAlON}:\text{Yb}^{+2}$ ($z=3$, ve $0.00 \leq x \leq 10,0$; ağırlıkça %) kompozisyonlarının CRN ile ısıtılma işlemi görmesi sonucunda elde edilen fazlar.

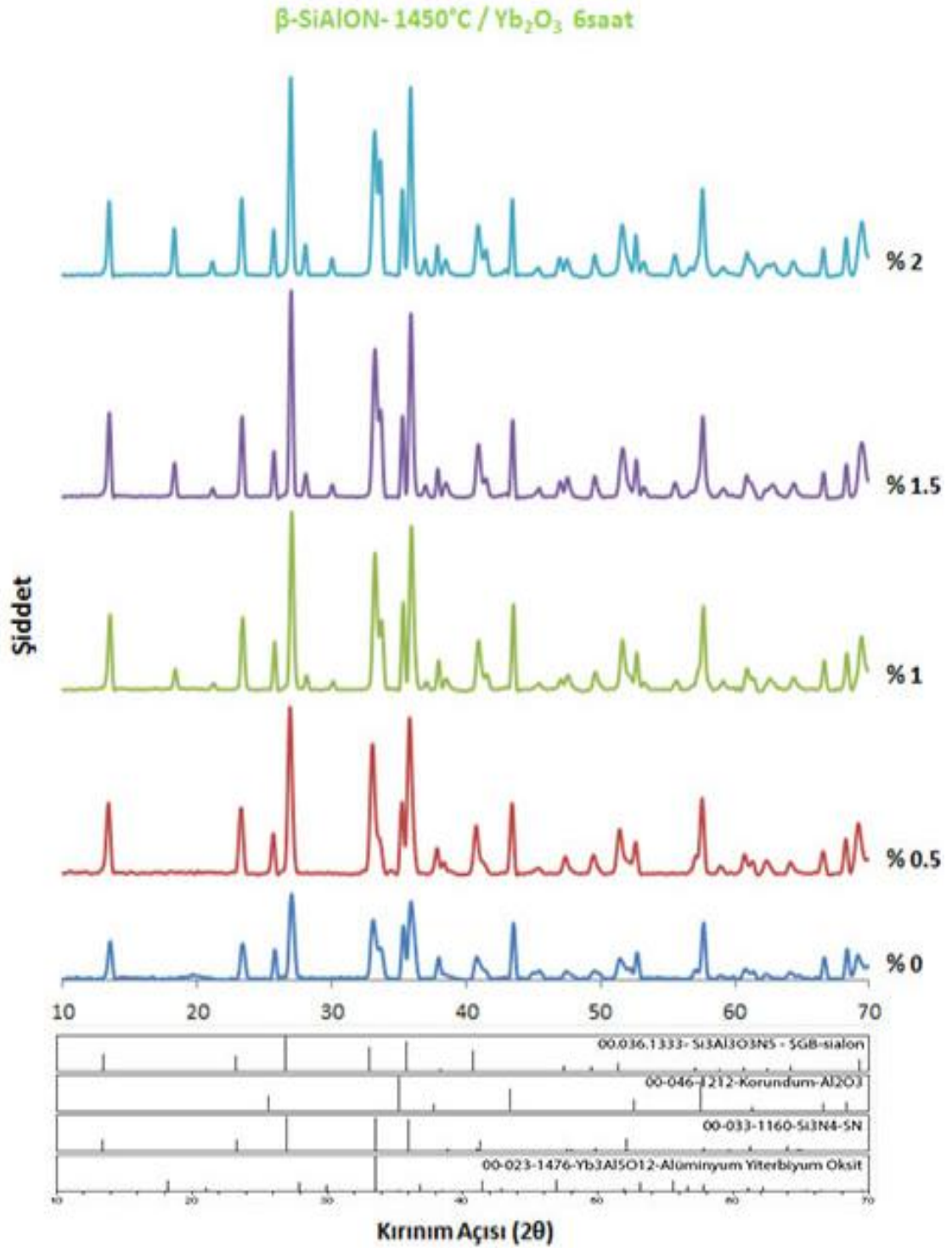
Sinterleme Sıcaklığı	1450 °C	
Sinterleme Süresi	6 saat	8 saat
% Katkı Miktarı	Yb^{+2} Katkılı Kompozisyonlarda Gözlenen Fazlar	
0	* $\beta\text{-SiAlON}$ *Korundum	* $\beta\text{-SiAlON}$ *Korundum
2,5	* $\beta\text{-SiAlON}$ *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit	* $\beta\text{-SiAlON}$ *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit
5	* $\beta\text{-SiAlON}$ *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit	* $\beta\text{-SiAlON}$ *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit
7,5	* $\beta\text{-SiAlON}$ *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit	* $\beta\text{-SiAlON}$ *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit
10	* $\beta\text{-SiAlON}$ *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit	* $\beta\text{-SiAlON}$ *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit



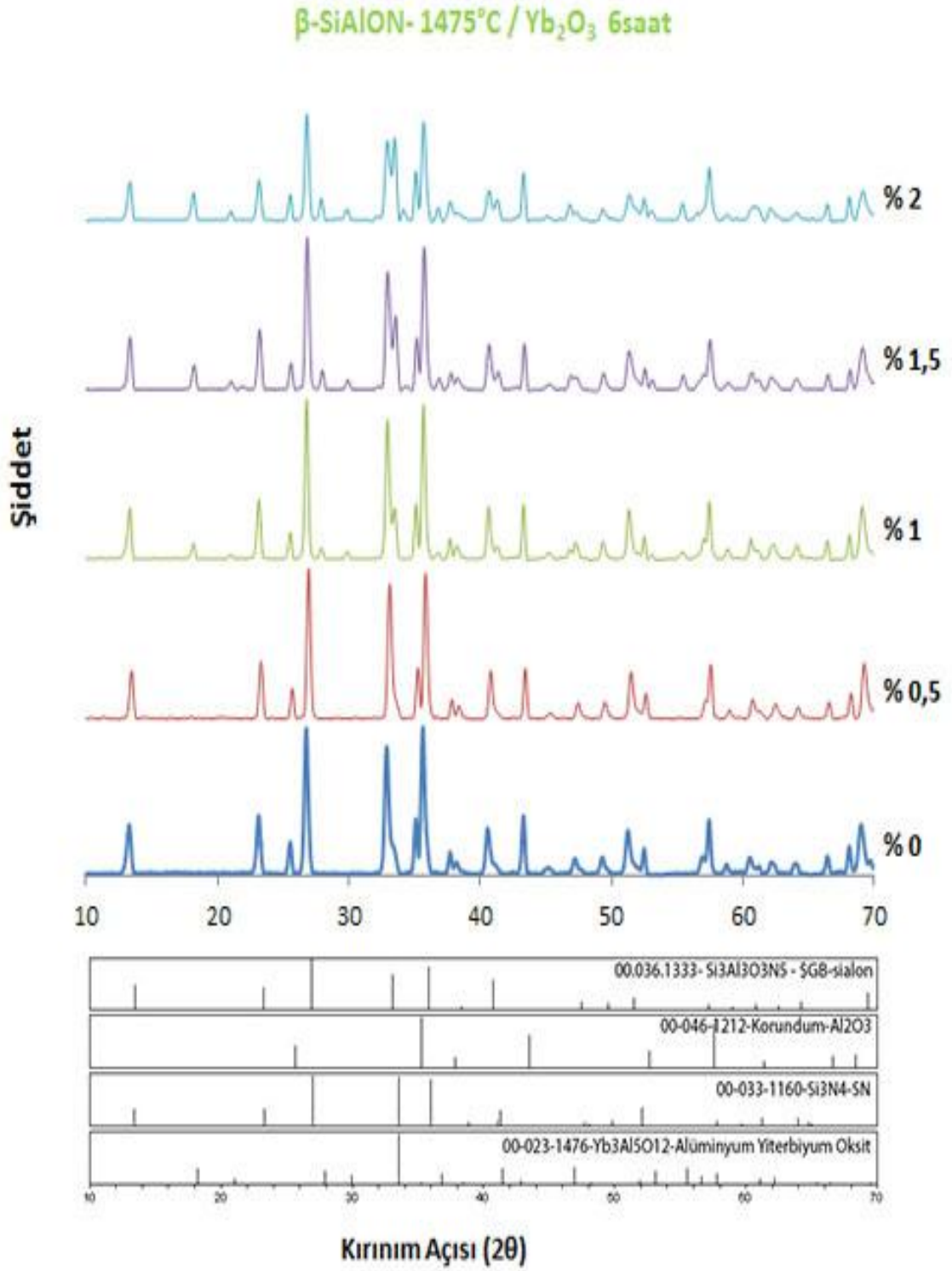
Şekil 4.1. 1450 °C de 6 saat kalsine edilmiş β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Yb_x⁺² (z=3 ve 0.0≤x≤12.5; x ağırlıkça %) numunelerin XRD sonuçları.



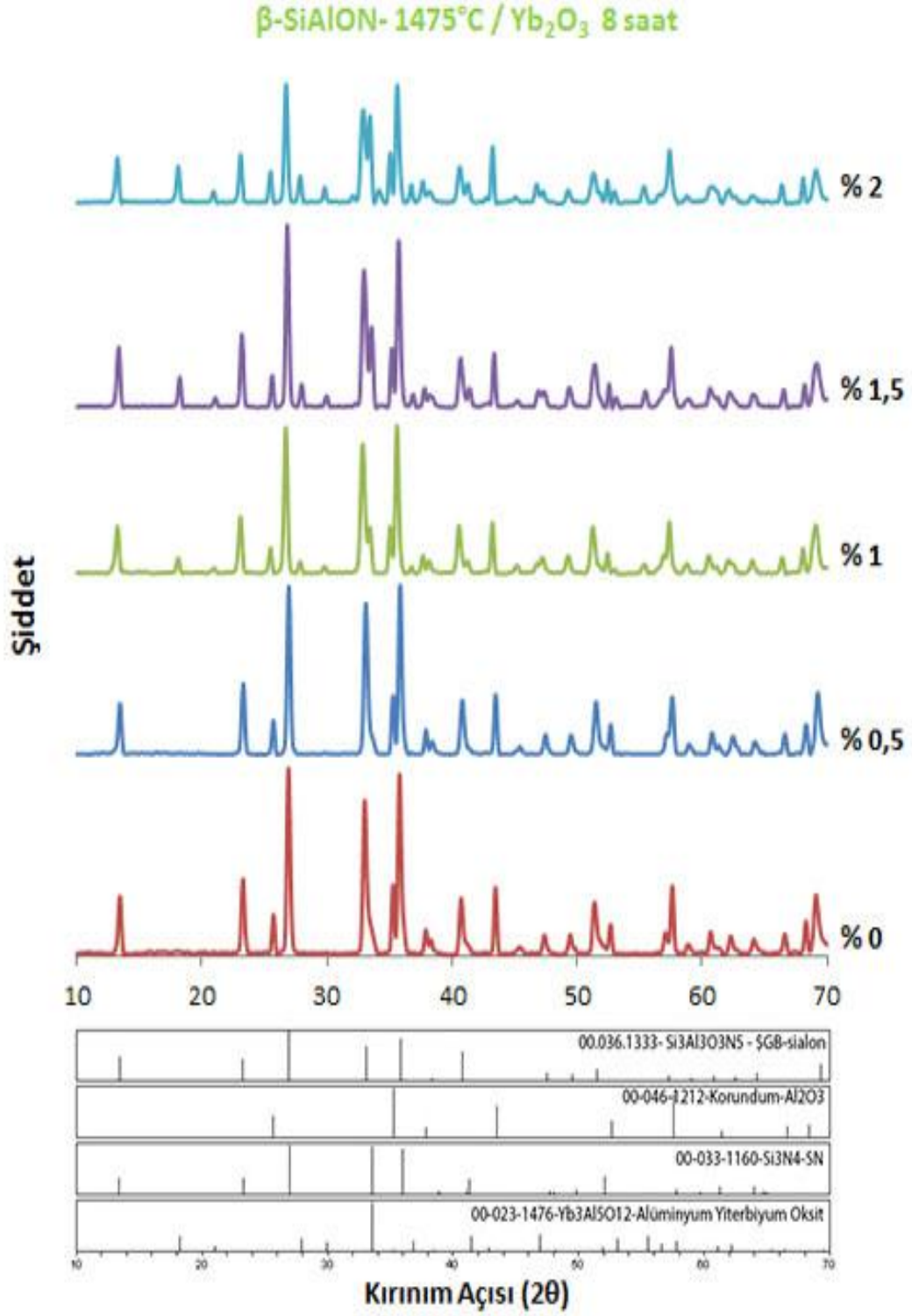
Şekil 4.2. 1450 °C de 8 saat kalsine edilmiş β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Yb_x⁺² (z=3 ve 0.0≤x≤12.5; x ağırlıkça %) numunelerin XRD sonuçları.



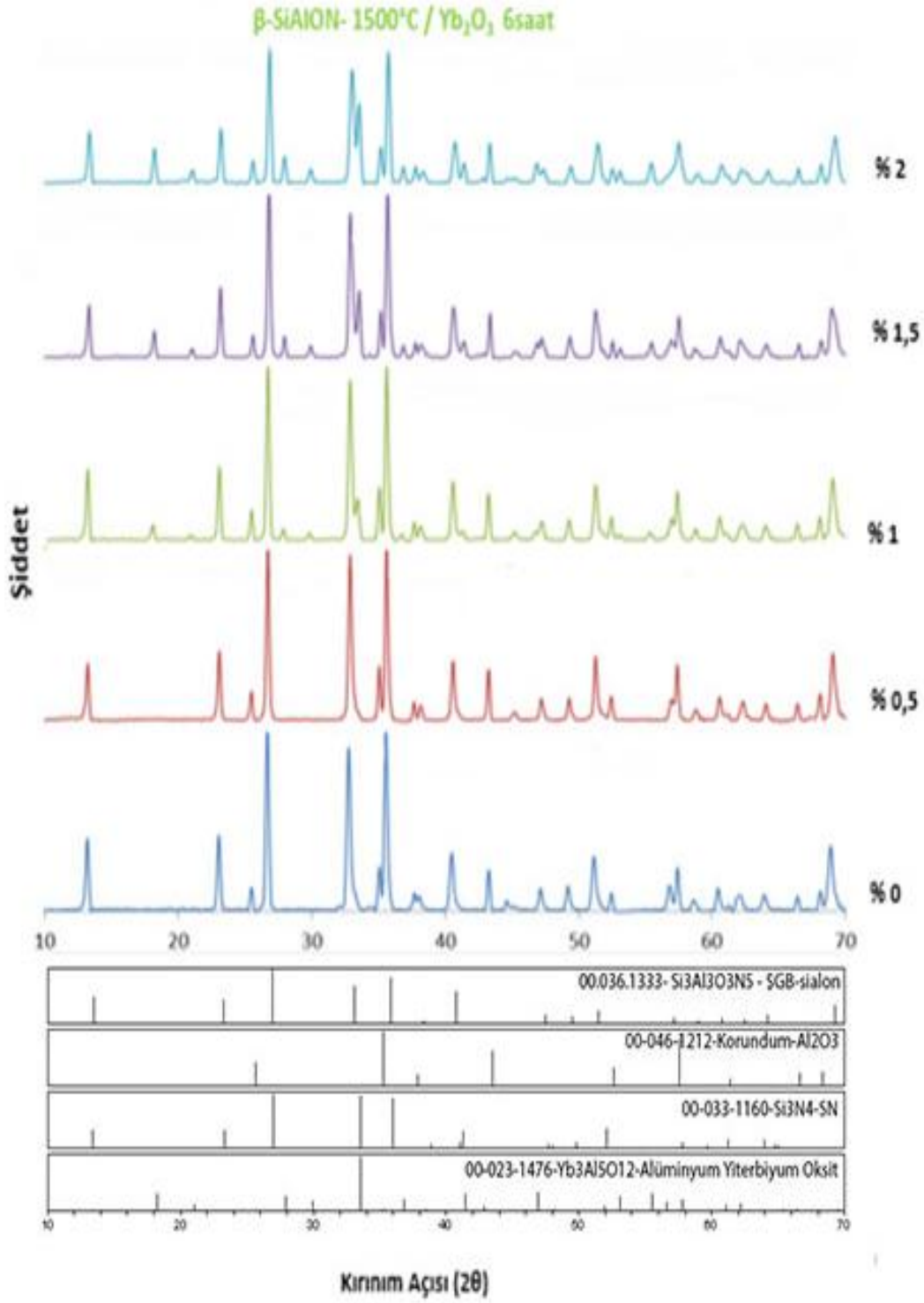
Şekil 4.3. 1450 °C de 6 saat kalsine edilmiş β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Yb_x⁺² (z=3 ve 0.0≤x≤2.0; x ağırlıkça %) numunelerin XRD sonuçları.



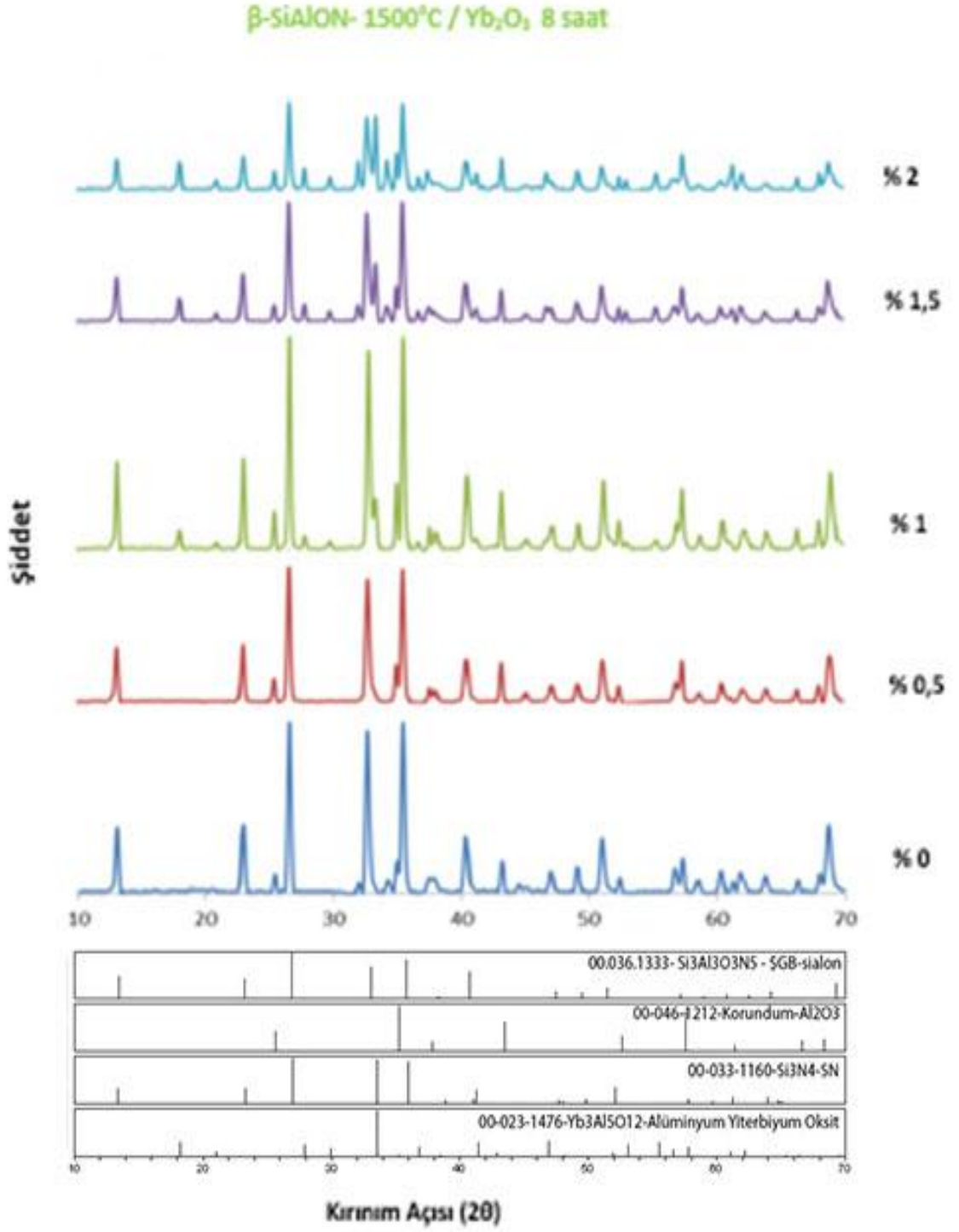
Şekil 4.4. 1475 °C de 6 saat kalsine edilmiş β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Yb_x⁺² (z=3 ve 0.0≤x≤2.0; x ağırlıkça %) numunelerin XRD sonuçları.



Şekil 4.5. 1475 °C de 8 saat kalsine edilmiş β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Yb_x⁺² (z=3 ve 0≤x≤2.0; x ağırlıkça %) numunelerin XRD sonuçları.



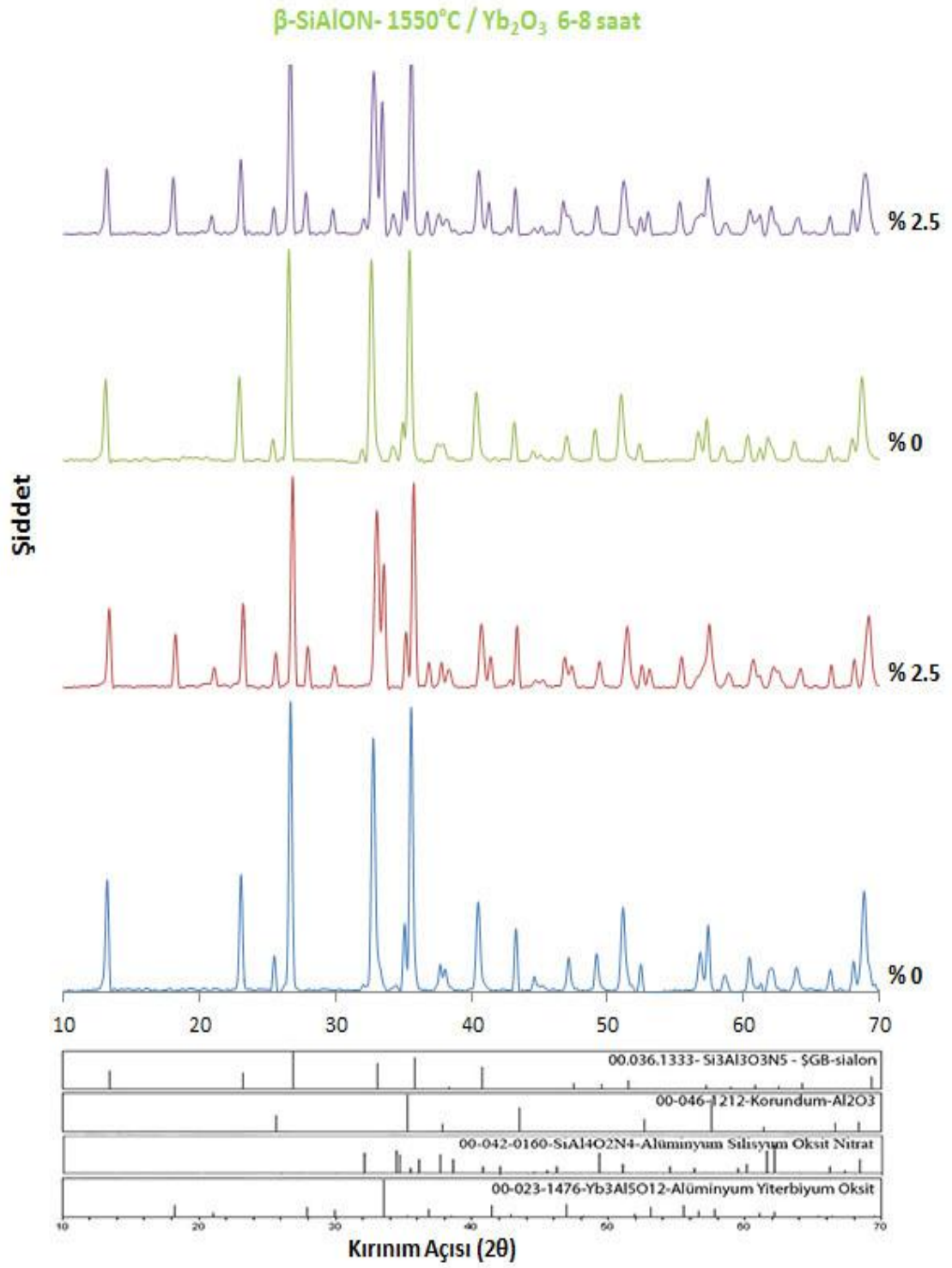
Şekil 4.6. 1500 °C de 6 saat kalsine edilmiş β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Yb_x⁺² (z=3 ve 0.0≤x≤2.0; x ağırlıkça %) numunelerin XRD sonuçları.



Şekil 4.7. 1500 °C de 8 saat kalsine edilmiş β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Yb_x⁺² (z=3 ve 0.0≤x≤2.0; x ağırlıkça %) numunelerin XRD sonuçları.

Çizelge 4.2. 1450, 1475 ve 1500 °C için hazırlanan β -SiAlON: Yb⁺² (z=3, ve $0.00 \leq x \leq 2.0$; ağırlıkça %) kompozisyonlarının CRN ile ısıtıl işlem görmesi sonucunda elde edilen fazlar.

	Yb⁺² Katkılı Kompozisyonlarda Gözlenen Fazlar					
Sinterleme Sıcaklığı	1450 °C		1475 °C		1500 °C	
Sinterleme Süresi	6 saat	8 saat	6 saat	8 saat	6 saat	8 saat
Katkı Miktarı						
0	* β -SiAlON *Korundum	* β -SiAlON *Korundum	* β -SiAlON *Korundum	* β -SiAlON *Korundum	* β -SiAlON *Korundum	* β -SiAlON *Korundum
0,5	* β -SiAlON *Korundum	* β -SiAlON *Korundum	* β -SiAlON *Korundum	* β -SiAlON *Korundum	* β -SiAlON *Korundum	* β -SiAlON *Korundum
1,0	* β -SiAlON *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit	* β -SiAlON *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit	* β -SiAlON *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit	* β -SiAlON *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit	* β -SiAlON *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit	* β -SiAlON *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit
1,5	* β -SiAlON *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit	* β -SiAlON *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit	* β -SiAlON *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit	* β -SiAlON *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit	* β -SiAlON *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit	* β -SiAlON *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit
2	* β -SiAlON *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit	* β -SiAlON *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit	* β -SiAlON *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit	* β -SiAlON *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit	* β -SiAlON *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit	* β -SiAlON *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit



Şekil 4.8. 1550 °C de 6-8 saat kalsine edilmiş β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Yb_x⁺² (z=3 ve 0.0≤x≤2.5; x ağırlıkça %) numunelerin XRD sonuçları.

Çizelge 4.3. 1550°C için hazırlanan β -SiAlON: Yb⁺² (z=3, ve 0.00 ≤ x ≤ 2,5; ağırlıkça %) kompozisyonlarının CRN ile ısıtılma işlemi sonrasında elde edilen fazlar.

	Yb⁺² Katkılı Kompozisyonlarda Gözlenen Fazlar	
Sinterleme Sıcaklığı	1550 °C	
Sinterleme Süresi	6 saat	8 saat
Katkı Miktarı		
0	* β -SiAlON *Korundum	* β -SiAlON *Korundum
2,5	* β -SiAlON *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit *Alüminyum silisyum karbür	* β -SiAlON *Korundum * Alüminyum İterbiyum oksit *Alüminyum silisyum karbür

Z değeri 3 olan, denklemi 3.1.1’de ve hesaplanan hammadde yüzdeleri Çizelge 3.1. verilen kompozisyon için Yb⁺² katkılı numuneler β -SiAlON fosfor tozlarının üretimine başlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, mevcut denkleme göre hammaddeler tartılıp, içerisine ilaveten ağırlıkça % 2,5; 5,0; 7,5 ve 10,0 ağırlıkça % Yb₂O₃ miktarı dışarıdan katkı ilavesi olacak şekilde sisteme dâhil edilmiştir. Referans (katkisiz) numune dâhil, 5 kompozisyonun 1450°C’de 6 ve 8 saat sinterlenerek üretilmesinin ardından yapılan XRD analiz sonucu, sırasıyla Şekil 4.1. ve 4.2.’de numunelerin içerisinde oluşan fazların gösterimi Çizelge 4.1. ve 4.2.’de mevcuttur. Bu veriler değerlendirildiğinde, 5 numune içerisinde de β -SiAlON, α -Korundum, Si₃N₄ fazlarının bulunduğu görülmektedir. Daha önce literatürde, kaolen hammaddesi kullanılarak CRN yöntemiyle üretilen kompozisyonların XRD verileriyle benzerlik göstermektedir (Yurdakul vd., 2014, Tatlı vd., 2007). Yb₂O₃ katkılanan numunelerde alüminyum iterbiyum oksit fazı oluşmuştur. İlave edilen Yb₂O₃ miktarı arttıkça oluşan bu fazın pik şiddetinin arttığı gözlemlenmektedir. Bu durum da, içerisinde oluşan alüminyum iterbiyum oksit fazının miktarının arttığını göstermektedir diyebiliriz.

Yb₂O₃ miktarından dolayı, ikincil faz oluştuğundan, bu ikincil fazı elimine etmek için bu miktar düşürülmüştür. Çizelge 3.1.’de bulunan kütlece % 0,5; 1,0; 1,5 ve 2,0 Yb₂O₃ katkı

miktarı ile 1450 °C’de 6 saat kalsinasyon yapılarak üretilen numunelerin XRD verileri ve numune içerisindeki fazlar Şekil 4.3.’te ve Çizelge 4.2.’de mevcuttur. Numuneler, β -SiAlON, α -Korundum, Si_3N_4 fazları içermektedir. Ağırlıkça % 0,5 Yb_2O_3 içeren numunede alüminyum iterbiyum oksit fazı oluşmamıştır. Bu numune hariç katkılanan diğer numunelerde alüminyum iterbiyum oksit fazı oluşmuştur, miktarı katkılama miktarıyla doğru orantılıdır. 1450°C’de 6 ve 8 saat sinterleme yapılan numunelerde kayda değer değişim olmadığından dolayı, bu seri 1450°C’de 8 saat için tekrarlanmamıştır.

Sıcaklık değişiminin kalsine edilen numuneler üzerindeki etkisini araştırmak amacı ile, referans (katkısız) numune, % 0,5; 1,0; 1,5 ve 2,0 ağırlıkça % Yb_2O_3 miktarı dışarıdan katkı ilavesi olacak şekilde üretilen aynı kompozisyonlar, 1475, 1500 °C’de ve ağırlıkça % 2,5 Yb_2O_3 1500 °C’de 6 ve 8 saat sinterlenerek üretilmiştir. Numunelerin XRD analiz sonuçları sırasıyla 6 saat sinterlenen numuneler için, Şekil 4.4., 4.6. ve 4.8.’de ve 8 saat sinterlenen numuneler Şekil 4.5., 4.7. ve 4.8.’de gösterilmiştir. Numuneler için elde edilen fazlar Çizelge 4.2. ve 4.3.’te mevcuttur.

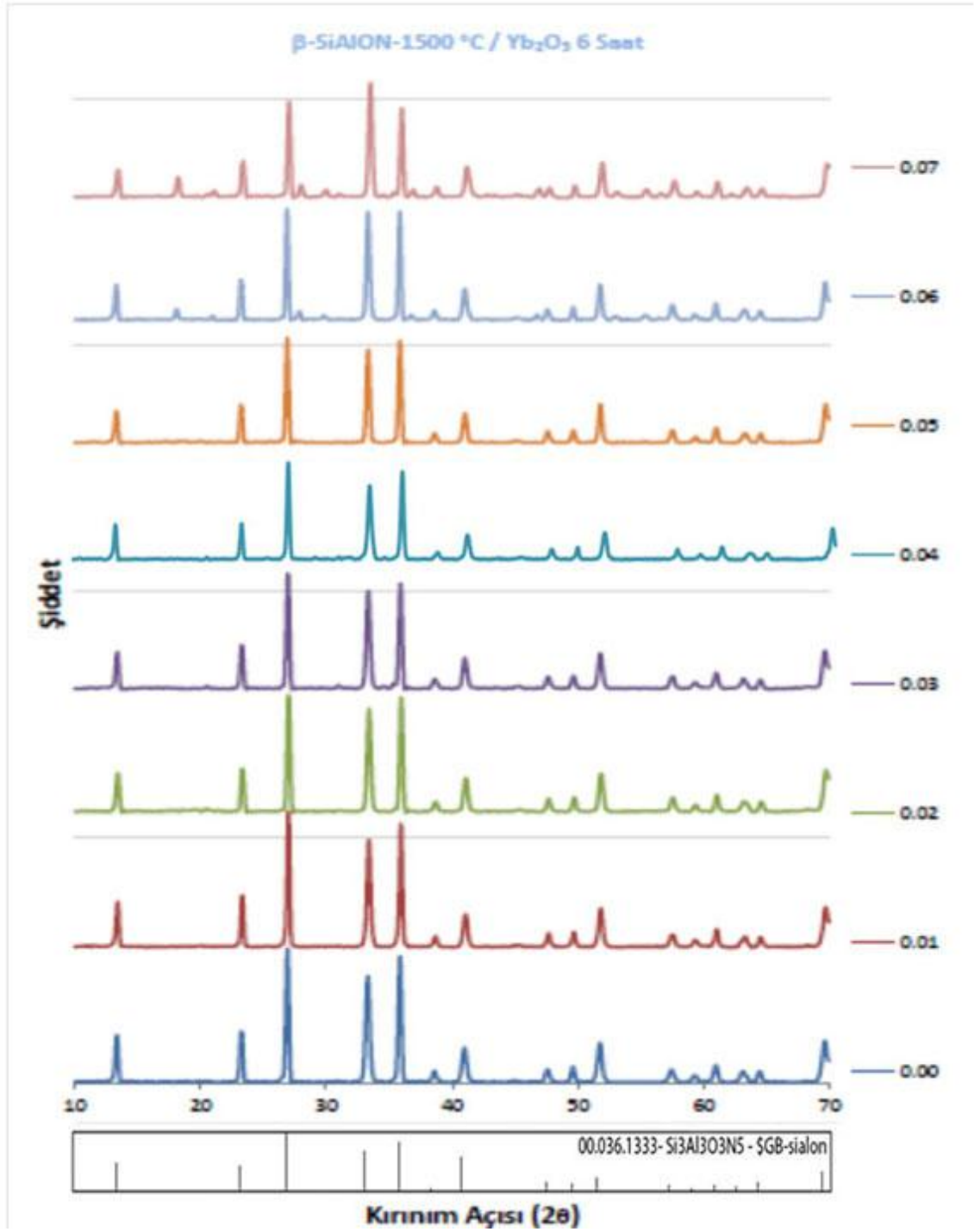
Bu veriler toplu olarak göz önüne alınırsa, 1450°C’de 6 saat sinterlenen numunelerdekine benzer şekilde, farklı sıcaklık ve sinterleme süreleri için de β -SiAlON, α -Korundum, Si_3N_4 fazlarını bulundurduğu, %0,5 Yb_2O_3 içeren numune hariç, katkılanan numunelerde alüminyum iterbiyum oksit fazının oluştuğu görülmüştür. İlave edilen Yb_2O_3 miktarı arttıkça oluşan bu fazın pik şiddetinin arttığı gözlemlenmektedir. Nadir toprak elementleri β -SiAlON kafes yapısına girerek ara-yer atomik boşluklarına yerleşebilmektedir ve bu sayede, kafes içerisinde yer alan RE element atomlarının ultraviyole veya mavi ışık ile uyarılmaları sonucunda, RE atomlarının elektronik yapılandırma geçişlerine bağlı olarak elektromanyetik spektrumun çok geniş dalga boyu aralığında yayınım sergilemektedirler. Bu amaç doğrultusunda katkılanan Yb^{+2} iyonunun β -SiAlON kafes yapısına girdikten sonra, katkılanan miktarın fazla geldiği için, fazla gelen Yb^{+2} iyonunun bu fazı oluşturduğu düşünülmektedir. Numune içerisindeki alüminyum iterbiyum oksit fazı, alüminyum ve oksijen elementlerini tutarak oluşması gereken SiAlON fazının yüzdesini azalttığı düşünülmektedir. Bu yüzdenin azalması, katkılanan nadir toprak element oranını da azaltacağından ötürü, fotoluminisans özelliğini olumsuz etkileyeceğinden, bu fazın elimine edilmesi önemlidir. Ağırlıkça % 0.5 Yb_2O_3 katkılanan numune için bu fazın elimine edilmesi olumlu sonuçlandırılmıştır.

İkincil bir faz olan α -Korundum fazına gelindiğinde, bu fazın pik şiddetinin sıcaklık arttıkça düştüğü görülmektedir, yani oluşan bu fazın kantitatif miktarı sıcaklıkla azalmaktadır.

Bu fazın oluşma nedeni değerlendirildiğinde, yüksek sıcaklıkta oluşan Si-Al-O-N eriyiğine dahil olamadığından oluşmuştur denilebilir. Farklı yöntemlerle üretilen β -SiAlON fosfor tozlarının XRD paternleri değerlendirildiğinde, bu fazın oluşmadığı görülmektedir. Bu da sıcaklık arttıķķa korundum fazının SiAlON eriyiğine dahil olma yeteneğinin arttığını göstermektedir. 1550°C’de bu fazın oluşmamış olması da bu düşünceyi desteklemektedir.

Diğer bir ikincil faz olan Si_3N_4 fazının pik şiddeti de korunduma benzer şekildedir. Sıcaklık arttıķķa pik şiddeti azalmaktadır, yani sıcaklıķın artmasıyla bu fazın kantitatif miktarı azalmaktadır. Si_3N_4 fazı ise, bünye içerisine yeterince Al ve O elementlerinin dahil olamamasından dolayı, SiAlON fazına dnşememiş ve Si_3N_4 fazı oluşmuştur. Çünkü korundumun eriyiğin içerisine dahil olamamasından dolayı Al ve O elementleri korundum fazı olarak kalmıştır. SiAlON, Si_3N_4 esaslı seramiklerin eş zamanlı Si-Al ve O-N yer değiştirmesi ile oluşmaktadır. Korundum fazının sisteme dahil olamamasından dolayı sistemde bir miktar α -Korundum ve Si_3N_4 fazları oluşmuştur. nceki sıcaklıķlarla karşılaştırıldığında 1550°C’de sinterlenen numunelerde Si_3N_4 fazı bulunmamaktadır, α -Korundum pik şiddeti ise minimumdur. Bu durum sıcaklıķın artmasıyla birlikte, numuneler içerisinde oluşan α -Korundum fazının miktarında düşüş meydana getirmiş olabilir iddiasını desteklemektedir. Fakat sıcaklık artışı numune içerisinde alüminyum silisyum oksinitrür fazı oluşumuna neden olmuştur. 1550 °C’de kalsinasyon, α -Korundum fazındaki olumlu düşüşe rağmen, ikincil bir fazın oluşmasından dolayı bu sıcaklıkta diğer katkı oranları için kalsinasyon yapılmamış, farklı kompozisyon tasarımı yapılmaya karar verilmiştir.

Sinterlenme süresinin numuneler üzerindeki etkisine gelindiğinde ise, bu parametre faz değişimi ve oluşan fazların miktarlarında bir değişiklik meydana getirmemiştir, ama mikroyapını veya PL özelliğini değişirmiş olabilir. Faz eşitliliği ve faz oluşum miktarında sinterleme sıcaklıķı, sinterleme sresinden daha etkili bir parametredir, diyebiliriz. Benzer bir iddia, Kaolin hammaddesi kullanılarak β -SiAlON elde edilmiş olan bir çalışmada da mevcuttur. (Liu vd., 2003)



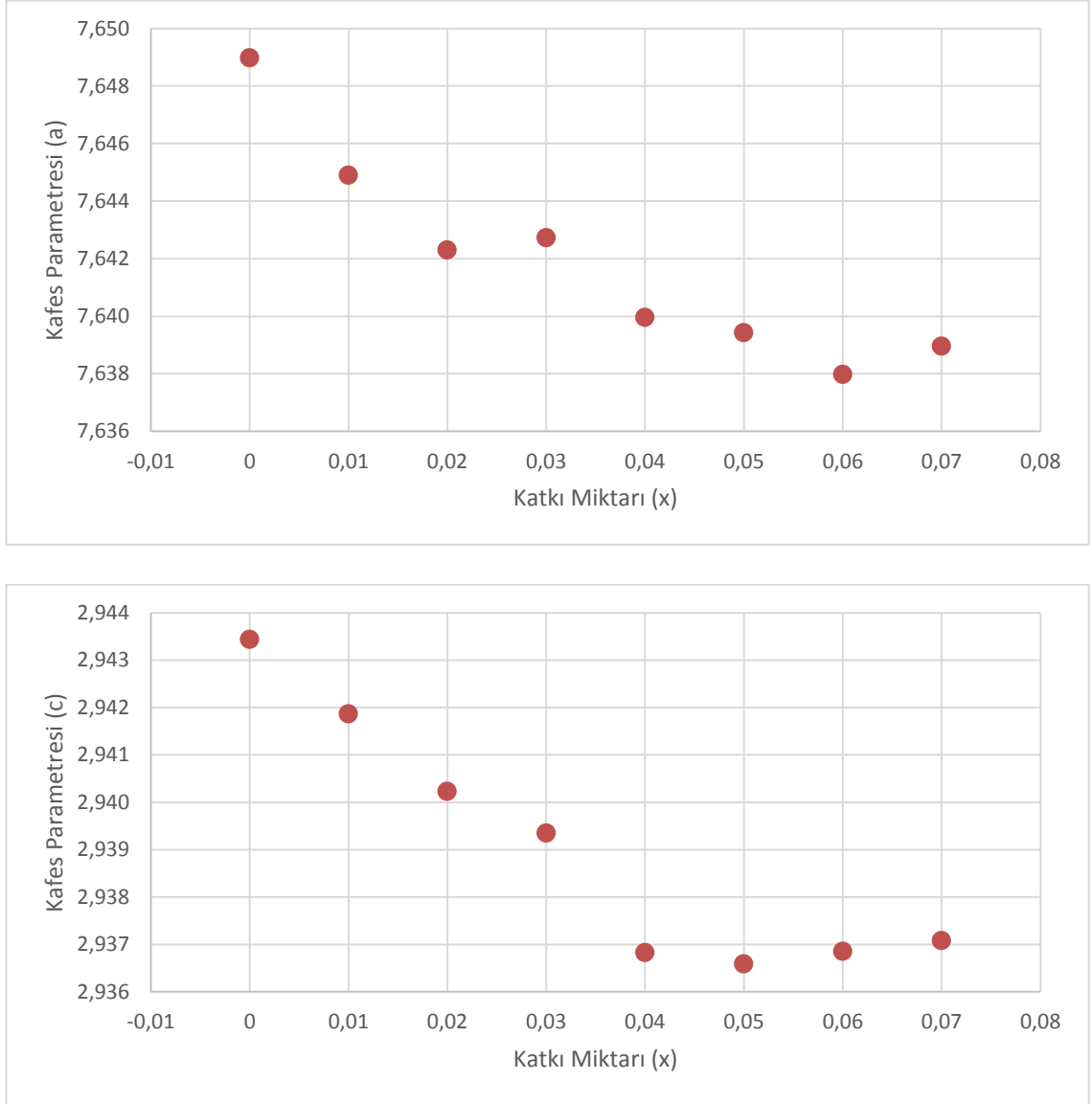
Şekil 4.9. 1050 °C’de 1 saat ve 1500 °C’de 6 saat kalsine edilmiş β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}: Yb_x⁺² (z=1 ve 0.00≤x≤0,07; x molce %) numunelerin XRD sonuçları.

1050 °C’de 1 saat ve 1500 °C’de 6 saat bekleme sürelerinde CRN yöntemi kullanılarak üretilen β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Yb_x⁺² (z=1 ve 0.00≤x≤0.07; x molce %) bileşimlerindeki yığınların ısıt işlemleri sonucunda XRD analiz sonuçları Şekil 4.9’da, numune içerisinde oluşan fazlar Çizelge 4.4’te mevcuttur. X değeri 0 ve 0.04 arasında tek faz β -SiALON elde edildiği görülmüştür. Bu sonuç, yeni tasarlanan ve z değeri 1 olan kompozisyonlar için Li₂O ilavesiyle öngörülen, sisteminde 1050 °C’de oluşan ötektik sıvısının β -SiALON sentezinde arta kalan α -Al₂O₃ fazını çözebildiğini kanıtlar niteliktedir. β -SiALON fazının yanı sıra oluşan itterbiyum alüminyum oksit (Yb₃A₅O₁₂) fazı itterbiyum alüminyum garnet olarak da bilinir. Literatürde genelde Czochralski (CZ) metoduyla üretilir. Nadir toprak element katkılı alüminyum garnetlar genelde lazerlerde kullanılırken, itterbiyum alüminyum garnetlar mükemmel karakteristik ve yüksek iyon konsantrasyonu olduğundan ince çip lazerlerde kullanılırlar. (Xu vd., 2005) Fakat itterbiyum alüminyum garnetların ²F_{5/2} elektronik enerji seviyeleri için Yb iyonunun +3 değerliğine sahip olduğu göz önüne alınırsa, β -Si₅Al₁O₁N₇: Yb⁺² fazının kantitatif yüzdece fazla olduğu bir ortamda Yb⁺³ iyonunun fotoluminisans özelliğini nasıl etkileyeceği öngörülemediğinden, bu fazın bulunmadığı, Yb⁺² katkılı β -SiALON numunelerinin analizlerine odaklanılacaktır.

Benzer literatür incelendiğinde, yüksek saflıkta hammaddeler kullanılarak, katı hal reaksiyonu yöntemi ile, Yb katkılı β -SiALON üretimine rastlanmaktadır (Liu vd., 2011). Liu ve ark.larının yüksek saflıkta hammaddelerle ürettiği tek faz Yb katkılı β -SiALON, lityum ilavesi ile doğal hammaddelerden kaolin başlangıç tozundan başarıyla üretilmiştir. Yb⁺² katkılı β -SiALON fosfor tozları, beyaz LED’lerde (WLEDs) iyi bir yeşil yayılım gösterdiğinden dolayı, maliyeti düşük olan bu üretim önemlidir.

Çizelge 4.4. 1500 °C için hazırlanan β -SiAlON: RE_x⁺² (z=1, RE: Yb⁺², 0.00 ≤ x ≤ 0.07; x molce %) kompozisyonlarının CRN ile ısıtıl işlem görmesi sonucunda elde edilen fazlar.

Katkı Miktarı	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Farklı RE Katkılı Kompozisyonlarda Gözlenen Fazlar
			Yb ⁺²
RE _x , X=0.00	1500	6	*β-SiAlON
RE _x , X=0.01	1500	6	*β-SiAlON
RE _x , X=0.02	1500	6	*β-SiAlON
RE _x , X=0.03	1500	6	*β-SiAlON
RE _x , X=0.04	1500	6	*β-SiAlON
RE _x , X=0.05	1500	6	*β-SiAlON *Yb ₃ Al ₅ O ₁₂
RE _x , X=0.06	1500	6	*β-SiAlON *Yb ₃ Al ₅ O ₁₂
RE _x , X=0.07	1500	6	*β-SiAlON *Yb ₃ Al ₅ O ₁₂



Şekil 4.11. CRN yöntemi ile 1500 °C’de 6 saat ısıtım sonucu elde edilen $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Yb}_x^{+2}$ ($z=1$ ve $0.00 \leq x \leq 0.07$; x molce %) fazının kafes parametre (a_o ve c_o) değerleri.

Çizelge 4.5. CRN yöntemi ile 1500 °C’de 6 saat ısıtılma uğrayan $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}\cdot\text{Yb}_x^{+2}$ ($z=1$ ve $0.00 \leq x \leq 0.07$; x molce %) bileşimindeki fosfor tozlarının bünyelerinde oluşan fazların kantitatif miktarları, kafes parametreleri ve kristal boyutlarının Rietveld analizi sonuçları.

	Katkı Değeri (x)	$\beta\text{-SiAlON}$ (%)	$\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Toplam	$\beta\text{-SiAlON}$ Kristal Boyutu (Å)
Yb	0	100,0	-	100,0	2166,0
	0,1	100,0	-	100,0	2075,1
	0,2	100,0	-	100,0	2452,4
	0,3	100,0	-	100,0	2153,6
	0,4	100,0	-	100,0	2825,6
	0,5	98,0	2,0	100,0	2001,1
	0,6	91,1	8,9	100,0	1797,4
	0,7	91,3	8,7	100,0	2386,2

Şekil 4.10.’da verilen Rietveld analizi sonucuna göre, CRN yöntemini kullanarak 1500 °C’de 6 saat ısıtılma işlem sonucunda $z=1$ değerinde tek faz (%100) $\beta\text{-SiAlON}$ ($\beta\text{-Si}_5\text{Al}_1\text{O}_1\text{N}_7$) elde edildiği doğrulanmıştır. Elde edilen bu analizlerden, RE katkılı ve katkısız sistemlerde oluşan $\beta\text{-Si}_5\text{Al}_1\text{O}_1\text{N}_7$ fazının kafes parametreleri hesaplanarak Şekil 4.11.’de sunulan veriler kaydedilmiştir. Buna göre, Yb katkılı bileşimlerde $\beta\text{-Si}_5\text{Al}_1\text{O}_1\text{N}_7$ fazının a_0 ve c_0 kafes sabiti değerlerinde bir artış eğilimi olduğu tespit edilmiştir. $\beta\text{-Si}_5\text{Al}_1\text{O}_1\text{N}_7$ ’un kafes sabitleri değerlerindeki hesaplanan bu farklılıklar, ana kristal yapının Yb ile katkılı olduğuna işaret etmektedir.

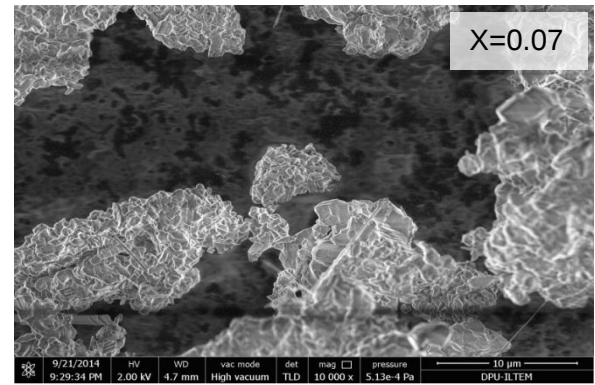
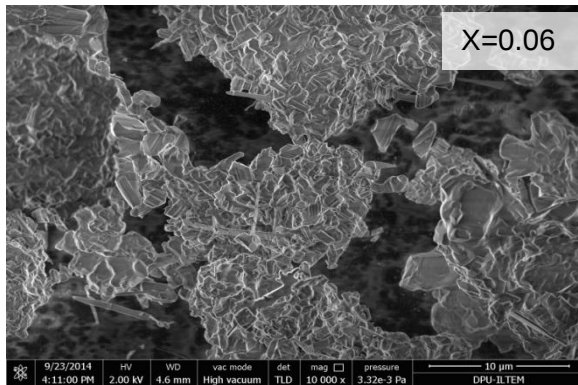
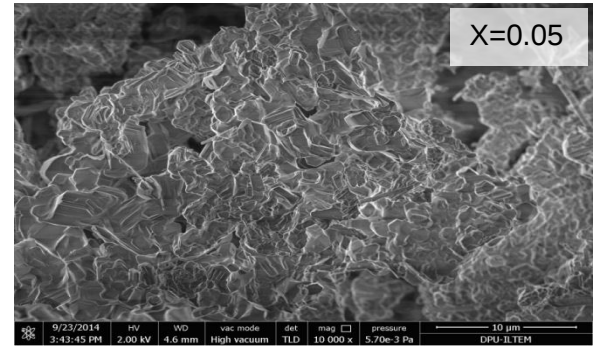
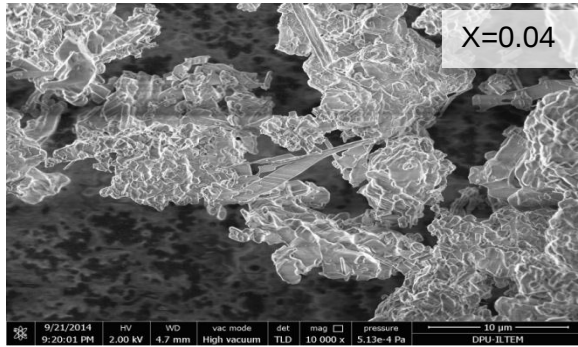
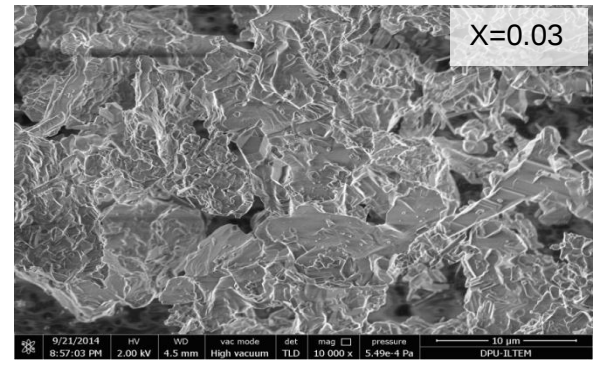
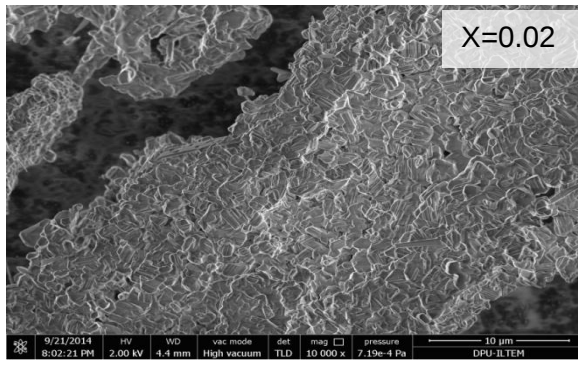
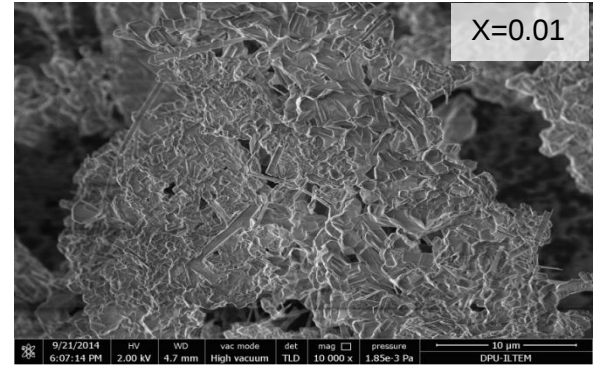
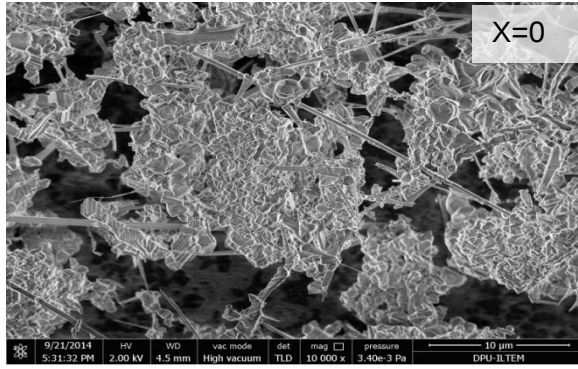
Çizelge 4.5.’de sunulan kantitatif analiz sonuçları değerlendirildiğinde ise, Yb katkılı sistemde oluşan $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ikincil fazının miktarının maksimum %9 civarında olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, CRN ile sentezlenen $\beta\text{-SiAlON}$ ’un ortalama tane boyutunun 200-250 nm civarında olduğu belirlenmiştir.

4.1.3. Yb^{+2} katkılı β -SiAlON fosfor tozlarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçınımlı X-ışınları (EDX) spektroskopisi analizleri sonuçları

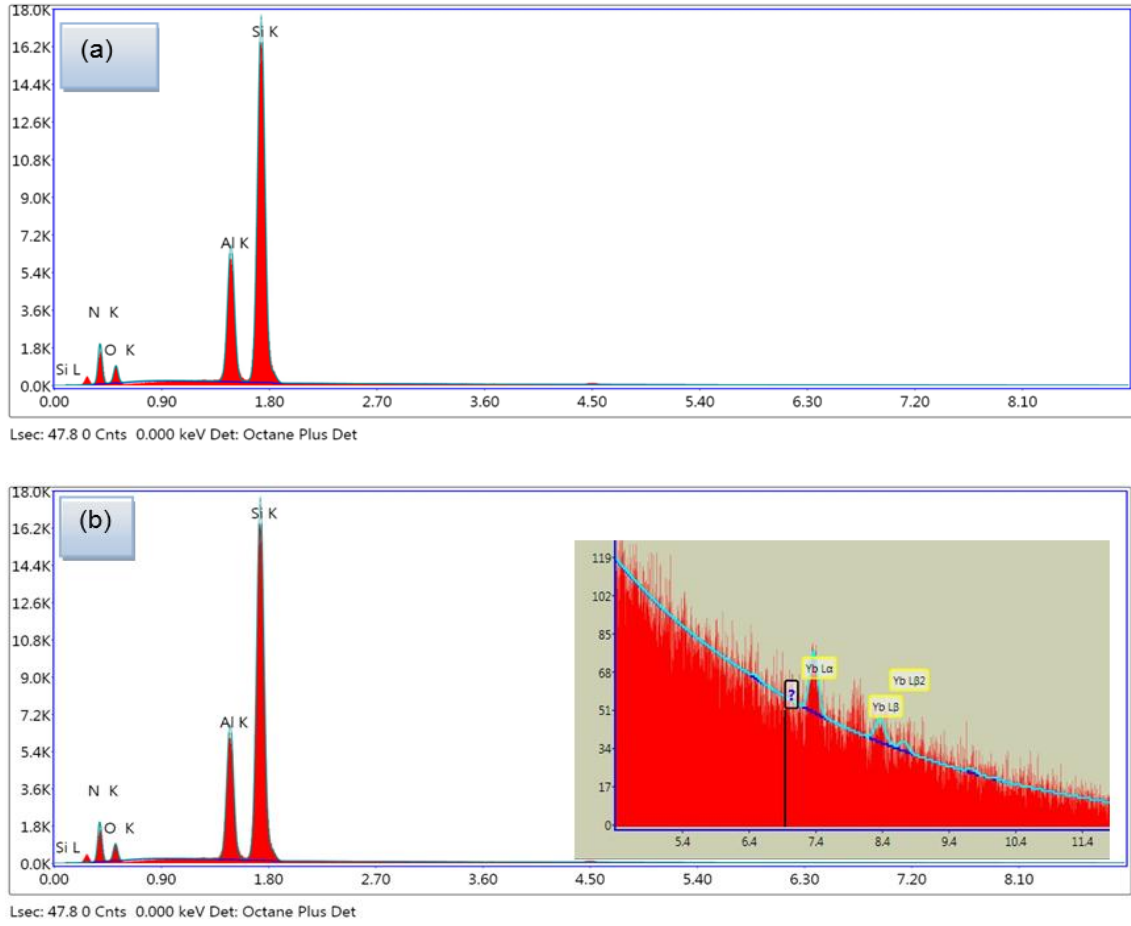
1050 °C'de 1 saat ve 1500 °C'de 6 saat CRN ile ısıtılmış β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Yb}_x^{+2}$ ($z=1$ ve $0.00 \leq x \leq 0.07$; x molce %) bileşimlerinin mikro analizlerinin incelenmesi adına SEM görüntüleri ve EDX analizleri yapılmıştır. Mevcut incelemelerin ardından elde edilen bulgular Şekil 4.12.-4.13. arasında verilmiştir.

Kaolenden elde edilen katkısız bileşenlere ($x=0$) ait yüksek ayırma güçlü (UHR) ikincil elektron görüntüleri (SEI) incelendiğinde, β -SiAlON tanelerinin genellikle iğnemi uzun ve hegzagonal çekirdek formunda kısa tanelerden oluştuğu gözlemlenmiştir. Özellikle çekirdek şekilli kısa β -SiAlON tane morfolojisi, yüksek saflıkta tozların kullanılmasıyla üretilen β -SiAlON fazına oldukça benzer olduğu söylenebilir (Chung vd., 2012). Daha spesifik olarak, $x=0$ bileşiminde kaydedilen mikroyapılar daha önce kaolenden β -SiAlON üretimine yönelik gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen SEM görüntülerine benzememektedir (Qiu vd., 2002). Bu farklılığın oluşmasında, bilinen literatürde ilk kez bu tez kapsamında kaolenden β -SiAlON fazının sentezlenmesine yönelik başlangıçta ergitici ve/veya aktivatör olarak kullanımı seçilen Li_2O gösterilebilir. Li_2O - SiO_2 - Al_2O_3 üçlü sisteminde 1050 °C'de oluşan ötektik sıvısı, sistemdeki çözülüm-difüzyon-çökeltme reaksiyonlarını hızlandırarak homojen β -SiAlON çekirdeklerinin oluşmasını sağlamış olabilir. Daha ötesinde, $x=0.01$ - 0.07 arasında elde edilen SEM görüntüleri bu öngörüye destekler niteliktedir. Çünkü artan RE oksit içeriğiyle birlikte, SEM görüntülerinde hegzagonal şekilli tane oluşumlarının arttığı ve iğnemi yapıların ise yok olduğu gözlemlenmiştir. Burada, RE oksitlerinin de düşük sıcaklıkta oluşacak bir Li-Si-Al-O-N sıvı fazının miktarına yapacağı katkı ile hegzagonal şekilli β -SiAlON tane oluşumlarının hızlanmış olabileceği düşünülmektedir.

$x=0$ bileşimindeki numuneden elde edilen EDX analizinde; Si, Al, O ve N elementlerinin tespit edilmesi CRN prosesinin başarıyla gerçekleştiğini ve β -SiAlON tanelerinin oluştuğunu göstermektedir. $x=0.01$ RE katkılı numunelerden kaydedilen EDX spektralarında ise Yb piklerinin bulunduğu açık bir şekilde görülebilmektedir. Burada EDX analizi gerçekleştirilirken, özellikle düşük konsantrasyonlu ve mikroyapıda tek başına bulunan hegzagonal şekilli 1 μm 'den daha kalın taneler tercih edilerek, SEM'in uzamsal ayırma gücünden kaynaklı hataları en aza indirmek amaçlanmıştır (Kyser vd., 1974). Dolayısıyla, Yb'un β -SiAlON tanelerinin EDX analizinde görülmesi, CRN yöntemi ile RE ile aktive edilmiş β -SiAlON fazının üretildiği hakkında önemli bir kanıt sunmaktadır.



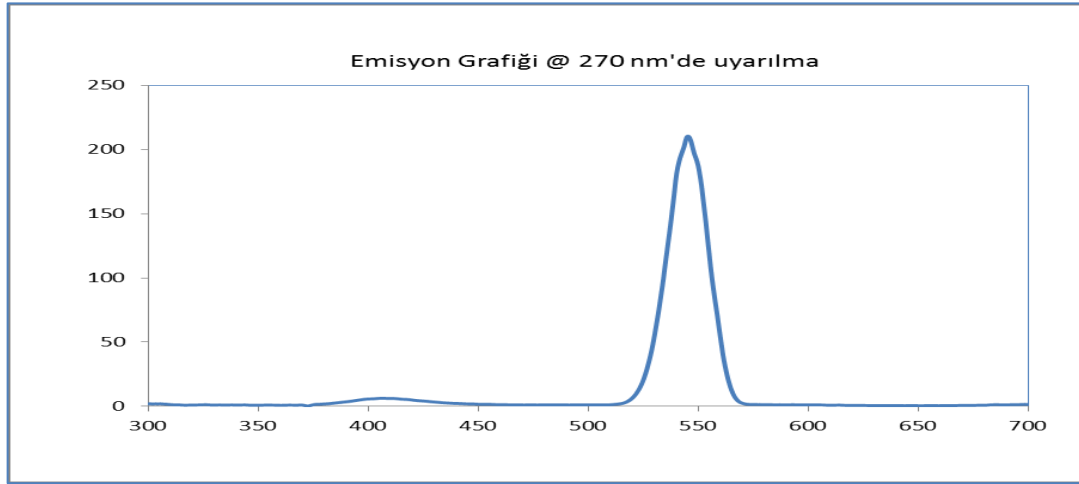
Şekil 4.12. 1050 °C’de 1 saat ve 1500 °C’de 6 saat CRN ile ısıtılmış β -Si_{6-z}Al_zO₂N_{8-z}:Yb_x⁺² (z=1 ve 0.00≤x≤0.07; x molce %) bileşimlerinin SEM görüntüleri.



Şekil 4.13. 1050 °C’de 1 saat ve 1500 °C’de 6 saat CRN ile elde edilen $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{RE}_x^{+2}$ (RE: Yb_x^{+2} $z=1$ ve $0.00 \leq x \leq 0.01$; x molce %) tanelerinden kaydedilmiş EDX spektrumları (a) $\beta\text{-Si}_5\text{Al}_1\text{O}_1\text{N}_7$, (b) $\beta\text{-Si}_5\text{Al}_1\text{O}_1\text{N}_7:\text{Yb}_{0.01}^{+2}$

4.1.4. Yb^{+2} katkılı $\beta\text{-SiAlON}$ tozlarının fotoluminesans analizi

1050 °C’de 1 saat ve 1500 °C’de 6 saat CRN ile ısıtılmış $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Yb}_x^{+2}$ ($z=1$) numunelerden katkısı en yüksek yani x değeri 0.07 olan numune ile PL analizine başlanmıştır. 0.07 x değerine sahip numune için, 270nm uyarılma ile elde edilen PL spektrumu Şekil 4.14’de verilmiştir.

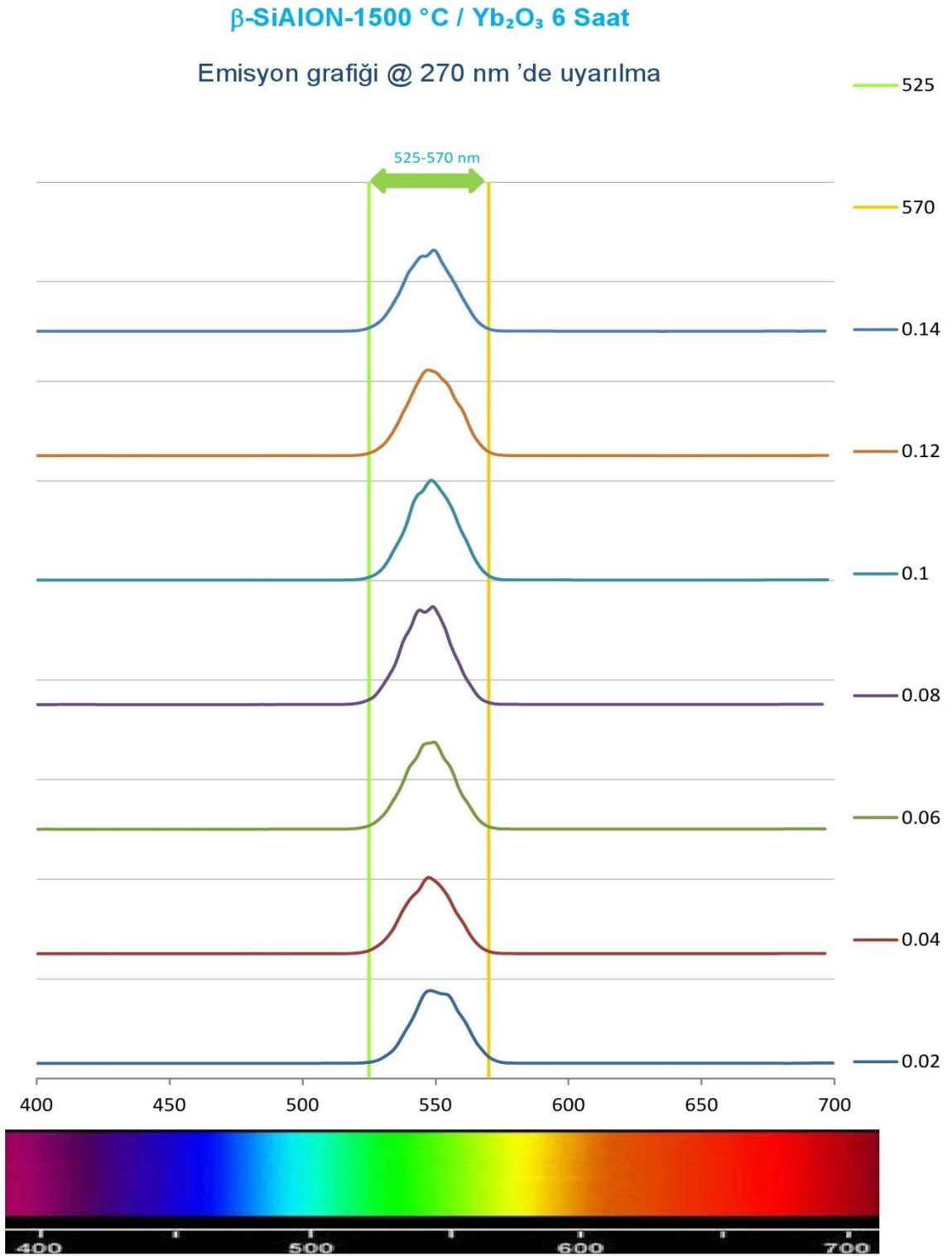


Şekil 4.14. 1050 °C’de 1 saat ve 1500 °C’de 6 saat CRN ile ısıtılmış işlem görmüş β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Yb⁺² (z=1 ve x=0.07; x molce %) bileşiminin PL spektrumu.

Yb⁺² katkılı tüm numunelerin uyarılma dalga boyları, vermiş oldukları yayının dereceleri Çizelge 4.6.’de verilmiştir. 1050°C’de 1 saat ve 1500 °C’de 6 saat CRN ile ısıtılmış işlem görmüş β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Yb⁺² (z=1 ve 0.01<x<0.07; x molce %) bileşiminin PL spektrumu Şekil 4.15.’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.6. Yb⁺² katkılı β -SiAlON’ların genel olarak uyarılma dereceleri ve vermiş oldukları yayının dereceleri.

Katkı	İterbiyum (Yb ⁺²)
Sıcaklık	1500 °C
Süre	6 saat
Uyarılma →	270 nm’ de uyarılma
% ↓	
0,01-0,07	548 nm

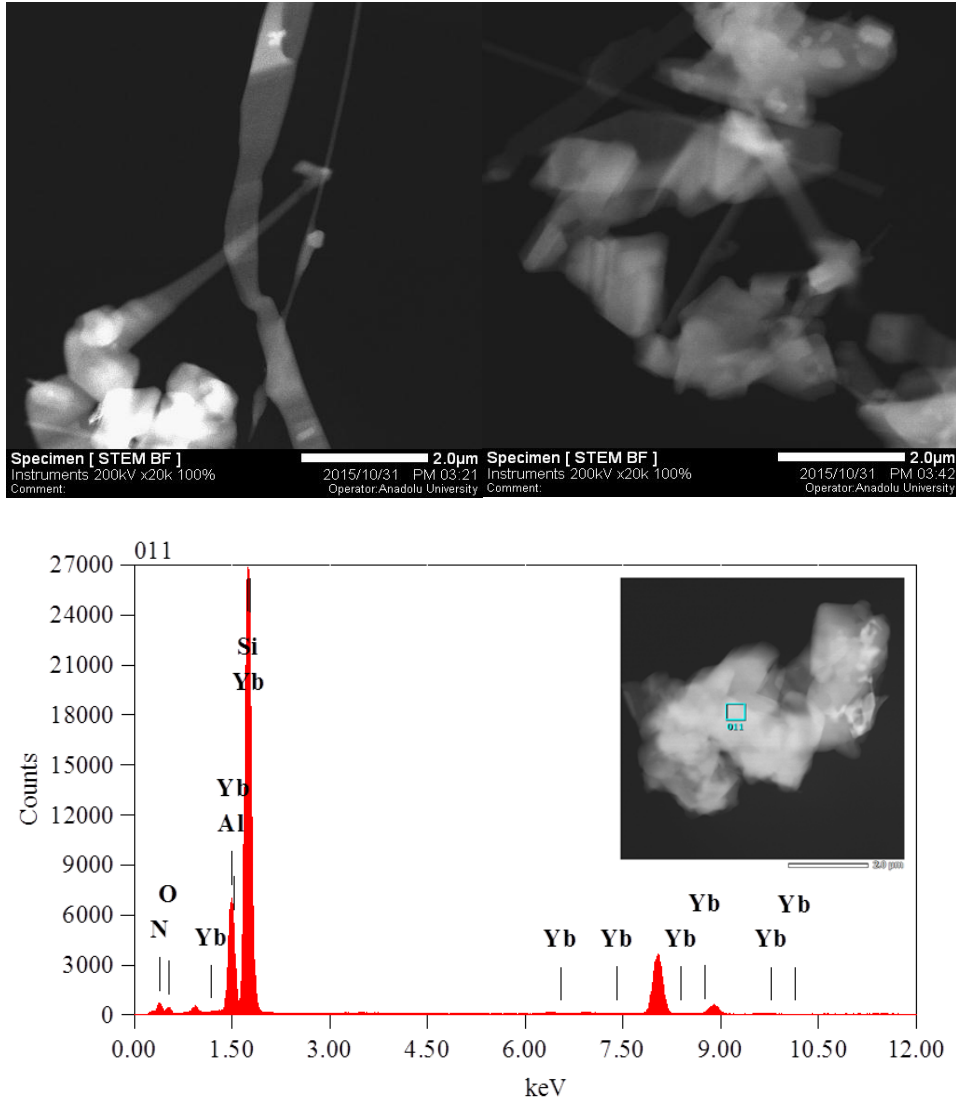


Şekil 4.15. 1050 °C'de 1 saat ve 1500 °C'de 6 saat CRN ile ısıtılmış β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}: Yb_x⁺³ (z=1 ve 0.01≤x≤0.12; x molce %) numunelerinin PL spektrumu.

Şekil 4.14.- 4.15., CRN prosesi ile kaolenden elde edilen Yb katkılı ($x=0.06$ % mol) β - $\text{Si}_5\text{Al}_1\text{O}_1\text{N}_7$ fazını içeren tozlardan kaydedilen PL spektrumunu göstermektedir. Burada öncelikle, 200-400 nm aralığındaki geniş bir bölgeden gerçekleştirilen uyarılma spektrumunda 270 ve 320 nm civarında Yb^{+2} 'nin $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ absorpsiyonundan kaynaklanan pikler gözlemlenmiştir (Yang vd., 2013). Sonrasında 270 nm ile uyarılan $x=0.06$ % mol bileşimine sahip numune 410 ve 548 nm'de maksimum noktaya sahip sırasıyla mor ve yeşil/yeşilimsi sarı yayınıma karşılık gelen iki geniş pik vermiştir. Literatürde saf tozlarla üretilmiş Yb^{+2} katkılı β -SiAlON'daki yayının pikinin 540 nm'de tespit edildiği düşünüldüğünde (Yang vd., 2013), burada β - $\text{Si}_5\text{Al}_1\text{O}_1\text{N}_7$ ana kafes yapısının Yb^{+2} ile katkılandığı söylenebilir. Çünkü saf tozlarla elde edilen çalışmada 540 nm de gözlemlenen pikin Yb^{+2} 'nin 5d-4f geçişinden kaynaklandığı belirtilmiştir (Yang vd., 2013). Bununla birlikte, buradaki yayının pikinin (548 nm) saf tozlara (540 nm) göre çok az şekilde daha yüksek bir dalga boyunda kaydedilmesinin nedeni olarak, oluşan β -SiAlON'ların z değerindeki farklılık ve ana kafes yapı içerisindeki Yb atomlarının N/O atomları ile değişik koordinasyonlarda bulunma ihtimali gösterilebilir (Qiu vd., 2002). Ayrıca 410 nm'de gözlemlenen mor yayının sebebi olarak Yb atomlarının β -SiAlON kafesi içerisinde farklı ara-yer boşluklarına yerleşme ihtimalinin bulunması gösterilebilir. Çünkü RE katkı atomlarının ana kristal yapı içerisindeki farklı pozisyonlarına göre, aynı anda farklı değerlerde yayının sergileyebildikleri bilinmektedir (Qiu vd., 2002). Bu nedenle, atomik ölçekteki TEM çalışmaları bu sorulara cevap bulabilmek için oldukça önem arz etmektedir.

4.1.5. Yb^{+2} katkılı β -SiAlON tozlarının geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analiz sonuçları

Yb katkılı β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{RE}_x$ ($z=1$, $x=0,7$ molce ve 1500°C 'de 6 saat) 1050°C 1 saat 1500°C 6 saat ısıtım işlemi uygulanarak elde edilen z değeri 1 x değeri 0.07 yani katkı miktarı en yüksek olan Yb katkılı β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ numunesinin taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) görüntüsü ve β -SiAlON tanelerinden kaydedilen EDX spektrumu Şekil 4.16'da mevcuttur.



Şekil 4.16. (a-b) Yb katkılı $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{RE}_x$ ($z=1$, $x=0,7$ molce ve $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat) numunesinin taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) görüntüsü ve (c) $\beta\text{-SiAlON}$ tanelerinden kaydedilen EDX spektrumu.

Şekil 4.16'da $\beta\text{-SiAlON}$ fosfor tozlarından elde edilen TEM ve EDX sonuçları mevcuttur. Öncelikle tanelerde N (azot) elementinin varlığına rastlanılması başarılı bir şekilde CRN işleminin yapıldığını göstermektedir. Bununla birlikte EDX analizlerinde her bir katkı sistemindeki RE'nin EDX spektrumunda açıkça gözlemlenebilir olması, Yb nadir toprak elementinin $\beta\text{-SiAlON}$ tanelerini aktive ettiğini göstermiştir. Bu sonuçlar, gerçekleştirilen XRD, SEM-EDX ve PL analiz verilerini de ayrıca destekler niteliktedir.

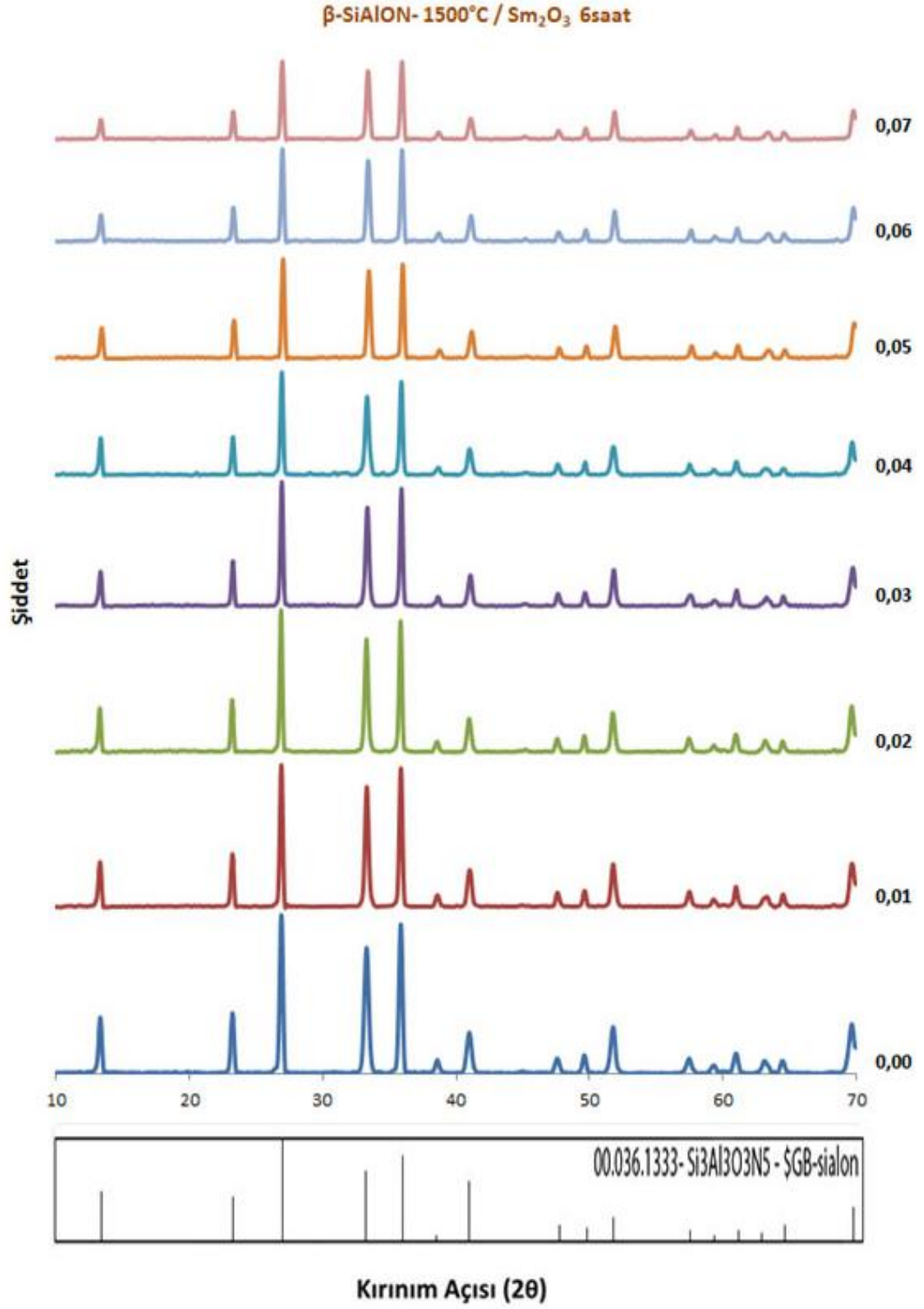
4.2. β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}: Sm_x⁺² (z=1 ve 0.01 ≤ x ≤ 0.07; x Molce %) Fosfor Tozlarının Isıl İşlem Sonuçları

4.2.1. Sm_x⁺² katkılı β -SiAlON fosfor tozlarının XRD analiz sonuçları

β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Sm_x⁺² (z=1 ve 0 ≤ x ≤ 0.12; x molce %) bileşimleri için hazırlanan yığınların 1050 °C’de 1 saat, 1500 °C’de 6 saat bekleme sürelerinde CRN yöntemiyle ısıtılma işlem görmesi sonucunda elde edilen tozlarında oluşan fazları görebilmek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. XRD analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.17 ve Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. 1500 °C için hazırlanan β -SiAlON: RE_x⁺² (z=1, RE: Sm⁺² ve 0.00 ≤ x ≤ 0.07; x molce %) kompozisyonlarının CRN ile ısıtılma işlem görmesi sonucunda elde edilen fazlar.

Katkı Miktarı	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Farklı RE Katkılı Kompozisyonlarda Gözlenen Fazlar
			Sm ⁺²
RE _x , X=0.00	1500	6	* β -SiAlON
RE _x , X=0.01	1500	6	* β -SiAlON
RE _x , X=0.02	1500	6	* β -SiAlON *SiO ₂ N ₂
RE _x , X=0.03	1500	6	* β -SiAlON
RE _x , X=0.04	1500	6	* β -SiAlON
RE _x , X=0.05	1500	6	* β -SiAlON
RE _x , X=0.06	1500	6	* β -SiAlON
RE _x , X=0.07	1500	6	* β -SiAlON



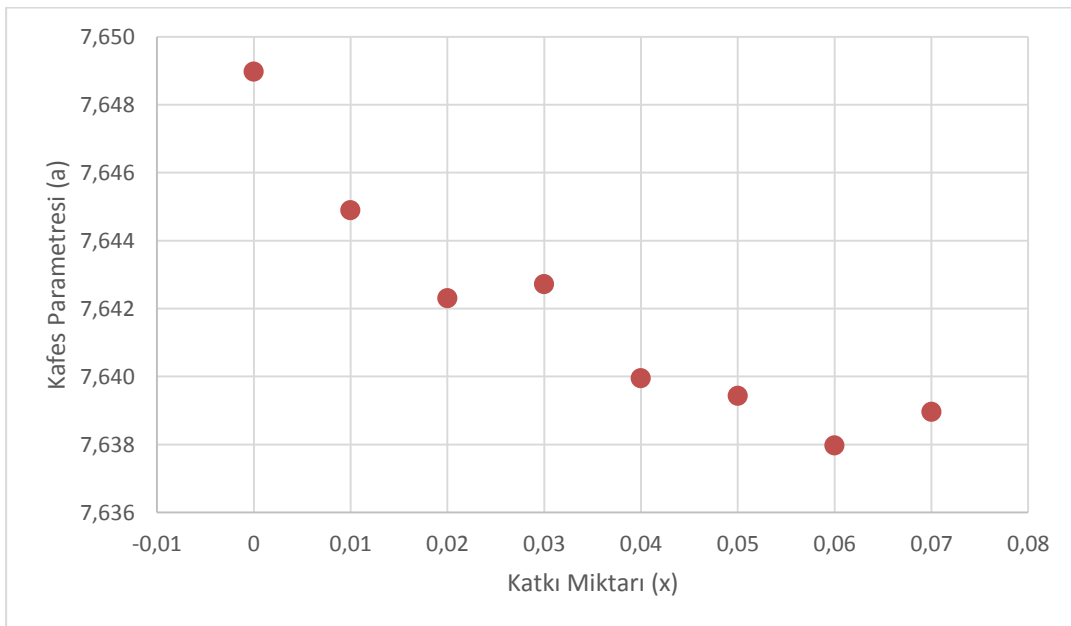
Şekil 4.17. 1050 °C’de 1 saat ve 1500 °C’de 6 saat kalsine edilmiş β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}: Sm_x⁺² (z=1 ve 0.00≤x≤0,07; x molce %) numunelerin XRD sonuçları.

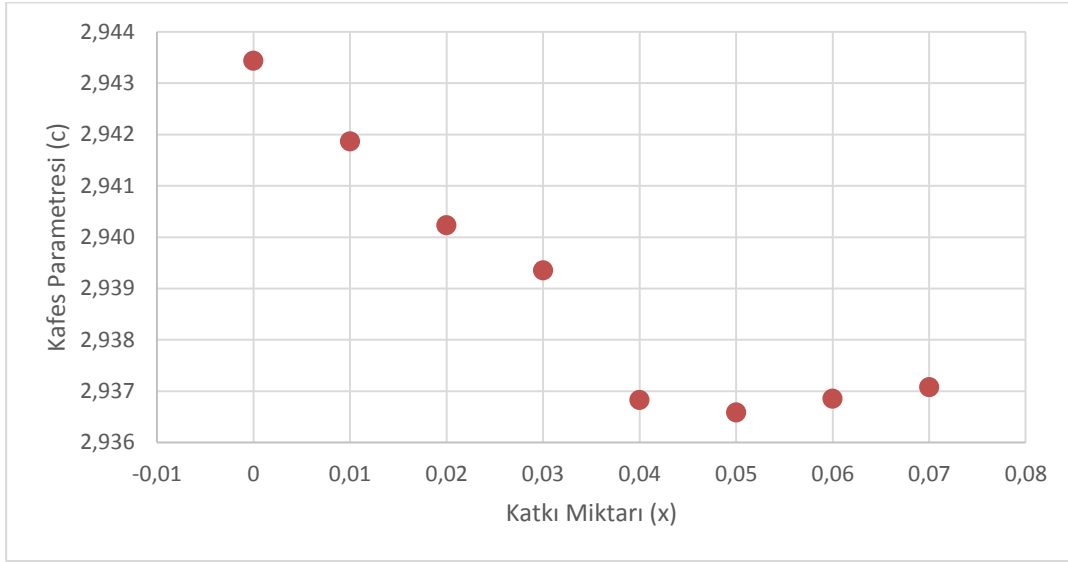
Sm^{+2} katkılı β -SiAlON fosfor tozlarının üretimi için, z değeri 1 olan kompozisyon, x aralığı 0-0.07 seçilerek CRN yöntemi ile 1050 °C'de 1 saat ve 1500 °C'de 6 saat bekleme sürelerinde sinterlenerek üretilmiştir. Isıl işlemleri sonucunda XRD analiz sonuçları Şekil 4.17'de, numune içerisinde oluşan fazlar Çizelge 4.7'de mevcuttur. X değeri 0.02 olan numunede minimal oranda SiO_2N_2 fazı bulunmaktadır, bunun dışında tüm numunelerde tek faz β -SiAlON elde edilmiştir.

Yang ve ark.ları yaptıkları çalışmada, katı hal reaksiyon yöntemini kullanarak yüksek sıcaklıkta z değeri 1, x değeri 0-0.05 aralığında değişen numuneleri üretmişlerdir. XRD grafiği incelendiğinde, yüksek saflıkta hammaddelerden tek faz β -SiAlON üretmişlerdir. Yang ve ark.larının, yüksek saflıkta hammadde kullanarak ve katı hal reaksiyonu üretim yöntemiyle, CRN ile karşılaştırıldığında daha yüksek sıcaklık kullanarak elde ettikleri tek faz Sm^{+2} katkılı β -SiAlON fosfor tozları, tez kapsamında yapılan çalışmada, lityum katkısı ile kaolin hammaddesi kullanılarak elde edilmiştir (Yang vd., 2013).

4.2.2 Sm_x^{+2} katkılı β -SiAlON fosfor tozlarının Rietveld analiz sonuçları

CRN yöntemi ile 1500 °C'de 6 saat ısıtılma uğrayan β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Sm}_x^{+2}$ ($z=1$ ve $0.00 \leq x \leq 0.07$; x molce %) bileşimindeki fosfor tozlarının bünyelerinde oluşan fazların kantitatif miktarları, kafes parametreleri ve kristal boyutları Rietveld analizi yardımıyla belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.18. ve Çizelge 4.8.'de sunulmuştur.





Şekil 4.18. CRN yöntemi ile 1500 °C’de 6 saat ısıt işlem sonucu elde edilen $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Sm}_x^{+2}$ ($z=1$ ve $0.00 \leq x \leq 0.07$; x molce %) fazının kafes parametre (a_o ve c_o) değerleri.

Çizelge 4.8. CRN yöntemi ile 1500 °C’de 6 saat ısıt işleme uğrayan $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Sm}_x^{+2}$ ($z=1$ ve $0.00 \leq x \leq 0.07$; x molce %) bileşimindeki fosfor tozlarının bünyelerinde oluşan fazların kantitatif miktarları, kafes parametreleri ve kristal boyutlarının Rietveld analizi sonuçları.

	Katkı Değeri (x)	$\beta\text{-SiAlON}$ (%)	SiO_2N_2	Toplam	$\beta\text{-SiAlON}$ Kristal Boyutu (Å)
Sm	0	100,0	-	100,0	2166,0
	0,1	95,7	4,3	100,0	2331,6
	0,2	100,0	-	100,0	2562,0
	0,3	100,0	-	100,0	2505,6
	0,4	100,0	-	100,0	2496,3
	0,5	100,0	-	100,0	2090,0
	0,6	100,0	-	100,0	2261,9
	0,7	100,0	-	100,0	1702,4

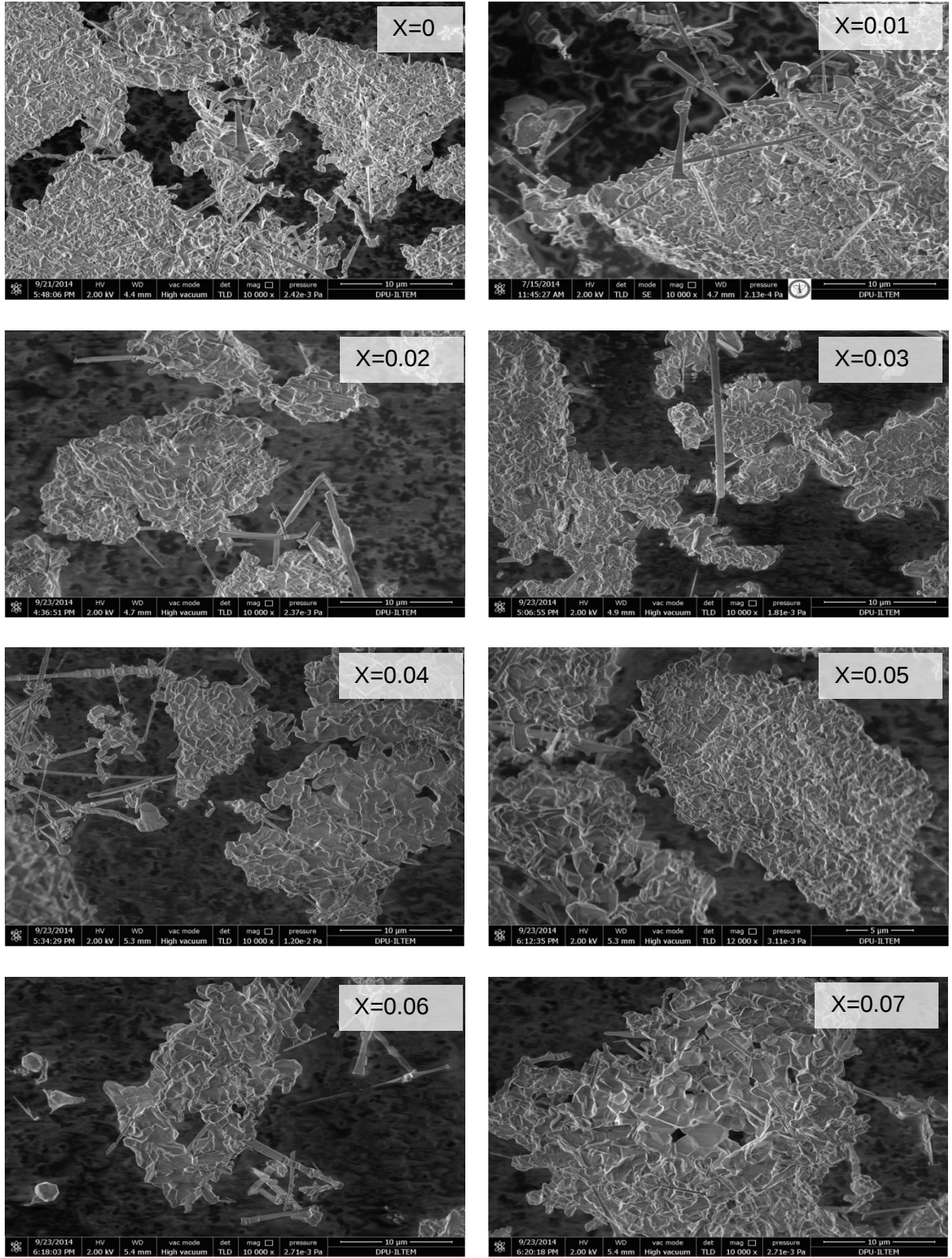
Rietveld analizi sonucuna göre, CRN yöntemini kullanarak 1500 °C’de 6 saat ısıt işlem sonucunda $z=1$ değerinde tek faz (%100) $\beta\text{-SiAlON}$ ($\beta\text{-Si}_5\text{Al}_1\text{O}_1\text{N}_7$) elde edildiği doğrulandığı Şekil 4.10.’de belirtilmişti. Aynı analizler Yb katkılı numunelerde

olduğu gibi Sm RE'leri ile $0.00 \leq x \leq 0.07$ oranlarında katkılanmış bileşimlerin XRD paternleri üzerinde de tekrarlanmış ve bunun sonucunda RE katkılı numunelerden 7 adet Rietveld analiz sonucu kaydedilmiştir (yapılan detaylı analizlere ait grafikler burada sunulmamıştır). Elde edilen bu analizlerden, RE katkılı ve katkısız sistemlerde oluşan $\beta\text{-Si}_5\text{Al}_1\text{O}_1\text{N}_7$ fazının kafes parametreleri hesaplanarak Şekil 4.18.'de sunulan veriler kaydedilmiştir. Buna göre, Sm katkılı bileşimlerde $\beta\text{-Si}_5\text{Al}_1\text{O}_1\text{N}_7$ fazının a_0 ve c_0 kafes sabiti değerlerinde bir azalma eğilimi olduğu tespit edilmiştir. $\beta\text{-Si}_5\text{Al}_1\text{O}_1\text{N}_7$ 'un kafes sabitleri değerlerindeki hesaplanan bu farklılıklar, ana kristal yapının Sm ile katkılandığına işaret etmektedir.

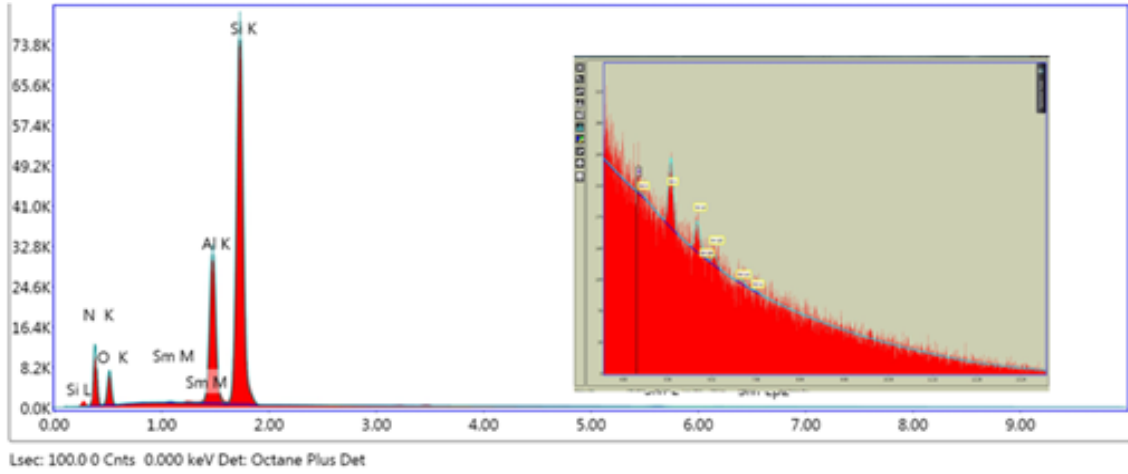
Çizelge 4.8.'de sunulan kantitatif analiz sonuçları değerlendirildiğinde, Sm katkılı sistemde ise oluşan ikincil faz %4 civarında SiO_2N_2 'dir. Bununla birlikte, CRN ile sentezlenen $\beta\text{-SiAlON}$ 'un ortalama tane boyutunun 200-250 nm civarında olduğu belirlenmiştir.

4.2.3. Sm^{+2} katkılı $\beta\text{-SiAlON}$ fosfor tozlarının elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçınımlı X-ışınları (EDX) spektroskopi analizleri

1050 °C'de 1 saat ve 1500 °C'de 6 saat CRN ile ısıtılmış görmüş $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$: Sm_x^{+2} ($z=1$ ve $0.00 \leq x \leq 0.07$; x molce %) bileşimlerinin mikro yapılarını ve içeriğini araştırmak amacıyla SEM ve EDX analizlerine başvurulmuştur. Analiz sonucunda elde edilen SEM görüntüleri ve EDX analizleri Şekil 4.19.'da verilmiştir.



Şekil 4.19. 1050 °C'de 1 saat ve 1500 °C'de 6 saat CRN ile ısıtılmış $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Sm}_x^{+2}$ ($z=1$ ve $0.00 \leq x \leq 0.07$; x molce %) bileşimlerinin SEM görüntüleri.



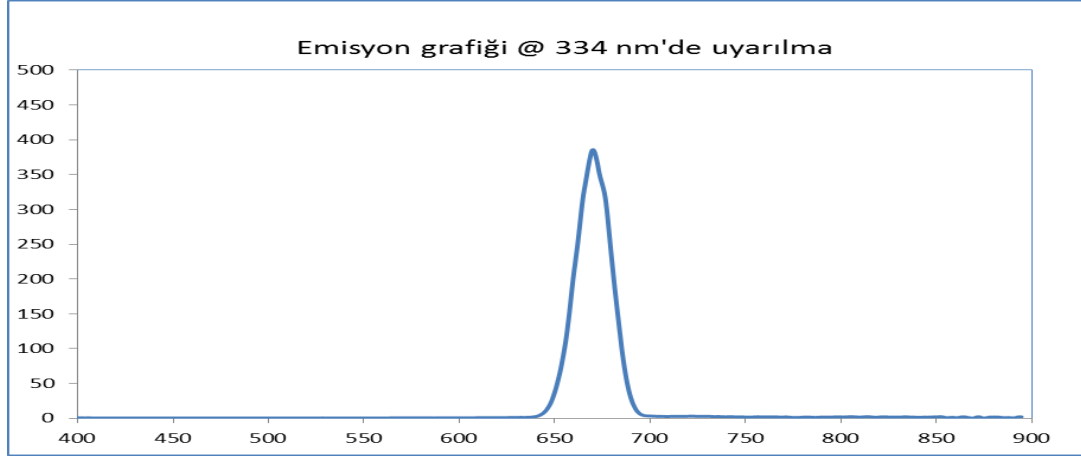
Şekil 4.20. 1050 °C’de 1 saat ve 1500 °C’de 6 saat CRN ile elde edilen β -Si₅Al₁O₁N₇:Sm_{0.01}⁺² tanelerinden kaydedilmiş EDX spektrumu.

β -SiAlON tanelerinin genellikle iğnemsiz uzun ve hekzagonal çekirdek formunda kısa tanelerden oluştuğu gözlemlenmiştir. Özellikle çekirdek şekilli kısa β -SiAlON tane morfolojisi, yüksek saflıkta tozların kullanılmasıyla üretilen β -SiAlON fazına oldukça benzer olduğu söylenebilir (Chung vd., 2012). Bu farklılığın oluşmasında, bilinen literatürde ilk kez bu tez kapsamında kaolenden β -SiAlON fazının sentezlenmesine yönelik başlangıçta ergitici ve/veya aktivatör olarak kullanımı seçilen Li₂O gösterilebilir. $x=0.01-0.07$ arasında elde edilen SEM görüntüleri bu öngörüye destekler niteliktedir. Çünkü artan RE oksit içeriğiyle birlikte, SEM görüntülerinde hekzagonal şekilli tane oluşumlarının arttığı ve iğnemsiz yapıların ise yok olduğu gözlemlenmiştir. Burada, RE oksitlerinin de düşük sıcaklıkta oluşacak bir Li-Si-Al-O-N sıvı fazının miktarına yapacağı katkı ile hekzagonal şekilli β -SiAlON tane oluşumlarının hızlanmış olabileceği düşünülmektedir.

$x=0.01$ Sm katkılı numunelerden kaydedilen EDX spektralarında Sm piklerinin bulunduğu açık bir şekilde görülebilmektedir. EDX analizi gerçekleştirilirken, mikroyapıda tek başına bulunan hekzagonal şekilli 1 μ m’den daha kalın taneler tercih edilmiştir. Dolayısıyla, Sm’un β -SiAlON tanelerinin EDX analizinde görülmesi, CRN yöntemi ile Sm ile aktive edilmiş β -SiAlON fazının üretildiği destekleyen önemli bir veri sunmaktadır.

4.2.4. Sm^{+2} katkılı β -SiAlON fosfor tozlarının fotolüminesans analizi

1050°C'de 1 saat ve 1500 °C'de 6 saat CRN ile ısıtılmış β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Sm}_x^{+2}$ ($z=1$ ve $x=0.06$; x molce %) bileşiminin PL spektrumu Şekil 4.21.'de gösterilmiştir.

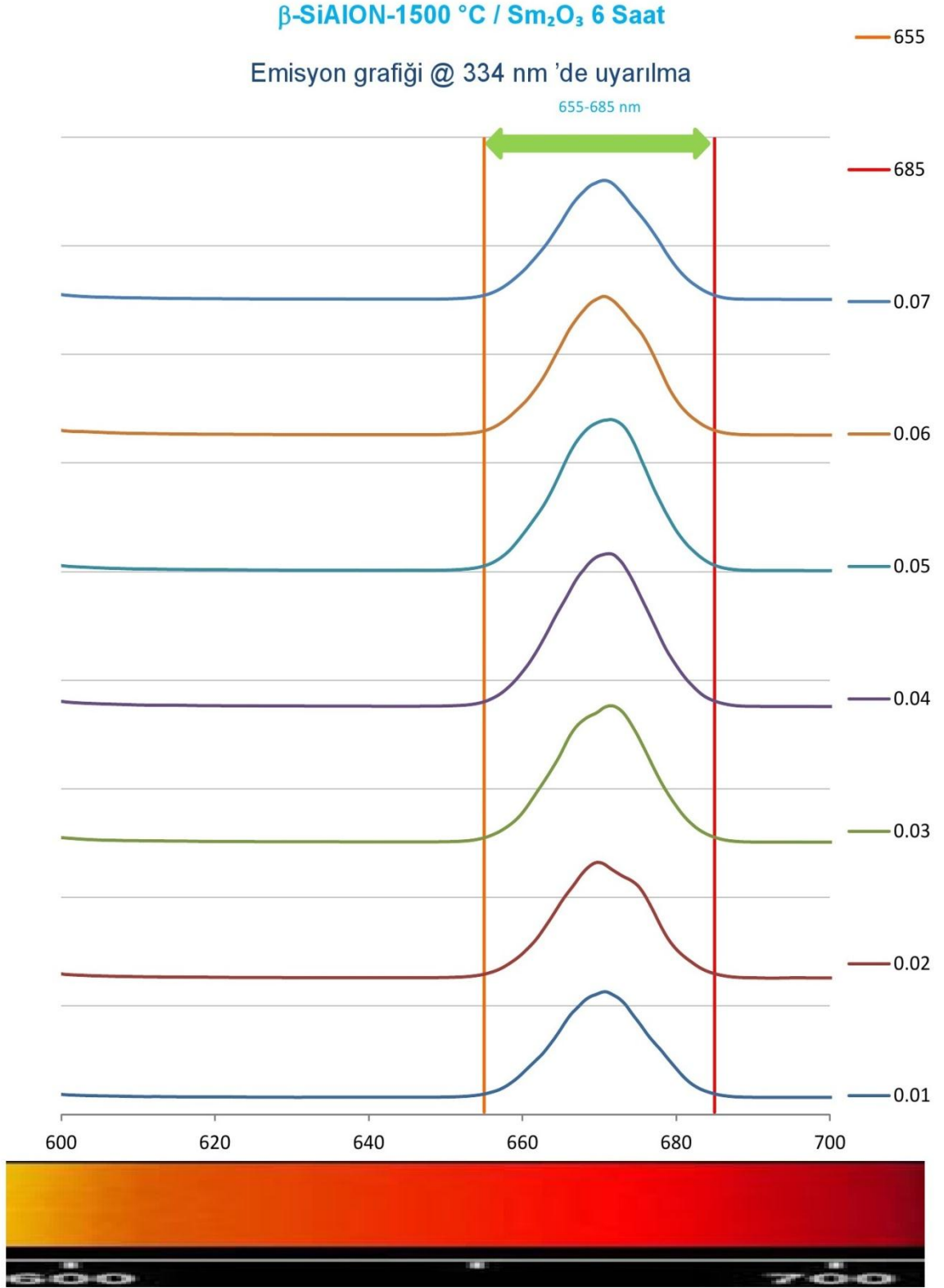


Şekil 4.21. 1050 °C'de 1 saat ve 1500 °C'de 6 saat CRN ile ısıtılmış β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Sm}_x^{+2}$ ($z=1$ ve $x \leq 0.06$; x molce %) bileşiminin PL spektrumu.

Sm^{+2} katkılı numunelerin uyarılma dalga boyları, vermiş oldukları yayılım dereceleri Çizelge 4.9.'da verilmiştir. 1050°C'de 1 saat ve 1500 °C'de 6 saat CRN ile ısıtılmış β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Sm}_x^{+2}$ ($z=1$ ve $0.01 < x < 0.07$; x molce %) bileşiminin PL spektrumu Şekil 4.15.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. Sm^{+2} katkılı β -SiAlON'ların genel olarak uyarılma dereceleri ve vermiş oldukları yayılım dereceleri.

Katkı	Samaryum (Sm^{+2})
Sıcaklık	1500 °C
Süre	6 saat
Uyarılma →	334 nm' de uyarılma
% ↓	
0,01-0,07	670 nm

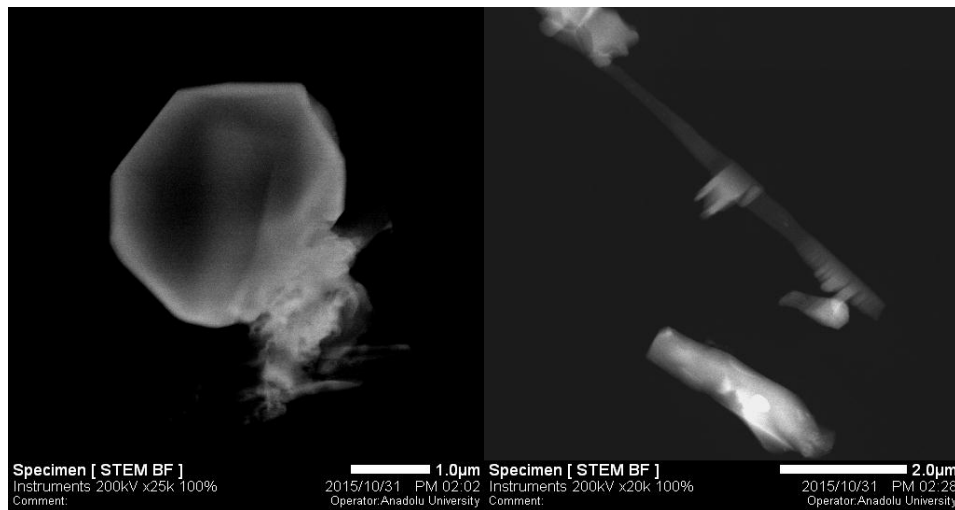


Şekil 4.22. 1050 °C'de 1 saat ve 1500 °C'de 6 saat CRN ile ısıtılmış β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}: Sm_x⁺² (z=1 ve 0.01≤x≤0.12; x molce %) numunelerinin PL spektrum.

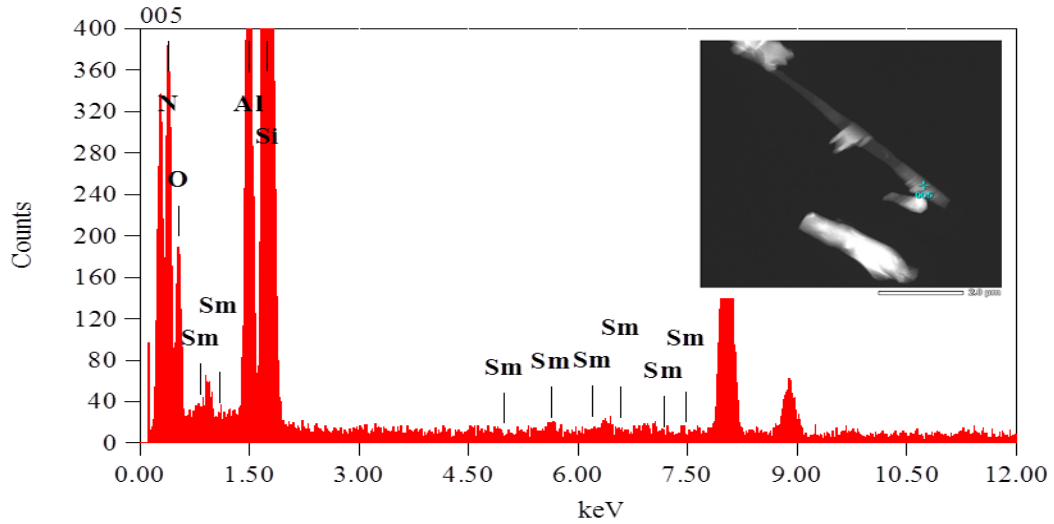
Şekil 4.21.- 4.23. 'de görüldüğü üzere, CRN prosesi ile kaolenden elde edilen Sm katkılı ($x=0.06$ % mol) β - $\text{Si}_5\text{Al}_1\text{O}_1\text{N}_7$ fazını içeren tozlardan kaydedilen PL spektrumunu göstermektedir. Burada öncelikle, 200-400 nm aralığındaki geniş bir bölgeden gerçekleştirilen uyarılma spektrumunda 334 nm civarında Sm^{+2} 'nin $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d^1$ absorpsiyonundan kaynaklanan pikler gözlemlenmiştir (Yang vd., 2013). Sonrasında 334 nm ile uyarılan $x=0.06$ % mol bileşimine sahip numune 645-700 nm aralığında 670 nm'de maksimum noktaya sahip kırmızı yayınıma karşılık gelen geniş bir pik vermiştir. Literatürde saf tozlarla üretilmiş Sm^{+2} katkılı β -SiAlON'daki yayının pikinin 600-800 nm aralığında tespit edildiği düşünüldüğünde (Ryu vd., 2010), burada β - $\text{Si}_5\text{Al}_1\text{O}_1\text{N}_7$ ana kafes yapısının Sm^{+2} ile katkılandığı söylenebilir.

4.2.5. Sm^{+2} katkılı β -SiAlON fosfor tozlarının geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analiz sonuçları

1050°C'de 1 saat ve 1500 °C'de 6 saat CRN ile ısıtılmış β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Sm}_x^{+2}$ ($z=1$ ve $x=0.07$; x molce %) bileşiminin taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) görüntüsü ve (c) β -SiAlON tanelerinden kaydedilen EDX spektrumu Şekil 4.23.'te gösterilmiştir. TEM numuneleri en yüksek β -SiAlON içeren numunelerden seçilmiştir.



Şekil 4.23. (a-b) Sm katkılı β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{RE}_x$ ($z=1$, $x=0,7$ molce ve 1500 °C'de 6 saat) numunesinin taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) görüntüsü ve (c) β -SiAlON tanelerinden kaydedilen EDX spektrumu.



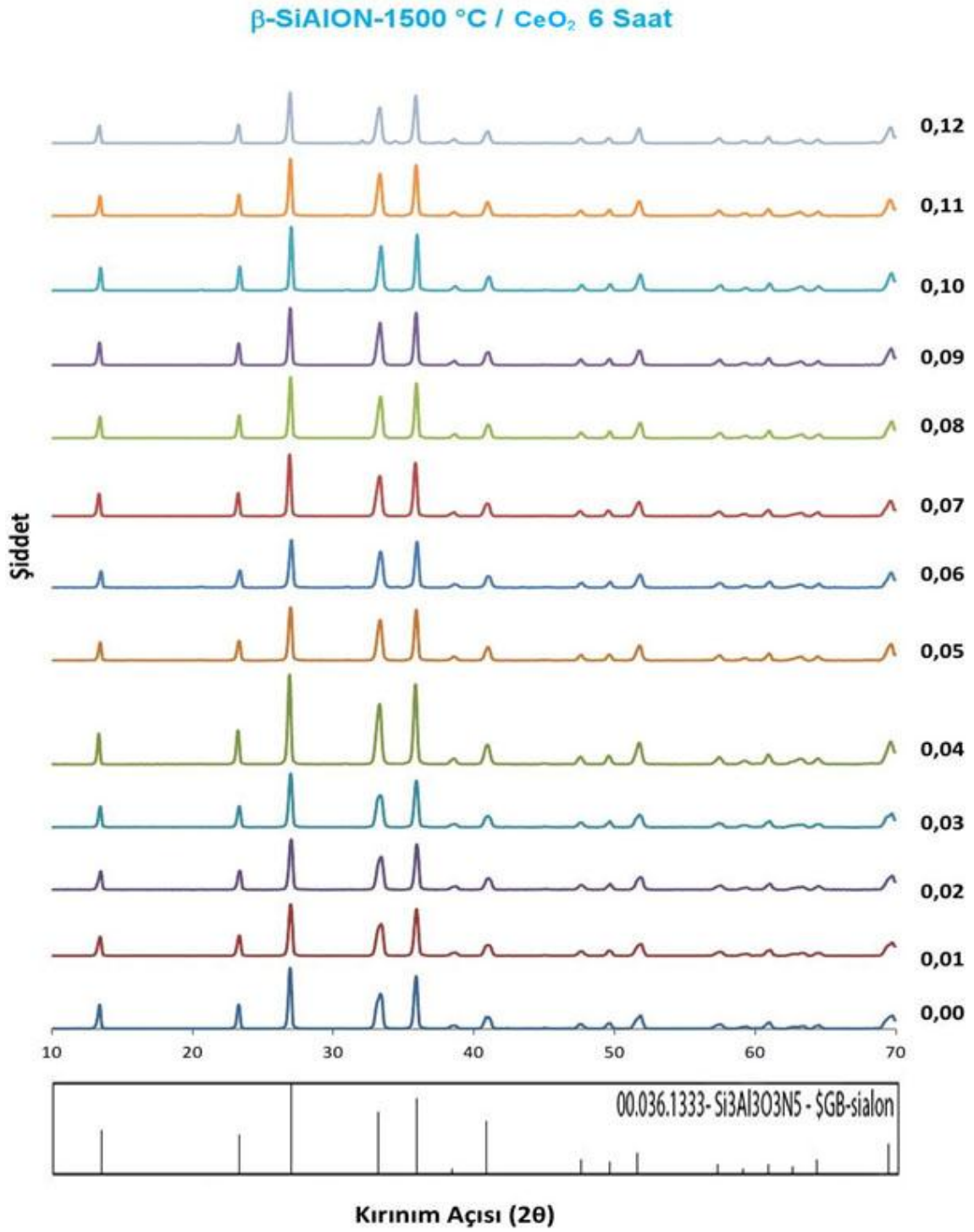
Şekil 4.23. (a-b) Sm katkılı β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:RE_x (z=1, x=0,7 molce ve 1500 °C’de 6 saat) numunesinin taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) görüntüsü ve (c) β -SiAlON tanelerinden kaydedilen EDX spektrumu (devamı).

X değeri 0,07 Sm⁺² katkılı β -SiAlON tozlarının TEM ve EDX sonuçları birlikte Şekil 4.23’de gösterilmiştir. Tanelerde Yb katkılı β -SiAlON numunelerde olduğu gibi, N (azot) elementinin varlığına rastlanması başarılı bir şekilde CRN işleminin yapıldığını göstermektedir. Bununla birlikte EDX analizlerinde her bir katkı sistemindeki RE’nin EDX spektrumunda açıkça gözlemlenebilir olması, Sm nadir toprak elementlerinin β -SiAlON tanelerini aktive ettiğini göstermiştir. Bu sonuçlar, Sm katkılı β -SiAlON için gerçekleştirilen XRD, SEM-EDX ve PL analiz verilerini de ayrıca destekler niteliktedir.

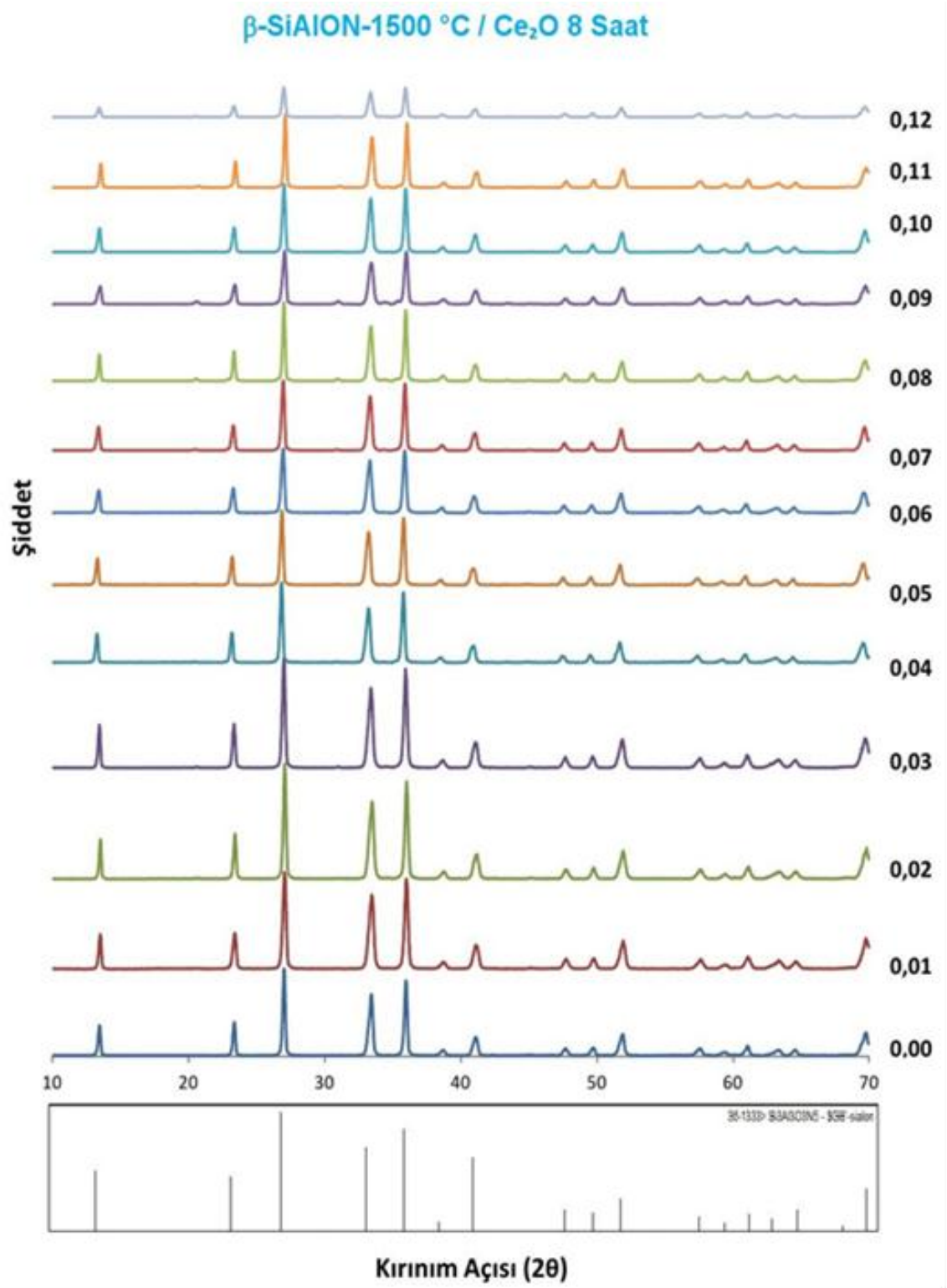
4.3. β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}: Ce_x⁺³ (z=1 ve 0.0 ≤ x ≤ 0.12; x Molce %) Fosfor Tozlarının Isıl İşlem Sonuçları

4.3.1. Ce_x⁺³ katkılı β -SiAlON fosfor tozlarının XRD analiz sonuçları

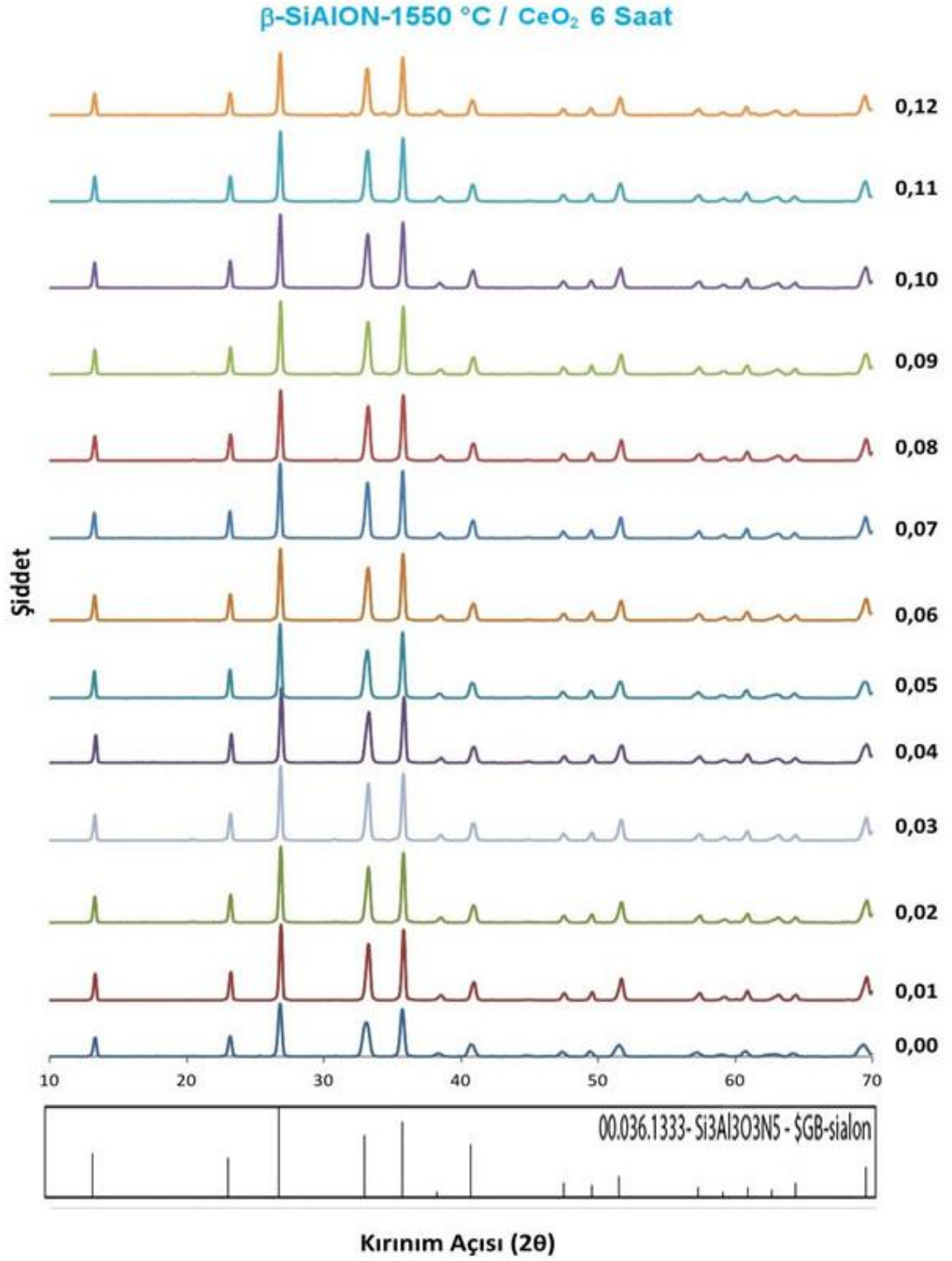
Yb ve Sm katkılı numunler için x değeri 0-0.07 aralığında tercih edilirken Ce katkılı numuneler için ise x değeri 0-0,12 seçilmiştir. Bu numunelerin sentezlenen β -SiAlON numuneleri için 1050 °C’de 1 saat ve 1500 °C ve 1550 °C’de 6 ve 8 saat kalsine edilmiş β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}: Ce_x⁺³ (z=1 ve 0.00 ≤ x ≤ 0,12; x molce %) numunelerin içeriğindeki fazları belirlemek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. Yapılan XRD analizleri sonucunda elde edilen veriler Şekil 4.24-4.27’de ve bu analizler sonucunda elde edilen fazlar ise Çizelge 4.10.’da gösterilmiştir.



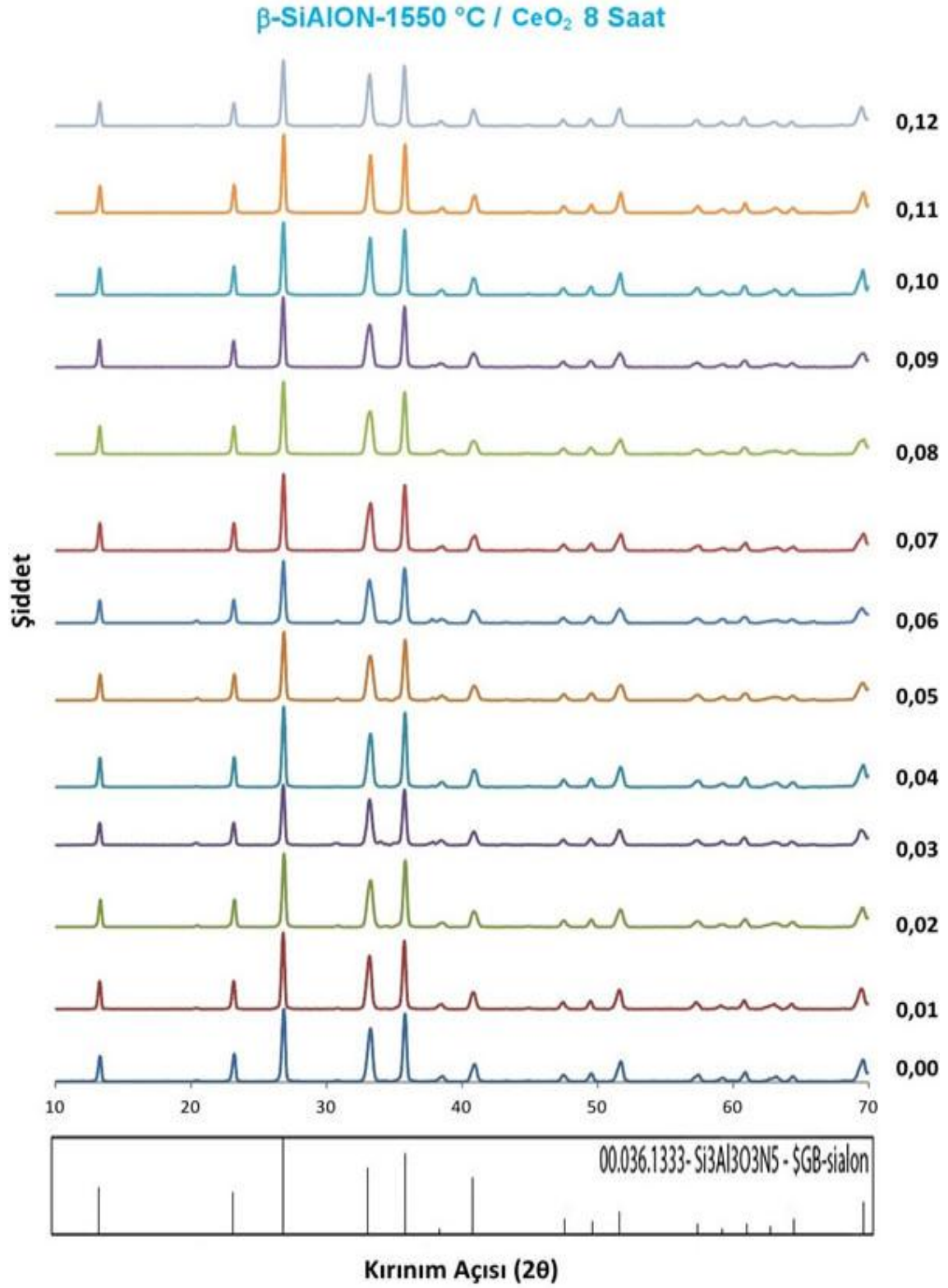
Şekil 4.24. 1050 °C’de 1 saat ve 1500 °C’de 6 saat kalsine edilmiş β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}: Ce_x⁺³ (z=1 ve 0.00≤x≤0,12; x molce %) numunelerin XRD sonuçları.



Şekil 4.25. 1050 °C’de 1 saat ve 1500 °C’de 8 saat kalsine edilmiş β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}: Ce_x⁺³ (z=1 ve 0.00≤x≤0,12; x molce %) numunelerin XRD sonuçları



Şekil 4.26. 1050 °C’de 1 saat ve 1550 °C’de 6 saat kalsine edilmiş β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}: Ce_x⁺³ (z=1 ve 0,00≤x≤0,12; x molce %) numunelerin XRD sonuçları.



Şekil 4.27. 1050 °C’de 1 saat ve 1550 °C’de 8 saat kalsine edilmiş β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Ce_x⁺³ (z=1 ve 0.00≤x≤0,12; x molce %) numunelerin XRD sonuçları.

Diğer katkılı β -SiAlON fosfor tozlarında olduğu gibi z değeri 1 olan kompozisyonlara Ce^{+3} iyonu katkılanmıştır. 1050 °C’de 1’er saat ve 1500 °C’de 6-8 saat bekleme sürelerinde ve 1550 °C’de 6-8 saat bekleme sürelerinde CRN yöntemi kullanılarak x değeri 0- 0.12 aralığında değişen numuneler için üretim yapılmıştır. Isıl işlem sonunda elde edilen tüm x değerleri için, %95’in üstünde β -Si₅Al₁O₁N₇ olduğu tespit edilmiştir.

Mevcut literatürde Ce^{+3} katkılı β -SiAlON çalışmaları incelendiğinde, Lin Gan ve ark.ları yüksek saflıkta hammaddeler kullanarak, 1800°C gibi yüksek bir sıcaklıkta β -SiAlON ürettişlerdir, z değeri 0.5 ve altı olan kompozisyonlarda tek faz β -SiAlON elde etmişlerdir. Z değeri arttıkça 12H, 15R, 27R, 8H gibi fazların elde edildiği çalışmada mevcuttur. (Gana vd., 2013).

Ryu ve ark.ları yüksek saflıkta hammaddeler ile farklı miktarlarda Ce^{+3} katkılı β -SiAlON ürettişlerdir. Bu çalışmanın XRD verileri incelendiğinde, tek faz β -SiAlON elde etmelerinin yanında artan x değeri (x=0.03 ve üstü) için α -SiAlON ve JEM diye adlandırılan Ce iyonunun miktarına bağlı olarak oluşan Ce- Al (SiAlON) fazlarının olduğu görülmektedir. (Ryu vd., 2010).

Yang ve ark.ları ise yüksek saflıkta hammaddeler kullanarak, katı hal sinterleme metodu ile z değeri 1 olan Ce^{+3} katkılı β -SiAlON tozları elde etmişlerdir. X değeri 0.03 olan numune için β -SiAlON tek fazının olduğu görülmektedir. (Yang vd., 2013).

Literatür genel olarak incelendiğinde, Ce^{+3} katkılı β -SiAlON tek fazı yüksek saflıkta hammaddelerden elde edilmiştir. Tez kapsamında yapılan bu çalışmada ise, Şekil. 4.10-4.13’deki XRD grafikleri incelendiğinde de görüldüğü gibi %95’in üzerinde β -SiAlON tek fazının başarıyla üretildiği görülmektedir.

Çalışmada, Ce^{+3} katkısına bağlı oluşan JEM gibi herhangi bir faz oluşmamıştır. Oluşan ikincil fazlar, sıcaklık değişimine göre incelendiğinde 1500°C ‘de 6 ve 8 saat için de β -SiAlON fazının yanı sıra, α -Si₃N₄ ve Al₉Si fazı oluşmuştur. 1550°C ‘de aynı sinterleme süreleri için, oluşan bu fazların yanı sıra, SiC, SiO₂ ve Al₂OC fazlarının olduğu görülmüştür. Oluşan bu ikincil fazların XRD grafiklerinde gösterilmemesinin nedeni oranlarının %0.01-2 arasında değişmesinden dolayı pik şiddetlerinin grafikte görülmeyecek kadar düşük olmasıdır.

Veriler genel olarak değerlendirildiğinde, Ce^{+3} katkılı β -SiAlON tek fazı literatürde yüksek saflıkta hammaddeler kullanılarak ve, yüksek sıcaklıklarda elde edilirken, yapılan çalışmada kaolenden ve nispeten daha düşük sıcaklık kullanılarak CRN metodu ile elde edilmiştir. β -SiAlON fazının kantitatif yüzdeleri sıcaklıkla karşılaştırılırsa, 1500°C ‘de 6 saat

için %98, 8 saat için % 97, 1550°C 'de 6 saat için %97, 8 saat için ise %95'tir. (Bu veriler Rietveld metodu ile elde edilmiş, bölüm 4.3.2.'de ayrıntılarıyla gösterilmiştir.)

Çizelge 4.10. 1500 ve 1550°C için hazırlanan β -SiAlON:Yb_x⁺² (z=1, 0.00 ≤x≤0.12; x molce %) kompozisyonlarının CRN ile ısıtılma işlemi sonrasında elde edilen fazlar.

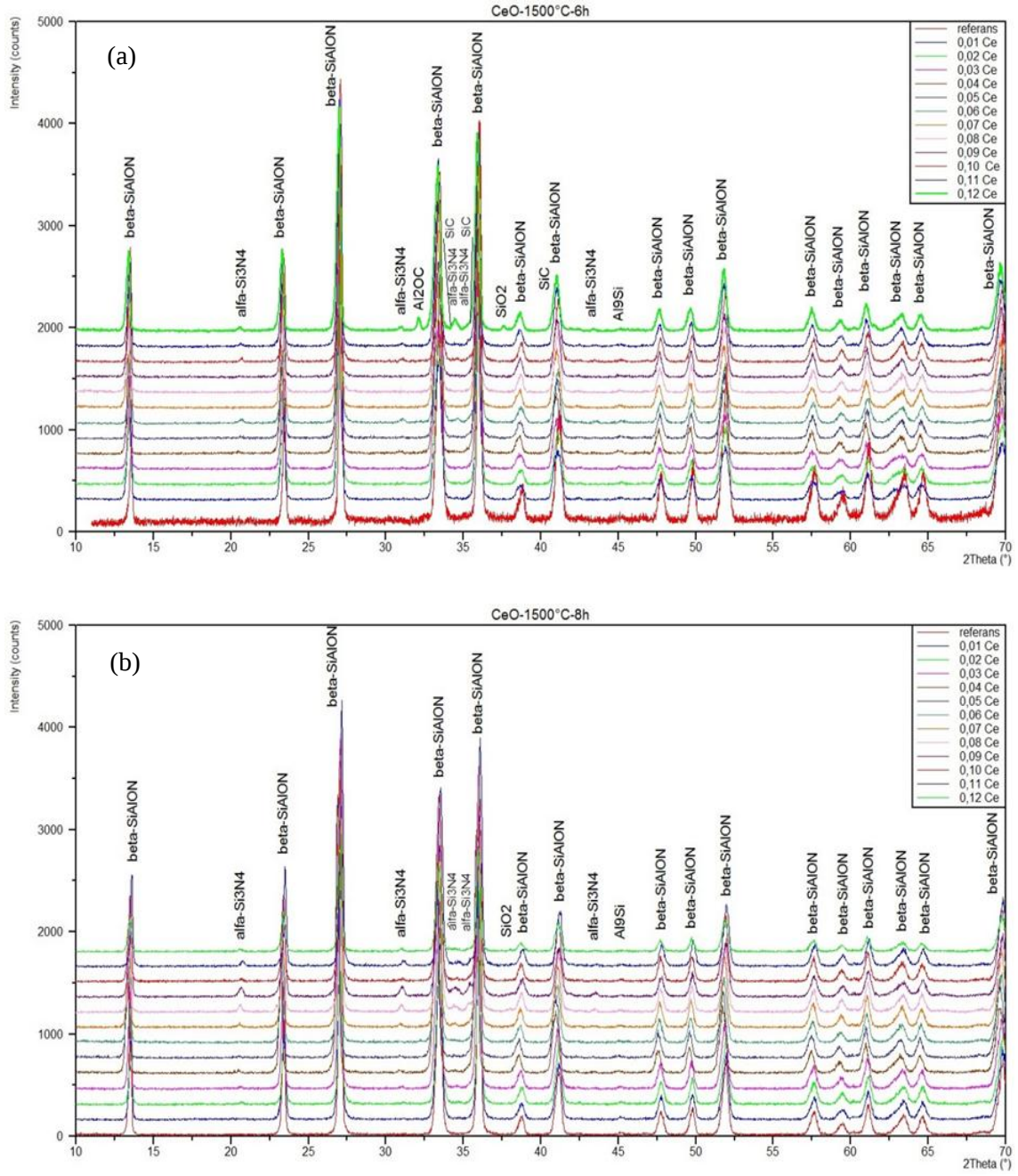
Sinterleme Sıcaklığı/Süresi	Yb ⁺² Katkılı Kompozisyonlarda Gözlenen Fazlar			
% Katkı Miktarı	1500 °C / 6 saat	1500 °C / 8 saat	1550 °C / 6 saat	1550 °C / 8 saat
X=0.00	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	*β-SiAlON *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si
X=0.01	*β-SiAlON *Al ₉ Si	*β-SiAlON *Al ₉ Si	*β-SiAlON *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si
X=0.02	*β-SiAlON *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si
X=0.03	*β-SiAlON *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si *SiC *SiO ₂
X=0.04	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si *SiC *SiO ₂
X=0.05	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si *SiC *SiO ₂
X=0.06	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si *SiC *SiO ₂
X=0.07	*β-SiAlON *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	*β-SiAlON *Al ₉ Si	*β-SiAlON *Al ₉ Si
X=0.08	*β-SiAlON *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si *SiO ₂	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	*β-SiAlON *Al ₉ Si *SiC *SiO ₂
X=0.09	*β-SiAlON *Al ₉ Si	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si *SiO ₂	*β-SiAlON *α-Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	*β-SiAlON *Al ₉ Si *SiC *SiO ₂

X=0.10	* β -SiAlON * α -Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	* β -SiAlON * α -Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	* β -SiAlON * α -Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	* β -SiAlON * α -Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si
X=0.11	* β -SiAlON * α -Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	* β -SiAlON * α -Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si *SiO ₂	* β -SiAlON * α -Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	* β -SiAlON *Al ₉ Si *SiC *SiO ₂
X=0.12	* β -SiAlON * α -Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si	* β -SiAlON * α -Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si *SiO ₂	* β -SiAlON * α -Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si *SiC *SiO ₂ *Al ₂ OC	* β -SiAlON * α -Si ₃ N ₄ *Al ₉ Si *SiC *SiO ₂ *Al ₂ OC

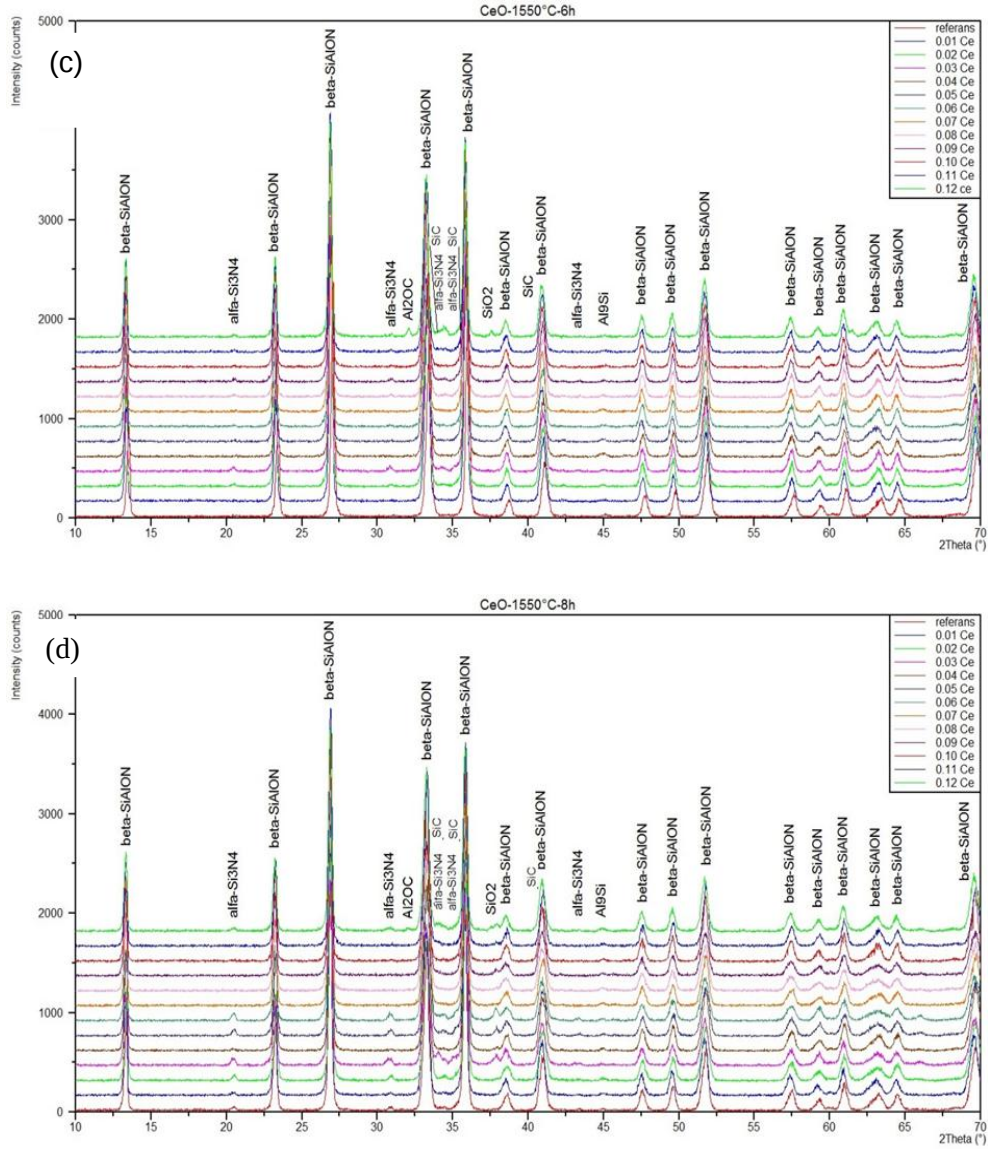
4.3.2. RE= Ce_x⁺³ katkılı β -SiAlON fosfor tozlarının Rietveld analiz sonuçları

CRN yöntemi ile 1500 °C’de 6 saat ısıtılma uğrayan β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Ce_x⁺³ (z=1 ve 0.00≤x≤0.12; x molce %) bileşimindeki fosfor tozlarının bünyelerinde oluşan fazların kantitatif miktarları ve kafes parametreleri Rietveld analizi yardımıyla belirlenmiştir. X-ışını difraksiyonu (XRD) analizleri Rigaku Miniflex (Dumlupınar Üniversitesi) ve Rigaku RINT2000 (Anadolu Üniversitesi) cihazlarında gerçekleştirilmiştir. 10-70°C 2 θ aralığında Cu K α radyasyonu kullanılan çekimlerde slit sistemi sabit tutulmuştur. Her iki cihaz da 40V ve 30A değerlerinde çalıştırılmıştır. Elde edilen piklerin faz-eşleştirme işlemi High Score Plus, PDXL ve Jade yazılımları ile gerçekleştirilmiştir. Kantitatif analiz hesaplamalarında High Score Plus ve MAUD (Material Analysis Usind Diffraction) yazılımları kullanılmıştır. Kantitatif analiz sırasında fazların tümünün; alt alan (background) parametreleri, ölçek (scale) parametreleri, temel faz parametreleri, mikroyapı parametreleri ve kristal yapı parametreleri düzeltilmiştir (refinement).

Ce katkılı β -SiAlON karışımlarının 1500 °C ve 1550 °C – 6 saat ve 8 saat tutma süreleri sonucunda elde edilen XRD grafikleri Şekil 4.29.’da verilmiştir.



Şekil 4.29. Ce^{+3} katkılı β -SiAlON reçetelerinin ısıtılma sıcaklığı ve tutma süresine bağlı faz gelişimi, a) 1500°C 6 saat, b) 8 saat, c) 1550°C de 6 saat ve d) 8saat için.



Şekil 4.29. Ce^{+3} katkılı β -SiAlON reçetelerinin ısıtılma sıcaklığı ve tutma süresine bağlı faz gelişimi, **a)** 1500°C 6 saat, **b)** 8 saat, **c)** 1550°C de 6 saat ve **d)** 8saat için (devam).

Ce^{+3} ilave edilerek oluşturulan ve 1500°C de 6 saat ısıtılma tabi tutulan reçetelerde ortalama olarak ağırlıkça %98.23 β -SiAlON olduğu hesaplanmıştır (Çizelge 4.11.). Safsızlık olarak, reçetelerin hemen hemen tamamında α -Si₃N₄ ve Al₉Si fazları belirlenmiştir. Molce % 0.12 Ce^{+3} içeren kompozisyonda ise α -Si₃N₄ ve Al₉Si fazlarının dışında SiC, SiO₂ ve Al₂OC fazları da tespit edilmiştir. Ancak molce % 0.12 Ce içeren reçetede dahi β -SiAlON miktarı ağırlıkça %92'nin üzerindedir. XRD çalışmaları sonucu reçetelerin hiçbirinde CeO₂'e bağlı bir faz tespit edilmemiş olması; kullanılan Ce'un tamamının β -SiAlON (ve/veya diğer fazlar) içinde çözündüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.11. Ce^{+3} katkılı β -SiAlON karışımlarının sıcaklık ve süreye bağlı faz gelişimleri ve miktarları.

Ce-1500°C-6h														
	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.1	0.11	0.12	Ort.
β -SiAlON	98.96	99.45	99.54	99.54	97.92	99.17	96.64	99.37	99.57	99.66	97.10	97.42	92.67	98.23
α -Si ₃ N ₄	0.63	0.00	0.00	0.00	1.11	0.50	2.70	0.00	0.00	0.00	1.94	1.75	2.32	0.84
Al ₉ Si	0.41	0.55	0.46	0.46	0.97	0.33	0.66	0.63	0.43	0.34	0.96	0.84	0.54	0.58
SiC													1.48	1.48
SiO ₂													0.80	0.80
Al ₂ OC													2.20	2.20
Toplam	100.0	100.0	100.	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Ce-1550°C-6h														
	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.1	0.11	0.12	Ort.
β -SiAlON	98.10	98.84	97.71	96.80	97.65	97.37	97.04	97.62	98.08	97.64	98.34	98.24	91.93	97.34
α -Si ₃ N ₄	0.81	0.00	1.52	2.64	0.31	0.79	1.15	0.00	1.36	1.86	0.87	1.24	1.34	1.07
Al ₉ Si	1.09	1.16	0.76	0.56	2.04	1.84	1.81	2.38	0.55	0.50	0.79	0.52	0.32	1.10
SiC													3.29	3.29
SiO ₂													1.15	1.15
Al ₂ OC													1.98	1.98
Toplam	100.0	100.0	99.99	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	99.99	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Ce-1500°C-8h														
	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.1	0.11	0.12	Ort.
β -SiAlON	99.40	99.42	97.99	98.55	98.17	97.50	99.40	97.04	94.63	92.14	97.46	95.91	95.46	97.16
α -Si ₃ N ₄	0.00	0.00	1.11	1.04	1.22	1.19	0.34	2.04	4.25	6.57	1.58	3.16	3.09	1.97
Al ₉ Si	0.60	0.58	0.90	0.41	0.61	1.32	0.27	0.92	0.48	0.53	0.95	0.54	0.64	0.67
SiO ₂									0.65	0.76		0.39	0.81	0.65
Toplam	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Ce-1550°C-8h														
	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.1	0.11	0.12	Ort.
β -SiAlON	97.05	97.72	96.29	88.95	97.18	92.71	87.05	97.73	97.27	95.25	97.20	94.60	91.88	94.68
α -Si ₃ N ₄	2.24	1.68	3.18	4.43	0.78	3.71	5.19				0.85		1.93	2.67
Al ₉ Si	0.71	0.60	0.53	0.56	0.64	0.61	0.77	2.27	0.83	0.85	1.95	1.52	0.74	0.97
SiC				4.65	1.01	1.77	3.86		1.59	2.89		3.11	3.46	2.79
SiO ₂				1.42	0.39	1.19	3.13		0.31	1.00		0.76	1.14	1.17
Al ₂ OC													0.85	0.85
Toplam	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	99.99	100.0	100.0	100.0	99.99	100.0	99.99	100.0	100.0

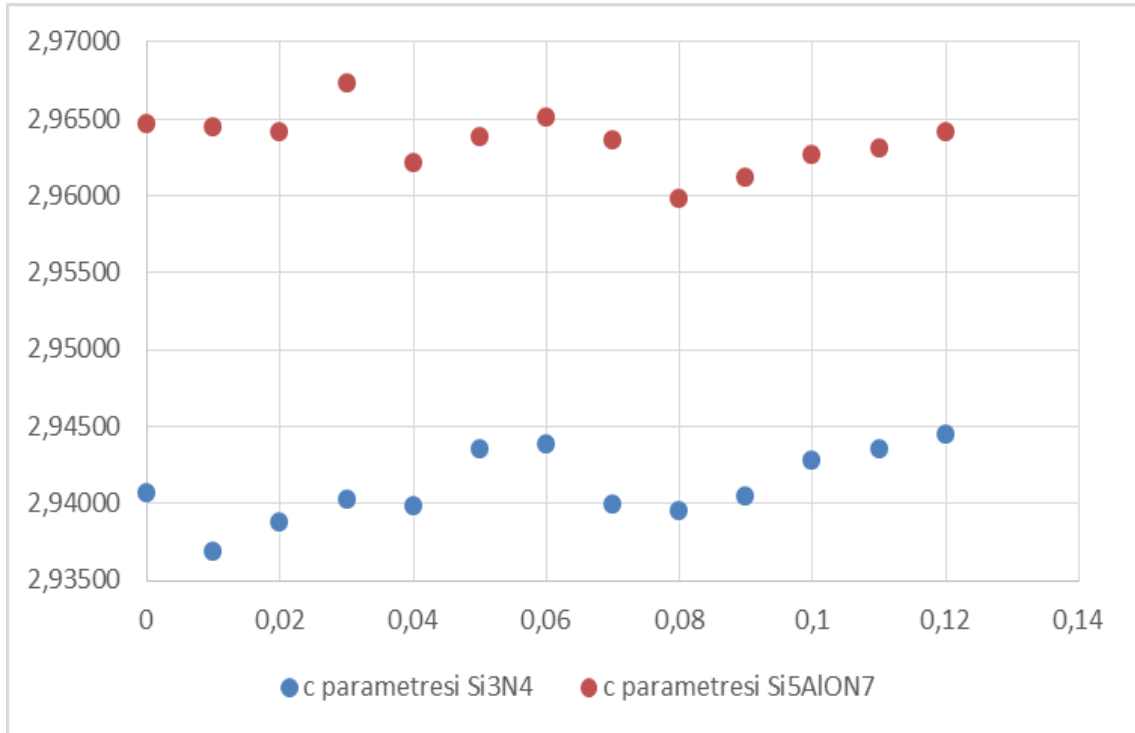
Isıl işlem sıcaklığında tutma süresi 6 saat de sabit tutularak, ısıtım işlem sıcaklığının 1550°C ye yükseltildiği reçeteler (Ce-1550°C-6h), 1500°C de ısıtım işlem uygulanan reçeteler ile benzer faz içeriğine sahiptir. Bununla birlikte, sıcaklığın 50°C yükseltilmesi ile β -SiAlON miktarı azalırken (ortalama ağırlıkça %97.34) β -SiAlON dışındaki fazların miktarı yükselmektedir. Hem 1500°C hem de 1550°C de ağırlıkça % 0.12 Ce^{+3} içeren reçetelerin aynı içeriğe sahip olması, uygulanan ısıtım işlem sıcaklığının yanında, karışımların fırın içindeki konumlarının da önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Deneysel çalışmalar sırasında bir tanesi referans numune olmak üzere (katkı miktarı içermeyen) tüp fırın içine dört tane karışım konulmaktadır. Molce % 0.12 Ce^{+3} içeren kompozisyonun faz içeriği incelendiğinde, azot gazı ile ilk etkileşen kompozisyonda çıkan gazların, sıralı diğer karışımlar üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Ce^{+3} katkılı reçetelerin 1500°C ve 1550°C de 8 saat ısıtım işleme tabi tutulması ile sırasıyla, ortalama ağırlıkça %97.16 ve 94.68 β -SiAlON oluştuğu hesaplanmıştır. Genel olarak ısıtım işlem sıcaklığının 1500°C den 1550°C ye ve ısıtım işlem süresinin 6 saat ten 8 saate yükseltilmesi ile β -SiAlON miktarı azalmakta, diğer fazların miktarı yükselmektedir. Özellikle Ce-1550°C-8h de oluşan fazların tipi ve miktarının Ce^{+3} içeriğinden bağımsız olması; karbon miktarı, karıştırma ve karışımların fırın içindeki konumları gibi proses parametrelerinin son derece kontrollü yapılması gerektiğini ortaya koymaktadır.

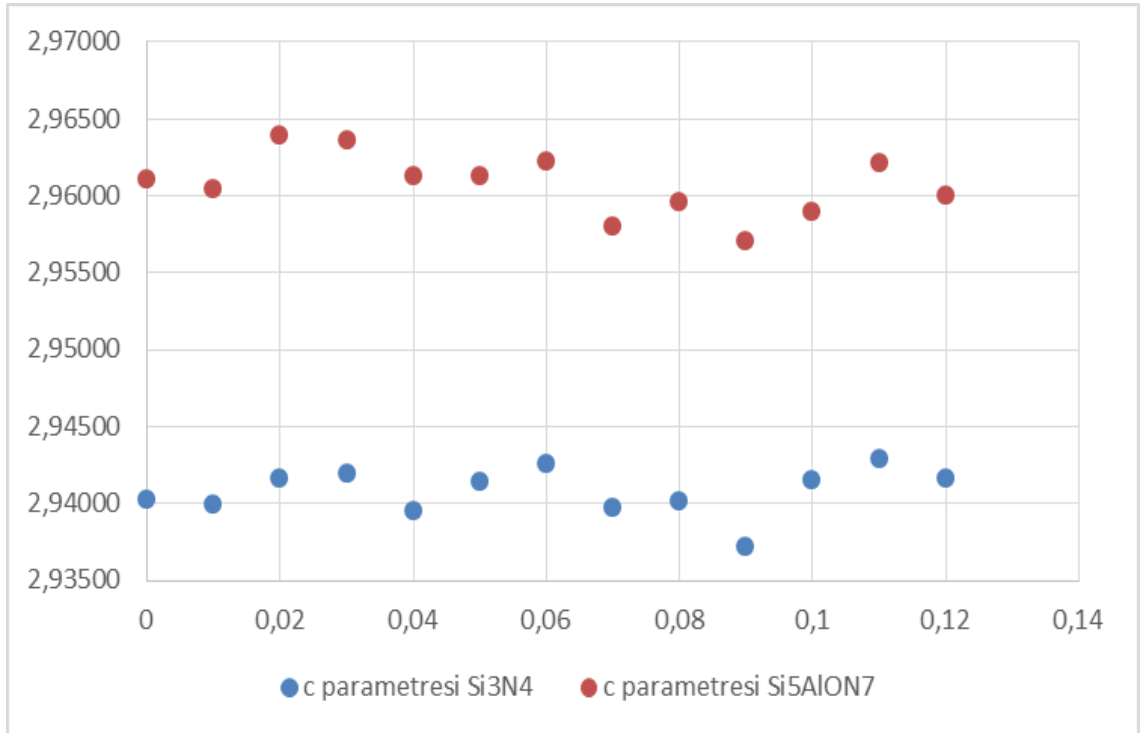
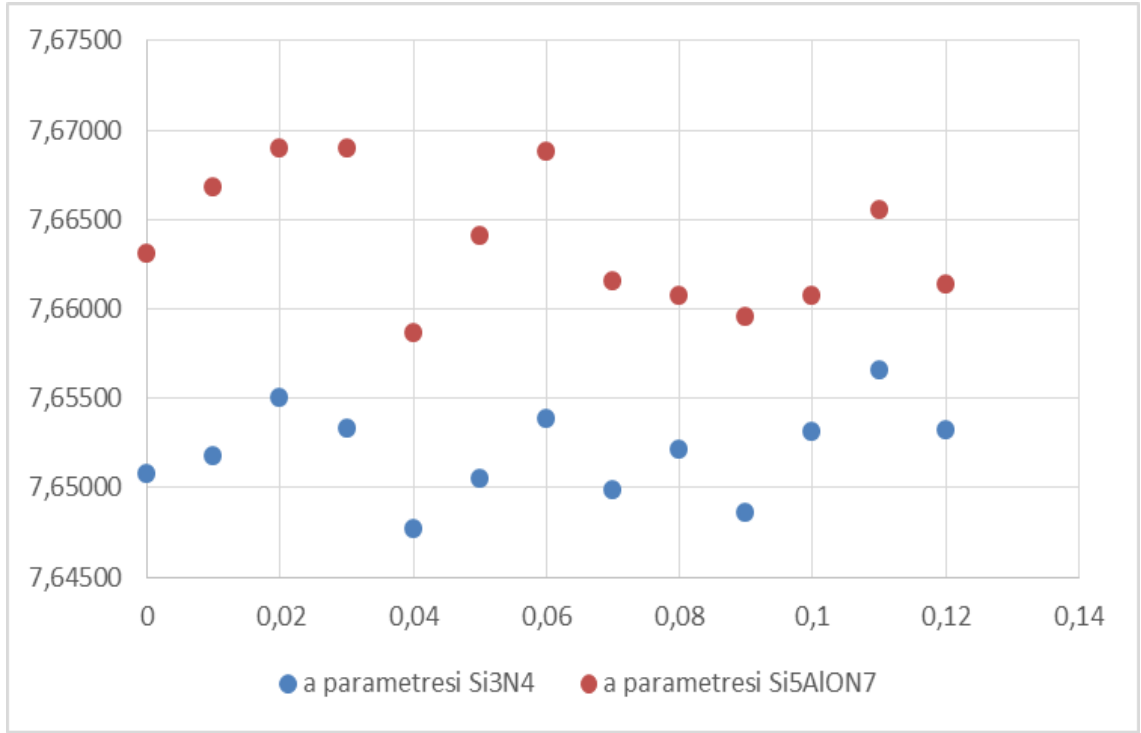
Elde edilen veriler doğrultusunda optimum sıcaklık-zaman sisteminin 1500°C ve 6h olduğu söylenebilir.

Ce^{+3} katkılı reçetelerin 1500°C ve 1550°C de 6 ile 8 saat ısıtım işleme tabi tutulması sonucu elde edilen β -SiAlON fazlarına ait kafes parametreleri sırasıyla Şekil 4.30. - 4.32.'de gösterilmiştir.

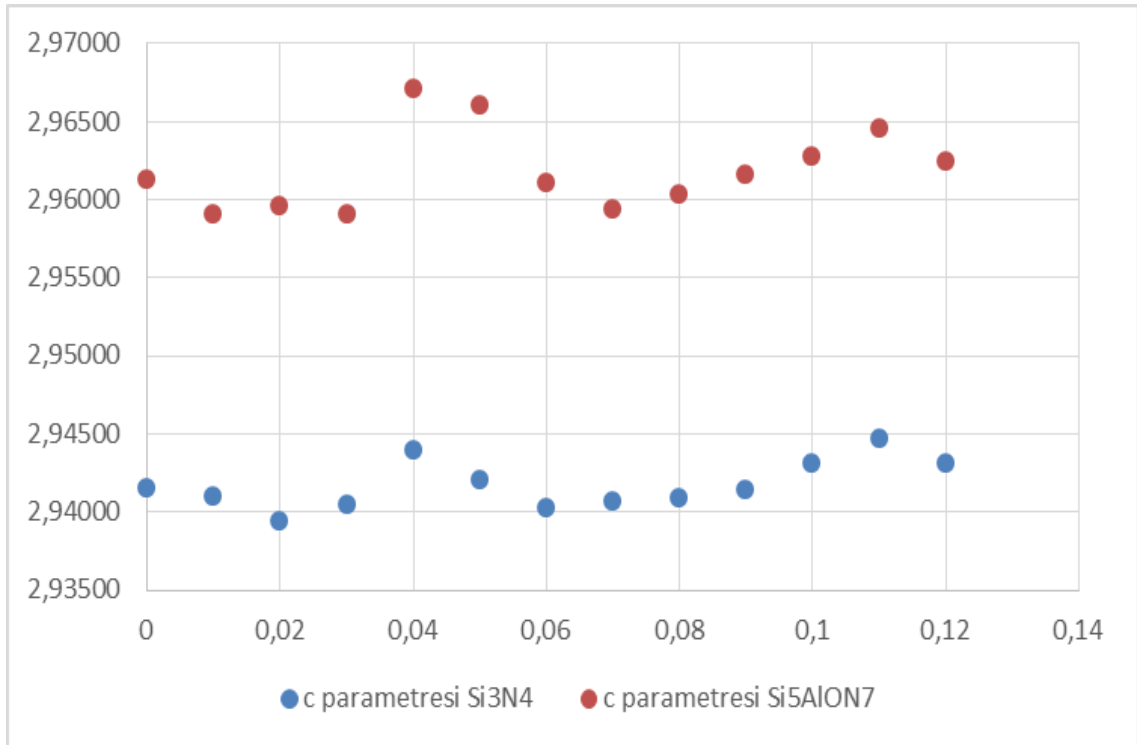
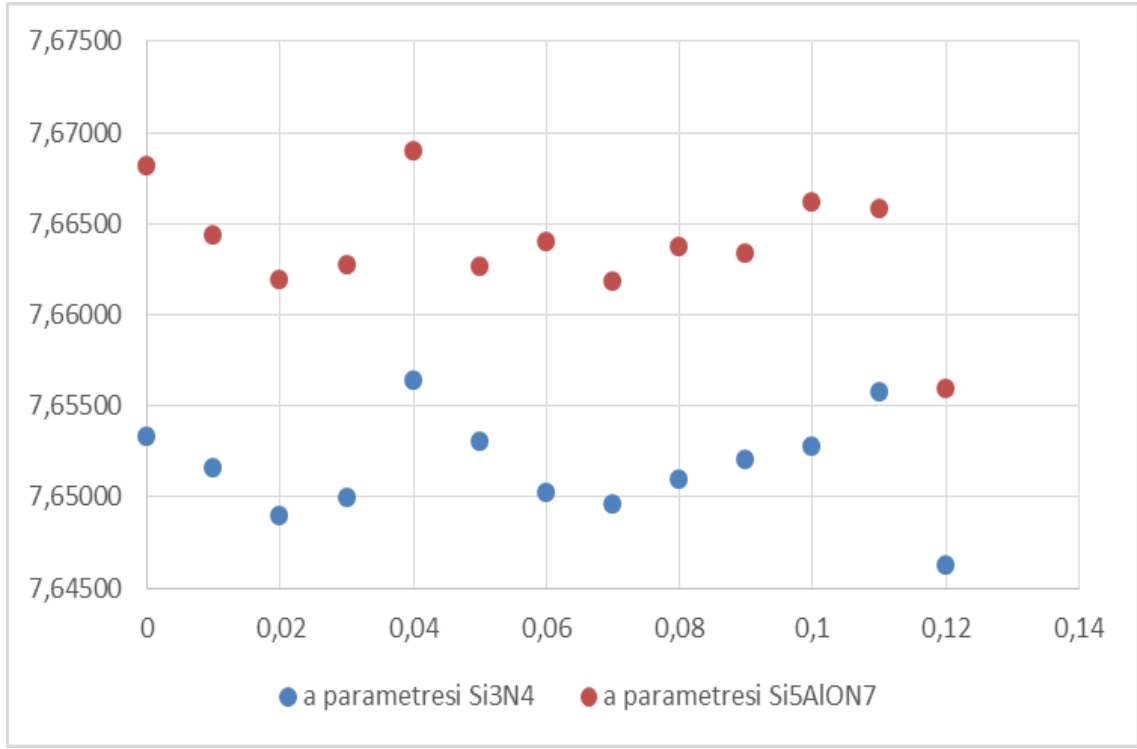
Buna göre, Ce^{+3} katkılı bileşimlerde β -Si₅Al₁O₁N₇ fazının a_0 ve c_0 kafes sabiti değerlerinde gözlemlenen değişim ana kristal yapının Ce^{+3} ile katkılandığına işaret etmektedir. Ayrıca burada her bir serinin kafes sabiti değerlerinin lineer bir korelasyon göstermediğine vurgu yapılması gerekmektedir. Ancak aynı gün içerisinde fırına yerleştirilen dörtlü serilerin çoğunluğunda kafes sabitlerinin lineer bir şekilde değiştiğinin belirlenmesi proses değişkenlerinin bu hesaplamalardaki önemini bir kez daha ortaya koymuştur.



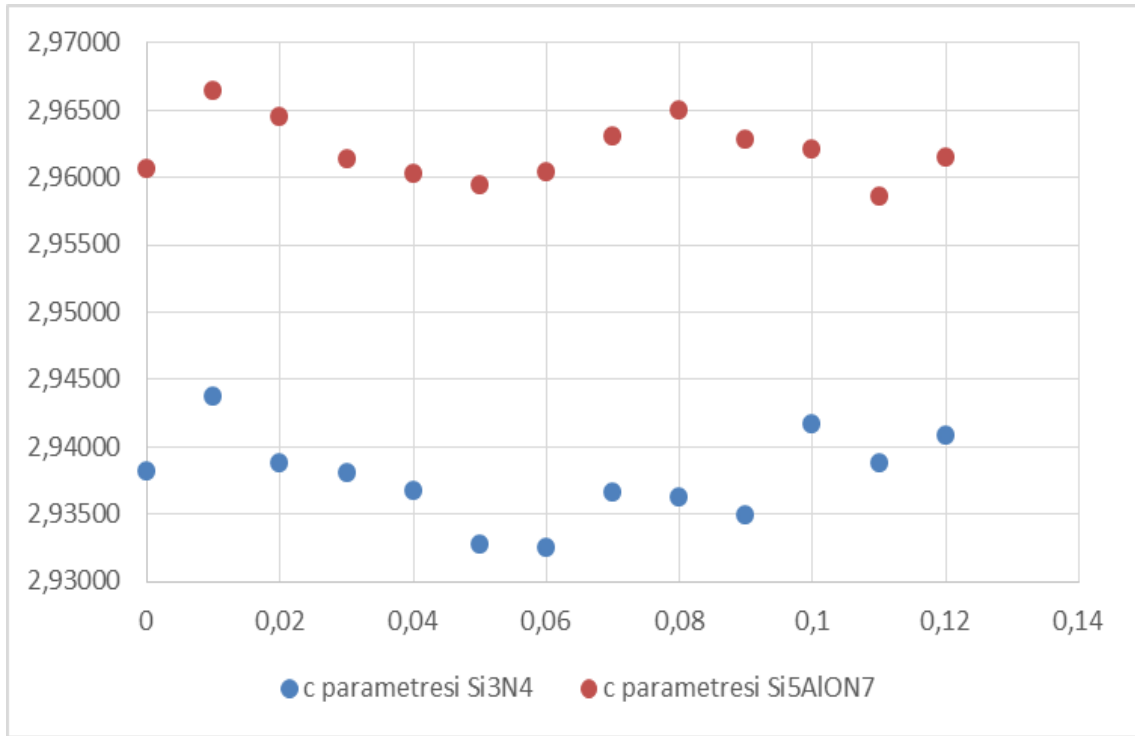
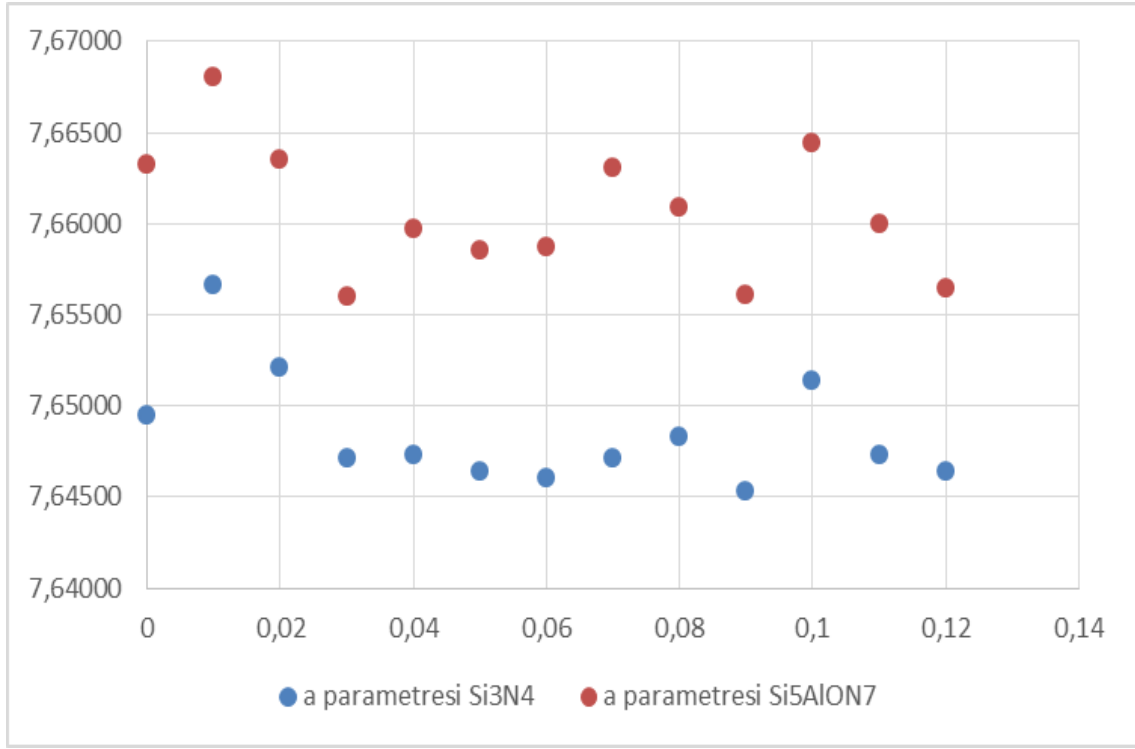
Şekil 4.30. CRN yöntemi ile 1500 °C’de 6 saat ısıtım sonucu elde edilen β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Ce}_x^{+3}$ ($z=1$ ve $0.00 \leq x \leq 0.12$; x molce %) fazının kafes parametre (a_0 ve c_0) değerleri.



Şekil 4.31. CRN yöntemi ile 1500 °C'de 8 saat ısıtım sonucu elde edilen β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Ce}_x^{+3}$ ($z=1$ ve $0.00 \leq x \leq 0.12$; x molce %) fazının kafes parametre (a_o ve c_o) değerleri.



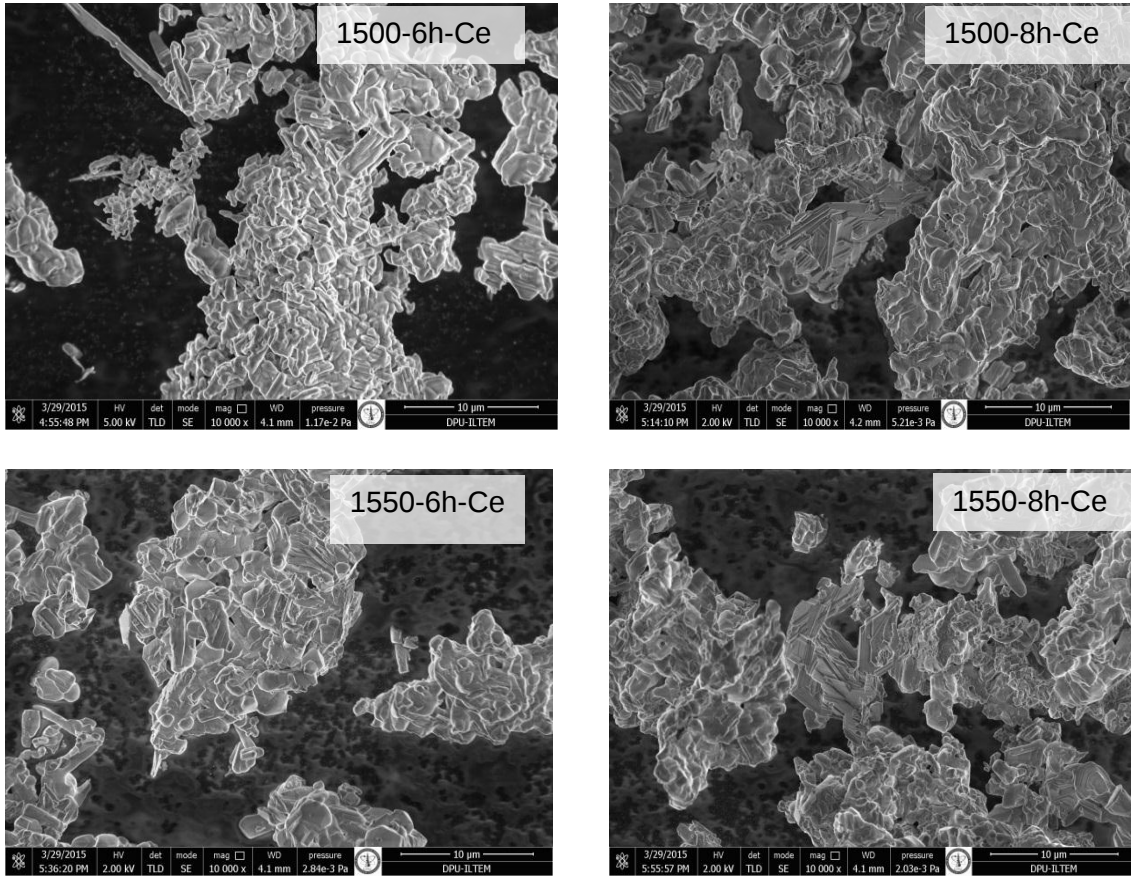
Şekil 4.32. CRN yöntemi ile 1550 °C’de 6 saat ısıt işlem sonucu elde edilen β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Ce_x⁺³ (z=1 ve 0.00≤x≤0.12; x molce %) fazının kafes parametre (a₀ ve c₀) değerleri.



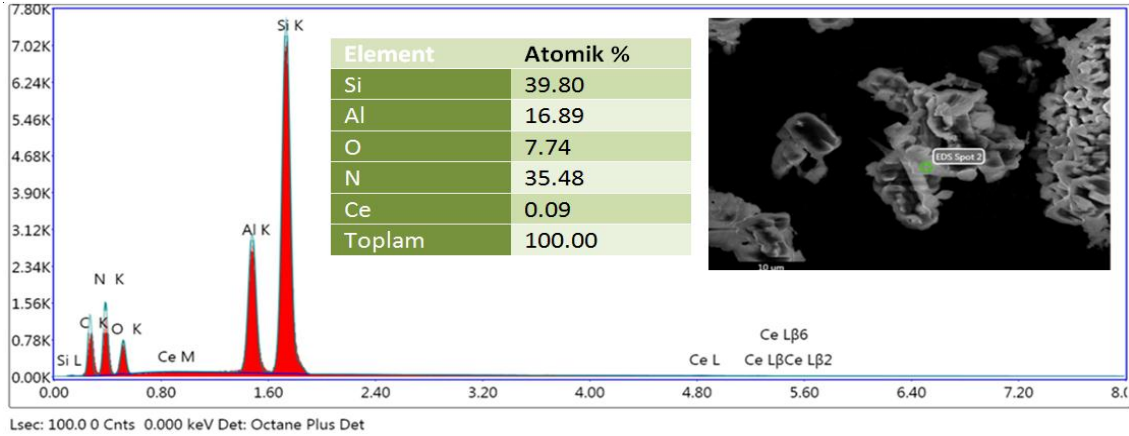
Şekil 4.33. CRN yöntemi ile 1550 °C'de 8 saat ısıt işlem sonucu elde edilen β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Ce}_x^{+3}$ ($z=1$ ve $0.00 \leq x \leq 0.12$; x molce %) fazının kafes parametre (a_o ve c_o) değerleri.

4.3.3. RE= Ce_x⁺³ Katkılı β -SiAlON Fosfor Tozlarının Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçınımlı X-ışınları (EDX) Spektroskopi Analizleri Sonuçları

1050 °C'de 1 saat ve 1500-1550 °C'de 6 saat CRN ile ısıtılmış β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Ce_x⁺³ (z=1 ve x=0,12; x molce %) bileşimlerinin SEM görüntüleri ve EDX analizleri Şekil 4.34-4.35'de verilmiştir.



Şekil 4.34. 1050 °C'de 1 saat ve 1500-1550 °C'de 6 ile 8 saat CRN ile ısıtılmış β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Ce_x⁺³ (x=0,12; x molce %) bileşimlerinin SEM görüntüleri.



Şekil 4.35. 1050 °C’de 1 saat ve 1500 °C’de 6 saat CRN ile ısıtılmış işlem görmüş β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Ce⁺³ (x=0,12; x molce %) EDX spektrumu ve standartsız yarı-kantitatif analiz sonucu.

Kaolenden elde edilen Ce⁺³ katkılı bileşenlere (x=0.12 molce %) ait yüksek ayırma güçlü (UHR) ikincil elektron görüntüleri (SEI) incelendiğinde, β -SiAlON tanelerinin genellikle hekzagonal çekirdek formunda kısa taneler, levhasal görünümlü üst üste sıralanmış blok şekilli ve son olarak iğnemsî uzun tanelerden oluştuğu gözlemlenmiştir. Yb ve Sm katkılı numunelerde olduğu gibi, özellikle çekirdek ve iğnemsî şekilli sırasıyla kısa ve uzamış β -SiAlON tane morfolojileri; yüksek saflıkta tozların kullanılmasıyla üretilen β -SiAlON fazına oldukça benzer olduğu söylenebilir. Daha spesifik olarak, x=12 bileşiminde kaydedilen mikroyapılar daha önce kaolenden β -SiAlON üretimine yönelik gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen SEM görüntülerine benzememektedir. Burada, RE oksitlerinin de düşük sıcaklıkta oluşacak bir Li-Si-Al-O-N sıvı fazının miktarına yapacağı katkı ile hekzagonal şekilli kısa ve uzun β -SiAlON tane oluşumlarının hızlanmış olabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte, çok daha şaşırtıcı bir şekilde, 8 saat bekleme süresine sahip Ce⁺³ sistemlerinde kaolinitin başlangıçtaki yapısına benzer levhasal görünümlü üst üste sıralanmış blok şekilli taneler gözlemlenmiştir. Bu bölgelerden elde edilen EDX analizleri, bu tanelerin tamamen nitrürlenmiş ancak Si yerine Al’ca zengin β -SiAlON fazları olduğunu işaret etmiştir (analiz sonuçları burada verilmemiştir).

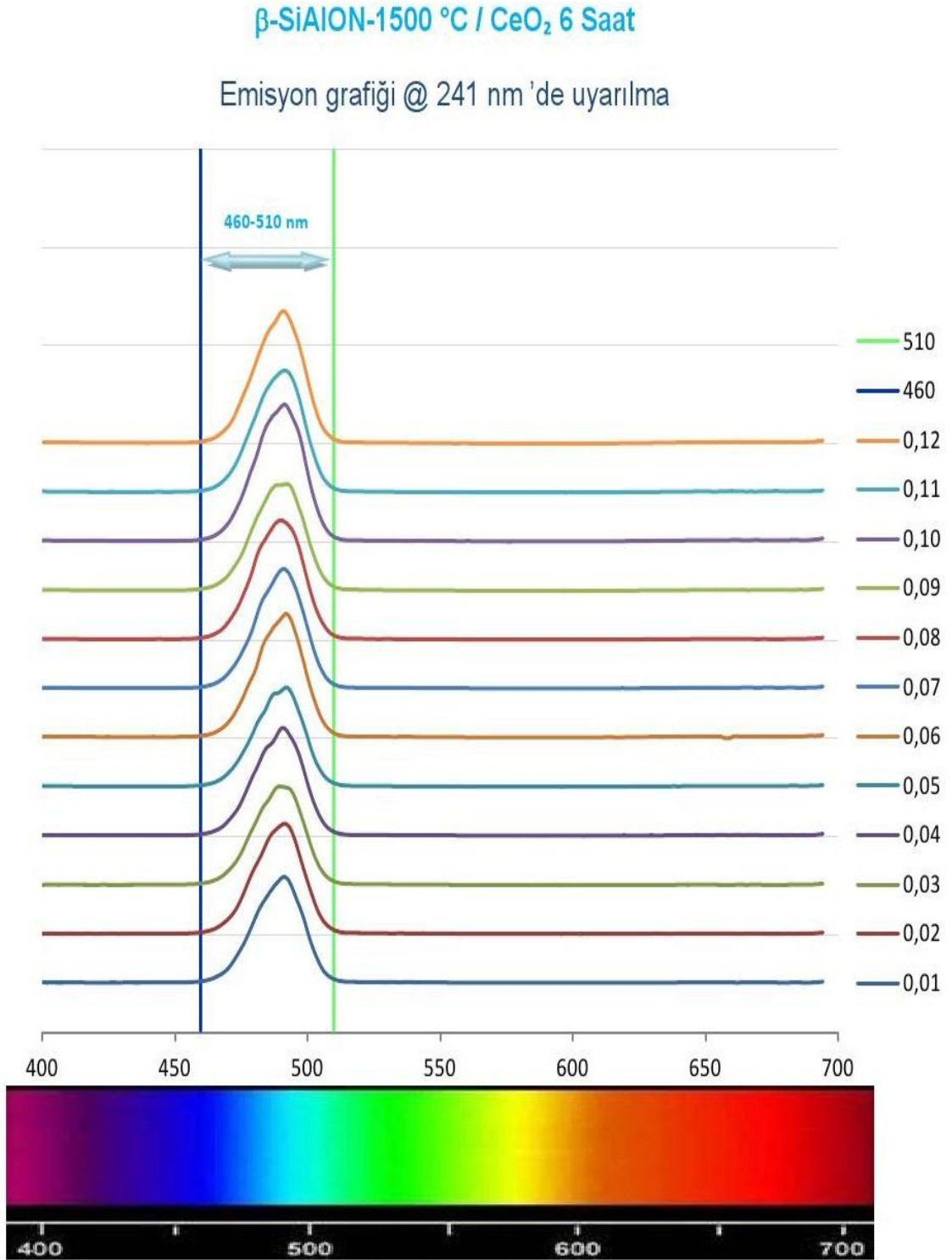
x=0.12 bileşimindeki numunelerden elde edilen EDX analizinde; Si, Al, O ve N elementlerinin tespit edilmesi CRN prosesinin başarıyla gerçekleştiğini ve β -SiAlON tanelerinin oluştuğunu göstermektedir. EDX spektralarında ve yarı-kantitatif elementel analiz Çizelgelerinde Ce⁺² iyonunun varlığı görülebilmektedir. Dolayısıyla, Ce⁺² iyonunun β -SiAlON tanelerinin EDX analizinde görülmesi, CRN yöntemi ile RE ile aktive edilmiş β -SiAlON fazının üretildiği hakkında önemli bir kanıt sunmaktadır.

4.3.4. CeO₂ katkılı β -SiAlON tozlarının fotolüminesans analizi

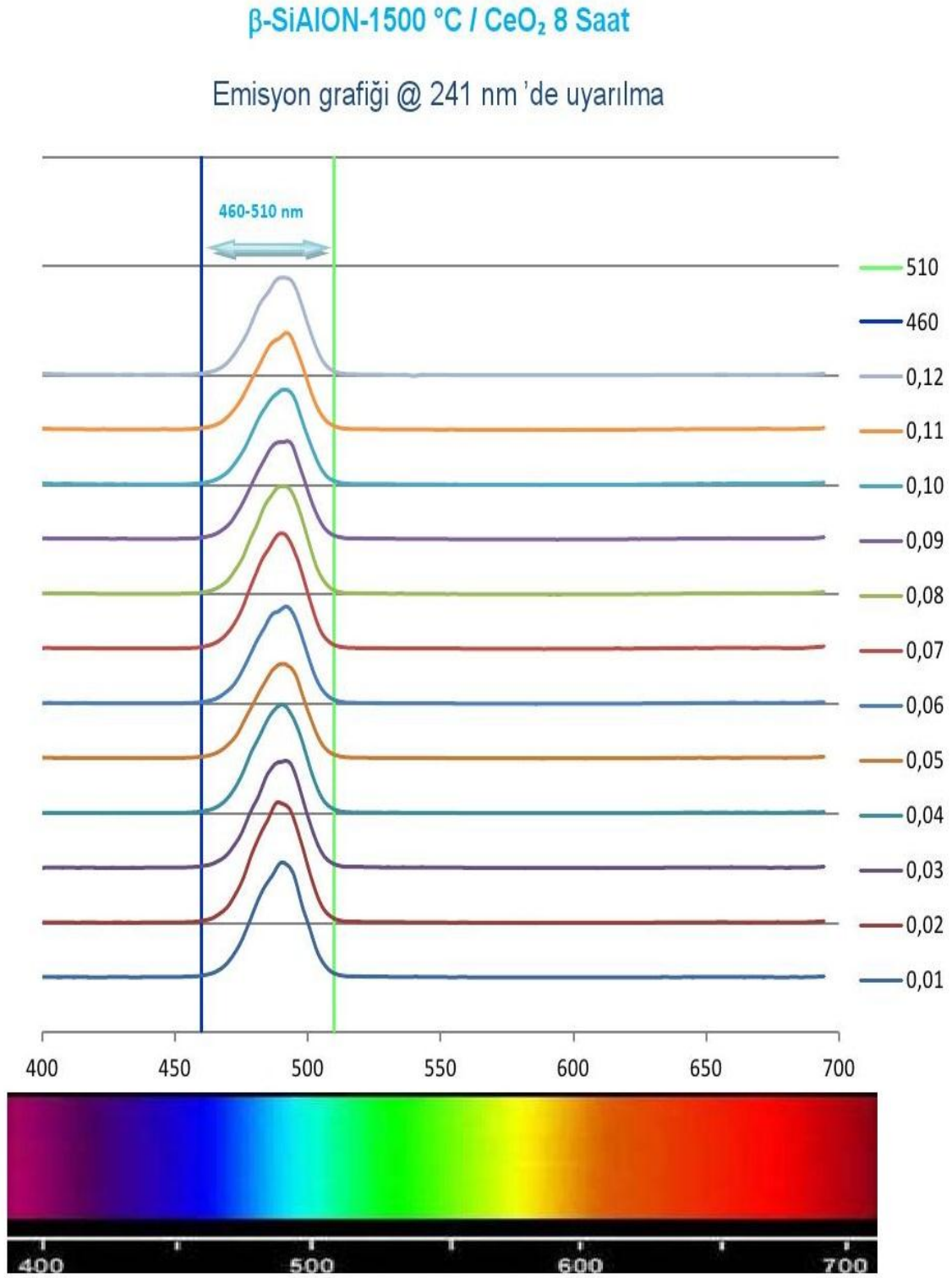
1050 °C’de 1 saat ve 1500 °C’de 6 ile 8 saat CRN ile ısıtılmış β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}: Ce_x⁺³ (z=1 ve 0.01≤x≤0,12; x molce %) numunelerinin PL spektrumları Şekil 4.36.-4.39.’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.12. Farklı sıcaklık ve bekleme sürelerinde üretilen β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}: Ce_x⁺³ (z=1 ve 0.01≤x≤0,12; x molce %) numunelerinin uyarılma ve yayılım değerleri.

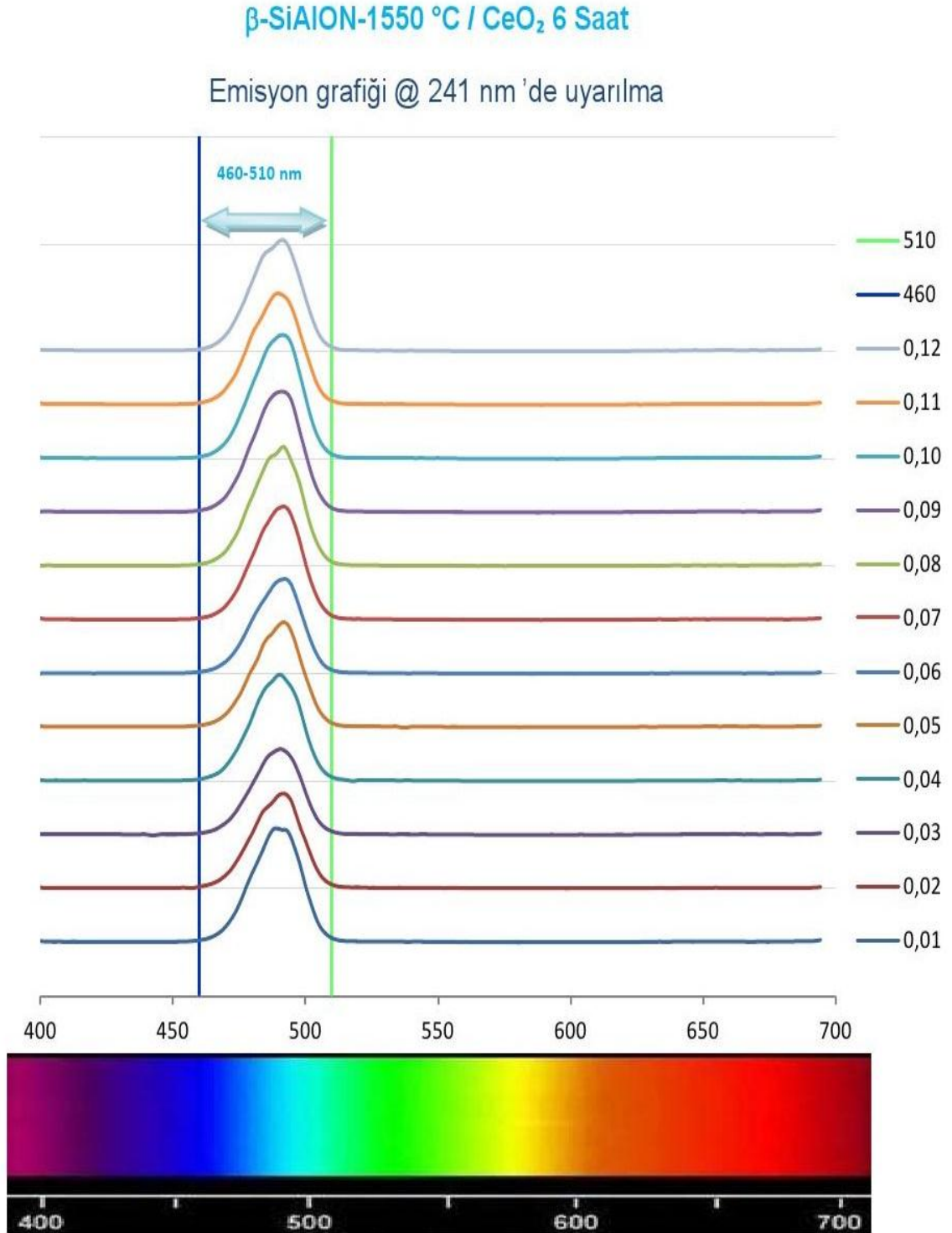
	Seryum (Ce)			
	1500 °C		1550 °C	
	6 saat	8 saat	6 saat	8 saat
Uyarılma → % ↓	241 nm’ de uyarılma			
0,01	491,52	490,59	489,20	490,13
0,02	491,52	489,20	491,98	490,79
0,03	489,43	490,82	490,59	490,79
0,04	490,59	490,82	490,59	492,21
0,05	492,21	490,82	491,98	490,46
0,06	492,21	491,98	491,98	492,45
0,07	492,29	489,90	491,98	492,45
0,08	490,13	490,82	491,98	492,45
0,09	492,45	492,21	491,06	492,45
0,10	491,52	492,21	491,06	492,91
0,11	491,52	492,21	491,06	491,29
0,12	491,52	492,21	491,52	491,29



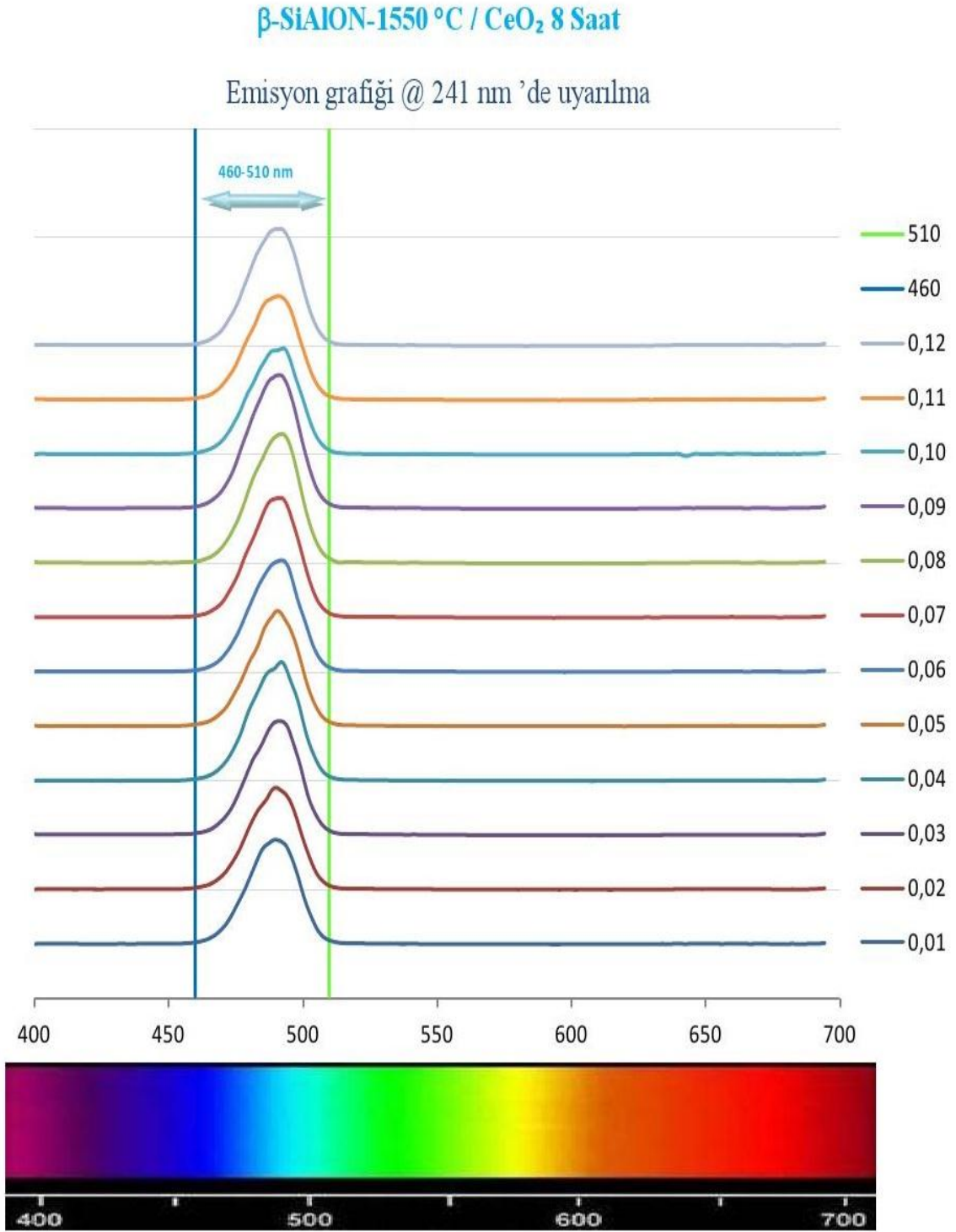
Şekil 4.36. 1050 °C'de 1 saat ve 1500 °C'de 6 saat CRN ile ısıtılmış β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}: Ce_x⁺³ (z=1 ve 0.01≤x≤0.12; x molce %) numunelerinin PL spektrumu.



Şekil 4.37. 1050 °C'de 1 saat ve 1500 °C'de 8 saat CRN ile ısıtılmış β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}: Ce_x⁺³ (z=1 ve 0.01≤x≤0.12; x molce %) numunelerinin PL spektrumu.



Şekil 4.38. 1050 °C'de 1 saat ve 1550 °C'de 6 saat CRN ile ısıtılmış β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}: Ce_x⁺³ (z=1 ve 0.01≤x≤0,12; x molce %) numunelerinin PL spektrumu.



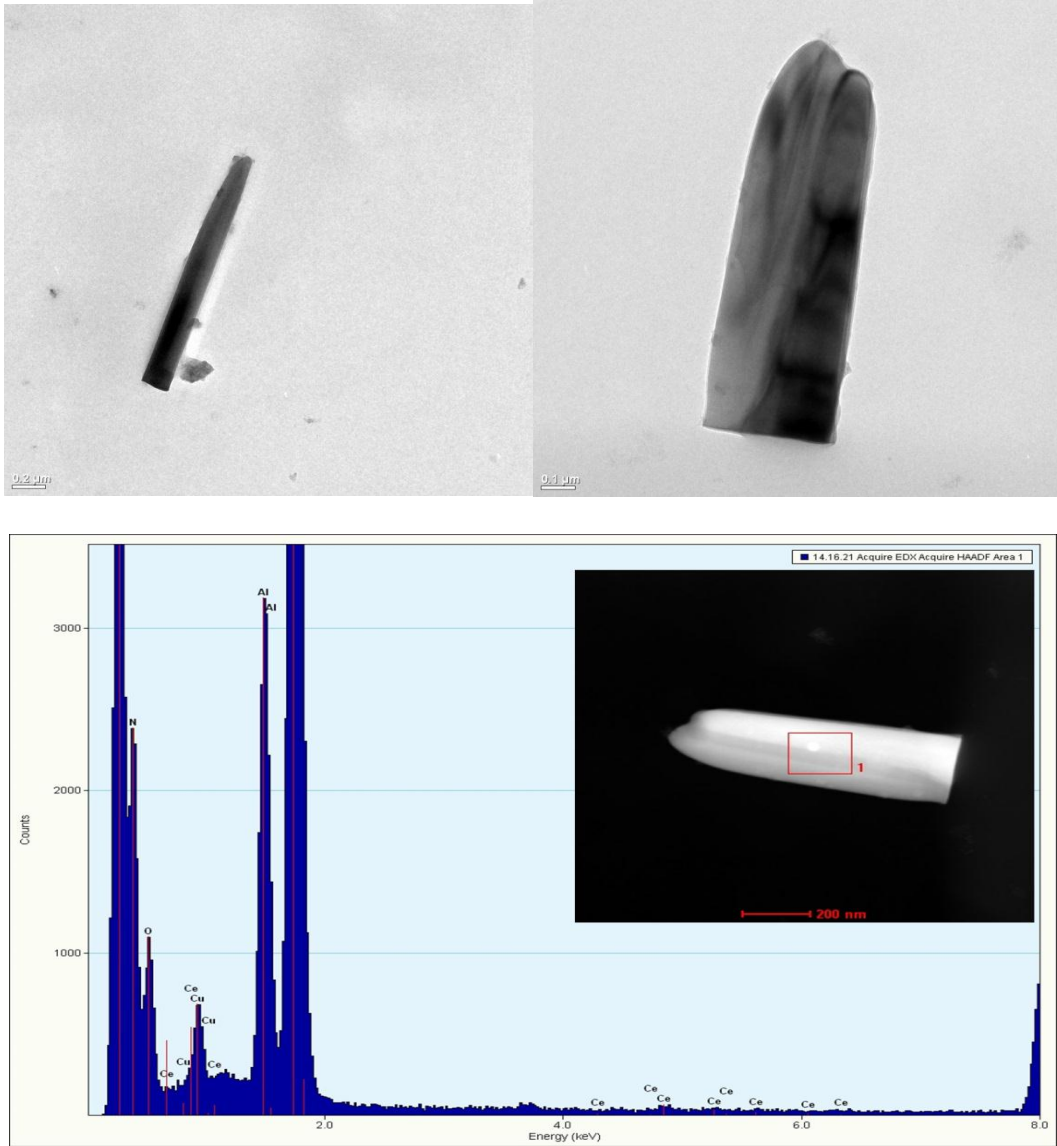
Şekil 4.39. 1050 °C'de 1 saat ve 1550 °C'de 8 saat CRN ile ısıtılmış edilmiş β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}: Ce_x⁺³ (z=1 ve 0,01≤x≤0,12; x molce %) numunelerinin PL spektrumu.

Öncelikle, 240-440 nm aralığındaki geniş bir bölgeden gerçekleştirilen uyarılma spektrumunda Ce^{+3} iyonlarının geniş bant geçiş aralığında $5d-^2F_{7/2}$ and $5d-^2F_{5/2}$ absorpsiyonundan kaynaklanan pikler gözlenmiştir (Ryu vd., 2010). Çünkü Ce^{+3} katkılı $Si_5Al_1O_1N_7$ fazını içeren tozlarda elde edilen PL çalışmalarında elde edilen sonuçlar 470-490 nm de aralığında gözlemlenen piki Ce^{+3} 'nin $5d-4f$ geçişinden kaynaklandığı belirtilmiştir. (Gana vd., 2013).

Bu çalışmada, kaolenden elde edilmiş Ce^{+3} katkılı β -SiAlON tozlarının Şekil 4.36.-4.3.9.'deki PL grafiklerinde 241 nm ile uyarılma spektrumunda en yüksek yayılım piki 491 nm'de gözlenmiştir (Çizelge 4.12.). Burada elde edilen sonuçlar, daha önce saf tozlarla elde Ce^{+3} katkılı β -SiAlON sistemleri ile oldukça benzerlik göstermektedir.

4.3.5. Ce^{+3} katkılı β -SiAlON tozlarının geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analiz sonuçları

1050°C'de 1 saat ve 1500 °C'de 6 saat CRN ile ısıtılmış β - $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Ce_x^{+3}$ ($z=1$ ve $x=0.12$; x molce %) bileşiminin taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) görüntüsü ve (c) β -SiAlON tanelerinden kaydedilen EDX spektrumu sonuçları Şekil 4.40.'da gösterilmiştir. Geçirimli Elektron Mikroskobu analizi yapmak için, en yüksek nadir toprak katkı miktarı içeren β -SiAlON fosfor tozları seçilmiştir.



Şekil 4.40. (a-b) Ce katkılı $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{RE}_x$ ($z=1$, $x=0,12$ molce ve 1500°C 'de 6 saat) numunesinin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü ve (c) $\beta\text{-SiAlON}$ tanelerinden kaydedilen EDX spektrumu

Şekil 4.40'da verilen Ce katkılı $\beta\text{-SiAlON}$ fosfor tozlarından kaydedilen TEM ve EDX sonuçları değerlendirildiğinde, öncelikle Yb ve Sm katkılı tozlara benzer şekilde tanelerde N (azot) elementinin varlığına rastlanılması başarılı bir şekilde CRN işleminin yapıldığını göstermektedir. Bununla birlikte EDX analizlerinde her bir katkı sistemindeki RE'nin EDX spektrumunda açıkça gözlemlenebilir olması, Ce katkısının $\beta\text{-SiAlON}$ tanelerini aktive ettiğini göstermiştir. Bu sonuçlar, gerçekleştirilen XRD, SEM-EDX ve PL analiz verilerini de destekler niteliktedir.

5.MALİYET HESAPLAMASI

LED uygulamalarında kullanılmak üzere nadir toprak element katkılı β -SiAlON fosfor tozlarının üretimi için tercih edilen üretim yöntemlerinden birinin de GPS yöntemi olduğundan ve yüksek saflıkta hammaddeler kullanıldığından bahsedilmiştir. Bu nedenden dolayı, tez kapsamında, daha ekonomik bir yöntem olan CRN üretim metodu ve yüksek saflıkta hammaddeler yerine de kaolen hammaddesi kullanılması tercih edilmiştir. Bu iki üretim metodu için de elde edilen numunelerin maliyet hesabı yapıldı. GPS yöntemi ile Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN hammaddelerinin birim ücretleri Tablo 5.1’de mevcuttur. GPS yöntemi için 50 litrelik saf azot tüpünden 2 kere üretim yapılırken, aynı tüp CRN metodu için 50-60 kere kullanılabilir. Hesaplamalar Euro 3.3 TL alınarak yapılmıştır.

Tablo 5.1. GPS ve CRN yöntemiyle üretilecek olan β -SiAlON fosfor tozu için kullanılacak hammaddelerin birim ücretleri

Hammaddeler	Birim Ücreti (TL/kg)
Si_3N_4	264
Al_2O_3	9.9
AlN	495
Saf Kaolen	6.6
Karbon	9.9
SiO_2	6.6
Sm_2O_3	132
Yb_2O_3	264
CeO_2	132
1 adet saf azot gazı (doldurulma-50L)	250

Bu iki yöntem için de tek seferde 20 gram toz üretmek mümkündür, bunun için Tablo 5.2 ve 5.3’de 20 gramlık hammadde miktarları mevcuttur. Çalışma büyük ölçekte yapılabilir kapasiteye sahip; fakat 1 kilogram numune üretimi için 20 gramlık kruzelerde üretim yapıp maliyeti hesaplanmıştır.

Tablo 5.2. GPS yöntemiyle üretilecek olan β -SiAlON tozu için kullanılacak hammaddelerin kullanılacak miktarları ve ücretlendirmesi.

Hammaddeler	GPS			
	20 gram (g)	1 kg (g)	20 gram için Ücret (TL)	1 kg için Ücret (TL)
Si₃N₄	16,7048	835,240	4,4101	220,503
Al₂O₃	1,8264	91, 320	0,0181	0,9041
AlN	1,4688	73,440	0,7271	36,353
Sm₂O₃	0,0488	0,244	0,0064	0, 32
Yb₂O₃	0,0552	0,276	0,0146	0, 73
CeO₂	0,0826	0,413	0,0109	0, 55
1 adet saf azot gazı (doldurulma-50L)			125	625
Toplam (Katkısız)				882,7601 TL
Sm katkısı için Toplam				883,0801 TL
Yb katkısı için Toplam				883,4901 TL
Ce katkısı için Toplam				883,3101 TL

Tablo 5.3. CRN yöntemiyle üretilecek olan β -SiAlON tozu için kullanılacak hammaddelerin kullanılacak miktarları ve ücretlendirmesi.

Hammaddeler	CRN			
	20 gram	1 kg (g)	20 gram için Ücret (TL)	1 kg için Ücret (TL)
Saf Kaolen	5,212	260,6	0,0344	1,720
Karbon	5,092	254,6	0,0504	2,521
SiO₂	9,696	484,8	0,0640	3,200
Lityum Karbonat	0,296	14,8	0,078	3,92
Sm₂O₃	0,0488	0,244	0,0064	0,32
Yb₂O₃	0,0552	0,276	0,0146	0,73

CeO₂	0,0826	0,413	0,0109	0,55
1 adet saf azot gazı (doldurulma-50L)			4,17	20,833
Toplam (Katkısız)				32.194 TL
Sm katkısı için Toplam				32,514 TL
Yb katkısı için Toplam				32,924 TL
Ce katkısı için Toplam				32,744 TL

Tablolardaki değerlerden de belirgin bir şekilde görüldüğü gibi, Kaolen hammaddesinden CRN metodu kullanarak elde edilen Yb, Sm ve Ce katkılı β -SiAlON fosfor tozu, literatürde mevcut olan hammadde ve yöntemlerle üretildiğinden çok daha ucuz maliyete mal olmaktadır.

6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

RE elementlerini bünyesinde kararlı bir şekilde muhafaza edecek β -SiAlON kafeslerinden oluşan ışık yayan SiAlON fosfor tozlarının sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Burada, SiAlON fosfor tozları aktif karbon, RE oksitleri ve doğada oldukça fazla bulunan ucuz ve genellikle geleneksel seramik endüstrisinde kullanılan kaolen ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) hammaddesinin atmosfer kontrollü basit bir fırın içerisinde N_2 gazı altında 1400–1550 °C sıcaklık aralığında 6-8 saat bekleme süresinde karbotermal indirgeme ve nitrüleme (CRN) metodu ile üretilmişlerdir. Böylece, yüksek maliyetli SiAlON fosfor tozlarının ucuz bir şekilde yeni bir ileri teknoloji malzemesi olarak sentezlenmesi ve elde edilen ürünlerin karakterizasyon çalışmaları bilinen literatürde ilk kez tez kapsamında yapılan çalışmalar ile gerçekleştirilmiştir.

Bu amaç doğrultusunda farklı z değerlerinde kompozisyonlar üretilmiştir. Z değeri 3 olan kompozisyon için 1450, 1475, 1500 ve 1550 °C’de 6 ve 8 saat sinterleme süreleri ile Yb^{+2} katkılı numunelerin üretimleri yapılmıştır. Numunelerin XRD verileri incelendiğinde β -SiAlON, α -Korundum, Si_3N_4 fazlarının oluştuğu görülmüştür. Yb^{+2} katkılı numunelerde ise katkı miktarına bağlı olarak alüminyum iterbiyum oksit fazının oluştuğuna şahit olunmuştur. Yb^{+2} iyonunun β -SiAlON kafes yapısına girdikten sonra, katkılanan miktarın fazla geldiği için, fazla gelen Yb^{+2} iyonunun bu fazı oluşturduğu düşünülmektedir. Numune içerisindeki alüminyum iterbiyum oksit fazı, alüminyum ve oksijen elementlerini tutarak oluşması gereken SiAlON fazının yüzdesini azalttığı düşünülmektedir. Bundan dolayı, katkı miktarı azaltılarak bu fazın elimine edilmesi sağlanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte α -Korundum, Si_3N_4 fazlarının pik şiddetlerinin azaldığı, yani kantitatif miktarlarının azaldığı görülmüştür. Hatta 1550 °C’de sinterlenen numunelerde Si_3N_4 fazı bulunmamaktadır, α -Korundum pik şiddeti ise minimumdur. 1550 °C’de kalsinasyon, α -Korundum fazındaki olumlu düşüşe rağmen, ikincil bir fazın (alüminyum silisyum oksinitrür) oluşmasından dolayı bu sıcaklıkta diğer katkı oranları için kalsinasyon yapılmamış, farklı kompozisyon tasarımı yapılmaya karar verilmiştir.

Bu amaç doğrultusunda, β -SiAlON fosfor sentezi sonrasında arta kalan α - Al_2O_3 fazının sistemden nasıl yok edilebileceği üzerine yoğunlaşmıştır. Eğer arta kalan α - Al_2O_3 , sentezin daha erken kademelerinde oluşan Si-Al-O-N eriyiğın içerisinde dâhil edilebilirse bu sorunun üstesinden gelinebileceği düşünülmüştür. Bu noktada, sentezlemede oluşan sıvı fazın viskozitesini düşürebilecek ve ayrıca bu sıvı fazın miktarına olumlu yönde katkı yapabilecek alternatif bir katalizör ve/veya ergitici rolü üstlenebilecek bir katkı yapılması gerekliliği sonucuna ulaşılmıştır. Bunun için Li_2CO_3 hammaddesi Li_2O kaynağı olarak kullanılmıştır.

Çünkü burada Li_2O 'ın seçilmesinin nedeni, $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ üçlü sisteminde 1050 °C'de oluşacak ötektik sıvısının $\beta\text{-SiAlON}$ sentezinde arta kalan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazını çözebileceğine inanılmasıdır. Gerçekten de, z değeri 1 olan kompozisyona Li katalizörü kullanılarak daha önceki kompozisyonda elimine edilmeye çalışılmış olan $\alpha\text{-Korundum}$, Si_3N_4 fazlarının oluşması engellenmiştir. Bu kompozisyonlar RE oksitleri (Yb_2O_3 , Sm_2O_3 ve CeO_2) ile aktive edilerek, RE katkı $\beta\text{-SiAlON}$ fosfor tozları başarıyla sentezlenmiştir. $\beta\text{-SiAlON}$ kristal fazını elde edebilmek için farklı miktarlardaki Yb_2O_3 aktivatörlerin, ısıtılma sıcaklığının ve süresinin etkileri incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar ve kalsine sürelerinin için Üretilen SiAlON fosfor toz numunelerin kantitatif ve kantitatif faz analizleri ile birlikte kafes parametrelerinin belirlenmesi için X-ışınları kırınımı (XRD) ve Rietveld analizleri uygulanmıştır. ***Tez kapsamında hedeflenen %95 ana faz miktarının üzerinde Yb^{+2} , Sm^{+2} ve Ce^{+3} katkı $\beta\text{-SiAlON}$ fosfor tozları başarıyla üretilmiştir.***

Sentezlenen tozların faz karakteristikleri, tane boyut dağılımları ve yüzey morfolojileri gibi mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleme teknikleri yardımıyla belirlenmiştir. Bununla birlikte, RE'lerin $\beta\text{-SiAlON}$ taneleri içerisindeki varlıkları ve mikroyapıdaki fazların genel kimyasal kompozisyonları hakkındaki bilgiler enerji saçınımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX) incelemeleri ile gerçekleştirilmiştir. $\beta\text{-SiAlON}$ tanelerinin genellikle iğnemi uzun ve hegzagonal çekirdek formunda kısa tanelerden oluştuğu gözlemlenmiştir. Özellikle çekirdek şekilli kısa $\beta\text{-SiAlON}$ tane morfolojisi, yüksek saflıkta tozların kullanılmasıyla üretilen $\beta\text{-SiAlON}$ fazına oldukça benzer olduğu söylenebilir. Bu da CRN yöntemi kullanılarak düşük maliyette üretilen Yb^{+2} , Sm^{+2} ve Ce^{+3} katkı $\beta\text{-SiAlON}$ fosfor tozlarının, hedeflenen değere bir kademe daha yaklaşıldığını göstermektedir. Son olarak, CRN ile üretilen $\beta\text{-SiAlON}$ tozlarının fotoluminesans (PL) özelliklerini belirlemek için ise floresans spektrometre kullanılmıştır. Floresans spektrometre verileri değerlendirildiğinde, $\beta\text{-SiAlON}$: Yb^{+2} tozu 520-570 nm arasında yeşil ve yeşilimsi sarı renklere karşılık gelen geniş bir yayılım spektrumu sergilerken, $\beta\text{-SiAlON}$: Sm^{+2} tozu 645-700 nm arasında geniş bir kırmızı yayılım spektrumu sergilemiş, $\beta\text{-SiAlON}$: Ce^{+3} tozu ise 460-510 nm arasında geniş bir mavi yayılım spektrumu sergilemiştir. Elde edilen bu değerler, daha önce literatürde yüksek saflıkta üretilmiş olan Yb^{+2} , Sm^{+2} ve Ce^{+3} katkı $\beta\text{-SiAlON}$ fosfor tozlarının yayılım spektrumlarına yakın değerdedir.

Tez kapsamında elde edilen verileri genel olarak değerlendirmek gerekirse, LED uygulamalarında kullanılmak üzere farklı dalga boyu aralıklarında yayılım gösterebilecek farklı RE elementleri (Yb^{+2} , Sm^{+2} ve Ce^{+3}) ile aktive edilmiş $\beta\text{-SiAlON}$ fosfor tozlarını doğal kaolen

hammaddesinden CRN tekniğini kullanarak düşük maliyetle sentezlemek ve elde edilecek ürünleri karakterize etmektir, amacına ulaşılmıştır.

Tez kapsamında, kaolen hammadresi kullanılarak, CRN yöntemi ile yeşilimsi sarı, turuncumsu kırmızı ve mavi spektrumlara sahip sırasıyla, Yb^{+2} , Sm^{+2} ve Ce^{+3} katkı β -SiAlON fosfor tozları elde edilmesi amaçlanmış olup, tez amacına ulaşılmıştır. Ana kompozisyon farklı nadir toprak elementleri ile katkılanıp, farklı dalga boylarına sahip fotolüminesans spektrumları elde edilmiştir. Ana kompozisyon, Eu, Tb ve Pr gibi nadir toprak elementler ile katkılanırsa, yapılacak olan katkılar için de başarılı olacağı düşünülmektedir. Fosfor tozları üretiminde kullanılan pek çok nadir toprak element mevcuttur, bunların β -SiAlON kafes sisteme dahil edilmesiyle geniş bir renk yelpazesi elde edilebilir. β -SiAlON fosfor tozlarının LED uygulamalarındaki üstün özellikleriyle, elde edilen lityum katkıli kompozisyonun ekonomik üretilmesi güzel bir kombinasyon oluşturularak her renk grubundan fotolüminesans spektrumu elde edilebilir. Proses, sektöre uygulanabildiğinden ayrıca önem taşımaktadır.

Bunun yanı sıra, müllit, illit gibi kil ailesinden kaolene benzer yapıda olan, daha önce literatürde CRN yöntemiyle üretimi yapılmış hammaddeler, kullanılan lityum aktivatörü ile β -SiAlON elde edilmesi denenebilir, elde edilen β -SiAlON tozları nadir toprak elementleri ile katkılanabilir. Kaolenden daha ucuz hammadde kullanılması, maliyeti düşürecek, yapılan üretimin daha da ekonomik olmasına imkân sağlayabilecektir. Kaolenden daha ucuz hammadde bulunamasa bile, üretim başarılı olduğu takdirde, prosesin hammadde yelpazesi genişlemiş olacaktır.

β -SiAlON fosfor tozlarının LED sistemlerde kullanımı, fosfor tozlarının aygıt içerisinde kullanılmasından, aygıt dizaynı, parametreleri çok geniş bir literatüre sahiptir. Gelecek planları dahilinde, hazırlanan katkıli β -SiAlON fosfor tozlarının aygıt haline çevirerek LED aydınlatma sistemlerinde kullanılması bulunmaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Alcala M. D., Criado J. M., Gotor F. J., Real C., (2006), “ β -SiAlON obtained from carbothermal reduction of kaolenite employing sample controlled reaction temperature (SCRT)”, Mater. Sci., 41, 1933–1938.
- Antsiferov V. N., Gilev V. G., Bekker V. Y., Filimonova I. V. (2000), “A Study of Sialon Synthesis from Kaolen by Carbothermal Reduction and Simultaneous Nitriding”, Refractories and Industrial Ceramics, 41, 9–10.
- Aviles M. A., Justo A., Sanchez-Soto P. J., Perez-Rodriguez J. L. (1993), “Synthesis of Nitrogen Ceramics from a New Vermiculite-Polyacrylonitrile Intercalation Compound by Carbothermal Reduction”, J. Mater. Chem., 3, 2, 223-224.
- Başpınar E., Kuşçu M., “Karaçayır (Uşak) kaolen yatağı kaolen üretim yöntemi”, SDUGEO e-dergi, 27-35.
- Blasse G., Grabmaier B. C., (1994), Luminescent Materials, Berlin, s.17, Springer-Verlag.
- Ceylan, A., Suvaci, E., Mandal, H. (2011), “Role of organic additives on non-aqueous tape casting of SiAlON ceramics”, Journal of the European Ceramics Society, 31, 167-173.
- Chung J. H., Ryu J. H. (2012), “Photoluminescence and LED application of β -SiAlON:Eu²⁺ green phosphor”, Ceramics International, 30, 6, 4601-4606.
- Dierrea B., Yuan X. L., Hirosaki N., Xie R. J., Sekiguchi T. (2008), “Luminescence properties of Ca- and Yb-codoped SiAlON phosphors”, Materials Science and Engineering B, 146, 80-83.
- Dorenbos P., (2001), Phys. Rev. B, 64, 125117.
- Dubois J., Murat M., Amroune A., Carbonneau X., Gardon R., Kanan T. S. (1998), “High-temperature carboreduction of kaolens of different crystallinity”, Applied Clay Science, 13, 1–12.
- Ekstrom T., Kall P. O., Nygren M., Olsson P. O. (1989), “Dense single phase β -sialon ceramics by glass-encapsulated hot isostatic pressing”, J. Mater. Sci., 24, s.1853-1861.
- Feldmann C., Justel T., Ronda C. R., ve Schmidt P. J. (2003), Adv. Funct. Mater., 13, 511.
- Gana L., Maob Z. Y., Zhang Y.-Q., Xua F. F., Zhuc Y.-C., Liud X. J. (2013), “Effect of composition variation on phases and photoluminescence properties of β -SiAlON:Ce phosphor”, Ceramics International, 39, 4633–4637.
- Gazzara C. P., Messier D.R., (1977), “Determination of phase content of silicon nitride by X-ray diffraction analysis”, Am. Ceram. Soc. Bull., 56, 777–780.
- Gilev V. G. (2001), “IR Spectra and Structure of Si–Al–O–N Phases Prepared by Carbothermal Reduction of Kaolen in Nitriding Atmosphere”, Inorganic Materials, 37, 10, 1041–1045.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Grigor'ev O.N., Vinokurov V. B., Panasyuk A. D., Bega N. D., Garbuz V. V. (2003), "Synthesis of Sialon from Kaolen and Its Phase Formation", Powder Metallurgy and Metal Ceramics, cilt 42, 7-8.

Hampshire S., Park H. K., Thompson D. P., Jack K. H. (1978), α -SiAlON ceramics, 274, 880–882, Nature.

<http://accuratus.com/sialon.html>

<http://atip.org/atip-publications/atip-scoops/2008/5670-080424as-light-emission-achievements-in-japan.html>

http://drleweb.com/index.php?route=product/category&path=115_119

<http://www.firmasec.com/resim/5/aydinlatma-lume-led-hane-hotel-19-3f684a8a562-mmtyyb.jpg>

http://www.istanbulbilisim.com.tr/productExplanations/images/59296_LG-GW-P227NSQV-Gardrop-Tipi-Buzdolabi_000_1375959321.jpg

<http://www.kuark.org/2013/11/led-aydinlatmada-grafen-malzemesi/>

<http://www.syalons.com/resources/guides/sialons.php>

Huang J., Liu Y., Fang M., Huang Z., Li H., Zhang S., Yang J., Huang S. (2012), "Synthesis and characterization of single-crystalline phase Li- α -SiAlON", Ceramics International, 38, 3391-3395.

Humphreys, J. C. (2008), Solid State Lighting, 33, 459-470, UK,. Cambridge University Press.

Jack K. H. (1976), Mater. Sci. 11, 1135.

Jack K. H., Wilson W. I. (1972), Nat. Phys. Sci. 238, 28.

Judd B. R. (1962), "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions," Phys. Rev., 127 [3] 750–61.

Karakuş N., Toplan H. Özkan, (2014), "Y₂O₃-MgO Katkılı Si₃N₄ Üretimi", AKU J. Sci. Eng. 14, OZ5790, 571-575.

Karunaratne B. S. B., Lumby R. J., Lewis M. H. (1996), "Rare-Earth-Doped-sialon Ceramics with Novel Optical Properties", J. Mater. Res., 11, 2790–94.

Kim K. M., Ryu J. H., Mhin S. W., Park G. S., ve Shim K. B., (2008), J. Electrochem. Soc., 155, J293.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Krevel J. W. H. van, Rutten J. W. T. van, Mandal H., Hintzen H. T., Metselaar R. (2002), "Luminescence Properties of Terbium-, Cerium-, or Europium-Doped α -Sialon Materials", Journal of Solid State Chemistry, 165, 19–24.

Kyser D. F., Murata K. (1974), "Quantitative electron microprobe analysis of thin films on substrates", IBM Journal of Research and Development, 18, 352–363.

Lee S. ve Seo S. Y. (2002), J. Electrochem. Soc., 149, J85.

Li W. J., Huang Z. H., Liu Y. G., Fang M. H., Ouyang X., Huang S. F. (2012), "Phase behavior of serpentine mineral by carbothermal reduction nitridation", Applied Clay Science, 57, 86–90.

Liu G, Jacquier B. (2005), "Spectroscopic properties of rare earths in optical materials". Springer, Berlin

Liu L. H., Xie R. J., Hirosaki N., Takeda T., Zhang C.N., Li J. G., Sun, X. D. (2010), "Optical properties of blue-emitting $\text{Ce}_x\text{Si}_{6-z}\text{Al}_{z-x}\text{O}_{z+1.5x}\text{N}_{8-z-x}$ for white light-emitting diodes", J. Electrochem. Soc., 157, H50–H54.

Liu L., Xie R. J., Hirosaki N., Takeda T., Zhang C. N., Li J., Sun X. (2011), "Photoluminescence properties of β -SiAlON:Yb²⁺, a novel green-emitting phosphor for white light-emitting diodes", Sci. Technol. Adv. Mater., 12, 034404.

Liu T. C ., Cheng B. M., Hu S. F., Liu R. S., (2011), "Highly Stable Red Oxynitride β -SiAlON:Pr³⁺ Phosphor for Light-Emitting Diodes", Chem. Mater., 23, 3698–3705.

Liu X. J., Sun X. W., Zhang J. J., Pu X. P., Ge Q. M., Huang L. P. (2003), "Fabrication of β -sialon powder from kaolen", Materials Research Bulletin, 38, 1939–1948.

Ma, B., Li, Y., Yan, C., Ding, Y. (2012), "Effects of synthesis temperature and raw materials composition on preparation of β -Sialon based composites from fly ash." Transactions of Nonferrous Metals, Society of China 22, 1, 129–133.

Mazzoni A. D., Aglietti E. F. (2000), "Aluminothermic reduction and nitriding of high silica materials: diatomite and bentonite/minerals", Applied Clay Science, 17, 127–140.

Miyazaki H., Jones M. I., Hirao K., (2005), "Concentration gradient of solute ions within α -SiAlON grains", Materials Letters, 59, 1, 44-47.

Narciso F. J., Rodriguez-Reinoso F. (1994), "Synthesis of β -SiAlON from Clays: Effect of Starting Materials", J. Mater. Chem., 4, 7, 1137-1141.

Neal G. S., Smith M. E., Trigg M. B., Drennana J. (1994), "Solid-state NMR Examination of the Formation of β -Sialon by Carbothermal Reduction and Nitridation of Halloysite Clay", J. Mater. Chem., 4, 2, 245-251.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Nordberg L. O., Shen Z., Nygren M., Ekström T. (1997), "On the extension of the α -SiAlON solid solution range and anisotropic grain growth in Sm-doped α -SiAlON ceramics", Journal of the European Ceramic Society, 17, 4, 575-580.

Ofelt G. S. (1962), "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions", J. Chem. Phys., 37 [3] 511-20.

Oyama Y., Kamigaito O., (1971), J. Appl. Phys., 10, 1637.

Panda P. K., Mariappan L., Kannan T. S. (2000), "Carbothermal reduction of kaolenite under nitrogen atmosphere", Ceramics International, 26, 455-461.

Panda P. K., Mariappan L., Vellore A. J., Kannan T. S., Dubois J., Fantozzib G. (1996), "Carbothermal reduction of sillimanite", J. Mater. Chem., 6, 8, 1395-1400.

Park G. S., Kim K. M., Mhin S. W., Eun J. W., Shim K. B., Ryu J. H., ve Koshizaki N., (2008), Electrochem. Solid-State Lett., 11, J23.

Patro L. N. ve Hariharan K., (2011), "Rare earth ions (Eu^{3+} and Nd^{3+}) doped BaSnF_4 : transport and photoluminescence characteristics" Ionics.

Qingfeng T., Jingyang W., Zhongping L., Yanchun Z. (2007), "Low-temperature synthesis/densification and properties of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ prepared with Li_2O additive", Journal of the European Ceramic Society, 27, 16, 4767-4772.

Qiu J. Y., Tatami J., Zhang C., Komeya K., Meguro T., Cheng Y. B. (2002), "Influence of starting material composition and carbon content on the preparation of Mg-a SiAlON powders by carbothermal reduction-nitridation", Journal of the European Ceramic Society, 22, 2989-2996.

Rambabu U., Mathur A., Buddhudu S. (1999), "Fluorescence Spectra of Eu^{3+} and Tb^{3+} -Doped Lanthanide Oxychloride Powder Phosphors", Mater. Chem. Phys., 61, 156-62.

Rigaku PDXL, version 1.8.0.3, Cat. no. 9240J701-711.

Ryu J. H., Won H. S., Park Y. G., Kim S. H., Song W. Y., Suzuki H., Yoon C. B., Kim D. H., Park W. J., ve Yoon C. (2010), "Photoluminescence of Ce^{3+} -Activated -SiAlON Blue Phosphor for UV-LED", Electrochemical and Solid-State Letters, 13 2 H30-H32.

Ryu, J. H., Park, Y. G., Won, H. S., Kim, S. H., Suzuki, H., Yoon, C. J. (2009), Cryst. Growth, 311, 878.

Seron A., Thebaulf J., Beguin F. (1994), "Influence of Methane on the Nitriding Gas Reduction of Kaolenite", J. Mater. Chem., 4, 5, 669-673.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Shen Z. J., Nygren M., Halenius U. (1997), "Absorption Spectra of Rare-Earth Doped α -sialon Ceramics", J. Mater. Sci. Lett., 16, 263–66.

Shin, I. Kim H., , D. J. (2001), "Growth of elongated grains in α -SiAlON ceramics", Materials Letters, 47, 329-333.

Suvorov S. A., Dolgushev I. V., Zabolotskii A. V. (2002), "Rapid Synthesis of Finely Dispersed Sialon Powder by Carbothermal Nitridation of Kaolen", Refractories and Industrial Ceramics, 43, 3 – 4.

Tatlı Z., Demir A., Çalışkan F. (2007), "Carbothermal reduction and nitridation of Canakkale origin kaolen for SiAlON powder production", Materials Science Forum, 554, 169-174.

Tatlı Z., Demir A., Yılmaz R., Çalışkan F., Kurt A. O. (2007), "Effects of processing parameters on the production of β -SiAlON powder from kaolenite", Journal of the European Ceramic Society, 27, 743–747.

Traore K., Kabre T. S., Blanchart P. (2003), "Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix", Ceramics International, 29, 4, 377-383.

Van der Heijde J. C. T., Terpstra R. A., Van Rutten J. W. T., Metselaar R. (1991), "Total Aqueous Processing of Carbothermally Produced β -Sialon", Journal of the Europron Cmmic Sociery, 17, 319-326.

Vinokurov V. B., Grigor'ev O. N., Bega N. D., Klimenko L. I. (2004), "Effects of Mixture Components on Sialon Composition Homogeneity on Synthesis from Kaolens", Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 43, 3-4.

Vlasova M., Vinokurov V. B., Grigor'ev O. N., Panasyuk A. D., Bega N. D., Kakazey M., Gonzalez-Rodriguez J. G., Dominguez-Patiño G., Dominguez-Patiño M. (2004), "Features of SiAlON synthesis from kaolen", Materials Science and Engineering A, 366, 325–331.

X. H. He, Lian N., Sun J. H., Guan M. Y., J. (2009), Mater. Sci., 44, 4763–4775.

Xie R. J., Hirosak N. İ., Mitomo M., Yamamoto Y., Suehiro T., Sakuma K. (2004), "Optical properties of Eu^{+2} in α -SiAlON.", J. Phys. Chem. B 108, 12027–12031.

Xie R. J., Hirosaki N, Sakuma K., Kimura N. (2008), "White light-emitting diodes (LEDs) using (oxy) nitride phoshors", Journal of Phiysics D: Applied Physics, 41.

Xie R. J., Hirosaki N. (2007), "Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs-A review", Science and Technology of Advanced Materials, 8, 588–600.

Xie R. J., Hirosaki N., Mitomo M., Suehiro T., Xu X., H. Tanaka. (2005), "Photoluminescence of Rare-Earth-Doped Ca- α -SiAlON Phosphors: Composition and Concentration Dependence " J. Am. Ceram. Soc., 88 2883–2888.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Xie R., Mitomo M., Uheda K., Xu F., Akimune Y. (2002), "Preparation and Luminescence Spectra of Calcium- and Rare-Earth (R: Eu, Tb, and Pr)-Codoped- β -SiAlON Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 85, 1229–34.

Xu L. H., Lfian F., Zhang H., Bi Y. B., Cheng K., Qian Y. B. (2006), "Optimal design and preparation of β -SiAlON multiphase materials from natural clay", Materials and Design, 27, 595–600.

Xu X., Zhao^a Z., Song P., Jiang B., Zhou G., Xu J., Deng P. (2005), "Optical spectroscopy of $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystal" Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 62, 645–648.

Yamashita N., Michitsuji Y., ve Asano S., (1987), J. Electrochem. Soc., 134, 2932.

Yang Z., Zhao Z., Que M., Wang Y. (2013), "Photoluminescence and thermal stability of β -SiAlON:Re (Re: Sm and Dy) phosphors", Optical Materials, 35, 1348-1351.

Yang Z., Zhao Z., Shi Y., Wang C., Wu Q., ve Wang Y. (2013), "Luminescence Properties and Energy Transfer of Ce^{3+} / Tb^{3+} -Coactivated β -SiAlON Phosphors", J. Am. Ceram. Soc., 96 [6] 1815–1820.

Yang, Z., Zhao, Y. (2012), "Synthesis, structure and photoluminescence properties of fine yellow-orange Ca- α -SiAlON: Eu^{2+} phosphors", Journal of Alloys and Compounds 541, 70–74.

Yilmaz, R., Kurt A. O. (2007), "Transformation potential of Kalemaden clay-220 to technological ceramics", Materials Science Forum, 554, 175-180.

Yurdakul, H., Ceylantekin R., Turan S. (2014), "A novel approach on the synthesis of β -SiAlON: Eu^{2+} phosphors from kaolin through carbothermal reduction and nitridation (CRN) route", Advances in Applied Ceramics, 113, 4.

Zhang, Y. Q., Liu, X. J., Huang, Z. R., Jian Chen, J., Yang, Y. (2012), "Photoluminescence properties of Eu^{2+} Mn^{2+} codoped Ca- α -SiAlON Phosphors", Journal of Luminescence, 132, s. 2561-2565.

Zheng J., Forslund B. (1999), "Carbothermal Preparation of β -SiAlON Powder at Elevated Nitrogen Pressures", Journal of the European Ceramic Society, 19, s. 175-185.

Zhu X. W., Masubuchi Y., Motahashi T., Kikkawa S. (2010), "The z value dependence of photoluminescence in Eu^{2+} -doped β -SiAlON ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$) with $1 \leq z \leq 4$ ", Journal of Alloys and Compounds, 1, 7, 157-161.

EKLER

Ek 1. Akademik Çıktılar

Bu tez çalışmasından şimdiye kadar elde edilen akademik çıktılar aşağıda verilmiştir.

A-) Uluslararası Yayınlar

A-1) Özet Metin Olarak yayımlanan bildiri

- H. Yurdakul, I Caylak, P.C. Tokat, R. Ceylantekin, S. Turan, Cost Effective Synthesis and Characterization of SiAlON Phosphors for Light Emitting- Diodes, 2014 China PM Industry Forum & 2014 Shangai (International Injection Molding Symposium), 2014, China
- A. Yurdakul, P.C. Tokat, H. Yurdakul, R. Ceylantekin and S. Turan, Cost-effective synthesis and characterization of Yb²⁺ doped β - SiAlON phosphors for light emitting diodes (LEDs) (The Energy, Materials, and Nanotechnology (EMN) Ceramics Meeting 2015, Orlan do, Florida, USA

B-) Ulusal Yayınlar

B-1) Özet Metin Olarak yayımlanan bildiri

- P. C. Tokat, E. Ucak, M. Hacilar, A. Yurdakul, R. Ceylantekin, S. Turan and H. Yurdakul, Electron Microscopy Investigations of Rare-Earth Doped (Yb²⁺, Sm²⁺ and Ce³⁺) Novel β -SiAlON phosphors, emk 2015 Elektron Mikroskopi Kongresi, Türkiye. (Sözlü Sunu).