



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATOMİK KATMAN BİRİKTİRME (ALD)
YÖNTEMİ İLE KAPLANAN ALÜMİNAT
SİSTEMİNDE IŞILDAR MALZEMELERİN
FOTOLÜMİNESANS VE
MEKANOLÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Erkul KARACAOĞLU

DOKTORA TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Erkul KARACAOĞLU tarafından hazırlanan “Atomik Katman Biriktirme (ALD) Yöntemi ile Kaplanan Alüminat Sisteminde Işıldar Malzemelerin Fotolüminesans ve Mekanolüminesans Özelliklerinin Araştırılması” adlı tez çalışması 25/12/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ

Danışman

Prof. Dr. Mesut UYANER

Üye

Doç. Dr. Volkan KALEM

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAHTLI

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KOCABAŞ

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Enstitü Müdürü

*Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP) tarafından 17201041 numaralı proje ile desteklenmiştir.

**Bu araştırma, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca kabul edilen 001-D-18 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

***Doç. Dr. Esra ÖZTÜRK bu tez çalışmasının ikinci danışmanıdır.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde dildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.



Erkul KARACAOĞLU

Tarih: 25.12.2019

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ATOMİK KATMAN BİRİKTİRME (ALD) YÖNTEMİ İLE KAPLANAN ALÜMİNAT SİSTEMİNDE IŞILDAR MALZEMELERİN FOTOLÜMİNESANS VE MEKANOLÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Erkul KARACAOĞLU

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışmanlar: Prof. Dr. Mesut UYANER
Doç. Dr. Esra ÖZTÜRK

2020, 167 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Mesut UYANER
Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ
Doç. Dr. Volkan KALEM
Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAHTLI
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KOCABAŞ

Alüminat esaslı, uzun süre ışıma yapan fosfor (ya da ışıldar) malzemeler üzerinde yoğunlukla çalışılmış ve hala potansiyel olarak birçok araştırma konusuna dahil edilmektedirler. Bu tez çalışmasında da Eu^{+2} aktivatör (ya da ışıma merkezi) olmak üzere; nadir toprak iyonları ile katkılanan stronsiyum, baryum, kalsiyum ve çinko alüminat ışıldarları güçlü ve uzun süreli ışıma, geniş band aralıkta uyarma (250 nm-500/550 nm) gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmişlerdir. $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{xEu}^{+2}, \text{yDy}^{+3}$ ($x=0.003$; $y=0.006$), $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{xEu}^{+2}, \text{yDy}^{+3}$ ($x=0.008$; $y=0.008$), $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{xEu}^{+2}, \text{yNd}^{+3}$ ($x=0.004$; $y=0.004$), $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{xEu}^{+2}$ ($x=0.008$) ve $\text{Sr}_{4-x-y}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{xEu}^{+2}, \text{yDy}^{+3}$ ($x=0.005$; $y=0.015$) kompozisyonlarında hazırlanan bu ışıldar malzemeler, katı hal tepkimesi yöntemi ile üretilmişlerdir. Bu malzemelere ait konut kristaller tek fazlı olarak indislenmiş; Eu^{+2} ışıma merkezli her bir konut kristalde farklı uyarma/ışıma spektrumları belirlenmiştir. Yapılan çalışmalardan alüminat ışıldarların genellikle neme ve suya karşı hassas olduğu bilinmektedir. Tez çalışmaları kapsamında üretilen her ışıldar toz için suda bekletme deneyleri yapılarak yapısal kararlılıkları ve ışıma özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu kapsamda yalnızca ZnAl_2O_4 konut kristalli ışıldar tozlar yapısal kararlılık göstererek ve ışımlarında belirgin kayıp olmaksızın su içerisinde 30 güne kadar bozunmadan kalabilmişlerdir. BaAl_2O_4 , CaAl_2O_4 , SrAl_2O_4 ve $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ konut kristalli ışıldarlar ise her biri farklı zaman aralıklarında bozunmalarını tamamlamış, ışıma karakteristikleri ile yapısal bozunma arasındaki doğru orantılı ilişkiye dikkat çekilmiştir. Suyu karşı hassasiyeti belirlenen bu ışıldarlar arasından $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} ışıldar tozlar atomik katman biriktirme (ALD) yöntemi ile kaplamak üzere seçilmiştir. Işıldar taneciklerin kaplama öncesi ve sonrası morfolojileri, yüzey yapıları, yüzey element bileşimleri, suya dayanım ve fotolüminesans spektrumları detaylı bir şekilde incelenmiştir. Deneyisel sonuçlar göstermiştir ki bu taneciklerin yüzeyleri amorf Al_2O_3 ve amorf TiO_2 nano-katmanla başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Daha sonra kaplı taneciklere de suda bekletme deneyleri yapılmış; bu malzemelerin suya karşı dayanım kazandığı belirlenmiştir. Son olarak, yine $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} ışıldar tozlar epoksi reçine ile ağırlıkça % 0.5, % 1 ve % 2 olacak şekilde karıştırılarak çekme testleri yapılmıştır. Bu test ile bu tür ışıldarların bilinen mekanolüminesans özelliklerini test ederek, potansiyel uygulama alanları ile ilgili önermelerde bulunmak amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alüminat fosforlar, Atomik katman biriktirme (ALD), Fotolüminesans, Işıldar toz, Mekanolüminesans, Suya dayanım, Tanecik kaplama, Yapısal bozunma



ABSTRACT

PhD THESIS

THE INVESTIGATION OF PHOTOLUMINESCENT AND MECHANOLUMINESCENT PROPERTIES OF ALUMINATE-BASED PHOSPHORESCENCE MATERIALS ENCAPSULATED WITH ATOMIC LAYER DEPOSITION (ALD) METHOD

Erkul KARACAOĞLU

The Graduate School of Natural and Applied Science of Selcuk University
Doctor of Philosophy
Metallurgy and Materials Engineering

Advisors: Prof. Dr. Mesut UYANER
Assoc. Prof. Dr. Esra ÖZTÜRK

2020, 167 Pages

Jury

Prof. Dr. Mesut UYANER
Assoc. Prof. Dr. Hasan AKYILDIZ
Assoc. Prof. Dr. Volkan KALEM
Asst. Prof. Dr. Tuba BAHTLI
Asst. Prof. Dr. Mustafa KOCABAŞ

Aluminate-based, long-lasting phosphors (or luminescent) materials have been extensively studied and are still potentially involved in many research topics. In this thesis Eu^{2+} activator (or emission center) doped strontium, barium, calcium and zinc aluminate phosphors and co-doped with rare earth ions have been preferred because of their strong and long-lasting emission and wide band excitation (250 nm-500/550 nm). The photoluminescent materials prepared in $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{xEu}^{2+}, \text{yDy}^{3+}$ ($x=0.003; y=0.006$), $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{xEu}^{2+}, \text{yDy}^{3+}$ ($x=0.008; y=0.008$), $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{xEu}^{2+}, \text{yNd}^{3+}$ ($x=0.004; y=0.004$), $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{xEu}^{2+}$ ($x=0.008$) and $\text{Sr}_{4-x-y}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{xEu}^{2+}, \text{yDy}^{3+}$ ($x=0.005; y=0.015$) compositions have been successfully produced by solid state reaction method. The host structures belonging to these materials are indexed as single phase; individual excitation/emission spectra were determined in each host crystal to which Eu^{2+} was doped. It is well-known from the studies that aluminate phosphors are generally sensitive to moisture and aqueous environment. For each phosphor powder produced within the scope of thesis studies, aqueous stability tests, structural stability and photoluminescent properties were examined in detail. In this context, only ZnAl_2O_4 host-based phosphor powders were able to soak in the water for up to 30 days without degradation by showing structural stability and without significant loss of emission intensities. BaAl_2O_4 , CaAl_2O_4 , SrAl_2O_4 and $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ hosts-based phosphors degraded at different time intervals, and the direct proportional relationship between emission characteristics and structural degradation has been pointed out. Among these phosphors those sensitivity to the aqueous environment is determined, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor powders were selected for coating by atomic layer deposition (ALD) method. The morphology, surface structures, surface element compositions, water resistance and photoluminescence spectra of the phosphor powders were examined in detail. Experimental results showed that strontium aluminate phosphor particle surfaces were successfully coated with both amorphous Al_2O_3 and amorphous TiO_2 nano-layers. Then, the coated particles were also kept in aqueous medium. These phosphor powder or pellet samples were found to be resistant to water. Finally, tensile tests were performed by mixing $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ luminescent powders with epoxy resin in 0.5%, 1% and 2% by weight. The aim of this test is to test the known mechanoluminescence properties of such phosphors and to make suggestions about their potential application areas.

Keywords: Aluminate phosphors, Atomic layer deposition (ALD), Photoluminescence, Phosphor powder, Mechanoluminescence, Water resistance, Particle coating, Structural degradation

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarımda bütün süreç boyunca destek ve tecrübelerini esirgemeyen tez danışmanlarım ve değerli hocalarım Prof. Dr. Mesut Uyaner ve Doç. Dr. Esra Öztürk'e teşekkürlerimi borç bilirim.

Tez kapsamında çalışmalarımın önemli bir kısmını gerçekleştirdiğim Georgia Institute of Technology, School of Materials Science and Engineering'e kabul edilmemi ve çalışma olanağımı sağlayan; bilgi, tecrübe ve çalışma hevesi uyandıran keyifli ruh hali ile beni ve ailemi misafir ederek bizleri her zaman rahat hissettiren değerli bilim insanı Prof. Mark Losego ve ailesine teşekkürlerimi sunarım. Georgia Tech'te çalışma sürem boyunca bana her konuda destek olan The Losego Lab üyelerinden Brandon Piercy, Emily McGuinness, Yi Li, Jamie Wooding, Shawn Gregory ve Leila Sun'a da teşekkürlerimi sunarım.

Doktora sürecimde çalışmalarım için gereken laboratuvar imkânlarını sunan; doktora eğitimim ve çalışmalarımın bir kısmını yapmak üzere Konya'ya ve ayrıca Amerika Birleşik Devletlerine gitmemde gereken desteği ve izinleri sağlayan, aynı zamanda akademik üyesi olduğum Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi (KMÜ) rektörlüğüne, Mühendislik Fakültesi Dekanlığına ve Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca doktoram sırasında aldığım derslerle eğitimimin ilk aşamasını başarı ile geçmemde destek olan Konya Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na ve çok değerli bölüm hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim. Tezimin savunma jürisinde yer alan değerli hocalarım sayın Doç. Dr. Hasan Akyıldız, Doç. Dr. Volkan Kalem, Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Kocabaş ve Dr. Öğr. Üyesi Tuba Bahtlı'ya da teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım dahilinde mekanik çekme test numunelerimin hazırlanmasında ve yorumlanmasında zaman fark etmeksizin yardımını ve tecrübelerini paylaşmayı esirgemeyen Öğr. Gör. Dr. Şakir Yazman'a ve yine aynı çalışmalarda mekanolüminesans ölçüm için optik düzeneğin hazırlanmasında destek olan Arş. Gör. Hasan Yünger'e de teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın kimyasal ve analiz ihtiyacının giderilmesi için maddi destek sağlayan Selçuk Üniversitesi (Proje No: 17201041) ve Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi (Proje No: 001-D-18) Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlıklarına teşekkür ederim. Çalışmalarımın önemli bir kısmını 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Programı (2017 yılı 2. dönem) kapsamında Georgia Institute of Technology'de gerçekleştirme olanağı sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve alt birimi Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı (BİDEB)'e teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen ve varlıklarını her an hissettiğim kıymetli annem ve sevgili kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Uzun yıllardır diyebileceğim bir anı ve yaşanmışlık birikimimiz olan, bu tez çalışması dahil hayatımın en önemli aşamalarında yanımda olan, desteği ve varlığı ile beni tamamlayan kıymetli eşim ve biricik kızımızın annesi Çiğdem Karacaoğlu'na, ve aynı zamanda ailemizin en değerli ve tek üyesi, neşe ve mutluluk kaynağımız kızımız Öykü Nil'e tez sürecim boyunca göstermiş oldukları sabır ve anlayıştan dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, hayatımın bir döneminden sonra baba diyebildiğim tek büyüğüm, sevgisini ve varlığını hep hissettiğim ve henüz 1 yıl önce aramızdan ayrılan, sevgili eşimin kıymetli babası, babam Fazlı Çetintaş'a çok teşekkür eder; doktora tez çalışmamı kendisine ithaf ederim.

Erkul KARACAOĞLU
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Işıma Mekanizması ve Alüminat Işıldarlar	4
2.2. Işıldar Tozların Üretilmesi	8
2.2.1. Kimyasallar	8
2.2.2. Kompozisyonlar	8
2.2.3. Öğütme ve karıştırma	9
2.2.4. Kayıklar/potalar	9
2.2.5. Fırın çeşidi	9
2.2.6. Fırın atmosferi	9
2.2.7. Isıl işlemlerden sonra	9
2.3. Işıldar Tozların Katı Hal Tepkimesi Yöntemi (Seramik Yöntem) ile Üretimi	10
2.4. Atomik Katman Biriktirme (Atomic Layer Deposition/ALD) Yöntemi ile Tanecik Yüzeyine Metal Oksit Nano Katman Kaplama	11
2.4.1. ALD ile kaplama yönteminde avantaj ve dezavantajlar	11
2.4.2. ALD ile kaplama yönteminde öncü maddeler (precursors)	12
2.4.3. ALD mekanizması ve kaplama süreci	16
2.5. Mekanolüminesans	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
3.1. Katı-Hal Tepkimesi Yöntemi ile Üretim Süreci ve Önemli Parametreler	21
3.2. Işıldar Tozların Üretiminde Uygulanan Isıl İşlem Süreçleri	26
3.2.1. BA2-Yeşil ışıldar toza ait ısıtma işlem süreci	26
3.2.2. CA2-Mor ışıldar toza ait ısıtma işlem süreci	27
3.2.3. ZA2-Yeşil ışıldar toza ait ısıtma işlem süreci	28
3.2.4. SA14-MY ışıldar toza ait ısıtma işlem süreci	29
3.2.5. SA2-Yeşil ışıldar toza ait ısıtma işlem süreci	30
3.3. Işıldar Tozlara Lazer Tane Boyut Dağılım Analizi	30
3.4. Işıldar Tozların Atomik Katman Biriktirme Yöntemi ile Kaplanması	33
3.5. Işıldar Tozları Suda Bekletme Deneyleri	38
3.6. Suda Bekletilen Işıldar Tozlara Yapılan TGA Analizleri	38
3.7. Mekanik Deneyler ve Mekanolüminesans Ölçüm Düzeneklerinin Kurulması	39
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	44

4.1. BA2-Yeşil Işıldar Malzemelere Ait Deneysel Sonuçlar	44
4.1.1. Termal analiz sonuçları	44
4.1.2. XRD analiz sonuçları	45
4.1.3. FT-IR analiz sonuçları	50
4.1.4. Tane boyut dağılım analizi sonuçları	51
4.1.5. SEM ve dijital optik mikroskop karakterizasyon sonuçları	52
4.1.6. PL spektrofotometre analiz sonuçları	54
4.2. CA2-Mor Işıldar Malzemelere Ait Deneysel Sonuçlar	61
4.2.1. Termal analiz sonuçları	61
4.2.2. XRD analiz sonuçları	62
4.2.3. FT-IR analiz sonuçları	66
4.2.4. Tane boyut dağılım analizi sonuçları	67
4.2.5. SEM karakterizasyon sonuçları	68
4.2.6. PL spektrofotometre analiz sonuçları	69
4.3. ZA2-Yeşil Işıldar Malzemelere Ait Deneysel Sonuçlar	75
4.3.1. Termal analiz sonucu	75
4.3.2. XRD analiz sonuçları	76
4.3.3. FT-IR analiz sonuçları	81
4.3.4. Tane boyut dağılım analizi sonuçları	82
4.3.5. SEM karakterizasyon sonuçları	82
4.3.6. PL spektrofotometre analiz sonuçları	83
4.4. SA14-MY Işıldar Malzemelere Ait Deneysel Sonuçlar	88
4.4.1. Termal analiz sonuçları	89
4.4.2. XRD analiz sonuçları	91
4.4.3. FT-IR analizi sonuçları	94
4.4.4. Tane boyut dağılım analizi sonuçları	95
4.4.5. SEM ve dijital optik mikroskop karakterizasyon sonuçları	96
4.4.6. PL spektrofotometre analiz sonuçları	99
4.5. SA2-Yeşil Işıldar Malzemelere Ait Deneysel Sonuçlar	102
4.5.1. Termal analiz sonuçları	102
4.5.2. XRD analiz sonuçları	104
4.5.3. FT-IR analiz sonuçları	110
4.5.4. Tane boyut dağılım analizi sonuçları	112
4.5.5. SEM ve dijital optik mikroskop karakterizasyon sonuçları	113
4.5.6. SEM/EDX yöntemi ile elementel yüzde ve haritalama analizi	116
4.5.7. PL spektrofotometre analiz sonuçları	119
4.5.8. ALD yöntemi ile kaplanan ve suda bekletilen ışıldar tozlara ait analizler .	124
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	156
5.1 Sonuçlar	156
5.2 Öneriler	160
ÖZGEÇMİŞ	168

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

ALD	: Atomik katman biriktirme (Atomic Layer Deposition)
CFS	: Kristal alan kayması (Crystal field splitting)
CIE	: Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (International Commission on Illumination, " <i>Commission internationale de l'éclairage</i> ")
CS	: Merkezci kayma/ağırlık merkezi kayması (Centroid shift)
DS	: Stoke kayması (Stoke's Shift)
DTA	: Diferansiyel termal analiz (Differential thermal analysis)
EDS/EDX	: Elektron saçılımlı x-ışını spektroskopisi (Electron dispersive x-ray spectroscopy)
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopi (Fourier-transform infrared spectroscopy)
ML	: Mekanoluminesans (Mechanoluminescence)
PMT	: Fotoçoğaltıcı tüp (Photomultiplier tube)
PL	: Fotoluminesans (Photoluminescence)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz (Thermogravimetric analysis)
TMA	: Trimetilalüminyum (Trimethylaluminum)
XRD	: X-ışınları kırınımı (X-ray diffraction)

Simgeler

Å	: Angstrom (uzunluk/kalınlık birimi)
µm	: Mikron (büyüklük birimi)
nm	: Nanometre (uzunluk/kalınlık birimi)
α	: Kristal latis parametresi
β	: Kristal latis parametresi
γ	: Kristal latis parametresi
u'	: CIE 1976 renk koordinatı
v'	: CIE 1976 renk koordinatı
σ	: Normal gerilme
τ	: Kayma gerilmesi
ϵ	: Birim şekil değiştirme, uzama
γ	: Kayma uzaması

1. GİRİŞ

Fotoluminesans, bir malzemenin mor ötesi (ultraviyole), görünür bölge veya kızılötesi (infrared) ışımayı, yani foton kaynaklarından herhangi birini soğurduktan sonra elektronik olarak uyarılmış konuma geçmesi ve daha düşük enerjili duruma dönmesi sürecini kapsayan bir optik spektroskopi çeşididir. Uyarılmış malzeme daha sonra ışık yayar, bu sırada elektron temel durumuna veya elektronik olarak daha az uyarılmış alt katmanlara geri döner. Fotoluminesans, floresans ve fosforesans olmak üzere iki alt gruba ayrılır. Floresansın fosforesanstan farkı, elektronik enerji aktarımının elektronun spininde bir değişiklik oluşturmamasıdır. Ayrıca, floresans ışıma süresi itibarıyla anlık ($<10^{-5}$ s) bir luminesans olup, kısa ömürlüdür. Fosforesans ise elektronun uyarıldığı enerji seviyelerinden daha düşük enerjili ve kararlı olmayan seviyelerin varlığına bağlıdır (Rossiter ve Baetzold, 1993). Luminesans merkezlerinin yanı sıra fosforesans olayı, ana kristaldeki kimyasal veya fiziksel hatalarla (katkılar ve boşluklar) ilişkili olan yasaklanmış band aralığındaki ayrık seviyelerin varlığını gerektirir. UV kaynak altında uyarılma ile oluşan bazı elektron ya da boşluklar bunun gibi yerleşik tabakalarda tuzaklanırlar. Bu hatalara ve luminesans merkezleri arasındaki boyutsal ayrılmaya göre veya daha kesin olarak orbital örtüşmelerinin eksikliği durumunda, doğrudan yeniden birleşmenin olasılığı çok düşüktür. Sonuç olarak tuzaklanan yük taşıyıcıları, tekrar birleşmenin tetiklenmesi için yeterli enerji var olmadığı sürece, yarı kararlı halde bulunurlar (Clabau ve ark., 2005; Yen ve ark., 2007). Fosforesans özelliğe sahip kristaller soğurdukları belli dalga boyundaki ışığı, ışık kaynağı kendilerinden uzaklaştırıldığında dahi etrafa yaymaktadırlar (Yen ve ark., 2007). Bu ışıma kristal ya da konut kristal türüne, genellikle nadir toprak iyonlarının kullanıldığı aktivatör çeşidine göre farklı dalga boylarında ve ömre sahiptir.

Bu tezin konusu ve amacı belirli aşamalardan oluşmaktadır: Öncelikle anorganik esaslı alüminat yapıda $Sr_{1-x-y}Al_2O_4:xEu^{+2}$, yDy^{+3} ($x=0.003$; $y=0.006$), $Ba_{1-x-y}Al_2O_4:xEu^{+2}$, yDy^{+3} ($x=0.008$; $y=0.008$), $Ca_{1-x-y}Al_2O_4:xEu^{+2}$, yNd^{+3} ($x=0.004$; $y=0.004$), $Zn_{1-x}Al_2O_4:xEu^{+2}$ ($x=0.008$) ve $Sr_{4-x-y}Al_{14}O_{25}:xEu^{+2}$, yDy^{+3} ($x=0.005$; $y=0.015$) ışıldar maddelerini katı-hal tepkimesi yöntemi ile sentezlemek ve bu ışıldarları yapısal ve fotoluminesans özellikler açısından incelemektir. Daha sonra toz ya da pelet ışıldar malzemelerin suda belirli sürelerde bekletildikten sonra; suyun bu malzemelerin yapısal ve ışıma özelliklerine olan etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Su içerisinde kararsız davranış gösteren, diğer bir ifadeyle yapısal bozunmaya uğrayan ve ışıma

özelliği olumsuz yönde etkilenen malzemelerden $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} ışıldarı seçilerek bu ışıldar tozların ve peletlerin *atomik katman biriktirme* (atomic layer deposition/ALD) yöntemi ile nanometre seviyesinde koruyucu bir metal oksit tabaka ile kaplanması hedeflenmiştir. Metal oksit nano katmanın ise bu konuda yapılan çalışmalar göz önünde bulundurularak Al_2O_3 ve TiO_2 olması uygun görülmüştür. Bu işlemdede temel amaç suda yapısal bozunma özelliği gösteren ışıldar tanecikler için koruyucu bir nano-yüzey oluşturarak yapısal ve ışımda kararlılık sağlamaktır. Ancak, bu süreçte nano katmanın kalınlığı ışıldar her bir taneciği homojen ve düzenli bir şekilde çevrelemesinin yanında taneciğin ışıma karakteristiğini olumsuz yönde etkilemeyecek kalınlıkta olmalıdır. Özetle alışmalar üç aşamadan oluşmaktadır: ışıldar sentezi, ışıldarları farklı sürelerde suda bekletilmesi ve ALD yöntemi ile taneciklerin kaplanarak suya karşı kararlılıklarının incelenmesidir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Işıldar malzemeler, çinko sülfat (bakır ve/veya kobalt katkılı) sisteminde ışıldarların geliştirilmeye başlanması ile dikkat çekmiştir. Zaman içinde bu sistemdeki ışıldarlarda gözlenen dezavantajlardan dolayı fosforesans uygulamaları sınırlı kalmıştır. Örnek olarak ZnS:Cu^+ , Co^{+2} ışıldarının zaman içinde kısa ömürlü (yaklaşık 1 saat) ve nem hassasiyeti gibi özelliklerinin artık sınırlı olduğu anlaşılması nedeniyle yeni tür malzemelerin geliştirilmesi de mümkün olmuştur. Ama yine de, bu malzeme üretim maliyeti dolayısıyla kol ve duvar saatlerinde karanlıkta zamanı göstermek için sıklıkla kullanılmaktadır (Rossiter ve Baetzold, 1993; Song ve ark., 2008).

İlk olarak alüminat sisteminde ($\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{+2}$, Dy^{+3} ve $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{:Eu}^{+2}$, Dy^{+3}) ışıldar sistemler geliştirilmeye başlanmış, kararlı yapıları, uzun süreli ışımaları ve yüksek kuantum verimi gibi üstün özellikleri sayesinde günümüzde bu tür uzun ışıldama özelliğine sahip ışıldar malzemeler hem ticari olarak yaygındır hem de dünyanın her yerinde birçok araştırmacı tarafından araştırma konusudur (Han ve ark., 2008).

1995'te Murayama ve ark. geliştirdikleri $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{+2}$, Dy^{+3} , B^{+3} ışıldarının hem $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{+2}$ hem de ilk üretilen ışıldarlardan $\text{ZnS:Cu}^+, \text{Co}^{+2}$ malzemelerine kıyasla gelişmiş fosforesans özellikleri olduğunu göstermiştir. Yüksek kimyasal kararlılığına ek olarak, $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{+2}$, Dy^{+3} , B^{+3} sisteminin ışıldama şiddeti ve kalıcılığı sayesinde karanlıkta 10 saate varan sürekli ışıma yaptığı belirlenmiştir. Bu malzeme, fosforesans konusunun yeniden ilgi çekici hale gelmesini sağlamıştır (Clabau ve ark., 2005).

Alüminatlar içinde SrAl_2O_4 , $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ ve $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazları $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ sisteminde iyi bilinen dört ana kristaldirler. Bu tür sistemlerde aktivatör ya da diğer bir ifadeyle ışıma merkezi olarak Eu^{+2} , yardımcı katkı olarak ve tuzaklama merkezi olarak işlev gören Dy^{+3} iyonları kullanılmış ve borik asitin (H_3BO_3) ergitici özelliğinden faydalanılarak kristallenme sağlanmıştır. Borik asit ile birlikte sisteme dâhil olan B^+ iyonu ise fosfor sisteminin ışıma özelliğini iyileştirdiği belirlenmiştir. Esasen alüminat yapının tane büyümesini kolaylaştırmak için borik asit, inert ortamda yüksek sıcaklık ergiticisi olarak kullanılmıştır. Bu da seramiklerde tuzak merkezlerinin penetrasyonunu arttırmıştır. Yine, parlaklık ve uzun süreliğin iyileştirilmesi alüminat kristal örgüsünün tek değerlikli K^+ ve Na^+ gibi iyonlarla veya iki değerlikli Mg^{+2} ve Zn^{+2} gibi iyonlarla katkılanmasıyla sağlanmıştır. Bu şekildeki bir iyonik dengeleme, alüminat içindeki toprak alkali iyon bölgelerinde üç değerlikli nadir toprak iyonlarının

yer alması ile yük hatalarını azaltmaktadır. Han ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada, SrAl_2O_4 ışıldarı için Eu^{+2} , Dy^{+3} ve borik asidin maksimum fosforesans özelliği için molce % 4 Mg^{+2} iyonu ilavesinin de ışıldama özelliklerine olumlu katkıda bulunduğu gösterilmiştir. Yük dengeleyicisi Mg^{+2} 'nin varlığı, fosforesans özelliğinin azalmasına neden olan arayer oksijen hatalarını azaltmaktadır (Qiu ve ark., 2007).

2.1. Işıma Mekanizması ve Alüminat Işıldarlar

Günümüzde en çok göze çarpan ve sıklıkla çalışılan ışıldar malzeme olan $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} , B^{+3} 'ün uzun süreli kalıcı ışıma özelliği Matsuzawa modeliyle açıklanmıştır. Bu modelin öne sürdüğü açıklamaya göre, Eu^{+2} katyonları $4f^7$ temel hal durumundan, UV ışımasıyla (uyarımı altında) $4f^65d^1$, $\text{Eu}^{+2} (4f^7) + h\nu / \text{Eu}^{+2*} (4f^65d^1)$, değerlik durumuna (uyarılmış hale) geçerken bu durum f orbitallerinde elektron boşluğu yaratır. Bu geçişi, $\text{Eu}^{+2*} + e^- \rightarrow \text{Eu}^{+}$ 'in indirgenmesine neden olan, elektron değerlik bandından bir elektron yakalanması izler. Değerlik bandında oluşan elektron boşluğu yer değiştirebilir ve Dy^{+4} katyonunu oluşturmak üzere ($\text{Dy}^{+3} + h^+ \rightarrow \text{Dy}^{+4}$), Dy^{+3} katyonu tarafından yakalanabilir. Eu^{+2} 'nin ışıma yaparak temel enerji düzeyine dönüşünün, ısı olarak aktive olmuş bir e^- değerlik bandından, Dy^{+4} 'ün doldurulmamış ilk enerji seviyesine sıçramasıyla tetiklendiği düşünülmektedir. Bu sıçramayı, sıkışmış boşluğun ışık tarafından oluşturulmuş Eu^{+2} katyonuna hareketi izler. Matsuzawa modeli bir bakıma, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ 'nin Abbruscato tarafından UV uyarımı altında, boşlukla oluşan foto iletkenliğini yerleştirmek için formüle edilmiştir. Aynı model daha sonra birçok malzemenin fosforesans ya da ışıma mekanizmasını açıklamak için kullanılmıştır, fakat fosforesans özellikleri açıklamak için birçok gerçekleşmesi güç varsayım yapılmıştır. Öncelikle, $\text{Eu}^{+2} + e^- \rightarrow \text{Eu}^{+}$ 'nin indirgenmesi neredeyse imkânsızdır, aynı şekilde Eu^{+} ve Dy^{+4} 'ün kimyasal kararsızlığından dolayı $\text{Dy}^{+3} + h^+ \rightarrow \text{Dy}^{+4}$ 'ün oksidasyonu da aynı şekilde imkânsızdır. İkinci olarak, Dorenbos tarafından son kez gösterildiği üzere, öne sürülen Eu^{+} 'nin son $4f^75d^1$ elektronik konfigürasyonuyla $\text{VB} \rightarrow \text{Eu}^{+2*} (4f^65d^1)$ geçişi yanlış bir boşluk durumu üzerine kurulmuştur. Bu dezavantajları yüzünden Matsuzawa modeli, Beauger ve Aitasalo tarafından modifiye edilmiştir. Her iki düzenlemede de Eu^{+2} 'nin foto uyarılmasının bilinmeyen bir orijinden veya temel durumda enerji seviyelerindeki oksijen boşluğu kaynaklı belirli hata seviyelerinde sıkışmış elektronun geri dönüşünden kaynaklı enerji aktarımlarıyla gerçekleştiği varsayılır. Bu hata seviyeleri UV uyarımı altında, değerlik bandının

azalması yüzünden meydana gelir. Bu durum, boşlukların katyon boşluklarında tuzaklanmasıyla sonuçlanır. Böylece, fotoiletkenlik ölçümünden yola çıkılarak oluşturulan tuzaklama süreci korunur (Blasse ve Grabmaier, 1994; Dorenbos, 2005; Clabau ve ark., 2007).

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} ışıldar malzemesine yapılan Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) ölçümlerine göre Eu^{+2} katyon konsantrasyonu UV ışınları altında azalıp, ışınlama durdurulduğu zaman artmaktadır. Bu gözlem Beauger, Aitasola ve arkadaşlarının savunduğu enerji transfer sürecini desteklemez. Bu durum, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} sisteminin fiziksel özelliklerini açıklayan yeni bir fosforesans mekanizması ortaya çıkmıştır. Şekil 2.1’de verilen bu mekanizma aşağıdaki gerçeklere dayanmaktadır:

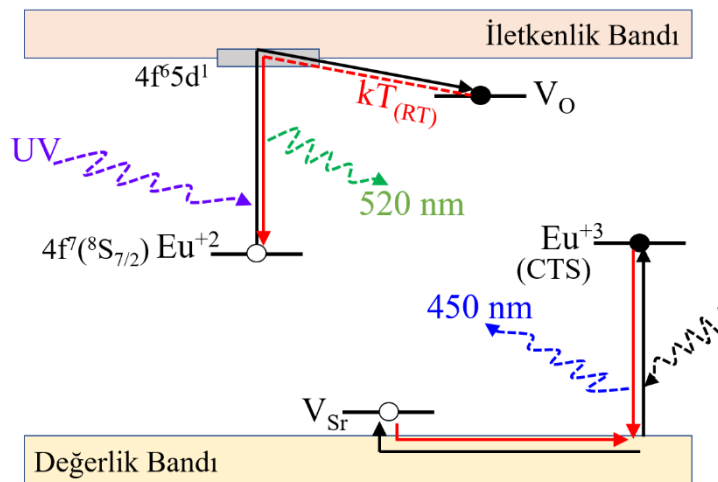
(a) Eu^{+2} katyonlarının d-blok seviyeleri iletim bandının alt kısmı ile kısmen üst üste çakışır (varsayımsal bir bileşim $\text{Sr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ için yapılan elektronik bant yapı hesaplarına göre).

(b) Eu^{+2} ’nin f^7 temel durumu X-Işını Fotoelektron Spektroskopi (XPS) ölçümlerinin önerdiği yasak bant boşluğunun ortasında uzanır.

(c) Eu^{+2} katyonları ışınla uyarılma durumunda oksitlenebilir çünkü hem Eu^{+2} hem de Eu^{+3} türleri oksitlerde kararlıdır.

(d) Eu^{+2} katyon konsantrasyonu UV ışınması altında değişebilir.

Bu noktada, belirtmek gerekir ki; Eu^{+2} ’nin 5d seviyeleri ve Eu^{+2} ’nin $4f^7$ temel hal durumu Dorenbos tarafından deneysel analizlere göre önerilen bilgiler ile örtüşmektedir (Clabau ve ark., 2007).



Şekil 2.1. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ ve yardımcı katkılanmış türevlerinin ışılma mekanizması (Clabau ve ark., 2007). (Kırmızı ve siyah oklar tuzaklama ve tuzaklanmanın bozunması süreçlerini temsil etmektedir) (CTS: charge transfer state/yük transfer hali)

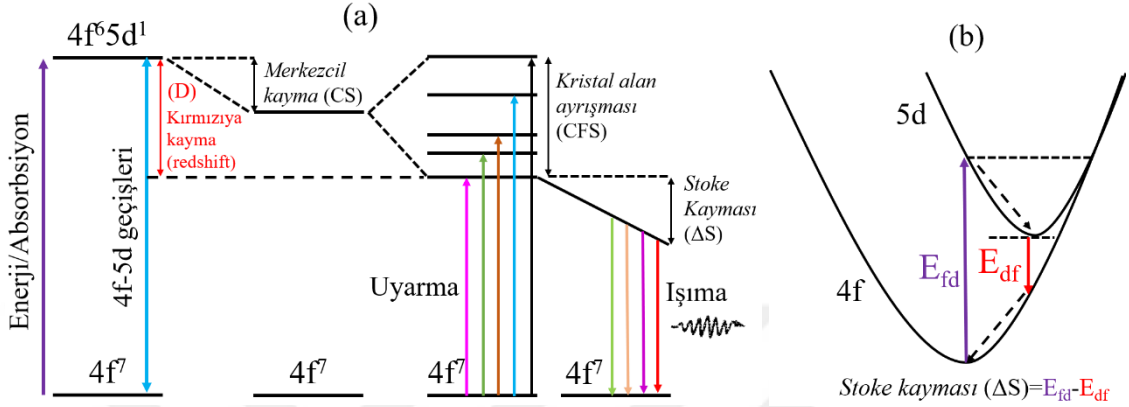
$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ ve $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ ışıldar malzemeleri için önerilen fosforesans mekanizması şu şekilde özetlenebilir; *UV uyarımı altında, elektronlar işgal edilmiş Eu^{+2} 4f seviyelerinden boş olan 5d seviyelerine ve iletkenlik bandına geçirilirler ve bazıları boş fotonlarla üretilmiş Eu^{+3} katyonlarındaki konumlarda yer alan oksijen boşluklarında (V_{O}) tuzaklanırlar. Tipik olarak, SrAl_2O_4 'deki oksijen boşluğu seviyeleri, oksijen boşluğunun çevresindeki Al^{+3} iyonlarının sp^3 orbitaline karşılık gelecektir (Şekil 2.1).*

Eu^{+2} bölgelerinde ısı olarak aktive edilmiş radyoaktif yeniden birleşme $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ ve $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ sistemlerinde 520 nm civarında karakteristik yeşil renkte ışıma oluşumuna yol açar. Bu aşamada, tuzak içeren ışıma merkezindeki yakınlığa rağmen, 4f orbitallerinin anlaşılmalı doğasından dolayı elektron tuzağından oksitlenmiş durumdaki Eu^{+3} katyonuna doğru hiçbir doğrudan yeniden birleşme yer almamıştır. Bahsedilen modelde $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ 'nin boşluk iletkenliği, Mössbauer deneylerinde belirtildiği gibi, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ içinde azalmadan kalan çökelmiş Eu^{+3} katyonlarına atfedilir. UV uyarımı altında, yük transferi iletim bandının üst kısmından temel haldeki Eu^{+2} katyonlarını oluşturmak üzere Eu^{+3} katyonlarına doğru gerçekleşir. Termoluminesans piklerinin spektrum analizi değerlik bandı içinde oluşan boşlukların katyon boşluk seviyelerinde tuzaklandığını gösterir (örneğin, her katyon boşluğunu çevreleyen yalın çift oksijen atomunun seviyeleri). Tuzaklardan kurtulan boşluklar 450 nm'deki ışıma ile oluşan foto-üretilmiş Eu^{+2} iyonlarındaki elektronlarla birleşecektir. Açık atmosferde europiyum katyonlarıyla hazırlanan $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ ışıldarının düşük sıcaklık luminesans spektrum örnekleri sadece 450 nm'de pik verirken, indirgen atmosfer koşullarında pişirilmiş örneklerin ışıma spektrumu değeri 520 nm'de oluşmaktadır (Clabau ve ark., 2007).

$\text{MAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ ($M=\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) ışıldar malzemelerinin XRD desenlerine göre, SrAl_2O_4 için yüksek sıcaklık hegzagonal (β -fazı) ve düşük sıcaklık monoklinik (α -fazı) olmak üzere iki farklı faza sahiptir. Faz geçiş sıcaklığı ise 650 °C'dir. Bu fazlar arasında β - SrAl_2O_4 'ün kristal yapısı BaAl_2O_4 'ün kristal yapısı ile çok benzerdir. Çünkü Ba^{+2} iyonunun iyonik yarıçapı (1.35 Å), Sr^{+2} (1.31 Å) ve O^{2-} (1.35 Å) iyonları ile hemen hemen aynıdır. Ba^{+2} ve Sr^{+2} iyonları O^{2-} iyonlarının paketlenmesine yeterince elverişlidir. Ca^{+2} iyonu ise oldukça küçüktür, bu da kristal hataları ile sonuçlanır. Ayrıca, Eu^{+2} iyonları MAl_2O_4 konut kristallerindeki M^{+2} konumlarına yerleşmektedir. Çünkü Ba^{+2} ve Sr^{+2} iyonlarının yarıçapları Eu^{+2} ile birbirine yakındır, ancak Ca^{+2} iyonunun yarıçapı (1.12 Å) Eu^{+2} iyonunun yarıçapından (1.30 Å) % 85 daha küçüktür.

Bu yüzden kristallografik hatalar ya da değişimler Eu^{+2} konumundaki kristal alanı etkilemektedir.

Kristal alan ayrışması (CFS) ile bağlantılı şekilde farklı konut kristallerindeki Eu^{+2} iyonunun enerji düzeyinin şematik gösterimi Şekil 2.2’de verilmiştir (Lin ve ark., 2001; Pawade ve ark., 2014; ten Kate ve ark., 2018).



Şekil 2.2. (a) Eu^{+2} iyonlarının 4f temel hal ile 5d seviyeleri arasındaki merkezci kayma (CS), kristal alan ayrışması (CFS) ve Stoke kayması tarafından 5d-4f ışınma enerjisinin düşürülmesi nedeniyle gerçekleşen enerji kayma diyagramı; (b) Eu^{+2} iyonlarının 4f-5d uyarılma, durulma/bekleme ve 5d-4f ışınmasını gösteren şekilsel koordinat diyagramı (ten Kate ve ark., 2018)

Eu^{+2} iyonlarının kristal içerisindeki konumu 4f temel hal ile 5d uyarılmış hal arasındaki enerji farkını önemli ölçüde etkilediği için, bu iyonun farklı bileşiklerdeki hem uyarılma hem de ışınma enerjileri (dalga boyları) değişebilmektedir. Bu konumun Eu^{+2} iyonlarının 4f-5d soğurma ve 5d-4f ışınmaları üzerindeki etkileri Şekil 2.2 (a)’da gösterildiği gibi üç kısımdan oluşur: Merkezci kayma (*the centroid shift* (CS)), kristal alan ayrışması (*the crystal field splitting* (CFS)) ve Stoke kaymasıdır (*Stokes shift* (DS)). Şekil 2.2 (a)’ya göre; Eu^{+2} iyonları bir yapıya katıldığında, aynı iyonun serbest halinin vakum ortamındaki konumuna göre 5d seviyelerinin ağırlık merkezi (*barycentre*) düşürülür. Böylece 4f temel hal ile 5d uyarılmış hal arasındaki enerji farkı da azalmış olur. 5d seviyelerinin ağırlık merkezindeki bu düşüş *merkezcil kayma* (CS) olarak adlandırılır. Bu kaymayı, Eu^{+2} iyonları ile bu iyonların koordine edici anyonları (neferoksetik etki/*the nephelauxetic effect*) arasındaki kovalent bağ nedeniyle Eu^{+2} ’nin 5d orbitallerinde genişleme takip eder ve bu durum da 5d seviyelerinin enerjisinin düşmesine neden olur. Neferoksetik etki, koordine edici anyonlar daha az elektronegatif iken daha kuvvetlidir. Çünkü bu durum Eu-X (X=anyon) bağlarını daha kovalent yapmaktadır. Ayrıca, bu etki anyonun polarize olma kabiliyeti arttıkça daha kuvvetli olmaktadır. Burada 5d elektronların ile birlikte anyonların birbiri ile ilişkili elektron

hareketi kovalentliği de arttırmaktadır. Neferosektik etki genel olarak floritler için nispeten zayıf, oksitler için biraz daha güçlü ve nitritler için daha güçlüdür (Lin ve ark., 2001; Pawade ve ark., 2014; ten Kate ve ark., 2018).

Şekil 2.2’de verilen Eu^{+2} iyonuna ait enerji düzeyine dayanarak farklı alüminat tipinde konut kristallerde bu iyonunun ışıma merkezi/aktivatör olarak kullanılması durumunda, her bir konut kristalde ışıma karakteristiğinin farklıdır. Örnek vermek gerekirse, Eu^{+2} katkılanmış SrAl_2O_4 konut kristalli ışıldarlar yeşil renkte ışıma yaparken; CaAl_2O_4 , BaAl_2O_4 ve $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ konut kristalli ışıldarlar sırasıyla mor, mavi-yeşil ve mavimsi-yeşil (turkuaz) renklerde ışımlar yapmaktadır.

2.2. Işıldar Tozların Üretilmesi

Işıldar malzemelerin üretim sürecinde kullanılan kimyasallar, hazırlanan kompozisyonlar, tartımlar sonrası karıştırma ve öğütme şekli, ısıtma işlemleri için kullanılan pota çeşidi, fırın çeşidi, ısıtma işlem süreci ve atmosferi önemli parametrelerdir.

2.2.1. Kimyasallar

Ticari olarak temin edilen ve ışıldar malzemelerin üretiminde kullanılan kimyasalların yüksek saflıkta ve tane boyut dağılımının uygun olması beklenir. *Tez çalışmalarında yüksek saflıkta ve küçük tane boyut dağılımlı kimyasallar tercih edilmiştir.* Işıldar malzemelerde kullanılacak kimyasalların sentez yöntemine göre farklı formları birbirinin yerine kullanılabilir. Örneğin CaCO_3 yerine CaO , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ veya $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gibi kimyasallar kullanılabilir. Konut kristal türüne göre stokiometrik olarak hesaplanmış gerekli miktardaki kimyasallar ışıldar malzemenin ısıtma süreci sırasında kolaylıkla ayrışarak nihai ürün için gerekli yapı taşlarını sağlarlar (Yen ve Weber, 2004).

2.2.2. Kompozisyonlar

Tez çalışmalarında ışıldar malzemelerin 5 gr’lık numuneler halinde yapılmasının karakterizasyon işlemleri için yeterli olduğu belirlenmiştir. Kimyasalların tartımı hassas yapılmalıdır. Tartımlar maksimum % ± 1 hatayla yapılmalıdır. Seçilen aktivatör ve yardımcı katkıların miktarları da konut kristalde yerine geçecekleri iyonlara göre hassas bir şekilde ayarlanmalıdır (Yen ve Weber, 2004).

2.2.3. Öğütme ve karıştırma

Tüm kimyasalların ısıt işlemlerden önce ve özellikle ön-ısıt işlemden sonra dikkatli bir şekilde karıştırılması ya da öğütülmesi önemlidir. Çünkü konut kristalin tek fazlı bir şekilde oluşturulması ve düşük miktarlarda kullanılan katkı iyonlarının kristalde homojen bir şekilde dağıtılmış olması ısıtma özelliklerini doğrudan etkilemektedir. *Bu aşamada tez süresince karıştırma/öğütme süreci agat havanda kuru bir şekilde gerçekleştirilmiştir.*

2.2.4. Kayıklar/potalar

Tez çalışmalarında ısıtıl malzeme üretim sürecinde ısıt işlemler yüksek saflıkta alümina kayıklarda yapılmıştır.

2.2.5. Fırın çeşidi

Isıtıl malzeme üretimi konut kristalin oluşum sıcaklığına bağlı olarak genellikle 500–1600 °C sıcaklık aralığında çalışmaya elverişli fırınlarda gerçekleştirilir. Atmosfer kontrolü gereken ısıt süreçlerde, uygun gaz ya da gaz karışım ortamı oluşturmaya uygun şekilde sızdırmaz kapaklı tüp şeklindeki fırınlar da kullanılmaktadır. *Tez çalışmalarında ısıtıl malzemelerin ısıt işlemlerinde kül fırın (oksitleyici atmosfer) ve tüp fırın (özel gaz karışım atmosferli) olmak üzere iki tür fırın kullanılmıştır.*

2.2.6. Fırın atmosferi

Isıtıl malzemelerden oksitler, silikatlar, fosfatlar vb. oksijen ağırlıklı olanlar oksitleyici (O_2), inert (N_2 , Ar_2) veya indirgen (CO , N_2/H_2 , NH_3) atmosferde sentezlenebilirler (Yen ve Weber, 2004). *Tez süresince ısıtıl malzemeler oksitleyici ve indirgen (H_2-N_2) atmosfer ortamlarında üretilmiştir.*

2.2.7. Isıt işlemlerden sonra

İstenilen tane boyutunda ısıtıl malzemelerin elde edilebilmesi amacıyla ısıt işlem sonrası hassas bir şekilde öğütme ve eleme işlemi yapılabilmektedir. Bazı ısıtıl malzemelerin ısıt işlem sonrası istenemeyen kalıntıların (örn. halojenler) giderilmesi amacıyla yıkanması gerekebilir. Isıtıl malzemelerden özellikle neme ve sıcaklık değişimlerine hassas olanların kullanım anına kadar kararlı kalmaları için kapalı ve nem geçirmez

kaplarda saklanmaları uygundur (Yen ve Weber, 2004). *Tez çalışmalarında katı hal tepkimesi ile üretilen ışıldar malzemelerden öğütülmesi gerekenler agat havanda fazla güç harcanmadan öğütülmüş ve 25-75 μm aralığında elekten geçirilmiştir. Tüm ışıldar tozlar ise kapaklı cam şişelerde muhafaza edilmişlerdir.*

2.3. Işıldar Tozların Katı Hal Tepkimesi Yöntemi (Seramik Yöntem) ile Üretimi

Işıldar malzemeler genellikle yüksek sıcaklıklarda katı-hal tepkimeleri yöntemi ile üretilmektedir. Bu sürecin ilk aşamasında konut kristalin, katkıların ve gerekiyorsa ergiticilerin yüksek saflıktaki kimyasallarının hassas bir şekilde tartımları yapılır. Sonra öğütme/karıştırma yapılır, ardından ısıl işlemler gerçekleştirilir. Isıl işlem sıcaklıkları fosfat yapılar için 900-1200 °C, silikat yapılar için 1000-1300 °C ve alüminat yapılar için 1200-1500 °C'dir. Çinko sülfid ve toprak alkali ortofosfatlar gibi polimorf malzemeler için ısıl işlem sıcaklığı, gereken konut kristal tipin oluşabilmesi için, seçilen iki fazın geçiş sıcaklığının üzerinde veya altında olabilir. Katı hal tepkimelerinin avantajı, tepkime girdilerinin kolaylıkla temin edilebilmeleri ve endüstriyel açıdan bu tür hammaddelerin üretimindeki düşük maliyetidir. Isıl işlemlerle hem katı-hal tepkimeleri sağlanır, hem de uygun tane büyüklüğü dağılımında kristalize olmuş tanecikler elde edilir. Kristal büyümesine yardımcı olmak, dolayısıyla ısıl işlem sıcaklığını düşürmek ve konut kristalin oluşmasını hızlandırmak amacıyla ilave edilen madde *ergitici* olarak adlandırılmaktadır. Ergiticiler düşük ergime sıcaklığına sahip alkali ya da toprak alkali metal oksitlerdir. Halojenler ergitici olarak en sık kullanılanlardır.

Katı hal tepkime mekanizmaları faz değişimleri, faz sınırlarının oluşumu, çekirdeklenme, difüzyon süreçleri ve son olarak difüzyon kontrollü katı hal tepkimelerinden oluşmaktadır.

Bu tezde katı hal tepkimesi yöntemi ile ışıldar malzeme üretimi; süreç parametrelerinin kontrol edilebilirliği, gereken kimyasalların ve süreç maliyetinin düşük, nispeten zahmetsiz bir süreç ve endüstriyel ortamdaki üretimler için uygun olması dolayısıyla tercih edilmiştir.

2.4. Atomik Katman Biriktirme (Atomic Layer Deposition/ALD) Yöntemi ile Tanecik Yüzeyine Metal Oksit Nano Katman Kaplama

Atomik Katman Biriktirme (Atomic Layer Deposition/ALD) ile nano-yüzey kaplama yöntemi, gaz fazındaki öncü (precursor) maddelerin çok yüksek sıcaklıklara çıkmadan yüzeye tutunabilmeleri nedeniyle düşük sıcaklıkta yüksek kalitede ince filmlerin üretilmesine olanak sağlamaktadır. ALD, ardışık doygun yüzey reaksiyonları tabanlı bir kimyasal buhar biriktirme metodudur. Her seferinde bir öncü madde yüzeye gönderilir ve tek tabaka ile yüzey doygun hale getirilir. Bu özelliği ile diğer kimyasal buhar yöntemlerinden ayrılır. Ayrıca bu yöntem kendini sınırlayan (self-limiting) reaksiyonlara dayanmaktadır. ALD'nin kendini sınırlayan büyüme mekanizması mükemmel uyumluluk, tekdüze ve geniş alanda sorunsuz kaplamalara imkân sağlamaktadır. ALD sürecinde angstrom seviyesinde kalınlık kontrolü ile nanometre seviyesinde kaplamalar kusursuz denecek şekilde yapılabilmektedir. Bu süreçte öncü madde yüzey ile kimyasal bir moleküler tekli katman oluşana kadar sınırlı bir düzeyde tepkimeye girer. Daha sonra ortama verilen gaz, öncü madde içindeki metalin etrafındaki ligandların ayrılmasında görevlidir. Bu işlemlerin sürekli ve belirli sayılarda tekrarı, diğer bir ifadeyle bu çevrim tekrarlanmak suretiyle katman katman kaplama gerçekleştirilmiş olmaktadır. Katman biriktirme sıcaklığı, geleneksel kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemine kıyasla düşüktür. ALD tekniği bu özellikleri sayesinde yarı-iletken cihazlarda ve nanoteknolojide potansiyel uygulamalara sahiptir (Leskela ve Ritala, 2003; George, 2010; Johnson ve ark., 2014).

2.4.1. ALD ile kaplama yönteminde avantaj ve dezavantajlar

ALD ile kaplama yönteminde kendini sınırlayan yüzey reaksiyonları temel karakteristik özelliktir. Bu tür büyüme mekanizması şu avantajları beraberinde getirmektedir:

- Süreç çevrim sayısına (cycle) bağlı olarak hassas kalınlık kontrolü,
- İyi derecede tekdüzelik,
- Yüzey malzeme kompozisyonunun atomik düzeyde kontrolü,
- Düşük süreç sıcaklıklarında yüksek kalitede malzeme biriktirme,
- Geniş alan ve yığın kabiliyetini sağlayan reaktant ergitici türdeşliği gerekmez,
- İyi derecede tekrar üretilebilirlik ve basit ölçeklendirme,

- Gaz fazında reaksiyon gerçekleşmez; birbirlerine karşı son derecede tepkin öncü maddelerin kullanılmasına olanak verir,
- Sürekli süreçlerde çok katmanlı yapıların hazırlanmasına olanak verir.

Yapılan çalışmalarda ALD ile kaplama yönteminin yüzeyde kısmen yavaş büyüme hızı, öncü madde kullanımında verimliliğin henüz sağlanamamış olması gibi bazı dezavantajlarına da değinilmiş olsa da uygun reaktör tasarımı ve öncü maddeler üzerine yapılan verimlilik çalışmaları ile dezavantajların giderilmesi de mümkündür (Becker, 2003; George, 2010).

ALD ve diğer kaplama/biriktirme yöntemleri Çizelge 2.1’de verilen bazı temel başlıklar altında karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.1. ALD ile diğer ince film biriktirme tekniklerinin karşılaştırılması (Becker, 2003).

Yöntem	ALD	CVD	MBE	Sputter.	Buhar.	PLD
<i>Kalınlık tekdüzelik</i>	İyi	İyi	Orta	İyi	Orta	Orta
<i>Film yoğunluğu</i>	İyi	İyi	İyi	İyi	İyi	İyi
<i>Basamak kapsama alanı</i>	İyi	Değişken	Kötü	Kötü	Kötü	Kötü
<i>Arayüz kalitesi</i>	İyi	Değişken	İyi	Kötü	Orta	Değişken
<i>Düşük sıcaklık biriktirme</i>	İyi	Değişken	İyi	İyi	İyi	İyi
<i>Biriktirme hızı</i>	Kötü	İyi	Orta	İyi	İyi	İyi
<i>Delik oluşuma eğilimi</i>	İyi	İyi	İyi	Orta	Orta	Orta
<i>Otomasyonlu çoklu katmanlar</i>	İyi	Orta	İyi	İyi	Orta	Orta
<i>Endüstriyel uygulanabilirlik</i>	Değişken	İyi	Değişken	İyi	İyi	Kötü

MBE= Moleküler Işın Epitaksisi, CVD = Kimyasal Buhar Biriktirme, PLD = Atımlı Lazer Biriktirme

2.4.2. ALD ile kaplama yönteminde öncü maddeler (precursors)

ALD ile kaplama yönteminde öncü madde seçimi önemlidir. Bu maddeler gaz, uçucu sıvı ya da katı olabilmektedir. Katı ve bazı sıvı öncü maddeler için ısıtmayı gerektiren buhar basıncı verimli bir kütle taşınımı için yeterli düzeyde olmalıdır. Yeterli uçuculuğa rağmen öncü maddeler kendi kendilerine bozunmalarından kaçınmak için altlık sıcaklığına uygun şekilde ısıtılmalı kararlı olmalıdır. Öncü maddelerin bozunmaları kendini sınırlayan büyüme mekanizmasını ve ilgili avantajları yok eden kontrolsüz gaz fazı reaksiyonlarına neden olabilmektedir. Diğer gerekli şartlar agresif ve tam reaksiyonlar, altlık ya da film içerisinde çözünme veya aşındırmanın olmaması, reaktif olmayan uçucu yan ürünler ve yeterli düzeyde saflıktır. Ayrıca CVD yöntemindeki kabul edilebilir bir maliyet, kolay sentez süreci ve depolama, çevreye duyarlılık gibi temel gereklilikler de önemlidir.

ALD ile kaplama yönteminde sıklıkla kullanılan öncü maddeler halidler (özellikle kloritler), alkali bileşikler ve alkoksitlerdir. Bu öncü maddelerin kaplama

sırasındaki reaksiyonlarının fizibilitelerinin tahmini açısından termodinamik hesaplamalar faydalıdır. Ancak, cyclopentadienyl kompleksi ve alkyl ve silyl amidleri gibi organometalik bileşikler için literatür verileri yeterli değildir. ALD kaplamada kullanılan metalik olmayan öncü maddeler ise su (H_2O), oksijen (O_2), ozon (O_3), alkoller (ROH), hidrojen peroksit (H_2O_2), plazmadan üretilen atomik oksijen (O_2), amonyak (NH_3) ya da nitrojen/amonyak karışımı (N_2/NH_3) plazma (N_2 , NH_3 katalizör, RNH_2 , N_2H_4 , R_2NNH_2), H_2S (sülfid), H_2Se (selenit), Te veya $MeAyTe$ (tellurit) (Becker, 2003; George, 2010).

Günümüze kadar çeşitli araştırmacılar tarafından farklı yöntemlerle kaplanmış ısıldar malzeme çalışmaları genel olarak Çizelge 2.2’de sunulmuştur. Bu çizelgede kaplama malzemesi, yöntemi ve amacı özetlenmiştir.



Çizelge 2.2. Çeşitli araştırmacılar tarafından farklı yöntemlerle yapılan ışıldar malzeme kaplama çalışmaları

Işıldar Malzeme	Kaplama Malzemesi	Kaplama Yöntemi	Kaplama Amacı
SrAl₂O₄:Eu⁺²,Dy⁺³	Na ₂ SiO ₃ / (SiO ₂)	Kimyasal çökelme	Suya/neme karşı dayanım kazandırmak ve Fotoluminesans özellikleri iyileştirmek
	Maleik anhidrit (C ₄ H ₂ O ₃)	Arayüzey koordinasyonlu kimyasal köntem	
	SiO ₂ glikol	Sol-Jel	
	Al ₂ (SO ₄) ₃ / (Al ₂ O ₃)	Kimyasal çökelme	
	Fosforik asit (H ₃ PO ₄)	Fosforik asit (H ₃ PO ₄) ile doğrudan yüzey tepkimesi	
	Trietil fosfat (C ₆ H ₁₅ O ₄ P)	Trietil fosfat ile doğrudan tepkime	
SrAl₂O₄:Eu⁺²	BN nano katman	Tek-kap yöntemi	
Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu⁺²/Dy⁺³	Amonyum florit (NH ₄ F)	Basit bir yöntem	
BaMgAl₁₀O₁₇:Eu⁺²	SiO ₂ nano film	Radyofrekans (RF) püskürtme yöntemi	
	Kolloidal SiO ₂	Basit bir yöntem	
	MgO nano film	ALD (dikey akma yönlü ALD reaktör)	
	Si(OC ₂ H ₅) ₄ / (SiO ₂)	ALD	
	Kolloidal SiO ₂	Sol-jel	
	Kolloidal Al ₂ O ₃		
K₂SiF₆:Mn⁺⁴	P ₂ O ₅	(P ₂ O ₅) ile alkollerin (metanol, etanol, ve izopropanol) esterifikasyonu ile hidrofobik organofosfat (OP) tabaka oluşturup kaplama	
Ca₃SiO₄Cl₂:Eu⁺²	Tetraetil ortosilikat (TEOS) (SiO ₂)	Sol-jel	

Çizelge 2.2. Çeşitli araştırmacılar tarafından farklı yöntemlerle yapılan ışıldar malzeme kaplama çalışmaları (devamı)

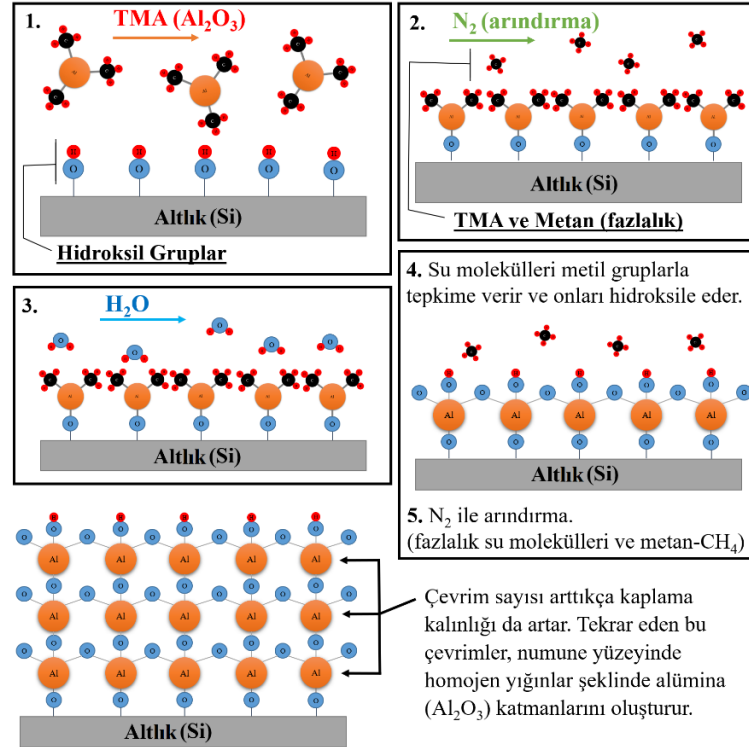
Işıldar Malzeme	Kaplama Malzemesi	Kaplama Yöntemi	Kaplama Amacı
ZnS:Cu	Tetraetil ortosilikat (TEOS) (SiO ₂)	Sol-jel	Gelişmiş düşük voltaj katodoluminesans özellikler (Katodoluminesans özellikleri iyileştirmek için)
ZnS:Cu,Al			
ZnS:Ag	nano ZnO	Elektrokimyasal biriktirme	
ZnS: Cu, Al (Yeşil), ZnS: Ag (Mavi), Y₂O₃: Eu⁺³ (Kırmızı)	In ₂ Cl ₃ iletken tabaka	Indium klorit sıvı çözeltisinin hidrolizi	
ZnS:Cu	Trium isopropoksit (Y(OC ₃ H ₇) ₃)	Sol-jel	
CaS:Eu⁺²	Silika nano-tanecikler	5 farklı kaplama yöntemi: P1: daldırma ile kaplama yöntemi P2: Sol-jel P3: Silika nanoparçacıklı ve poli(1-vinil-2-pirrolidon), PVP, ile doğrudan kaplama P4: Silika nanoparçacıklı ve 1-vinil-2- pirrolidon (VP) monomer ile doğrudan tepkime vermesi ile P5: 1-vinil-2-pyrrolidone (VP) monomer ve tetraetilortosilikat ile doğrudan tepkime vermesi ile	Suya/neme karşı dayanım kazandırmak
Ca_{0.8}Sr_{0.2}S:Eu⁺²,Tm⁺³	SiO ₂ (Etil silikat (C ₂ H ₅) ₄ SiO ₂ , AR) veya TiO ₂ (Tetrabutyl Titanat) (C ₄ H ₉ O) ₄ Ti, CP)	Sol-jel	Suya/neme karşı dayanım kazandırmak
(Y,Gd)BO₃:Eu⁺³	koloidal Al ₂ O ₃	Sol-jel	Fotoluminesans özellikleri iyileştirmek
Y₃Al₅O₁₂:Ce⁺³	Tri-Metil-Alüminyum (Al ₂ O ₃)	ALD (Akışkan yatak reaktör)	Fotoluminesans özellikleri iyileştirmek ve Isıl dayanım kazandırmak

Çizelge 2.2 incelendiğinde, doktora tez çalışma konusu ile bağlantılı olarak özellikle alüminat konut kristalli ışıldarların çok farklı yöntemlerle kaplandığı, kaplama yöntemine göre de kaplama malzemesinin değiştiği görülmektedir. Bu tez çalışmasında ise kaplama malzemesi olarak Al_2O_3 ve TiO_2 metal oksitleri seçilmiş, başarılı sonuçlar alınmıştır.

2.4.3. ALD mekanizması ve kaplama süreci

ALD yönteminde her bir katman biriktirme çevrimi Şekil 2.3'te verilen Si-altlık üzerine Al_2O_3 kaplama örneği ile açıklanabilir. Bu yöntemde her bir ALD çevrimi kendini sınırlayan büyüme mekanizmasına göre tek katmanlı bir film oluşturur. Kaplamada bir çevrim şu aşamalardan oluşmaktadır (Puurunen, 2005):

- 1) İlk reaktantın kendiliğinden son bulan tepkimesi (öncü madde, örn. "TMA")
- 2) Yan ürün ve reaksiyona girmeyen öncü maddelerin uzaklaştırılması amacıyla inert gaz (N_2) ile reaktör dışına tahliyesi (süpürme)
- 3) Kendini sınırlayan tepkime ile sonuçlanan ikincil reaktant türlerin ortama verilmesi (tipik olarak oksidant ve reaktifler, " H_2O ")
- 4) Yan ürün ve fazlalık reaktantların reaktör dışına atılması amacıyla inert gazın ortama verilmesi.



Şekil 2.3. ALD kaplamada bir çevrimin şekilsel gösterimi (Puurunen, 2005)

Şekil 2.3’de ALD için tek bir çevrim gösterilmiştir. Öncü madde sisteme her verilisinde yüzey bir katmana doymuş hale gelir ve bu süreç her çevrimde katmanların üst üste birikmesi prensibine dayanır (Puurunen, 2005). Atomik düzeyde bu katmanın kalınlığı, kaplanması istenen malzemeye kazandırılacak yeni özelliğe göre değişebilmektedir.

2.5. Mekanoluminesans

Günümüz gerilme sensörleri, gerilme geri bildirim sinyal türüne göre elektriksel ve optik sinyaller olmak üzere ikiye ayrılabilir. Manyetik direnç, piezoelektrik ya da gerilmeye duyarlı iletken malzemeler ve yapıların elektriksel karakteristiklerini belirlemek için en yaygın yöntem elektrotlara ve fiziksel temas prensibine dayanır. Optik görüntü verilerine dayanan bir stres sensör sisteminde, deforme olabilen bir sensör yüzeyinin temas ile stres dağılımı sonucu şeklindeki değişimi hesaplanabilmektedir. Diğer bir yöntemde ise yine görsel temelli, fotoluminesans, elektrolüminesans, piezokromik lüminesans, mekanoluminesans (ML) ve elastiko-mekanoluminesans (EML) özellikleri sayesinde ışık yayan malzeme ve cihazlar kullanılmaktadır. Yüksek çözünürlüklü lüminesans görüntüler oldukça verimli sonuçlar verebilmekte ve düzenekleri kolaylıkla kurulabilmektedir (Zhang ve ark., 2013).

ML malzemeler mekanik enerji uygulandığı anda bölgesel temas kuvvetlerini ya da etkileşimlerini ölçülebilir lüminesans sinyallerine kolaylıkla dönüştürmede önemli rol oynarlar. Bu tür malzemeler ilk olarak 1999’da ortaya çıkarılan $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ (yeşil) ve $\text{ZnS}:\text{Mn}^{+2}$ (sarı) malzemelerinin ML özellikleri sayesinde sağlık alanında görüntülemeye ve stres sensör olarak kullanımlarında ilgi çekmeye başlamışlardır. O yıllardan bu güne kadar ML performansı çok iyi derecede olan türlerde inorganik malzeme geliştirilmiştir. Bu malzemeler genellikle $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{+3}$ (mavi), $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3:\text{Pr}^{+3}$ (kırmızı), $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{+3}$ (Ho^{+3}) (morötesi), $\text{CaMgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{+2}$ (Dy^{+3}) (yeşil), $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{+2}$ (mavi), $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{+3}$ (mavi) ve $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{+2}$ (mor) gibi silikat, titanat, alüminat ve fosfat konut kristalli ışıldarlardan oluşmaktadır. Son zamanlarda ise $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{+2}$ oksinitrit ışıldarı ML ailesinin yeni üyesi olmuştur. Dokunma ya da temas esasına dayalı sensörlerde ML malzemelerin yüksek ML şiddetine ve aynı anda çoklu stres hassasiyetine sahip olması beklenir. Bu beklentiyle $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ ışıldar malzemeler sıkıştırma, gerilme, eğme, darbe, sürtünme, burma ve ultrasonik titreşim gibi birçok mekanik etkiye karşı verimli lüminesans ışımaya

göstermiştir. Alüminat tipinde konut kristalli bu ışıldarların farklı nadir topraklar ile katkılanması sonucu lüminesans özelliklerinin daha verimli hale getirilebilmesi de mümkündür (Kim ve Kim, 2014; Shrivastava ve Kaur, 2015).

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ ışıldarında ML süreci şu şekilde açıklanmaya çalışılmıştır:

- 1) Morötesi (UV) ışık ile malzeme uyarılır,
- 2) Taşıyıcılar (boşluklar) uyarılmış hale geçer ve kristal içindeki hatalar tarafından tutulur/tuzaklanır,
- 3) Tuzaklanan boşluklar uygulanan stres ya da mekanik etki ile salıverilir,
- 4) Salınan boşluklar, lüminesans (ışım) merkezi olan Eu^{+2} ile tekrar birleşir,
- 5) ML oluşur.

Ancak burada tuzaklanan boşluk ve yapısal değişim arasındaki ilişki tam olarak açıklanamamıştır. Dolayısıyla stronsiyum alüminat konut kristalli seramik ışıldarların ML özellikleri ile ilgili şu başlıkları detaylı bir şekilde araştırma gereği doğmuştur (Matsuo ve ark., 2013):

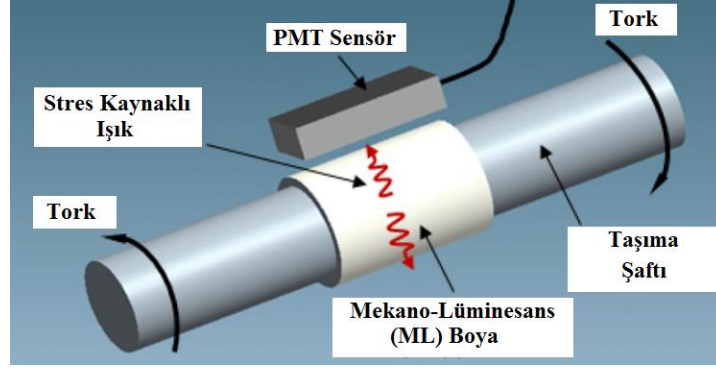
- Hangi mikroyapının oluştuğu,
- Mikroyapıyı oluşturan hegzagonal (β) fazdan monoklinik (α) faza dönüşüm davranışının temeli,
- Yük altında hangi yapısal değişimlerin gerçekleştiği,
- Yapısal değişimle birlikte neden ML oluştuğu.

Hasar sensörlerinde, darbe sensörlerinde, askeri uygulamalarda savaş başlığı için fünye sistemlerinde, freze makineleri, kırıcılar ve çekiçler gibi öğütme/kırma esaslı sistemlerde mekanolüminesans malzemelerin kullanımı mümkün görünmektedir. Yine, mikrosaniye ve nanosaniye aralıklarında kırılma dinamiklerini incelemek için hassas bir optik alet görevi de üstlenebilmişlerdir. Katı malzemelerde çatlak büyümesinin ya da ilerlemesinin, hasarın şiddeti ve yerinin belirlenmesinin ve çatlak ucuna yakın yerlerdeki stres dağılımının detaylı bir şekilde gerçek zamanlı görüntülenmesinde ML bazlı teknikleri kullanmak mümkündür (Zhang ve ark., 2013; Shrivastava ve Kaur, 2015).

Yapılan çalışmalardan biri de ML ışıldarlı ince filmin otomotiv tork transdüserlerinde (güç çevirici, enerji aktarımı yapan sistem) kullanılmış olmasıdır. Çalışmada manyeto-elastik malzemelerde olduğu gibi ML malzemenin de dönen şafta uygulanan tork büyüklüğünü ölçmek için yeni bir temassız sistem olabileceği önerilmiştir. Bu sistemde bir prototip tork transdüseri için ML boyanın dinamik

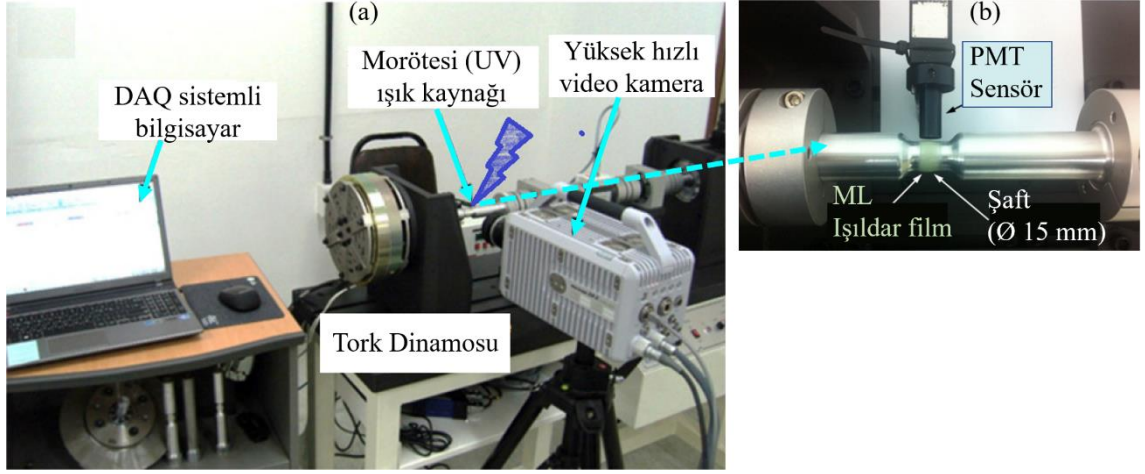
burulma tepkilerini karakterize etmek hedeflenmiştir. Temassız tork ölçümleri esasen ML şiddetini ölçmeye dayanır (Kim ve Kim, 2014).

ML sürecinde gerilme, basma, sürtünme ve kırılma gibi mekanik uyarma kaynaklarına karşı katı malzemeden ışık yayılması gerçekleşir. Temassız tork ölçümü çalışmasında $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} (SAO) ışıldarı kullanıldığı ML özellikte malzeme olarak seçilmiştir. ML ışıldarda, morötesi (UV) ışık kaynağı ile uyarım sonrasında orijinal enerjinin yük transferi sayesinde Dy^{+3} iyonları sayesinde değerlik bandının üzerinde boşluk tuzak düzeyleri ani bir şekilde oluşarak fosforesans mekanizması işleyecektir. Foto-uyarılmış Eu^{+2} aktivatörleri boşluk oluşturarak bu boşlukların değerlik bandına geçmelerini ve Dy^{+4} tarafından tuzaklanmalarını sağlar. Germe (ya da gerilme) uygulandığında ise boşluklar tekrar salıverilir ve Eu^{+} aktivatörleri ile tekrar bir araya gelirler, uyarılmış Eu^{+2} hali meydana gelerek bu olay sonucunda ise foton ışıması gerçekleşir. Yeni tork ölçüm sistemi (ya da transdüser) bu ML olgusuna dayanarak işler. Çalışma prensibi Şekil 2.4’de gösterildiği gibi şaftta meydana gelen torkun sonucunda burulma deformasyonunun doğrudan lüminesans sensör ile ölçülmesi olarak özetlenebilir. Dolayısıyla, lüminesans sensör yalnızca uygulanan tork kaynaklı olarak burulma/bükülme işlemi sırasındaki ışık şiddeti değişimi şeklinde veri sağlamaktadır. Bu düzenekte bir fotoçoğaltıcı tüp (PMT) sensör modülü (örneğin Hamamatsu Photonics marka) ışık şiddetini voltaj çıktısına dönüştürmede kullanılmaktadır. Sensörün en önemli avantajı elektromanyetik spektrumda Morötesi (UV), Görünür ve Yakın-Kızılötesi (Near-IR) bölgeler dahilinde ışık şiddeti değişimlerine karşı yüksek hassasiyetidir. Sensör, ortamdaki ışığın neredeyse 100 milyon katı kadar çoğaltılmasını ve veriye dönüşmesini sağlar. ML ışıldar toz bu uygulama için öncelikle sert bir epoksi reçine ($E = 2.6 \text{ GPa}$) ile hacimce % 15 olacak şekilde karıştırılmıştır. ML ışıldarının hassasiyeti film kalınlığına bağlıdır. Bu çalışma için maksimum çözünürlük $100 \mu\text{m}$ kalınlığındaki filmde elde edilmiştir. Burada ML ışıldarlı ince filmde daha iyi sonuçlar elde etmek için birçok parametre üzerinde değişiklik yapılabilir (Kim ve Kim, 2014).



Şekil 2.4. ML boya kullanarak temassız tork ölçümü (Kim ve Kim, 2014)

ML ışıldar filmin burulmaya karşı verdiği tepkiyi incelemek amacıyla hazırlanan deney düzeneği (a) ve ML ışıldar filmlü şaft (b) Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



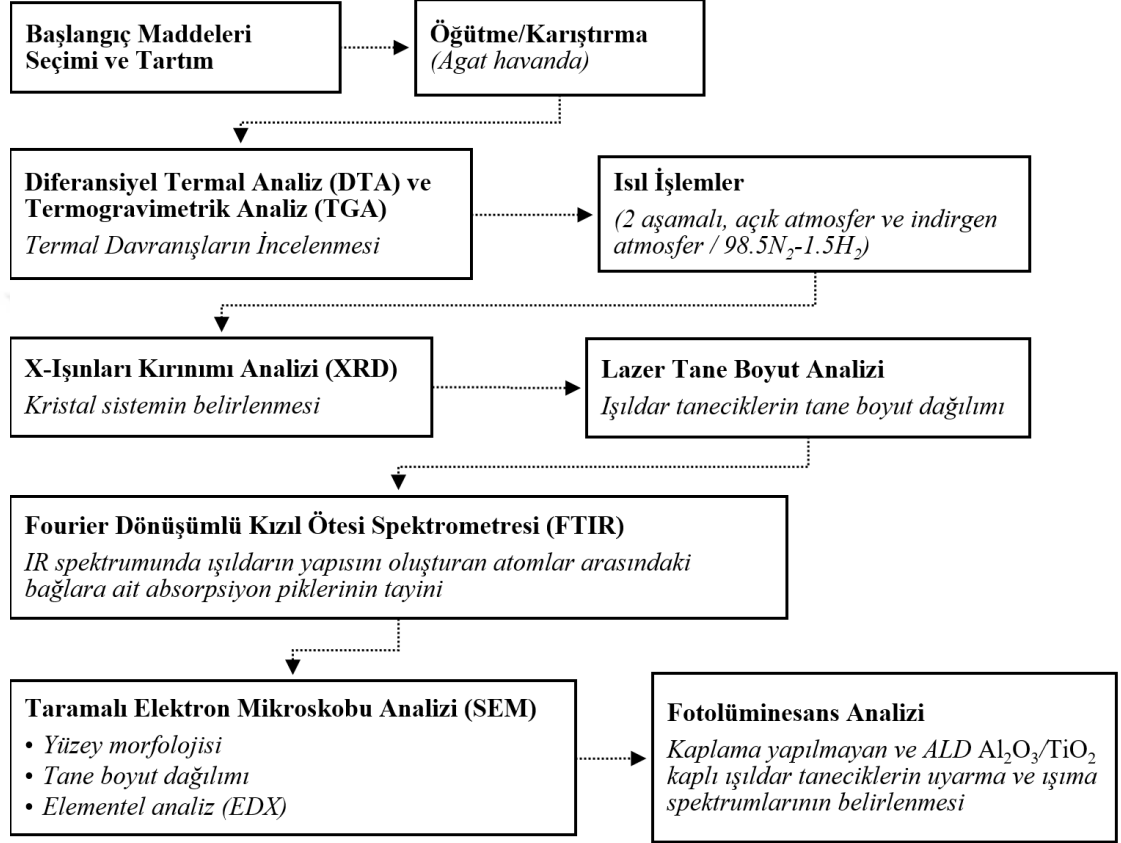
Şekil 2.5. Burulmalı şaft sistemi üzerinde ML ışıldar film uygulaması (ϕ 0.015 m) (Kim ve Kim, 2014)

ML ışıma şiddet değişimlerini mümkün olan en hassas şekilde inceleyebilmek için şaft alüminyum malzemeden ve yarıçapı 15 mm seçilmiştir. PMT sensör modülü ML ışıldar filmden maksimum hassasiyette ve verimde ölçüm alabilmek amacıyla şaft yüzeyinden 1 mm uzağa yerleştirilmiştir. Tork dinamosu 50 Nm kapasitededir. Uygulanan şaft torku geleneksel bir gerinim ölçer sıralı transdüser ile belirlenmiştir (Kim ve Kim, 2014).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Katı-Hal Tepkimesi Yöntemi ile Üretim Süreci ve Önemli Parametreler

Tez çalışmalarında ışıldar malzemeler katı-hal tepkimesi yöntemi üretim ve karakterizasyon süreci aşağıdaki akış şemasına göre hazırlanmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Katı-hal tepkimesi yöntemi ile ışıldar toz üretim ve karakterizasyon akış şeması

Tez çalışmalarında Çizelge 3.1’de verilen alüminat esaslı yapılar Şekil 3.1’de verilen akış şemasına göre üretilmiştir. Her bir alüminat ışıldarına gereken kimyasal kullanmak üzere, yüksek saflıkta SrCO₃ (Aldrich, ≥ % 99.9), CaCO₃ (Sigma, ≥ % 99), BaCO₃ (Sigma-Aldrich, ≥ % 99), ZnO (Sigma-Aldrich, ≥ % 99.9), Al₂O₃ (Reynolds, % 99.99), Eu₂O₃, (Aldrich, ≥ % 99.9), Dy₂O₃ (Aldrich, % 99.99), Nd₂O₃ (Acros Organics, % 99.9), kimyasallarının karışımları stokiometrik oranlarda tartılarak hazırlanmıştır. Alüminat ışıldar kompozisyonları ve SA2-Yeşil ışıldarına ait kimyasalların tartım miktarları Çizelge 3.1’de verildiği şekildedir.

Çizelge 3.1. Tez çalışmalarında hazırlanan alüminat kompozisyonlar ve SA2-Yeşil ışıldarının başlangıç kimyasallarına ait tartım miktarları

Konut kristal	Katkı İyonu	Kısa Ad
$Sr_{1-x-y}Al_2O_4$	xEu^{+2}, yDy^{+3} $x= 0.006, y= 0.01$	SA2-Yeşil
$Ba_{1-x-y}Al_2O_4$	xEu^{+2}, yDy^{+3} $x= 0.008, y= 0.008$	BA2-Yeşil
$Ca_{1-x-y}Al_2O_4$	xEu^{+2}, yNd^{+3} $x= 0.004, y= 0.004$	CA2-Mor
$Zn_{1-x}Al_2O_4$	xEu^{+2} $x= 0.008$	ZA2-Yeşil
$Sr_{4-x-y}Al_{14}O_{25}$	xEu^{+2}, yDy^{+3} $x= 0.005, y= 0.015$	SA14-MY (MY= Mavimsi-Yeşil)
SA2-Yeşil ışıldarının başlangıç kimyasallarına ait tartım miktarları		
SA2-Yeşil	$Sr_{1-x-y}Al_2O_4$: xEu^{+2}, yDy^{+3} ($x= 0.006, y= 0.01$) (5 gr)	
$SrCO_3$	2.8518	
Al_2O_3	2.0295	
Eu_2O_3	0.0208	
Dy_2O_3	0.0368	
H_3BO_3	0.0611	

Çizelge 3.2’de ışıldar malzemelerde yer alan elementlerin iyonik hallerinin yarı çapları verilmiştir (Shannon, 1976). Her bir konut kristaldeki temel bileşenin (Sr^{+2} , Ba^{+2} , Ca^{+2} ve Zn^{+2}) yerine geçecek şekilde nadir toprak iyonun yarıçapı bilinmesi gereken bir detaydır.

Çizelge 3.2. Tez çalışmalarında ışıldar malzemelerde kullanılan maddelerin iyonik çapları (Shannon, 1976)

İyon	İyonik yarı ap (Å)
Sr ⁺²	1.31 (6-koordinat, oktahedral) 1.40 (8-koordinat)
Ca ⁺²	1.14 (6-koordinat, oktahedral) 1.26 (8-koordinat)
Ba ⁺²	1.49 (6-koordinat, oktahedral) 1.56 (8-koordinat)
Zn ⁺²	0.74 (4-koordinat, tetrahedral) 0.88 (6-koordinat, oktahedral) 1.04 (8-koordinat)
Al ⁺³	0.53 (4-koordinat, tetrahedral) 0.68 (6-koordinat, oktahedral)
Eu ⁺²	1.30 (6-koordinat, oktahedral) 1.39 (8-koordinat)
Eu ⁺³	1.09 (6-koordinat, oktahedral) 1.21 (8-koordinat)
Dy ⁺³	1.05 (6-koordinat, oktahedral) 1.17 (8-koordinat)
Nd ⁺³	0.98 (6-koordinat, oktahedral) 1.11 (8-koordinat)

İşıldar kompozisyonlar üretilirken bir dizi ön çalışmalar yapılarak her bir ışıldar için uygun yapı oluşum ve ışıldar özellik kazandırma koşulları belirlenmiştir. Bu koşullar; konut kristalin tek fazlı ve kristalin oluşumu için ısııl süreçlerin ve fırın atmosferinin (oksitleyici ya da açık atmosfer ve/veya zayıf indirgen atmosfer [% 1.5-5 H₂ + % 98.5-95 N₂]) belirlenmesi, konut kristallere katkılanan ışıma merkezi (genellikle Eu⁺²) ve yardımcı katkı (Dy⁺³, Nd⁺³, gibi) iyonlarının cinsi ve miktarına yönelik çalışmalardır. Yukarıda verilen kimyasallara ek olarak belirli oranlarda ve kontrollü bir şekilde borik asit de (H₃BO₃-Sigma, ≥ % 99.5) SA2-Yeşil, CA2-Mor ve SA14-MY ışıldarlarının karışımlarına ergitici etken madde olarak sırayla ağırlıkça % 1.2, % 4.9 ve % 8 oranlarında ilave edilmiştir. Her bir ışıldar 5 gramlık karışımlar halinde agat havanda homojen bir şekilde kuru öğütme/karıştırmaya tabi tutulmuştur. Karışımı tamamlanan kimyasallar önce DTA/TG analizi yapılmış, bu analizden elde edilen sonuç da dikkate alınarak ısııl işlemlere geçilmiştir. Isıl işlemler yüksek saflıkta alümina kayıklarda gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem süreçleri Çizelge 3.3'te verildiği şekilde her ışıldar malzeme için ayrı ayrı uygulanmıştır.

Çizelge 3.3. Tez çalışmalarında üretilen ışıldarlara ait konut kristaller ve ısıtım işlem süreçleri

İşıldar	Konut Kristal	Ön Isıtım işlem + Isıtım İşlem Süreci
SA2-Yeşil	SrAl₂O₄	900 °C 3 saat + 1390 °C 150 dk
BA2-Yeşil	BaAl₂O₄	900 °C 3 saat + 1350 °C 3 saat
CA2-Mor	CaAl₂O₄	900 °C 3 saat + 1260 °C 150 dk
ZA2-Yeşil	ZnAl₂O₄	1000 °C 2 saat + 1200 °C 5 saat
SA14-MY	Sr₄Al₁₄O₂₅	900 °C 3 saat + 1350 °C 250 dk

Isıtım işlemlerden önce ışıldarlara ait karışımların ısıtım davranışları, DTA/TG analiz cihazı ile oda sıcaklığından 1300 °C'ye kadar 200 ml/dk akış hızındaki azot gazı atmosferinde ve 10 °C/dk ısıtım hızı ile incelenmiştir. Bu işlem doğrultusunda toz karışımların olası faz dönüşümleri ve konut kristal oluşum sıcaklıkları ile ağırlık değişimleri hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

Isıtım işlemler sonunda her bir ışıldar maddenin öncelikle x-ışını toz kırınım (XRD) analizi ile elde edilen toz desenleri incelenip kristal sistemleri tanımlanmıştır. İşıldar tozların morfolojik incelemeleri ile tane boyut dağılımları ve elementel analizleri (EDX) taramalı elektron mikroskop (SEM), ışıma karakteristikleri (uyarma ve ışıma spektrumları) fotoluminesans spektrofotometre ile belirlenmiştir. Tez süresince yapılan analizler ve kullanılan cihazlar Çizelge 3.4'de özetlenmiştir.

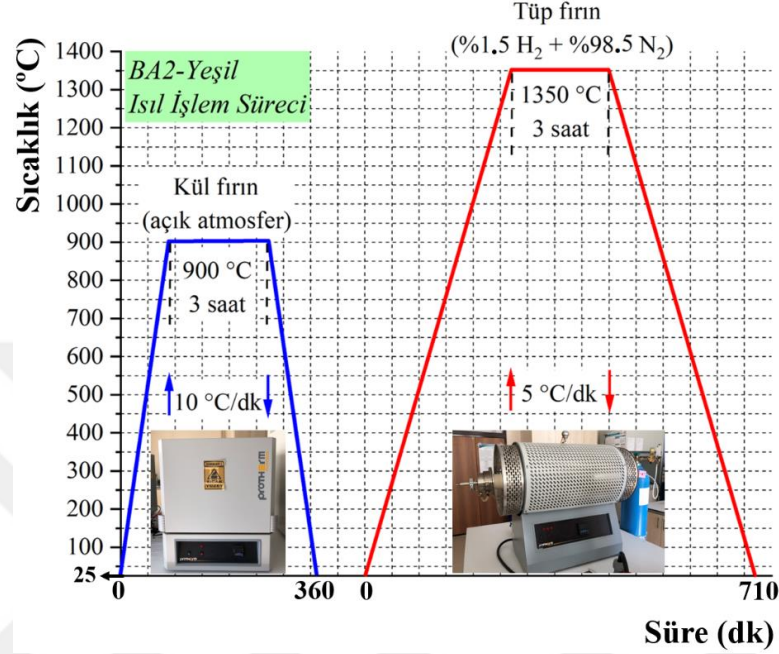
Çizelge 3.4. Tez çalışmalarında yapılan analizler, kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

Analiz Cinsi	Cihaz ve Modeli	Kullanım Amacı
DTA/TG Diferansiyel Termal Analiz / Termogravimetri	<i>SII Nanotechnology</i> <i>SII6000 Exstar TG/DTA</i> <i>6300</i>	İşıldarların ısıl sürece bağlı olarak faz ve başlangıç maddelerinin ağırlık değişimlerini incelemek
TGA Termogravimetrik Analiz	<i>Perkin Elmer</i> <i>TGA4000</i>	Suda bekletilen ısıldar tozlarda belirli sıcaklığa kadar gerçekleşmesi muhtemel ağırlık değişimlerini belirlemek
XRD X-Işınları Kırınımı	<i>Bruker AXS D8</i> <i>Advance Model &</i> <i>Panalytical XPert PRO</i> <i>Alpha-1</i>	İşıldarların faz oluşumlarını ve değişimlerini karakterize etmek
FT-IR Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektrofotometre	<i>Bruker Vertex 70 &</i> <i>Shimadzu Prestige-21</i>	İşıldarların bağ özelliklerini inceleyerek faz değişimlerinin belirlenmesine yardımcı olmak
Lazer Saçılımlı Tane Boyut Dağılımı	<i>Horiba</i> <i>LA-950</i>	İşıldar tozların tane boyut dağılımlarını belirlemek
SEM / EDX Taramalı Elektron Mikroskobu / Enerji Dağılımlı X-Işınları	<i>LEO 1430 VP &</i> <i>Hitachi SU8010/SU8230</i>	İşıldar tozların tane morfolojilerini ve boyut dağılımlarını incelemek
Dijital Optik Mikroskop	<i>Leica DVM6</i>	İşıldar tozların tane morfolojilerini ve boyut dağılımlarını incelemek
Stereo Mikroskop	<i>Leica S8AP0</i>	Epoksi-ısıldar toz kompozitlerin yüzey görüntülerini almak
Elipsometri	<i>J.A. Woollam Co.</i> <i>alpha-SE</i>	ALD kaplama sürecinin başarılı bir şekilde gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemek amacıyla kullanılan Si-altlıkların kalınlıklarını ölçmek
Gonyometre Temas Açısı tayini	<i>Ramé-Hart 250U-1</i>	Kaplı ve kaplanmamış ısıldar peletlerin yüzeylerinin su damlacığı temas açılarını (hidrofobik özelliklerini) belirlemek
PL Fotoluminesans Spektrofotometre	<i>PTI – Photon Technology</i> <i>International</i> <i>QuantaMaster™ 30</i>	İşıldar tozların PL uyarma ve ışıma özelliklerini belirlemek
Çekme Testi	<i>Shimadzu AGS-X</i>	Epoksi-ısıldar toz kompozitlerin mekanik gerilme-birim uzama özelliklerini incelemek

3.2. Işıldar Tozların Üretiminde Uygulanan Isıl İşlem Süreçleri

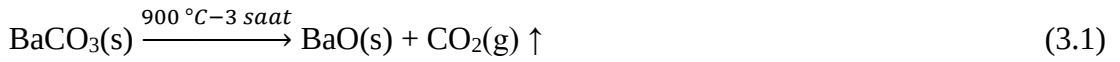
3.2.1. BA2-Yeşil ışıldar toza ait ısıtma süreci

BA2-Yeşil ışıldarının ısıtma işlemi ile sentez süreci Şekil 3.2’de gösterildiği gibidir.



Şekil 3.2. BA2-Yeşil ışıldarının ısıtma işlemi ile sentez süreci

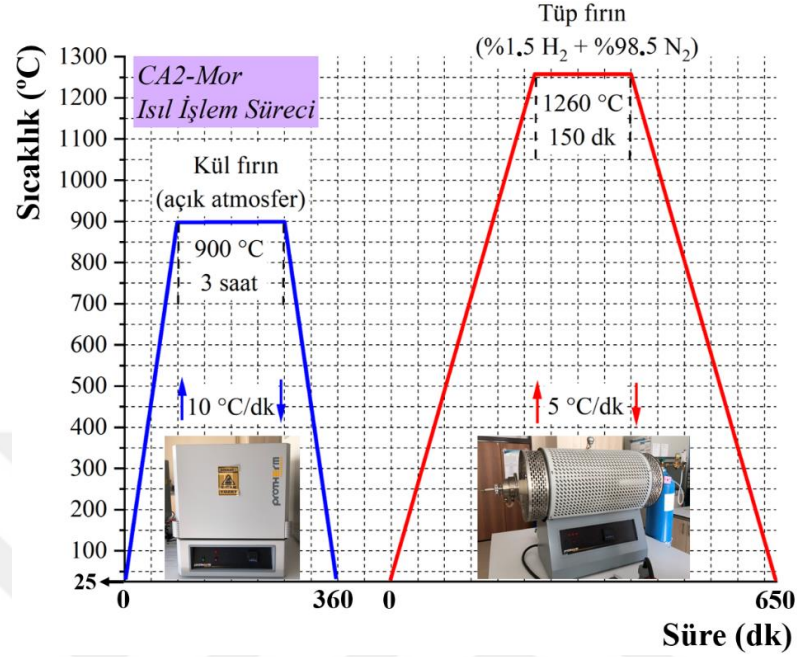
BaAl₂O₄ konut kristalinin oluşumu, diğer ifadeyle BA2-Yeşil ışıldarının üretimi iki aşamada tamamlanmıştır: İlk aşama, yapıdaki bileşenlerden BaCO₃'ün 3.1 numaralı tepkimeye göre bozunup yapıya katılması için gereken 900 °C'de (10 °C/dk ısıtma hızı) 3 saat açık atmosferli kül fırında ön-ısıtma işlemi; ikinci aşama ise, 1350 °C'de (5 °C/dk ısıtma hızı) 3 saat % 1.5 H₂ + % 98.5 N₂ gaz karışım atmosferli tüp fırında ısıtma işlemi şeklindedir.



Isıtma işleminden sonra BA2-Yeşil ışıldar tozlar öğütmeye ihtiyaç duymaksızın alümina kayıktan muhafaza edilecekleri cam hazneye aktarılmıştır.

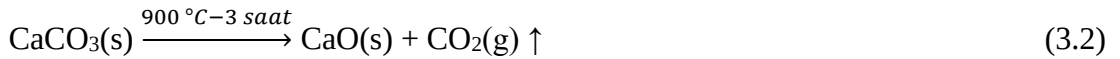
3.2.2. CA2-Mor ışıldar toza ait ısıtım süreci

CA2-Mor ışıldarının ısıtım işlemi ile sentez süreci Şekil 3.3’de gösterildiği gibidir.



Şekil 3.3. CA2-Mor ışıldarının ısıtım işlemi ile sentez süreci

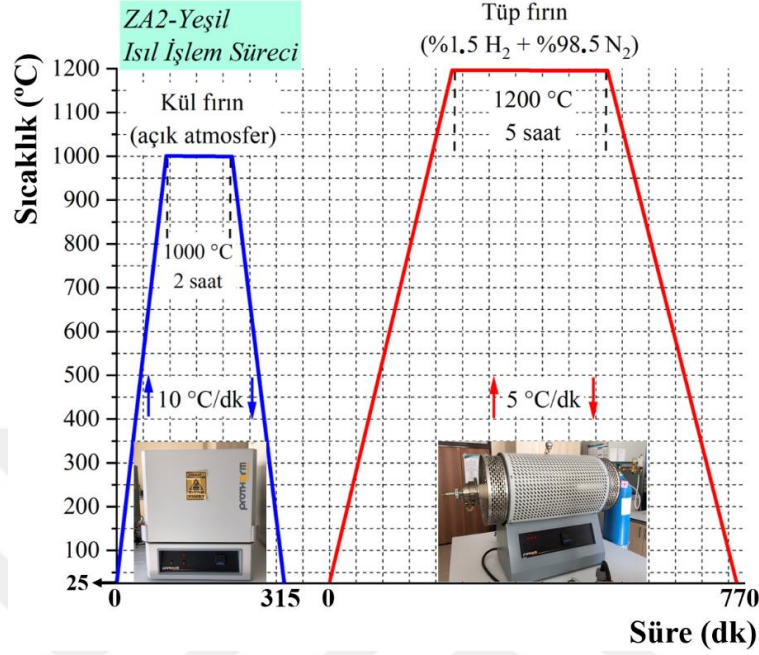
CA2-Mor ışıldarının üretiminde CaAl_2O_4 konut kristali iki aşamalı ısıtım işlemi ile oluşmuştur: İlk aşama, CaCO_3 bileşeninin 3.2 numaralı tepkimeye göre bozunup yapıya katılması için gereken 900°C 'de ($10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtım hızı) 3 saat açık atmosferli kül fırında ön-ısıtım işlemi; ikinci aşama ise, 1260°C 'de ($5^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtım hızı) 150 dk % 1.5 H_2 + % 98.5 N_2 gaz karışım atmosferli tüp fırında ısıtım işlemi şeklindedir.



Isıtım işlemlerden sonra CA2-Mor ışıldarları, agat havanda öğütülerek ve $25\text{ }\mu\text{m}$ - $75\text{ }\mu\text{m}$ elek aralığına elenmiştir.

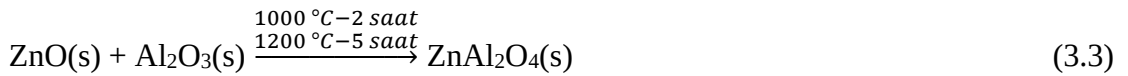
3.2.3. ZA2-Yeşil ışıldar toza ait ısıtma işlem süreci

ZA2-Yeşil ışıldarının ısıtma işlem ile sentez süreci Şekil 3.4’de gösterildiği gibidir.



Şekil 3.4. ZA2-Yeşil ışıldarının ısıtma işlem ile sentez süreci

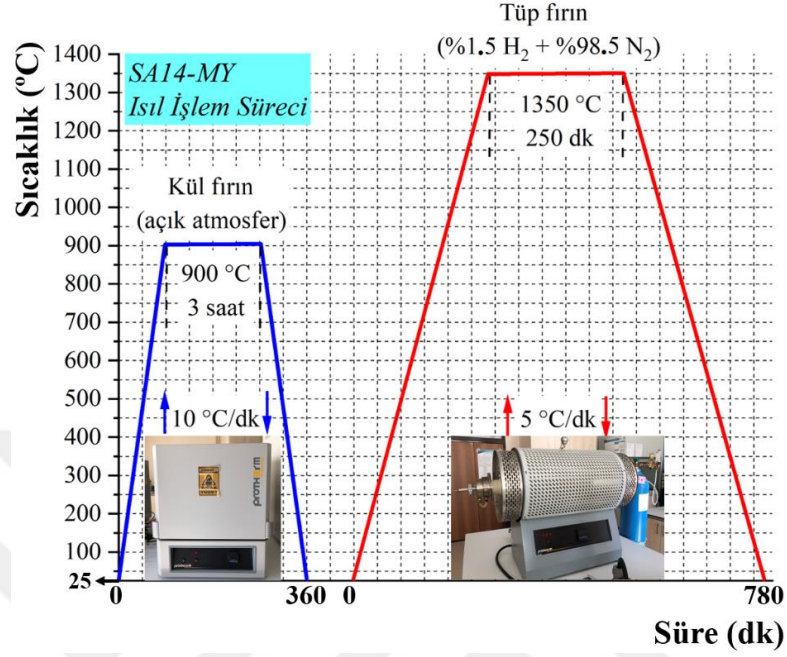
ZA2-Yeşil ışıldarının üretiminde ZnAl_2O_4 konut kristali iki aşamalı ısıtma işlemle oluşmuştur: İlk aşama, 1000 °C’de (10 °C/dk ısıtma hızı) 2 saat açık atmosferli kül fırında ön-ısıtma işlem; ikinci aşama ise, 1200 °C’de (5 °C/dk ısıtma hızı) 5 saat % 1.5 H_2 + % 98.5 N_2 gaz karışım atmosferli tüp fırında ısıtma işlem şeklindedir. Konut kristal, bileşenlerden herhangi biri ısı ile yapısal değişime uğramaksızın ve tüm bileşenler olduğu gibi tepkimeye girerek Tepkime 3.3’de gösterildiği şekilde oluşmuştur:



Isıtma işlemlerden sonra ZA2-Yeşil ışıldar tozlar öğütmeye ihtiyaç duymaksızın alümina kayıktan muhafaza edilecekleri cam hazneye aktarılmıştır.

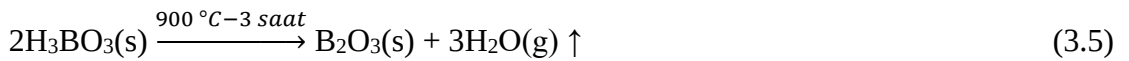
3.2.4. SA14-MY ışıldar toza ait ısıt işlem süreci

SA14-MY ışıldarının ısıt işlem ile sentez süreci Şekil 3.5’de gösterildiği gibidir.



Şekil 3.5. SA14-MY ışıldarının ısıt işlem ile sentez süreci

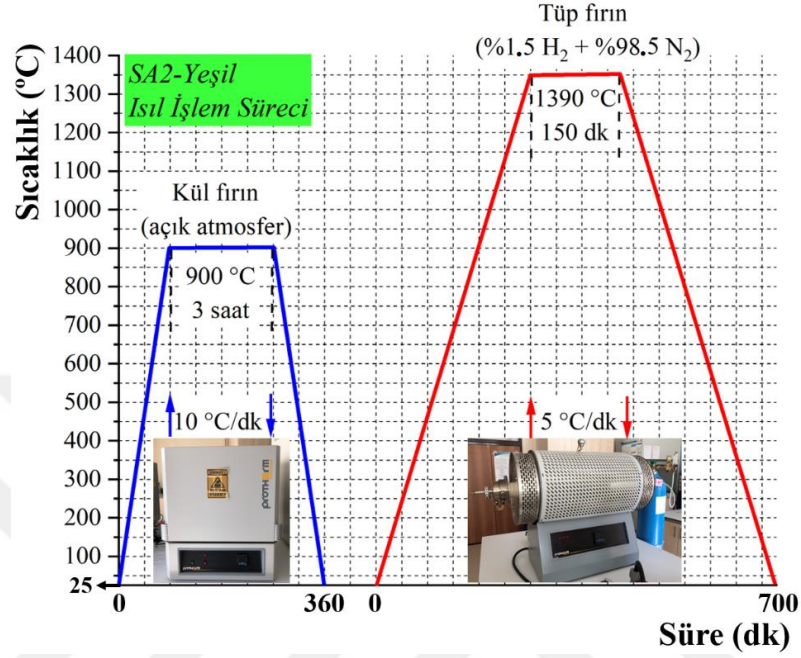
SA14-MY ışıldarının bor kullanılarak yapılan üretiminde $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ konut kristali iki aşamalı ısıt işlem ile oluşmuştur: İlk aşama, SrCO_3 ve H_3BO_3 (borik asit) bileşenlerinin sırasıyla 3.4 ve 3.5 numaralı tepkimelere göre bozunup yapıya katılması için gereken 900 °C’de (10 °C/dk ısıtma hızı) 3 saat açık atmosferli kül fırında ön-ısıt işlem; ikinci aşama ise, 1350 °C’de (5 °C/dk ısıtma hızı) 250 dk % 1.5 H_2 + % 98.5 N_2 gaz karışım atmosferli tüp fırında ısıt işlem şeklindedir.



Isıt işlemlerden sonra numuneler agat havanda öğütülmüş ve 25 µm-75 µm aralığında olacak şekilde elekten geçirilmişlerdir.

3.2.5. SA2-Yeşil ışıldar toza ait ısıtma süreci

SA2-Yeşil ışıldarının üretiminde ısıtma işlemi ile sentez süreci Şekil 3.6’da gösterildiği gibidir.

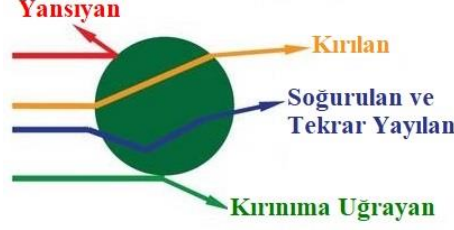


Şekil 3.6. SA2-Yeşil ışıldarının ısıtma işlemi ile sentez süreci

SA2-Yeşil ışıldarının üretiminde SrAl₂O₄ konut kristali iki aşamalı bir ısıtma işlemi ile oluşturulmuştur: İlk aşama, yapıdaki bozunmaya uğrayacak tek bileşen olan SrCO₃'ün 3.4 numaralı tepkimeye göre bozunup yapıya katılması için gereken 900 °C'de (10 °C/dk ısıtma hızı) 3 saat açık atmosferli kül fırında ön-ısıtma işlemi; ikinci aşama ise, 1390 °C'de (5 °C/dk ısıtma hızı) 150 dk % 1.5 H₂ + % 98.5 N₂ gaz karışım atmosferli tüp fırında ısıtma işlemi şeklindedir. Isıtma işlemlerinden sonra SA2-Yeşil ışıldar tozlar agat havanda öğütülerek 25-75 µm aralığında elenmiştir.

3.3. Işıldar Tozlara Lazer Tane Boyut Dağılım Analizi

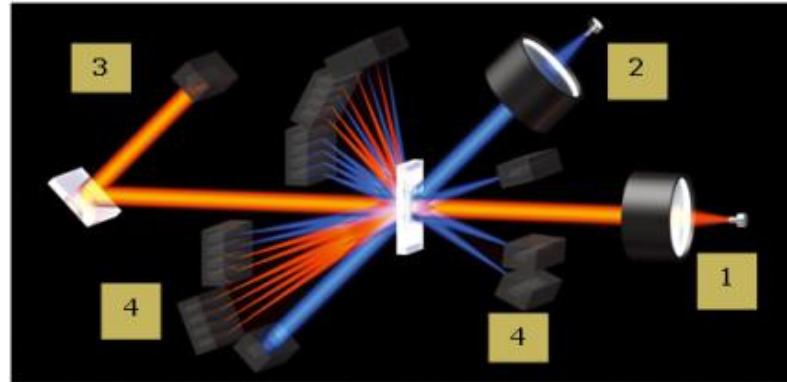
Tez çalışmalarında üretilen ışıldar toz numunelerin tane boyut dağılımları *lazer saçılım tane boyut dağılımı analiz cihazı* ile ölçülmüştür. Bu yöntemde tane boyut dağılımı ışık ile numune (tanecik) yüzeyi arasındaki ilişki prensibine göre ölçülür (Scientific, 2019).



Şekil 3.7. Işık ve tanecik arasındaki 4 farklı etkileşim türü (Scientific, 2019)

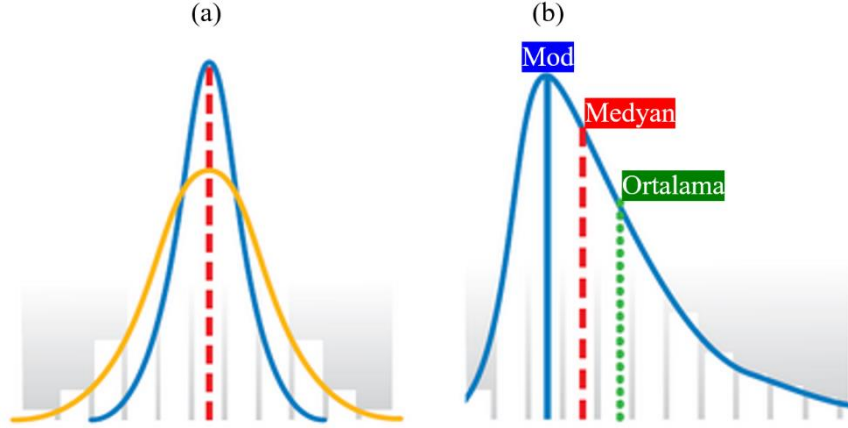
Şekil 3.7’de verilen ışık-tanecik arasındaki etkileşim türüne bağlı olarak, saçılan ışığın şiddeti ve açısı, tane boyutu hakkında bilgi edinmemizi sağlamaktadır. Bu noktada *Kırılan* ve *Kırınıma Uğrayan* ışık önemlidir. Kırınım genel olarak oluştuğu yerle bağlantılı olarak “Kenar Kırınım” olarak da tanımlanır. Kırılım ise parçacık içinden/boyunca geçen ışığın açısının değişmesi sonucu oluşur. Yansıyan ve Absorbe edilen (soğurulan) ışık bu süreçte değerlendirilmez. Belirli bir boyuttan daha büyük parçacıklar için ışığın büyük çoğunluğu *kırınıma uğrayan* ışık ile saçılır. Bu tür parçacıklarda saçılan ışık yüksek şiddette ve dar açıdır. “Belirli bir boyut”, ölçüm için kullanılan ışığın dalga boyunun çarpanı olarak belirlenir ve genellikle 20 mikrondur. Bu boyuttan daha büyük parçacıklar kırınım ve kırınımama yoluyla kullanılabilir boyut bilgisini verir. Yani, bu aşamada kırılmış ışığı doğru bir şekilde yorumlamak için bir *kırılma indisi* verisinin kullanılmasının ölçüm sırasında faydası olmaz. 20 mikrondan küçük parçacıklarda doğru ve net parçacık boyutunu hesaplamak için *kırınıma uğramış ışık* daha önemlidir. Küçük parçacıklarda saçılan ışık daha düşük şiddettedir ve geniş açıdır (Scientific, 2019).

Tez çalışmalarında üretilen taneciklerin boyut dağılımları Horiba marka LA-960 model cihaz ile Şekil 3.8’de verilen optik düzen altında belirlenmiştir.



Şekil 3.8. Horiba LA-960 Optik Düzeni. 1: 500 nm’den büyük taneler için kırmızı bölge lazer diyet, 2: 500 nm’den küçük tanecikler için mavi LED, 3: Büyük taneler için dar açılı dedektörleri, 4: Yan ve geri açılı dedektörler (Horiba, 2019)

Şekil 3.9’da tane boyut dağılımı analizi ile elde edilen simetrik ve simetrik olmayan dağılıma sahip pik örnekleri verilmiştir.



Şekil 3.9. Tane boyut dağılımı analizinde simetrik (a) ve simetrik olmayan (b) dağılım (Scientific, 2019)

Şekil 3.9’a göre:

Mod değerler; frekans dağılım piki ya da daha basit ifadeyle dağılımda ortaya çıkan en yüksek pik olarak görünür. Mod piki dağılımda en yoğun bulunan tane boyutunu (ya da boyut aralığını) vermektedir. Mod piki ya da gösterdiği değer yaygın olarak kullanılmaz, ancak özellikle dağılımda birden fazla pik varsa, tanımlayıcı olabilir; dolayısıyla mod pikleri farklı piklerin orta noktasını tanımlamada fayda sağlamaktadır.

Medyan değerler; tane popülasyonunun yarısının bu noktanın üzerinde, diğer yarısının da bu noktanın altında bulunduğu değer olarak tanımlanır. Tane boyut dağılımlarında medyan D50 (veya belirli ISO yönergeleri söz konusu ise, x_{50}) olarak yazılır. D50, mikron cinsinden boyutu çapının yarısı üstte diğer yarısı da altında olacak şekilde dağılımda böler. Dv50 (ya da Dv0.5) hacimsel dağılımda, Dn50 sayısal dağılımda ve Ds50 yüzey dağılımda kullanılmaktadır. Lazer kırınımlı sistemde öncelikli sonuç hacimsel dağılım olduğu için varsayılan kullanım Dv50 yerine D50 şeklindedir. *Bu değer, tane boyut dağılım ile ilgili en anlamlı değerdir ve istatistiksel incelemede kolaylık sağlar.*

Ortalama değerler; hesaplanmış değerlerdir ve “ortalama (averaj)” alma konseptindedir. Ortalama değer için dağılım hesaplama (sayısal, yüzey, hacimsel) temeline dayandığı için birden çok tanımlama yapılabilmektedir. Lazer kırınım analizi sonuçları hacimsel bazlı olduğu için hacimsel ortalama geçerli olmasına rağmen bu teknikte medyan, ortalama değerden daha çok kullanılmaktadır. Hacimsel ortalama için kullanılan eşitlik aşağıda verilmiştir (Scientific, 2019):

$$\bar{D}_{pq}^{(p-q)} = \frac{\sum D_i^p}{\sum D_i^q}$$

$\bar{D}$: Ortalama

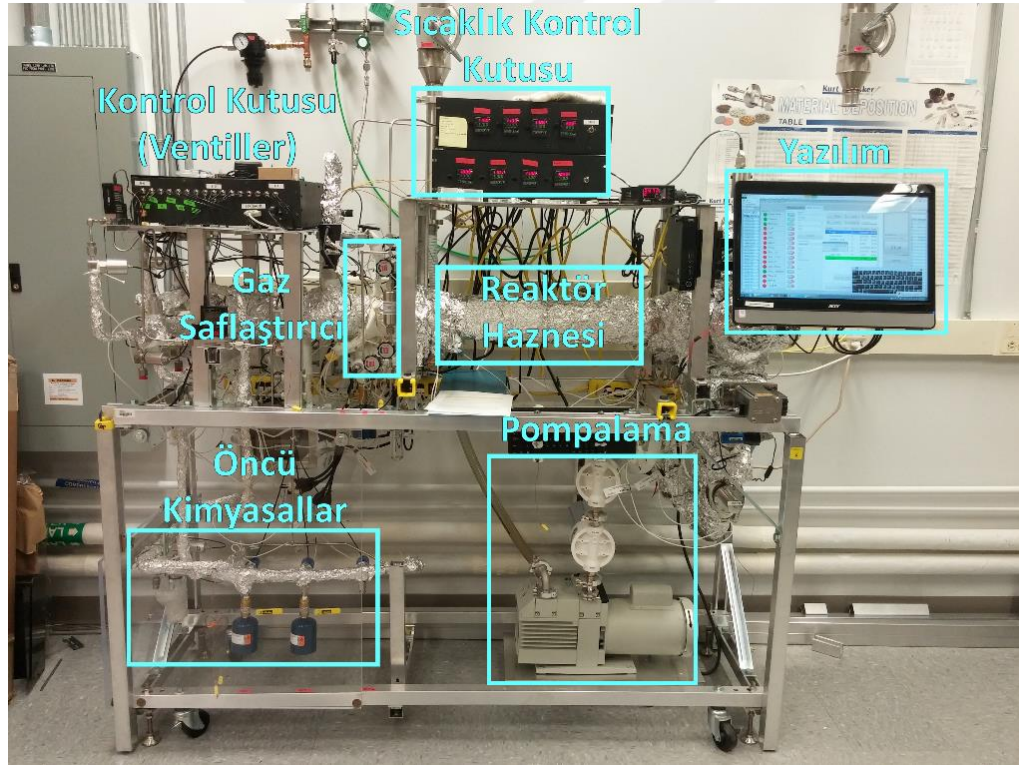
$(p-q)$ $p > q$: Cebirsel derece (Ortalama için)

D_i : i'inci tanecik için çap

Σ : D_i^p ya da D_i^q için toplam (numunedeki tüm tanecikleri temsil eder)

3.4. Işıldar Tozların Atomik Katman Biriktirme Yöntemi ile Kaplanması

Işıldar malzemeler (toz ve pelet), Georgia Institute of Technology' de, "home-made" olarak adlandırılan yöntemle, yani tasarımı ve kurulumu Prof. Dr. Mark Losego ve grup üyeleri tarafından gerçekleştirilen; sıcak yüzey, viskoz akış özellikli ve yatay konumlu tüp şeklinde hazneye sahip ALD reaktöründe kaplanmıştır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Tez çalışmalarında kullanılan ALD reaktörü

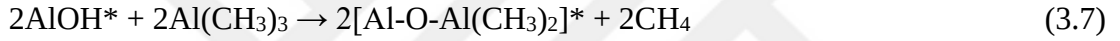
Tez çalışmalarında toz ve pelet SA2-Yeşil ışıldar malzemeler kaplanmak üzere seçilmiştir. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} ışıldarı tez kapsamında çalışılan diğer ışıldar malzemelere göre ışıma özellikleri (şiddeti ve süresi) gelişmiş; tane boyut dağılımı ise kullanılan ALD kaplama altyapısına ve cihaz tasarımına uygun olması nedeniyle tercih

edilmiştir. SA2-Yeşil ışıldar tanecik yüzeylerinin nano-katman olarak Al_2O_3 ve TiO_2 metaloksitleri ile kaplanması, literatür çalışmalarında sıklıkla kullanılmaları suretiyle başarılı sonuçlar elde edilmiş olmaları ve öncü maddelerinin de bulunabilirlikleri sebebiyle seçilmişlerdir.

Al_2O_3 ile kaplama yapabilmek için ALD yönteminde öncü madde (precursor) olarak sıklıkla trimethylaluminum ($\text{TMA-Al}(\text{CH}_3)_3$) tercih edilmektedir. ALD ile kaplama sürecinde reaktant ise H_2O , yani sudur. İlk aşamada TMA ve reaktant aşağıda verilen 3.6 numaralı tepkimeye girer (Weckman ve Laasonen, 2015; Lee ve ark., 2016):



Bu tepkime, süreçte gerçekleşen reaksiyonun özeti niteliğindedir. Ancak bu tepkime aşağıda verilen 3.7 ve 3.8 numaralı tepkimeler şeklinde iki basamaktan meydana gelmektedir:



(TMA sisteme verildiğinde/yarı reaksiyon)

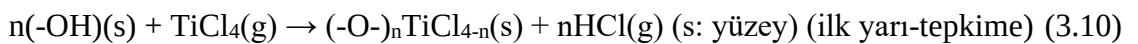


(H_2O sisteme verildiğinde/yarı reaksiyon)

SA2-Yeşil ışıldar tanecik yüzeyleri Al_2O_3 yanı sıra TiO_2 ile de kaplanmıştır. Işıldarların kaplanmasında Al_2O_3 için gereken öncü madde TMA- $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ iken, TiO_2 ile kaplama için gereken öncü madde *Titanyum Tetra Klorit* (TiCl_4) olmuştur. Bu kimyasal *tıkıl* (tickle) ya da *tıkıl* 4 (tickle 4) olarak da adlandırılmaktadır. ALD ile TiO_2 kaplama sürecinde reaktant yine H_2O 'dur. TiCl_4 ve reaktant olan su arasında 3.9 numaralı net tepkime (King ve ark., 2008; Leem ve ark., 2014):

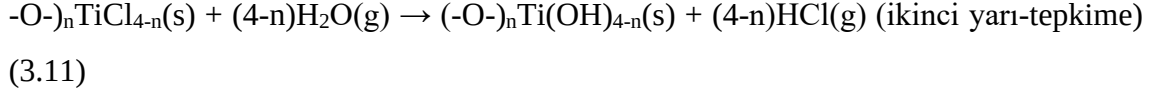


Bu tepkime, kaplama süresince gerçekleşen tepkimenin özeti niteliğindedir ve aşağıda verilen tepkime 3.10 ve 3.11 şeklinde iki basamaktan meydana gelmektedir:

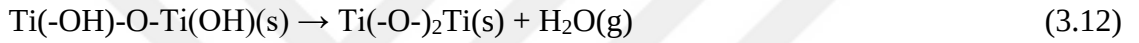


İkinci yarı-tepkime sürecinde adsorbe edilmiş *chlorotitanium* (TiCl_x) daha sonra su ile tepkime vererek HCl 'nin ortama salınımına neden olur ve bir sonraki çevrime

hazırlık oluşturacak olan OH yüzey gruplarının geri kazanımı ile sonuçlanır (King ve ark., 2008; Leem ve ark., 2014):



Yüzeyde TiO₂ büyümesi yüzey değişim tepkimelerine (3.10 ve 3.11 numaralı tepkimeler) katkıda bulunduğu için, yüzey OH grupları ALD sürecinde önemli rol oynarlar. Oksit yüzeylerde iki tür OH grubu vardır: izole edilmiş OH ve komşu hidrojen-bağlı OH (H-bağlı OH) grupları. H-bağlı OH grupları düşük sıcaklıklarda baskın iken, H₂O'yu serbest bırakan oksijen köprüleri oluşturmak için dehidroksilasyonla yüksek sıcaklıklarda yoğunlaşırlar (King ve ark., 2008; Leem ve ark., 2014):



Tepkime 3.12'de oluşan oksijen köprüleri, yüksek sıcaklıklarda TiO₂ ALD'nin ilk-yarı tepkimesine katkıda bulunabilir. Bununla birlikte, TiCl₄'ün ayrışmsal kimyasal parçalanması (King ve ark., 2008; Leem ve ark., 2014):



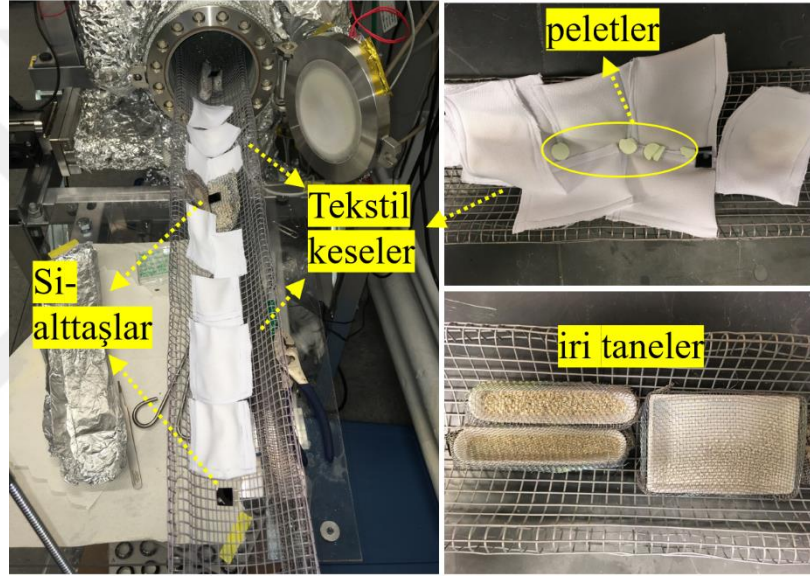
Tepkime 3.10 ve 3.11'de n=1 ve n=2 alındığında tepkimeler sırasıyla tek işlevli ve iki işlevli olurlar. Tek işlevli ve iki işlevli tepkimeler yan ürün olarak gaz halde HCl üretirler. Buna rağmen HCl, ayrışmsal kimyasal parçalanma sürecinde açığa çıkarılmaz (ya da ortama salınmaz) (3.13 numaralı tepkime).

Hem Al₂O₃ hem de TiO₂ ile kaplama sürecinde her bir çevrim için gerçekleşen kaplama sürecine göre; sistemde/numune haznesinde çökelme sıcaklığı 120 °C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta her iki metal oksit de amorfür. Kristalin Al₂O₃ ya da anataz TiO₂ için farklı sıcaklık değerlerinde kaplama yapmak da mümkündür. Kaplama sürecinde basınç ortalama 1.2 Torr'dur. Al₂O₃ ve TiO₂ ile kaplama için gereken öncü maddeler sırasıyla TMA ve Titanyum Tetra Klorit (TiCl₄) % 98 saflıkta STREM Chemicals'tan temin edilmektedir. Kaplama süreci, bilgisayar yazılımı ile hassas bir şekilde programlanabilmektedir (Çizelge 3.5).

Çizelge 3.5. ALD cihaz yazılımında kaplama sürecine ait program

	Çevrim	Süre (saniye)
Vakum	-	10800*
Arındırma (Purge/N₂)	-	900*
Çevrim (cycle)	40/80/200*	-
Öncü madde dozu (TMA ya da TiCl₄)	-	0.5*
Arındırma (N₂)	-	45*
H₂O doz	-	1*
Arındırma (N₂)	-	45*
*Çizelgede girilen değerler tez çalışmalarında kaplanan toz ve pelet malzemeler için kullanılan programa aittir		

Işıldar tozlar (beyaz tekstil keseler içerisinde), peletler, iri taneler ve silisyum altlıklar ALD reaktörüne Şekil 3.11’de gösterildiği gibi yerleştirilmiştir.



Şekil 3.11. ALD reaktör hazne giriş bölümü ve kaplama için hazırlanan çeşitli malzemeler

Daha iri taneler kalın elek aralıklı tel örgü keseler içerisinde, pelet ve Si-altlıklar ise doğrudan koyulmuştur. Toz ve pelet numuneler ile birlikte sisteme en az 3 adet olmak üzere Si-altlıkların koyulma nedeni, kaplama sonrası bu altlıkların kalınlıklarını Şekil 3.12’de verilen elipsometre cihazı ile ölçmektir. Çünkü taneciklerin yüzeyindeki metal oksit katman kalınlığını elipsometre ile tespit etmek mümkün değildir. Elipsometre ile Si-altlık üzerindeki kaplanmış yüzey kalınlığının tespit edilmesi sayesinde ALD sürecinin başarılı bir şekilde gerçekleşip gerçekleşmediği de belirlenmektedir.



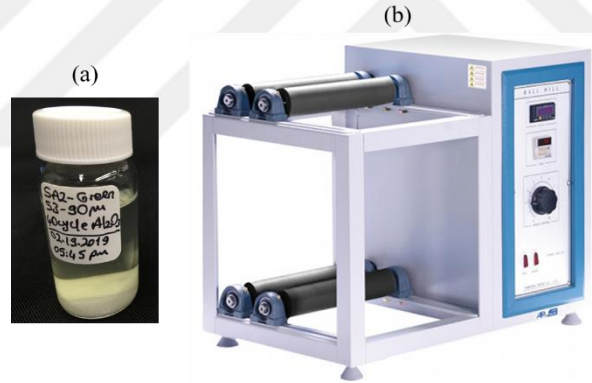
Şekil 3.12. ALD ile kaplama öncesi ve sonrası Si-altlıkların kalınlığını ölçmek için kullanılan elipsometre cihazı

Çizelge 3.5’de verilen program ışıldar tanecikleri kaplamaya yönelik olarak belirlenmiştir, dolayısıyla kaplama yapılacak malzemenin türüne ve şekline göre süreç dizayn edilebilmektedir. Kaplamada kullanılacak öncü maddeye göre sıcaklık, kaplama yapılacak malzemeye kazandırılması hedeflenen özelliklere göre kalınlık/çevrim sayısı ile öncü madde ve H_2O doz miktarı hassas bir şekilde ayarlanabilmektedir. Malzemeler reaktör haznesine yerleştirildikten sonra kaplama sürecinde ilk aşama sistemin vakuma alınmasıdır. Vakumlama ile kaplama ortamı temizlenmektedir. Işıldar tozların tüm yüzeylerinin homojen bir şekilde bütünüyle kaplanabilmesi için vakum süreci uzun tutulmuştur (10800 saniye/3 saat). Vakumlama sonrasında sistemin hem kararlı hale gelmesi hem de temizlenmesi için yüksek saflıkta azot gazı ile arındırma yapılmaktadır (900 saniye). Bu aşamadan sonra kaplama için çevrim süreci başlamaktadır. Kaplama kalınlığı çevrim tekrarı ya da sayısı kadardır. Işıldar taneciklerin $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de TMA öncü madde ile kaplama işlemlerinde her bir çevrimde ortalama 1.22 Å kalınlıkta kaplama gerçekleşmekte iken bu değer $TiCl_4$ kullanılan süreçte 0.65 Å kadardır. Bu değerler Losego Grup tarafından daha önce yapılan çalışmalarda ve sistem optimizasyonları sırasında belirlenmiştir. Her bir çevrim süreci; öncü maddenin 0.5 saniye sisteme verilmesi ile başlar, sonra 45 saniye azot ile arındırma, 1 saniye H_2O dozu ve ardından tekrar azot ile arındırma yapılarak tamamlanır. Çevrim sayısı kadar bu süreç tekrarlanır.

3.5. Işıldar Tozları Suda Bekletme Deneyleri

Tez çalışmalarında üretilen tüm ışıldar çeşitlerine ait tozlar su içerisinde farklı sürelerde bekletme deneylerine tabi tutulmuştur. Bu deneylerde suda bekletme süreleri her ışıldar çeşit için farklı olmuştur. Bunun nedeni her ışıldar türünün suya karşı hassasiyetinin yapısal özelliklerine bağlı olarak değişken olmasıdır. Dolayısıyla tez kapsamında çalışılan SA2-Yeşil, BA2-Yeşil, CA2-Mor, ZA2-Yeşil ve SA14-MY ışıldar tozları suda farklı sürelerde, her ışıldar kendine özgü tepki vermiştir.

Suda bekletme deneyleri her ışıldar türü için farklı sürelerde olmakla birlikte aynı sürece tabidir. Bu süreçte 30 mL cam şişelere 2 gr ışıldar toz koymak suretiyle şişeler saf su ile doldurulmuştur (Şekil 3.13 (a)). Daha sonra su içerisindeki her tanecığın homojen bir şekilde sudan etkilenmesi için şişeler yatay eksen değirmene yerleştirilmiştir (Şekil 3.13 (b)). Kendi eksenini etrafında dönen yatay konumdaki şişe içerisindeki ışıldar tozlar farklı zaman aralıklarında suda bekletilirken her bir ışıldar tanecığının tüm yüzeyinin etkilenmesi amaçlanmıştır.



Şekil 3.13. Cam şişe içerisinde saf su ve ışıldar toz numunesi (a) ile yatay eksen değirmen (b)

3.6. Suda Bekletilen Işıldar Tozlara Yapılan TGA Analizleri

Tez kapsamında çalışılan alüminat ışıldarlarının su içerisindeki davranışları iki şekilde olabilir: Birincisi, tek fazlı homojen konut kristallerin bozularak hidrat esaslı yeni fazlara dönüşmesi, ikincisi, kristal kararlı ise herhangi bir safsızlık fazı olmaksızın sudan etkilenmemesidir. Su içerisinde ışıldar tozların davranışlarını incelemenin bir yolu da termogravimetrik analiz ile numuneye ısı uygulanarak malzemedeki ağırlık değişimini ölçmektir. Işıldar toz sudan etkilendiğinde oluşan ikincil fazlar genellikle bünyelerinde “su” bulunduracağı, diğer ifadeyle yapılar hidrat esaslı olacağı için ısıtılarda ağırlık kaybının olması beklenen bir durumdur. TGA analizi ile suda bekletilen

ve etüvde 100 °C'de 8 saat kurutulmuş ışıldar tozların sudan etkilenme dereceleri hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Işıldar tozlara uygulanan TGA analizi için seçilen ısı süreci; 25 °C'den 900 °C'ye 10 °C/dk hızla ısınma, 900 °C'de 1 saat bekletmek suretiyle tekrar 25 °C'ye 10 °C/dk hızla soğuma şeklindedir.

3.7. Mekanik Deneyler ve Mekanolüminesans Ölçüm Düzenekinin Kurulması

Tez çalışmalarında mekanolüminesans (ML) konusunda yalnızca SA2-Yeşil ışıldar tozlar değerlendirilmiştir. Bu konuda yapılan çalışmalar incelendiğinde, tez kapsamındaki $BaAl_2O_4$ (Rai ve ark., 2011), $CaAl_2O_4$ (Mishra ve ark., 2017) ve $ZnAl_2O_4$ (Satapathy ve ark., 2015) konut kristalli ışıldar malzemelerin de ML uygulamalarda potansiyele sahip oldukları belirlenmiştir. Yalnızca $Sr_4Al_{14}O_{25}$ esaslı ışıldar malzemelerle ilgili ML çalışmalarına rastlanmamıştır.

Mekanik uyarıcının doğasına göre ML üç kategoriye ayrılabilir: elastik-ML, plastik-ML ve kırılma-ML. Elastik-ML türünde ışıma elastik deformasyon ile gerçekleşir, ayrıca bu süreç tahribatsız ve tekrarlanabilir özelliktedir. ML malzemeler içinde özellikle dikkat çeken Eu^{+2} ışıma merkezli $SrAl_2O_4$ konut kristalli ışıldarlardır. $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$ ışıldarının ML özellikleri ve çalışmaları üzerine ilgi 1999 yılından günümüze kadar artarak devam etmiştir. Bu tür malzemelerde ML ışıma aydınlık ya da karanlık ortamda çıplak gözle görülebilir şeklindedir. Işıldar tozlar uygun matris içinde dağıtılmak suretiyle, çatlak ilerlemesi, iç hatalar ve yapılarda stres dağılımı gibi alanlarda değerlendirilmektedirler. Mekanolüminesans ile elde edilen ışıma şiddetinin malzemenin mekanik deformasyonu, darbe enerjisi ve burulma ile doğru orantılı olarak arttığı son zamanlarda yapılan çalışmalarda sıklıkla dile getirilmiştir (Mao ve ark., 2017; Feng ve Smet, 2018).

Tez çalışmalarında mekanolüminesans ölçüm için yalnızca çekme deneyi yapılmıştır. SA2-Yeşil ışıldar tozlu şeffaf epoksi reçine/matris (termoset polimer) kompozit numunelerin çekme gerilmesi altındaki ışıma özellikleri ve çekme kuvvetine etkileri, saf epoksi reçine numuneler ile karşılaştırılarak araştırılmıştır. Işıldar tozların karanlık ortamda ışımlarını net bir şekilde görmek amacıyla şeffaf epoksi reçine tercih edilmiştir. Bu kapsamda ağırlıkça % 0.5, % 1 ve % 2 oranında ışıldar toz içeren çekme deney numuneleri hazırlanmıştır. İlk olarak saf epoksi ve epoksi-ışıldar toz karışımlar (ya da kompozitlerin) hazırlanmış; daha sonra mekanik ve mekanolüminesans özelliklerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır.

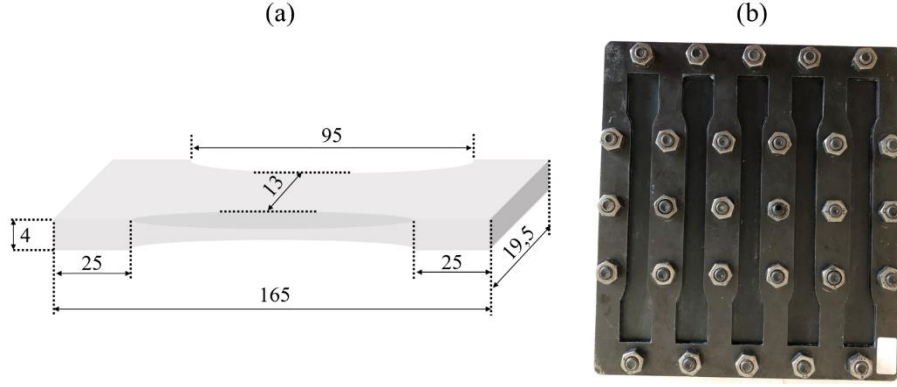
3.7.1. Saf epoksi ve epoksi-ışıldar toz kompozitlerin hazırlanması

Saf epoksi ve SA2-Yeşil ışıldar tozlar ilave edilmiş epoksi çekme deney numuneleri hazırlanırken Şekil 3.14’de verilen solüsyon karıştırma yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 3.14. Saf epoksi ve epoksi-ışıldar toz kompozit hazırlama ve kalıba dökme aşamaları

Bu süreçte öncelikle 65 gr epoksi reçine içerisine bu miktarın ağırlıkça % 0.5, % 1 ve % 2 oranında ışıldar tozlar 150 mL hacimli cam bardakta problu homojenizatör ile 10 dakika karıştırılmıştır. Bu aşamada ışıldar tozların epoksi reçine içerisinde dağılması ve topaklaşmaların önlenmesi amaçlanmıştır. Daha sonra 10 dakika mikser ile mekanik karıştırma gerçekleştirilmiştir. Bu işlemden sonra tekrar 10 dakika homojenizatör ile karıştırma işlemi yapılmıştır. Son olarak başlangıçta kullanılan epoksi reçine miktarının yarısı kadar (32.5 gr) sertleştirici ilave edilerek mekanik karıştırıcıda 5 dakika karıştırılmıştır. Karıştırma aşamaları tamamlandıktan sonra epoksi-ışıldar toz karışımının içindeki hava kabarcıklarını yüzeye çıkarmak ya da yüzeyde biriktirmek amacıyla oda sıcaklığında 10 dakika vakum fırınında 0.75 bar basınç altında bekletilmiştir. Vakum fırından alınan epoksi-ışıldar toz karışımının yüzeyinde biriken hava kabarcıkları alınmıştır. Işıldar tozlu akışkan epoksi Şekil 3.15’de ölçüleri ve şekli verilen ASTM D638-14 (Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2014) standardında çekme test numunelerin (a), ölçülerine uygun olarak hazırlanan aynı anda 5 adet numunenin hazırlanabildiği metal kalıplara (b) hava kabarcığı oluşturmayacak şekilde yavaş bir şekilde dökülmüştür. Aynı süreç ile ışıldar toz ilave etmeksizin saf epoksi ile çekme deneyi numuneleri de hazırlanmıştır.



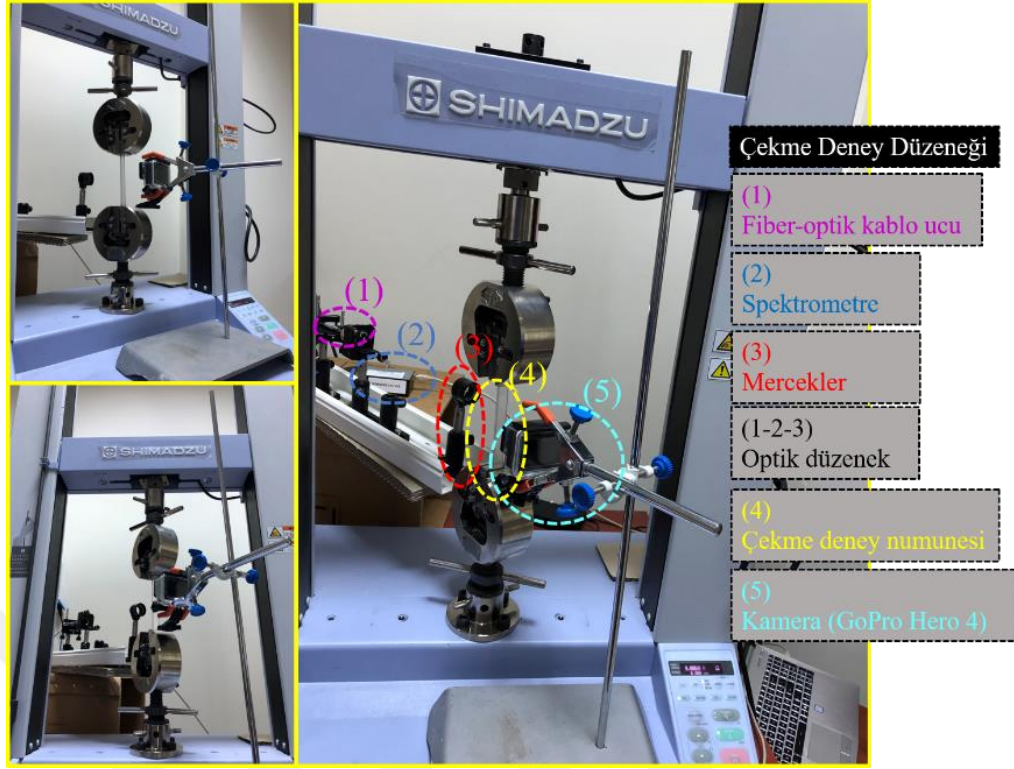
Şekil 3.15. ASTM D638 Polimer çekme numunesi ölçüleri (a) ve metal kalıp (b)

Şekil 3.15 (b)'de verilen metal kalıplar 5 adet dökümü aynı anda yapabilmeye uygun şekilde hazırlanmıştır. Epoksi-ışıldar toz karışımları kalıplara döküldükten sonra 1 hafta oda sıcaklığında kürlenmiştir. Numuneler bu işlemlerin ardından kalıplardan çıkarılarak çekme testi için hazır edilmiştir.

3.7.2. Saf epoksi ve epoksi-ışıldar toz kompozit çekme numunelerinin mekanik özelliklerinin belirlenmesi

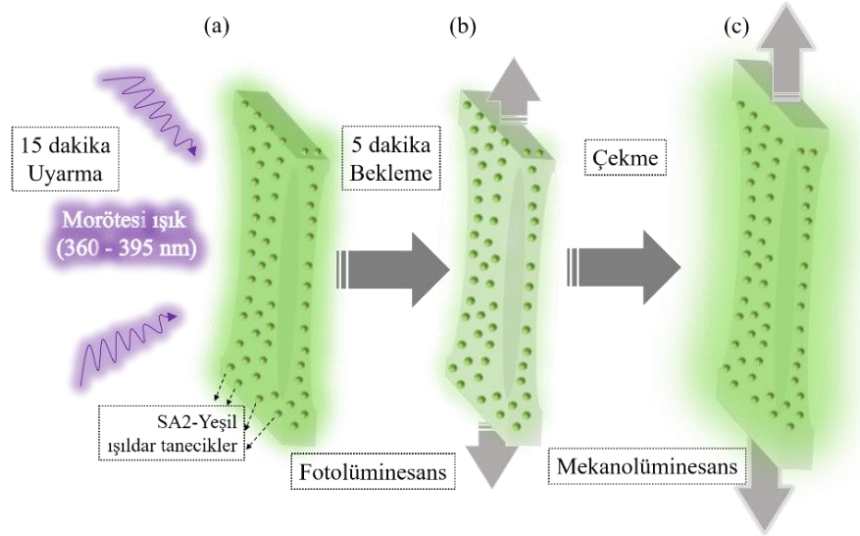
Saf epoksi ve epoksi-ışıldar toz kompozit numunelerinin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla çekme deneyleri yapılmıştır. Çekme deneyleri, ASTM D638 standardına uygun olarak 10,000 N çekme ve basma kapasitesine sahip çekme test cihazında 2 mm/dk. hızında oda sıcaklığında yapılmıştır. Çekme deneyleri sonucunda numunelerin maksimum gerilme, % uzama, statik tokluk ve Young modülü değerleri belirlenmiştir. Daha sonra aynı numunelerin kırık yüzeyleri için stereo mikroskop ve SEM ile hasar yüzey incelemeleri yapıp yorumlanmıştır. Numunelerin hasarlı yüzeyleri SEM analizinden önce altın-paladyum ile kaplanmıştır.

Çekme deneyleri SA2-Yeşil toz ilaveli epoksi kompozit çekme numunelerinin test sırasında ışıma özelliklerini incelemek amacıyla karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.16'da gösterildiği gibi merceklerden oluşan ve ucunda fiber optik bağlantı parçasının bir ucu çekme ortamına bakan, diğer ucu spektrometreye bağlı olan bir ML deney düzeneği hazırlanmıştır. Ayrıca her bir çekme numunesine ait deney karanlıkta video kameraya kaydedilmiştir.



Şekil 3.16. Çekme deney düzeneği

Çekme deneyi sırasında ışıldar toz ilaveli epoksi numunelerde gözlenmesi beklenen durum Şekil 3.17’de resmedildiği gibidir.



Şekil 3.17. Çekme kuvveti öncesi (a) ve sırasında (b-c) SA2-Yeşil ışıldar tanecikler ilaveli epoksi çekme numuneleri

Şekil 3.17’de resmedilen duruma göre ışıldar taneciklerin çekme gerilmesi altında ışıma şiddetlerinin artması beklenmektedir. Ancak bu konuda yapılan çalışmalarda ışıldar tanecikli epoksi numuneler önce belirli bir süre uyarılmış, daha

sonra bir süre sönümlenme zaman aralığı verilerek mekanik testler yapılmıştır (Rahimi ve ark., 2014; Fujio ve ark., 2016; Gnidakoung ve Yun, 2019). Tez çalışmalarında da benzer şekilde bir süreç ve mekanik test Şekil 3.17 (a)'da gösterildiği gibi numunelerin 15 dakika morötesi ışık (360-395 nm) ile uyarılmasını takiben 5 dakika sönümlenmesinden sonra gerçekleştirilmiştir.



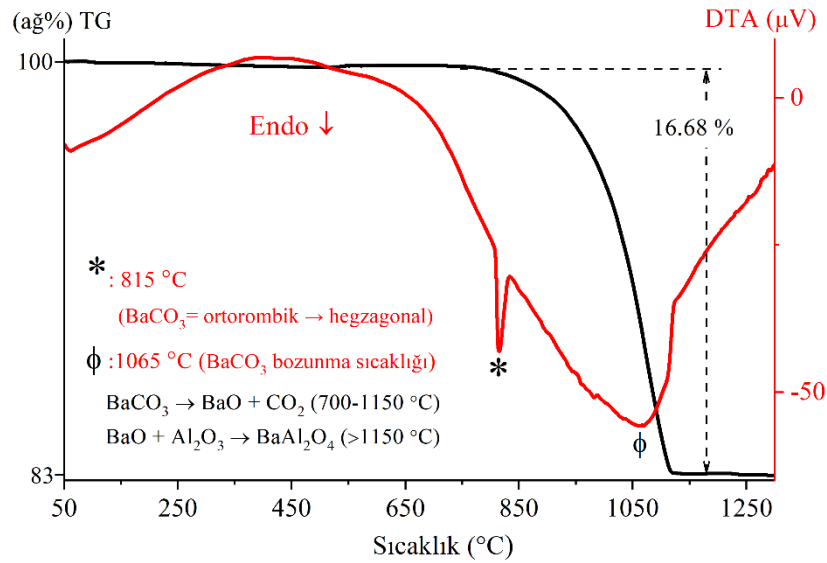
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde sırasıyla BA2-Yeşil, CA2-Mor, ZA2-Yeşil, SA14-MY ve SA2-Yeşil ışıldar tozların her birinin üretim süreci ve karakterizasyon testleri, suda bekletme deneyleri ile yapılan analiz sonuçları verilmiştir. SA2-Yeşil tozuna ait çalışmalarda diğer ışıldarlardan farklı olarak ALD yöntemi ile kaplama süreci, kaplanmış tozların suda bekletme deneylerine ait sonuçlar ve karakterizasyon testleri olacaktır.

4.1. BA2-Yeşil Işıldar Malzemelere Ait Deneysel Sonuçlar

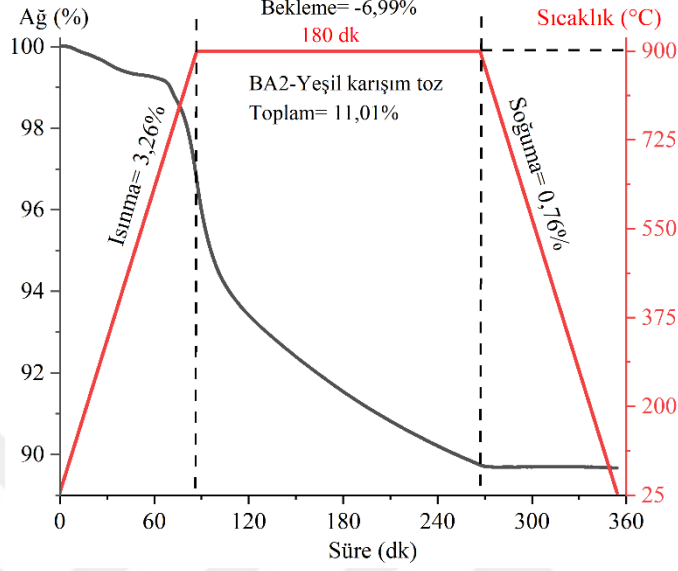
4.1.1. Termal analiz sonuçları

BA2-Yeşil ışıldarının konut kristali olan $BaAl_2O_4$ için kullanılan kimyasallar $BaCO_3$ ve Al_2O_3 'dir. Isıl işlemler (ön-ısıt işlemler) sırasında bu kimyasallardan yalnızca $BaCO_3$ bozunmaya uğrarken Al_2O_3 kararlı bir şekilde kalarak tepkimeye olduğu gibi girer. Deneysel çalışmalarda verilen 3.1 numaralı bozunma tepkimesi, Şekil 4.1'de gösterilen TG eğrisinde 850-1150 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. TG eğrisi ile belirlenen % 16.68 oranında ağırlık kaybı, tepkimelerde görülen 1 mol $BaCO_3$ 'ün bozunmasına karşılık gelmektedir. Bu durum, eş zamanlı olarak yapılan DTA analizinde de 990 °C ile 1150 °C sıcaklık aralığında (1065 °C) endotermik pik olarak gözlemlendi. 990 °C ile 1150 °C sıcaklık aralığındaki $BaCO_3$ 'a ait bozunmadan önce DTA'da yine $BaCO_3$ 'a ait ortorombik-hegzagonal (815 °C) faz dönüşümü gerçekleşmektedir (Arvanitidis ve ark., 1996).



Şekil 4.1. $BaAl_2O_4$ konut kristale ait sıcaklığa bağlı DTA/TG eğrileri

BA2-Yeşil ışıldarına ait kimyasalların stokiyometrik karışımına ısıtma işlemlerinden önce detaylı TGA analizi de yapılarak BaCO_3 'ün bozunması için gereken ön-ısıtma işlem süreci ile ilgili bilgi sahibi olunmuştur (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Isıtma işlem görmemiş BA2-Yeşil ışıldarına ait sıcaklığa ve zamana bağlı TGA eğrisi

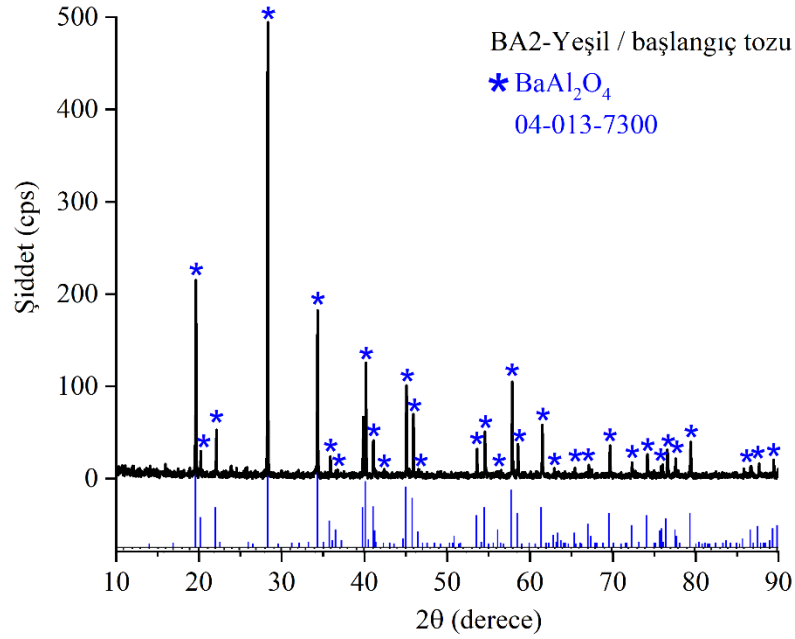
Şekil 4.2'de verilen sıcaklığa ve zamana bağlı TGA eğrisine göre ısıtma işlem görmemiş BA2-Yeşil ışıldar karışımında 900 °C'ye kadar ve bu sıcaklıkta bekleme süresince (3 saat) önemli derecede ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Soğuma süresince ağırlıkta dikkate değer bir değişim olmamıştır. TGA analizi ile elde edilen sonuç; bu ışıldar karışım için 900 °C'de 3 saat bekletmek suretiyle bir ön-ısıtma işlem sürecinin karışımdaki BaCO_3 'ün tamamıyla bozunması (tepkime 4.1) için yeterli olacağını göstermektedir.

4.1.2. XRD analiz sonuçları

BA2-Yeşil ışıldarında BaAl_2O_4 konut kristalin tek fazlı oluşumu için kül fırınında öncelikle 900 °C'de 3 saat ön-ısıtma işlem, sonrasında 1350 °C'de 3 saat atmosfer kontrollü tüp fırında ısıtma işlem uygulanmıştır. Bu sürecin belirlenmesinde gerek daha önce bu konuda yapılmış çalışmaların gerekse bu konuda edinilen tecrübeler ve termal analizlerin katkısı olmuştur. Aşağıda verilen XRD analizi verileri (Çizelge 4.1) ve kaydedilen toz deseni (Şekil 4.3) ile bu çalışmalarda BA2-Yeşil ışıldar tozun tek fazlı BaAl_2O_4 konut kristalde kristallenerek oluştuğu belirlenmiştir.

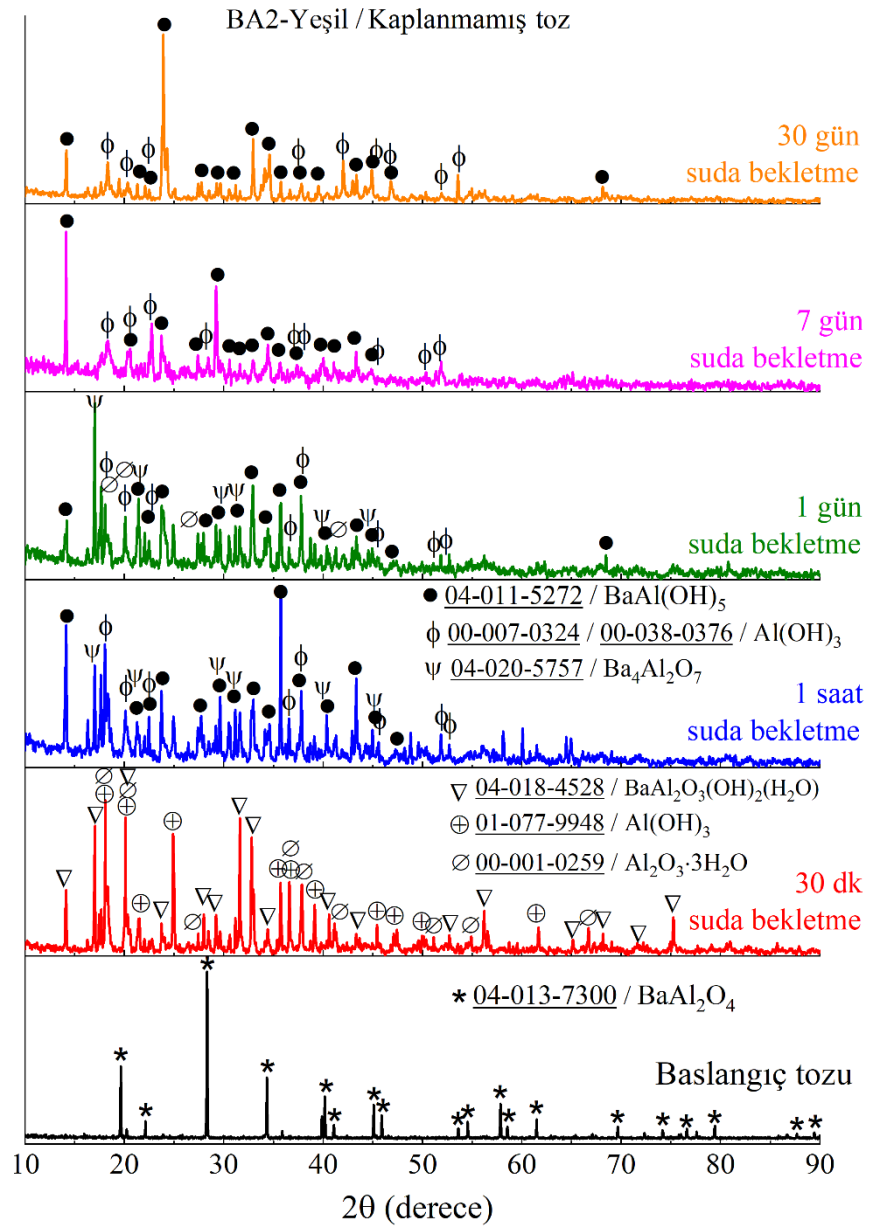
Çizelge 4.1. BA2-Yeşil ışıldar toza ait XRD verileri

No	h	k	l	d (Å)	2θ (°)	I/I ₀
1	2	0	0	4.58164	19.358	31.6
2	0	0	2	4.45272	19.924	9.3
3	2	0	1	4.07062	21.819	5.9
4	2	0	2	3.15134	28.297	100.0
5	2	2	0	2.61598	34.250	40.1
6	2	2	1	2.50731	35.784	5.4
7	2	0	3	2.46069	36.485	2.6
8	2	2	2	2.25098	40.023	47.9
9	0	0	4	2.20404	40.913	29.4
10	4	0	2	2.01784	44.884	25.4
11	2	0	4	1.98331	45.709	21.6
12	4	2	0	1.71200	53.480	5.2
13	2	2	4	1.68378	54.450	12.8
14	2	0	5	1.64131	55.980	2.7
15	4	2	2	1.59603	57.715	23.2
16	4	0	4	1.57877	58.407	12.9
17	6	0	0	1.51065	61.316	10.0
18	0	0	6	1.46791	63.304	4.6
19	2	0	6	1.39710	66.920	7.1
20	4	2	4	1.35273	69.422	8.1
21	2	2	6	1.27981	74.010	6.3
22	6	0	4	1.24494	76.449	3.7
23	4	0	6	1.23118	77.461	2.2
24	6	2	2	1.20820	79.220	6.7
25	4	2	6	1.11427	87.467	3.4
26	8	0	2	1.09701	89.204	2.9
27	6	2	4	1.09187	89.737	2.5

**Şekil 4.3.** BA2-Yeşil ışıldar toza ait XRD deseni

Şekil 4.3'deki XRD desenine göre BA2-Yeşil ışıldarında BaAl_2O_4 konut kristal, Hegzagonal kristal sisteminde tek fazlı olarak kristallenmiş ve 04-013-7300 numaralı PDF kart ile indislenmiştir (Sun ve Zhao, 2011). Birim hücre parametreleri ise $a=b=10.449 \text{ \AA}$ $c=8.793 \text{ \AA}$ ve $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ olarak belirlenmiştir.

BA2-Yeşil ışıldar tozlara ısıtıl işlemlerden ve XRD analizinden sonra suda bekletme deneyleri yapılmıştır. Suda bekletmeden sonra numuneler 100°C 'de 8 saat süreyle etüvde kurutulmuş ve XRD toz desenleri elde edilmiştir. Şekil 4.4'de verilen XRD toz desenlerinde başlangıç tozu ile 30 dk, 1 saat, 3 gün, 7 gün ve 30 gün süreyle suda bekletilen ışıldarlar tozlara ait desenler karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



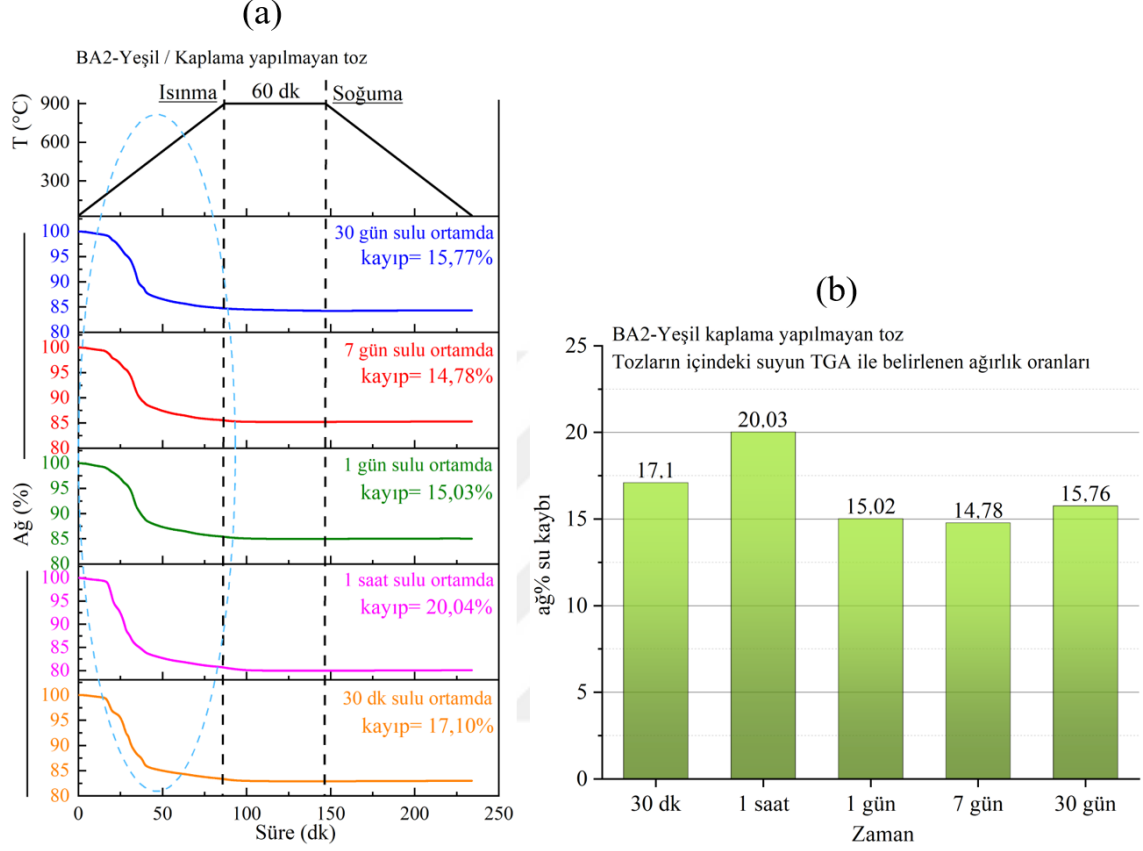
Şekil 4.4. 30 güne kadar farklı sürelerde suda bekletilen BA2-Yeşil ışıldar tozlara ait karşılaştırmalı XRD desenleri

Şekil 4.4’de verilen XRD desenlerine göre BA2-Yeşil ışıldarı suda 30 dakika içerisinde bütünüyle yapısal bozunmaya uğramıştır. Suda bekleme süresi arttıkça ortaya çıkan fazlarda, suda bekleme süresi ile korelasyonu olmayan hidroksit, hidrat ve alüminatların oluştuğu görülmektedir. Bu sonuç göstermektedir ki, BA2-Yeşil ışıldarının suya dayanımı oldukça düşüktür ve $BaAl_2O_4$ kristali suda tamamen bozunmaktadır. Bu bozunma dolayısıyla $BaAl_2O_4$ konut kristalinin suda bekletilmesi sonucu ışıma karakteristiklerinin tümüyle etkileneceği tespit edilmiştir.

Çeşitli sürelerde suda bekletilen numunelere uygulanan termogravimetrik analiz eğrileri Şekil 4.5’de verildiği şekildedir. Su içerisinde farklı sürelerde bekletilen numuneler farklı derecelerde hidratlaşır ve bozunurlar. Suda bekletme testinden dolayı, su molekülleri ile mevcut fazda bulunan atomlar arasında yeni fazlar oluşur bu sebeple numune ağırlığı artar ve termal analiz uygulanan numunede hidratlaşma oranında ağırlık kaybı gözlenir. Şekil 4.5 (a) ve (b)’ye göre 30 dakika, 1 saat, 1 gün, 7 gün ve 30 gün suda bekletilen numunelerde sırasıyla ağırlıkça % 17.1, % 20.03, % 15.2, % 14.78 ve % 15.56 kayıp tespit edilmiştir. Suda bekletme sürelerine bağlı olarak gerçekleşen ağırlık kayıpları ile Şekil 4.4’de verilen XRD toz desenleri birlikte değerlendirildiğinde şu çıkarımlar yapılmıştır:

- 30 dakika suda bekletilen ışıldar tozda meydana gelen ağırlıkça % 17.1 oranındaki ağırlık kaybı XRD toz deseninde indislenen $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $Al(OH)_3$ ve $BaAl_2O_3(OH)_2(H_2O)$ fazlarının bozunmasından kaynaklanmaktadır.
- 1 saat suda bekletilen ışıldar tozda meydana gelen ağırlıkça % 20.3 oranındaki ağırlık kaybı XRD toz deseninde indislenen $Al(OH)_3$ ve $BaAl(OH)_5$ fazlarının bozunmasından kaynaklanmaktadır.
- 1 gün suda bekletilen ışıldar tozda meydana gelen ağırlıkça % 15.2 oranındaki ağırlık kaybı XRD toz deseninde indislenen $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $Al(OH)_3$ ve $BaAl(OH)_5$ fazlarının bozunmasından kaynaklanmaktadır.
- 7 gün suda bekletilen ışıldar tozda meydana gelen ağırlıkça % 14.78 oranındaki ağırlık kaybı XRD toz deseninde indislenen $Al(OH)_3$ ve $BaAl(OH)_5$ fazlarının bozunmasından kaynaklanmaktadır.
- 30 gün suda bekletilen ışıldar tozda meydana gelen ağırlıkça % 15.56 oranındaki ağırlık kaybı XRD toz deseninde indislenen $Al(OH)_3$ ve $BaAl(OH)_5$ fazlarının bozunmasından kaynaklanmaktadır.

Bu durum suda bekletilen tozlarda tespit edilen ikincil fazlar ile TGA’da elde edilen ağırlık kayıplarının birlikte değerlendirilmesi gerektiğini ve BA2-Yeşil ışılda BaAl_2O_4 konut kristalinin suya karşı oldukça hassas olduğunu göstermektedir.

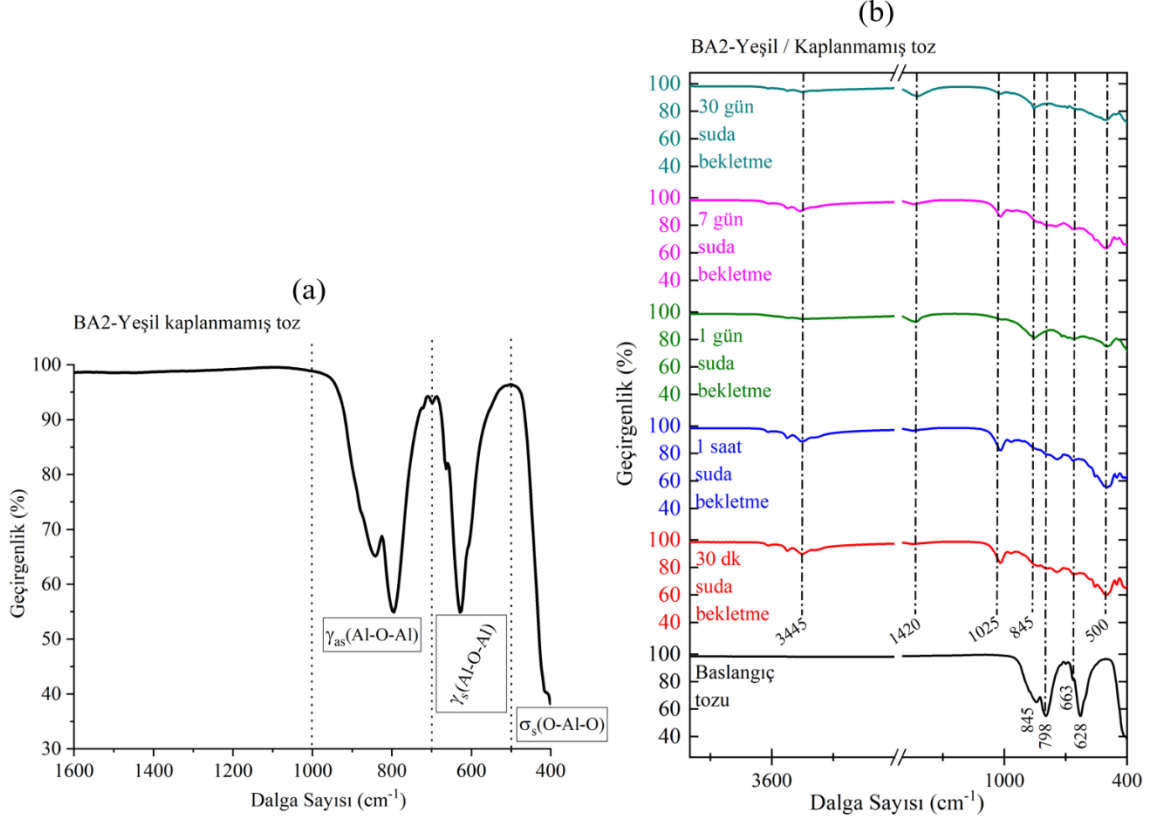


Şekil 4.5. Suda çeşitli sürelerde bekletilen BA2-Yeşil ışılda tozlara ait (a) TGA analiz sonuçları ve (b) ağırlık kayıplarını gösteren bar grafik

Uygulanan termal analiz için sıcaklık programı oda sıcaklığından 900 °C’ ye ısıtma, 900 °C’de 1 saat bekleme ve bu sıcaklıktan soğutma aşamalarından oluşmaktadır. Şekil 4.5 (a)’ya göre tüm numunelerin ağırlık kayıpları termal analizin ilk 85 dakikasında tamamlanmaktadır.

4.1.3. FT-IR analiz sonuçları

Isıl işlemlerden sonra BA2-Yeşil ışıldar tozlar için FTIR analizi de yapılmıştır (Şekil 4.6 (a)). Daha sonra bu ışıldarın farklı sürelerde suda bekletilen tozları için Şekil 4.6 (b)'de sonuçları verilen FTIR analizi yapılmıştır.



Şekil 4.6. BA2-Yeşil ışıldar başlangıç tozuna (a) ve farklı zaman aralıklarında suda bekletilen tozlara (b) ait FTIR analiz sonuçları

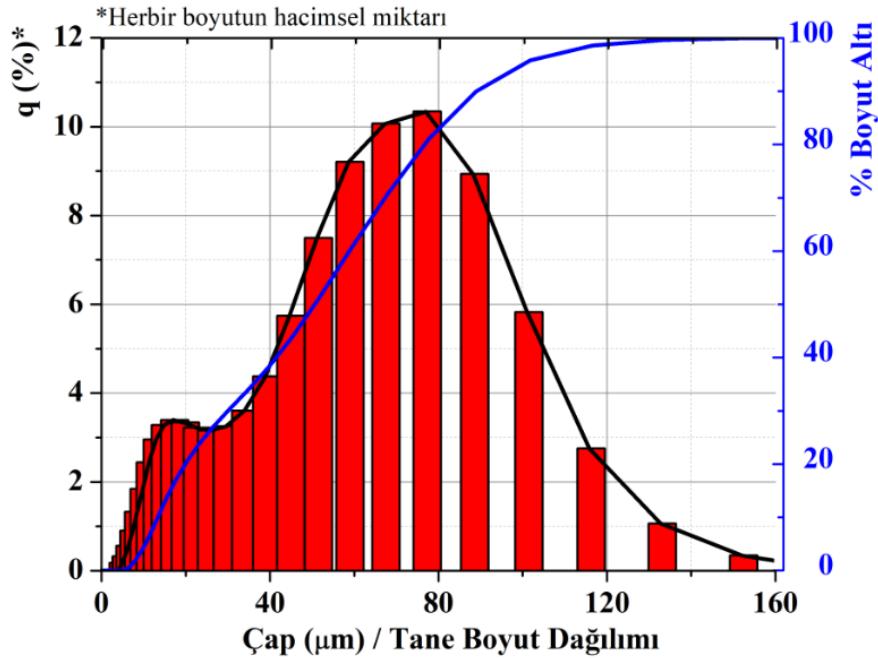
Şekil 4.6 (a)'da verilen FTIR sonucuna göre BA2-Yeşil ışıldarının 400 cm^{-1} ile 1000 cm^{-1} arasındaki tüm bandları, $BaAl_2O_4$ konut kristalin aktif kızılötesi (IR) titreşim modlarına aittir. 402 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon piki O–Al–O ait simetrik bağa aittir. 500 cm^{-1} - 700 cm^{-1} arasındaki asimetrik gerilme bandı (630 cm^{-1}) Ba-O, Al_2O_4 ve O-Al-O (bükülme) bağ titreşimlerine aittir. 795 cm^{-1} oluşan band alüminat gruplar Al_2O_4 ve Al-O titreşimleri, 841 cm^{-1} 'deki band ise Ba-O-Al kaynaklıdır (Zhu ve ark., 2015; Zhai ve ark., 2016).

Şekil 4.6 (b)'de ise BA2-Yeşil ışıldarının 30 dk, 1 saat, 1 gün, 7 gün ve 30 gün boyunca su içerisinde ayrı ayrı bekletilen ve $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 8 saat etüvde kurutulan numunelerine ait FTIR analiz sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre su içerisinde ışıldar tozların ilk 30 dk'da yapısal bozunmaya uğradığı, başlangıç tozlar ile suda

bekletilen tozlar arasındaki absorpsiyon piklerinin farkı ve suda bekletilen numunede görülen 3445 cm^{-1} merkezli çoklu pik gruplarından anlaşılmaktadır. 3445 cm^{-1} maksimumlu geniş band, O-H gruplarının germe titreşiminden kaynaklanmaktadır ve bu pik tüm suda bekletme deneylerinde gözlenmiştir. BA2-Yeşil ışıldarında BaAl_2O_4 konut kristalin bütünüyle hidrate olduğu, 30 dk ile 30 gün arasında tüm suda bekletme deney numunelerine ait FT-IR spektrumlarında görülen O-H (3445 cm^{-1}), (AlO)-O-H (745 cm^{-1}) ve (OH)-Al=O (1025 cm^{-1}) bağlarının varlığına bağlanabilir. Bu bağlar Şekil 4.7’de XRD toz desenleri verilen hidrat esaslı $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve $\text{BaAl}(\text{OH})_5$ fazlarına aittir. Özellikle Al-OH bağlarının varlığı, BaAl_2O_4 kristalindeki AlO_4 ’ün (tetrahedronunun) bozunduğunu göstermektedir (Ji ve ark., 2011).

4.1.4. Tane boyut dağılım analizi sonuçları

Bu çalışmada üretilen $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} ışıldar tozlar için yapılan lazer saçılımlı tane boyut dağılımı analiz sonucu Şekil 4.7’de; kümülatif çap yüzdeleri ise Çizelge 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.7. BA2-Yeşil ışıldar tozuna ait tane boyut dağılımı

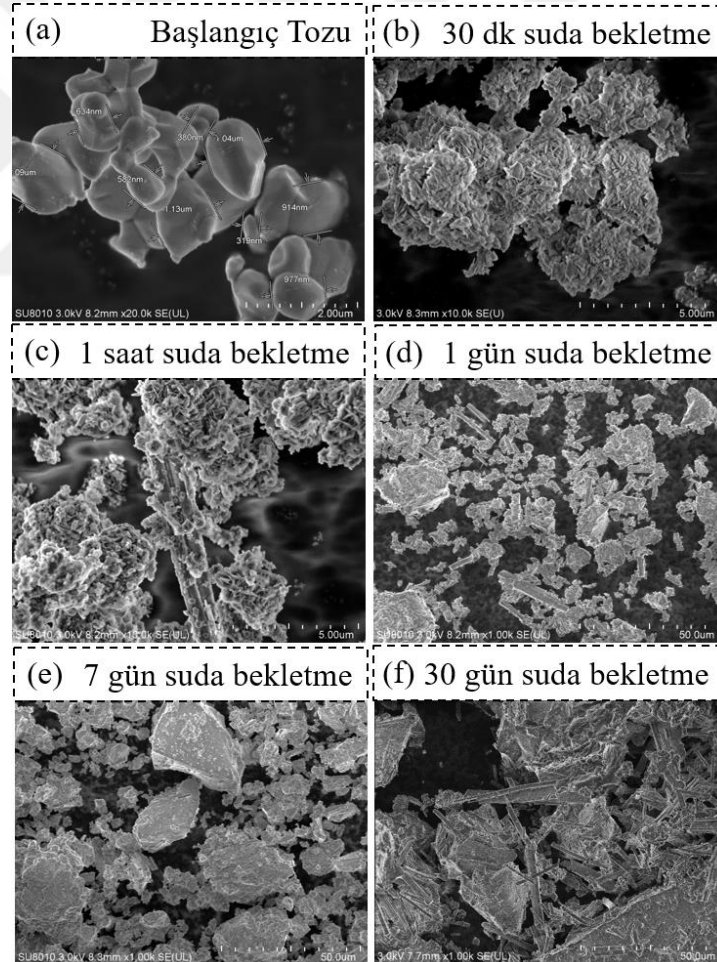
Çizelge 4.2. BA2-Yeşil ışıldar tozuna ait tane boyut analiz sonucundan elde edilen kümülatif çap yüzdeleri

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
(%)	5	10	20	30	40	60	70	80	90	98
(µm)	9.99	12.92	19.46	29.66	40.95	58.41	66.89	76.28	88.62	113.01

Mod, medyan (D50) ve ortalama boyutlar ise sırasıyla 71.73 μm , 50.16 μm ve 50.49 μm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre ve Şekil 4.7 incelendiğinde bu ışıldar toz numune için simetrik olmayan bir dağılım söz konusudur.

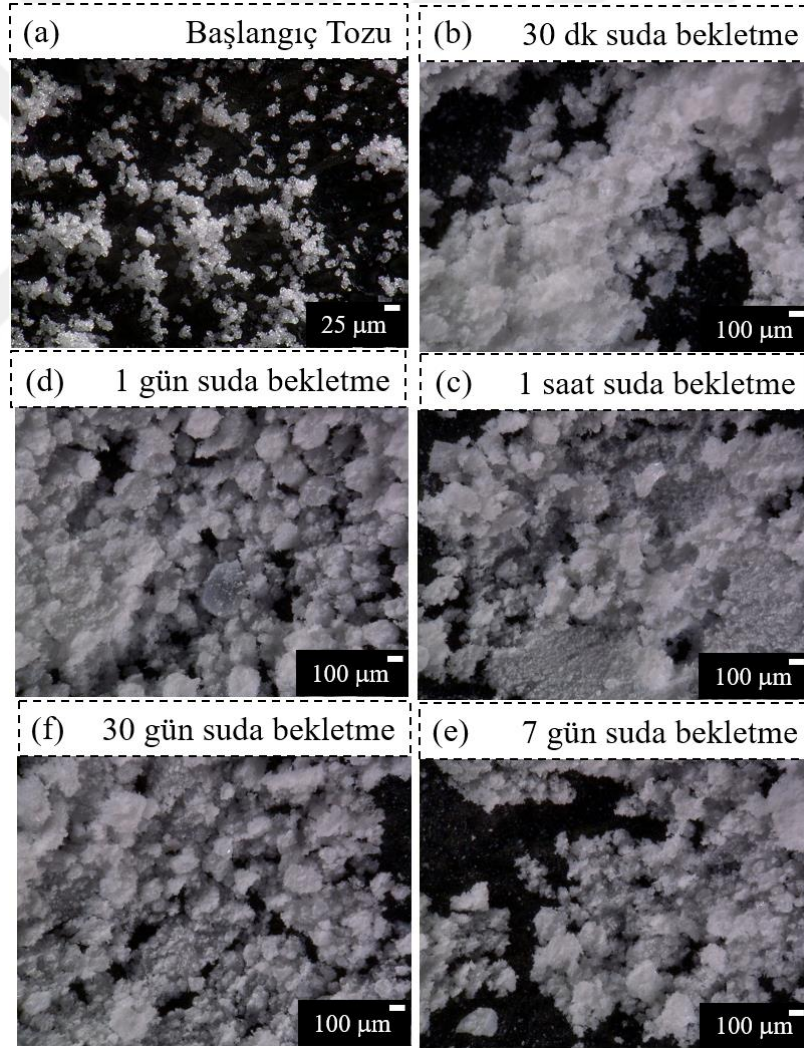
4.1.5. SEM ve dijital optik mikroskop karakterizasyon sonuçları

BA2-Yeşil ışıldar tozlara (başlangıç tozu) ait SEM (Şekil 4.8) ve dijital optik mikroskop (Şekil 4.9) görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde tanecik yapısının küresel şekilli ve pürüzsüz yüzeyli; tanecik boyutlarının 300 nm ile 1 μm arasında değişen dağılıma sahip olduğu belirlenmiştir. Bu ışıldar tozlar ısıtılma işlemlerinden sonra agat havanla öğütülmemiş ve elekten geçirilmemiştir. Şekil 4.8 ve 4.9’da başlangıç tozuna ait sırasıyla SEM ve dijital mikroskop görüntülerin yanı sıra su içerisinde 30 dk, 1 saat, 1 gün, 7 gün ve 30 gün bekletilen tozlara ait görüntüler de bir arada verilmiştir.



Şekil 4.8. BA2-Yeşil ışıldar başlangıç tozuna ve farklı sürelerde suda bekletilen tozlara ait SEM görüntüleri

Şekil 4.8’de verilen SEM görüntülerinde görüldüğü üzere, BA2-Yeşil ışıldar tozun başlangıçtaki tanecikleri (a) ile suda bekletilen diğer numunelerin (b-d) tanecikleri arasında oldukça büyük bir fark vardır. Suda bekletilen numunelerin tanecik yapılarındaki değişim açık bir şekilde görülmektedir. Başlangıçta küresel şekilli ve pürüzsüz yüzeyli küçük tanecikler suda 30 dakika bekletildiğinde bile tamamıyla farklı tane yapısına kavuşmuştur. Önce küçük taneciklerin bir araya gelerek topaklaştığı ve bozunmanın bu iri tanecik yığınlarında gerçekleştiği öngörülmektedir. 1 saat, 1 gün, 7 gün ve 30 gün suda bekletilen tozlara ait taneciklerin ise hem 50 μm ’a kadar büyüklükte iri tanelerden hem de birkaç mikron büyüklüğünde ufak ve düzensiz şekilli tanelerden oluştuğu görülmektedir. Ayrıca özellikle 1 gün ve 30 gün suda bekleyen tozlara ait görüntüler incelendiğinde çubuksu kristalin şekle sahip taneler açıkça görülmektedir.

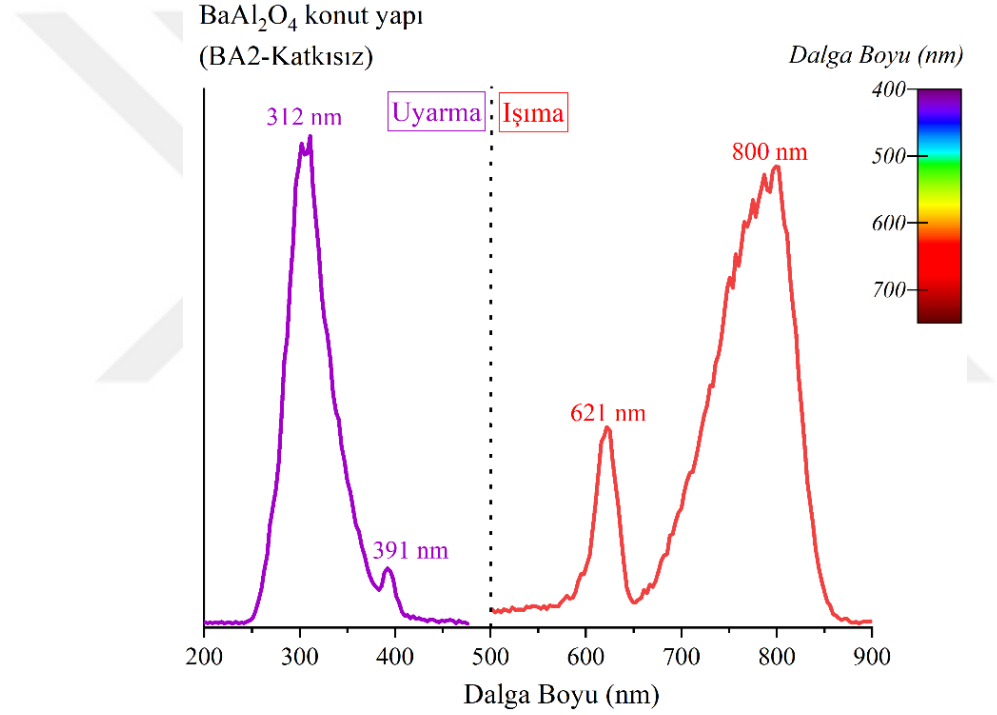


Şekil 4.9. BA2-Yeşil ışıldar başlangıç tozuna ve farklı sürelerde suda bekletilen tozlara ait dijital optik mikroskop görüntüleri

Şekil 4.9’da verilen dijital optik mikroskop ile alınan renkli görüntüler incelendiğinde temelde SEM ile elde edilen görüntüler ile benzer durum söz konusudur. Başlangıçta küresel ve küçük olan tanecikler suda ilk 30 dk’da topaklaşarak taneciklerden oluşan bir yığın görünümüne bürünmüştür. Bu durum 30 güne kadar farklı zaman aralıklarında suda bekletilen tüm tozlarda benzer şekilde sonuçlanmıştır.

4.1.6. PL spektrofotometre analiz sonuçları

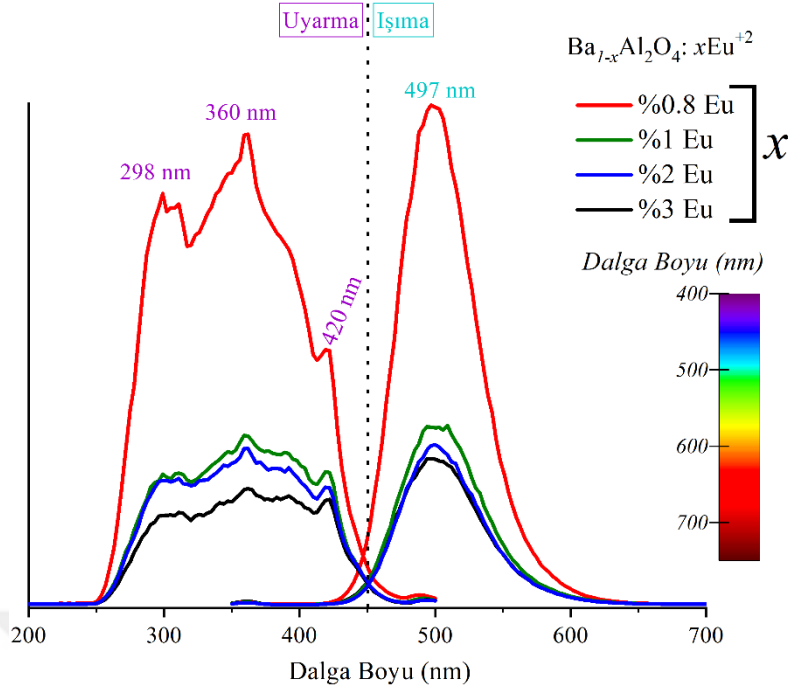
BA2-Yeşil ışıldarının üretim sürecinde öncelikle katkısız $BaAl_2O_4$ konut kristal sentezlenerek ışıma özellikleri belirlenmiştir. Şekil 4.10’da $BaAl_2O_4$ (BA2) konut kristale ait uyarma ve ışıma spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.10. $BaAl_2O_4$ konut kristale ait uyarma ve ışıma spektrumları

312 nm ve 391 nm’deki uyarma bantları ile 621 nm ve 800 nm’deki ışıma bantları, $BaAl_2O_4$ kristali oluşurken ısı işlemler süresince meydana gelen kristal kusurlarından kaynaklanmaktadır. Bu kusurlar elektron-boşluk tuzakları oluşturarak yapının ışıma karakteristiği kazanmasını sağlamıştır (Benourджа ve ark., 2018).

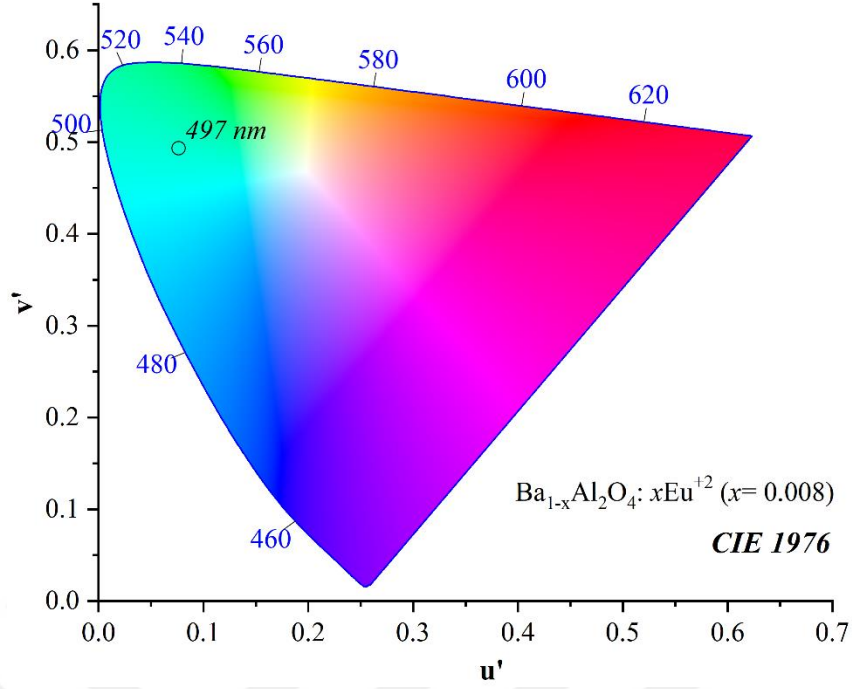
Sonraki süreçte ise farklı oranlarda europiyum iyonu (Eu^{+2}) katkılanan $BaAl_2O_4$ konut kristali 900 °C’de 3 saat ön-ısı işlemleri ve 1350 °C’de 3 saat ısı işlemleri (indirgen atmosfer/1.5 % H_2 +98.5 % N_2) ile oluşturulmuştur. Bu çalışmaya ait fotoluminesans analiz sonucu Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.11. $Ba_{1-x}Al_2O_4: xEu^{+2}$ (mol % $x= 0.8, 1, 2, 3$) ışıldarlarına ait uyarma ve ışıma spektrumları

Şekil 4.11’de verilen fotoluminesans analizine göre ışıldarın 497 nm’deki ışıma bandı- Eu^{+2} iyonunun $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ ($^8S_{7/2}$) geçişi; 298 nm uyarma bandı Eu^{+2} iyonunun d hallerinin kristal alan ayrışması, 300 nm-450 nm arasındaki uyarma bandları ise Eu^{+2} iyonunun $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ geçişi kaynaklıdır (Aroz ve ark., 2012; Kaya ve ark., 2012; Dutczak ve ark., 2015). Europiyum’un farklı konsantrasyonlarda katkılандığında en yüksek şiddete sahip ışıma, % 0.8 mol oranında Eu^{+2} içeren numunede gözlenmiştir. Bu aşamadan sonra Eu^{+2} ışıma merkezinin yanına yardımcı katkı iyonu olarak farklı nadir toprak elementi iyonları katkılanmıştır.

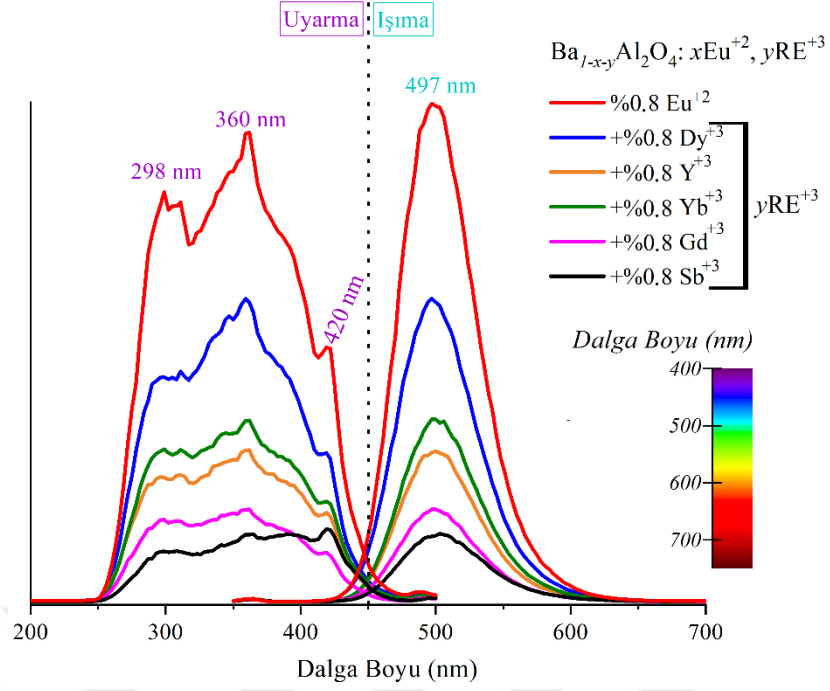
Şekil 4.12’de 360 nm uyarma altında oluşan 497 nm’deki mavimsi-yeşil ışımaya ait koordinatlar CIE 1976 renk diyagramında gösterilmiştir.



Şekil 4.12. CIE 1976 Renk diyagramında $Ba_{1-x}Al_2O_4: xEu^{+2}$ ($x= 0.008$) ışıldar tozuna ait renk koordinatları.

$Ba_{1-x}Al_2O_4: xEu^{+2}$ ($x= 0.008$) ışıldar tozu için 497 nm'deki ışımaya ait renk koordinatlarına göre ($u'= 0.0763415902155307$; $v'= 0.493374295092658$) mavimsi-yeşil (turkuaz) bölgede ışımanın oluştuğu görülmektedir.

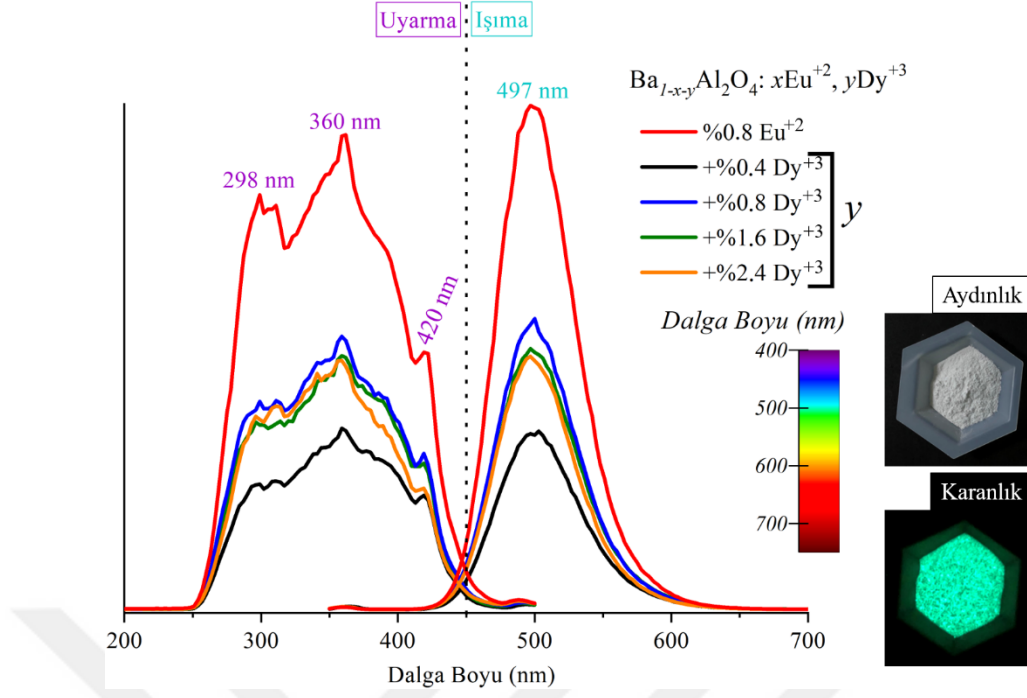
Şekil 4.13'de $Ba_{1-x}Al_2O_4: xEu^{+2}$ ($x= 0.008$) ışıldarında Ba^{+2} iyonlarının (1 mol) molce % 0.8'i olacak şekilde Dy^{+3} , Y^{+3} , Yb^{+3} , Gd^{+3} ve Sb^{+3} nadir toprak iyonları katkılanan (ikincil/yardımcı katkılar) çalışmalara ait uyarma ve ışıma spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.13. $Ba_{1-x-y}Al_2O_4:xEu^{+2}, yRE^{+3}$ ($RE = Dy^{+3}, Y^{+3}, Yb^{+3}, Gd^{+3}, Sb^{+3}; x=y= 0.008$) ışıldarlarına ait uyarma ve ışıma spektrumları

Şekil 4.13’de verilen uyarma ve ışıma spektrumlarına göre uyarma ve ışıma bandları değişmemekle birlikte en yüksek şiddet yalnızca Eu^{+2} katkılı (yalnızca ışıma merkezli) ışıldarda gözlenmiştir. İkinci yüksek şiddet molce % 0.8 Dy^{+3} katkılı çalışmaya aittir. Her ne kadar Eu^{+2} katkılı numune daha yüksek şiddette ışıma yapsa da, bu ışıldarda uzun ışıldama süresi Dy^{+3} katkılanmak ile mümkün olacaktır.

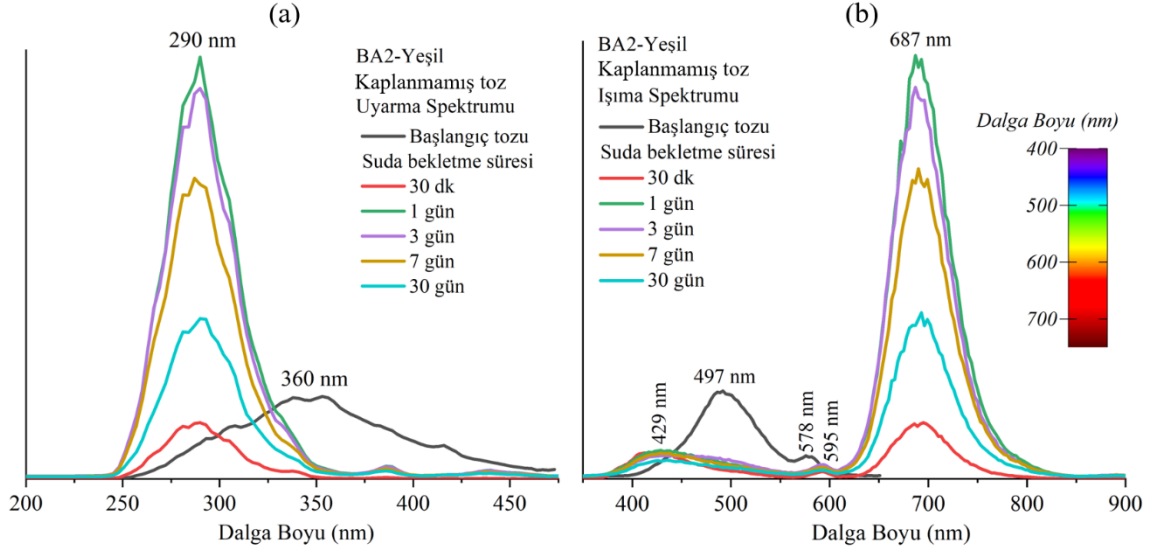
Bu aşamadan sonra $Ba_{1-x}Al_2O_4:xEu^{+2}$ ($x= 0.008$) ışıldarına farklı oranlarda Dy^{+3} katkılama çalışmaları gerçekleştirilmiş, Şekil 4.14’de bu çalışmaya ait uyarma ve ışıma spektrumları ile $Ba_{1-x-y}Al_2O_4:xEu^{+2}, yDy^{+3}$ ($x= 0.008; y= 0.008$) ışıldar toza ait aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları verilmiştir.



Şekil 4.14. $Ba_{1-x-y}Al_2O_4:xEu^{+2}, yDy^{+3}$ (mol % $x=0.8$; $y=0.4, 0.8, 1.6, 2.4$) ışıldarına ait uyarma ve ışıma spektrumları ile $Ba_{1-x-y}Al_2O_4:xEu^{+2}, yDy^{+3}$ ($x=y=0.008$) ışıldar tozuna ait aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları

Şekil 4.14’de verilen uyarma ve ışıma spektrumlarına göre en yüksek ışıma şiddeti Eu^{+2} ışıma merkezli $BaAl_2O_4$ konut kristale molce % 0.8 oranında Dy^{+3} katkılanmış çalışmaya aittir. Dolayısıyla, BA2-Yeşil ışıldarı sonraki çalışmalarda $Ba_{1-x-y}Al_2O_4:xEu^{+2}, yDy^{+3}$ ($x=0.008$; $y=0.008$) olarak üretilecektir.

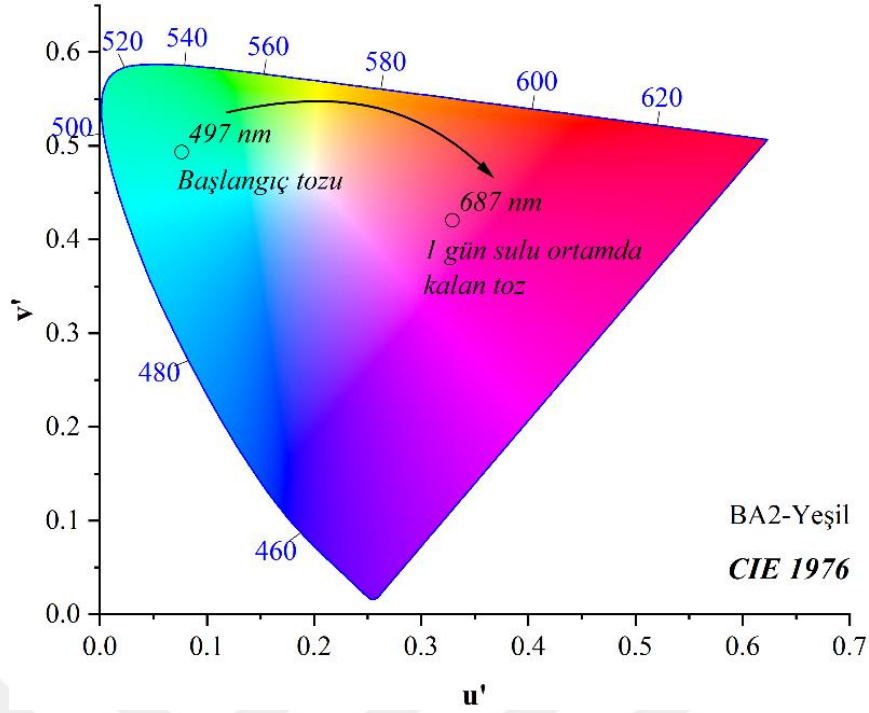
Şekil 4.15 (a-b)’de gösterildiği üzere katkı iyonlarının miktarları belirlenen ($Ba_{1-x-y}Al_2O_4:xEu^{+2}, yDy^{+3}$ ($x=0.008$; $y=0.008$)) BA2-Yeşil ışıldar tozunun 30 dakika, 1 gün, 3 gün, 7 gün ve 30 gün suda bekletilen numunelerine ait uyarma ve ışıma spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.15. Suda 30 dakika, 1 gün, 3 gün, 7 gün ve 30 gün bekletilen BA2-Yeşil ışıldar tozlara ait karşılaştırmalı uyarma (a) ve ışıma (a) spektrumları

Şekil 4.15'deki BA2-Yeşil ışıldar tozlarının suda 30 dakikadan 30 güne kadar sürelerde bekletilmesi neticesinde elde edilen uyarma ve ışıma spektrumlarına göre ışıldarın başlangıçtaki ışıma şiddeti, suda bekletildiği ilk 30 dakikada düşmekle kalmamış, spektrumunda maksimum ışıma bandında kırmızı bölgeye (687 nm) kayma gerçekleşmiştir. Suda 30 günün sonunda ışıma yine kırmızı bölgede olmuştur. Dolayısıyla, $BaAl_2O_4$ konut kristal kristali ilk 30 dakikada bozulduktan sonra kırmızı bölgeye kayan ışıma, 30 güne kadarki tüm suda bekletme deneylerinde aynı dalga boyunda gerçekleşmiştir. Bu çalışma ile, konut kristalin su içerisinde bozunma hassasiyetine göre ışıma karakteristiği de dolaylı olarak etkilenmiştir.

Şekil 4.16'da BA2-Yeşil başlangıç tozunun 360 nm uyarma ile oluşan 497 nm'de mavimsi-yeşil ışımasına ve suda 1 gün bekletilen ışıldar tozun 290 nm uyarma altında oluşan 687 nm'de kırmızı bölgede ışımasına ait koordinatlar aynı CIE 1976 renk diyagramında gösterilmiştir.



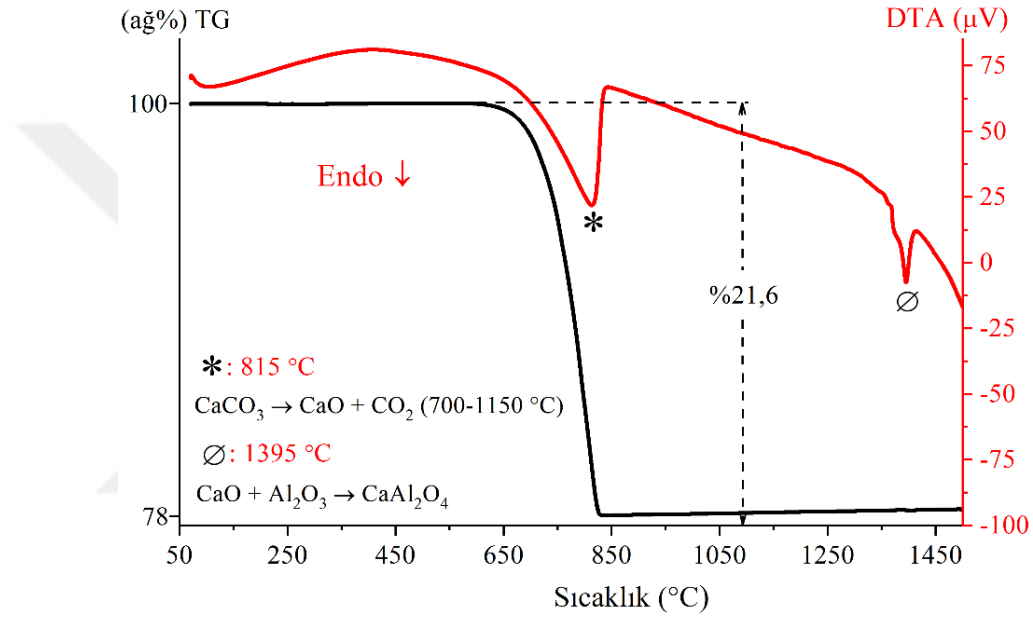
Şekil 4.16. CIE 1976 Renk diyagramında BA2-Yesil başlangıç ışıldar tozu ile 1 gün suda bekletilen tozuna ait renk koordinatları

BA2-Yesil ışıldarının başlangıç tozu ile 1 gün suda bekletilen toza ait Şekil 4.16'da verilen CIE 1976 renk diyagramına göre ($u'=0.0763415902155307$; $v'=0.493374295092658$) koordinatlı mavimsi-yeşil (turkuaz) bölgedeki 497 nm ışıma, ($u'=0.329042384993382$; $v'=0.420558480149066$) koordinatlı kırmızı (ya da pembe) bölgede 687 nm ışıma dönüşümü belirlenmiştir.

4.2. CA2-Mor Işıldar Malzemelere Ait Deneysel Sonuçlar

4.2.1. Termal analiz sonuçları

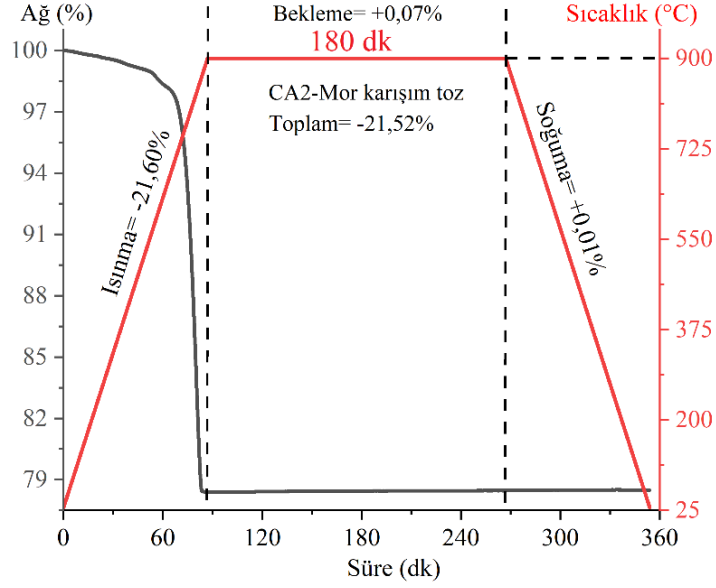
CA2-Mor ışıldarında CaAl_2O_4 konut kristalde kullanılan malzemeler CaCO_3 ve Al_2O_3 'dür. Ön-ısıtıl işlem sırasında bu malzemelerden yalnızca CaCO_3 bozunmaya uğrarken Al_2O_3 kararlı bir şekilde tepkimeye herhangi bir ısıtıl dekompozisyon olmadan girer. Deneysel çalışmalarda verilen 3.2 numaralı bozunma tepkimesi, Şekil 4.17'de verilen TG eğrisinde 650-850 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir.



Şekil 4.17. CaAl_2O_4 konut kristale ait sıcaklığa bağlı DTA/TG eğrileri

DTA ve TG analizine ait eğrilerin bir arada verildiği Şekil 4.17'de % 21.6 oranında bir ağırlık kaybı söz konusudur. TG eğrisi ile belirlenen bu ağırlık kaybının DTA eğrisindeki karşılığı 815 °C'deki endotermik tepkimeye ait pike karşılık gelmektedir. Bu ağırlık kaybı ve endotermik pik, 3.2 numaralı tepkimede 1 mol CaCO_3 'ün bozunmasının sonucudur.

CA2-Mor ışıldarına ait kimyasalların stokiometrik karışımına ısıtıl işlemlerden önce detaylı TGA analizi de yapılarak CaCO_3 'ün bozunması için gereken ön-ısıtıl işlem süreci ile ilgili bilgi sahibi olunmuştur (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. Isıl işlem görmemiş CA2-Mor ışıldarına ait sıcaklığa ve zamana bağlı TGA eğrisi

Şekil 4.20’de verilen sıcaklığa ve zamana bağlı TGA eğrisine göre CA2-Mor ışıldarının ısı işlem görmemiş kimyasallarının stokiyometrik karışımında ağırlık kaybı yalnızca 900 °C’ye kadar ısınma süresince (ilk 90 dk) gerçekleşmiştir. Bekleme ve soğuma sırasında ise ağırlıkta dikkate değer bir değişim olmamıştır. Dolayısıyla bu analiz ile elde edilen, bu ışıldar karışım için 900 °C’ye ısıtma yapmak ve bu sıcaklıkta birkaç dakika bekletmek suretiyle bir ön-ısı işlem süreci karışımındaki CaCO_3 ’ün 3.2 numaralı tepkimeye göre tamamıyla bozularak CaO ’e dönüşmesi için yeterli olacaktır. Ancak, ışıldar tozların tümünde ön-ısı işlem sürecinin aynı olması tercih edildiği için bu karışım için de ön-ısı işlem 900 °C’de 3 saat şeklindedir.

4.2.2. XRD analiz sonuçları

CA2-Mor ışıldarında CaAl_2O_4 konut kristalinin oluşumu borik asit katkılı ve katkısız yapılar olmak üzere iki farklı yolla gerçekleştirilmiştir.

Borik asidin kullanılmadığı ilk yöntemde kül fırınında öncelikle 1000 °C’de 2 saat ön-ısı işlem, sonrasında 1300 °C ’de 2 saat ısı işlem uygulanmıştır. Ancak, XRD analizi ile tek fazlı yapının oluşmadığı belirlenmiş, ısı işlem sıcaklığı ve süresi yeniden hazırlanan karışım malzeme için 1400 °C’de 6 saat olarak uygulanmıştır. Bu ısı işleminden sonra tek fazlı yapı oluşmuştur. Bu noktada Şekil 4.17’de gösterilen DTA termogramındaki 1395 °C’deki endotermik pik CaAl_2O_4 faz oluşum sıcaklığına aittir.

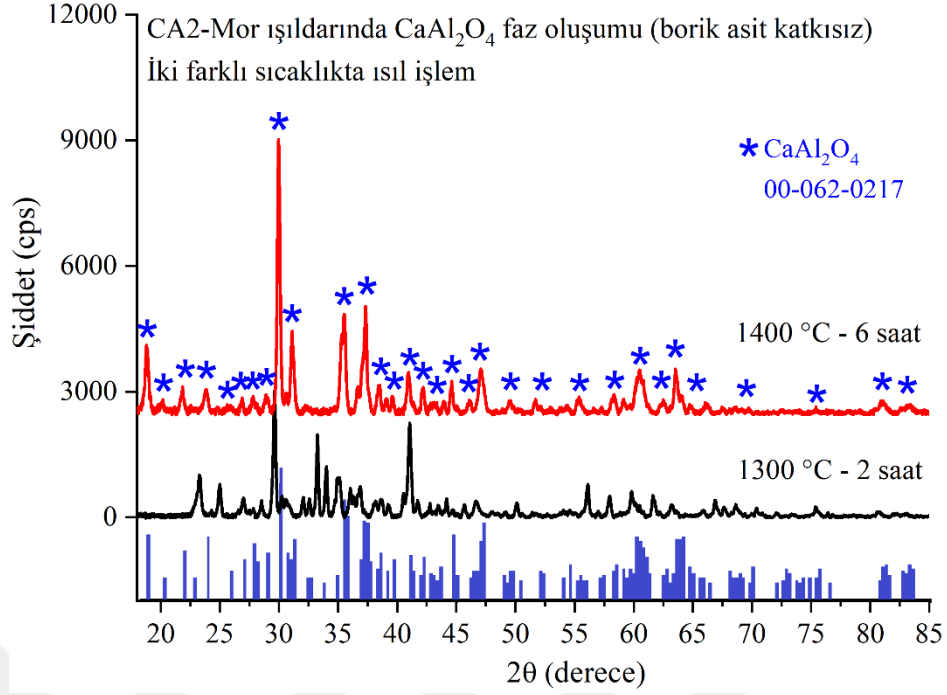
İkinci yöntemde H_3BO_3 ilave edilen çalışmaya ise 900 °C’de 3 saat ön-ısı işlem ve sonrasında 1260 °C’de 150 dakika ısı işlemler uygulanmıştır. Bu süreçte farklılık ısı

işlem sıcaklık ve süresi 1400 °C 6 saatten, 1260 °C'ye, ısıtılma süresinin de 6 saatten 150 dakikaya düşürülmüş olmasıdır.

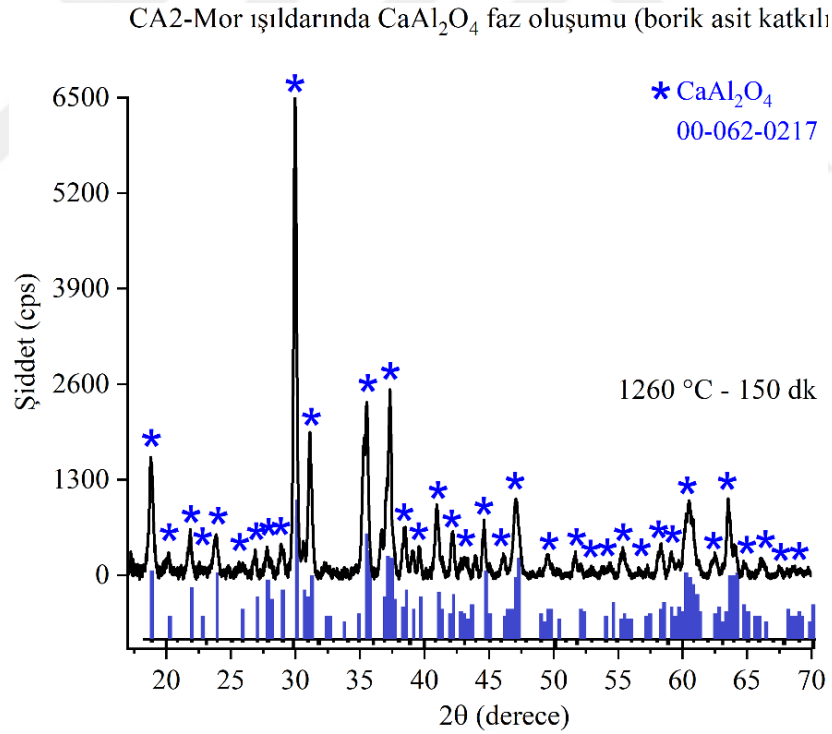
CaAl₂O₄ konut kristalli CA2-Mor ışıltar tozlara ait XRD verileri Çizelge 4.3'de, H₃BO₃ katkılanmadan ve katkılanarak elde edilen yapılara ait toz desenleri ise Şekil 4.19 ve 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. CA2-Mor ışıltar tozlara ait XRD verileri

No	h	k	l	d (Å)	2θ (°)	I/I ₀
1	2	1	-1	3.77078	23.575	13.9
2	0	1	4	3.50057	25.424	7.0
3	1	2	2	3.28206	27.148	7.9
4	1	1	-4	3.19751	27.880	6.8
5	2	1	-3	3.06554	29.106	3.5
6	1	2	3	2.97053	30.059	100.0
7	3	0	-1	2.85442	31.312	17.3
8	2	2	2	2.76175	32.391	3.9
9	1	3	0	2.68002	33.408	21.7
10	0	0	6	2.60392	34.414	8.1
11	3	0	-3	2.54070	35.298	17.5
12	3	0	3	2.52184	35.571	26.9
13	0	1	6	2.44787	36.683	17.0
14	3	1	3	2.40756	37.320	18.6
15	2	2	-4	2.33874	38.461	8.4
16	2	3	-1	2.27536	39.576	6.2
17	0	3	4	2.19628	41.064	30.2
18	0	2	6	2.14533	42.085	6.0
19	3	0	-5	2.09665	43.110	3.3
20	0	4	0	2.03716	44.435	23.0
21	2	3	-4	1.97454	45.923	3.8
22	4	1	3	1.93283	46.973	10.5
23	3	3	3	1.83680	49.590	3.8
24	2	3	6	1.69182	54.169	4.2
25	1	3	-7	1.66272	55.198	6.8
26	4	3	-3	1.63309	56.287	3.7
27	0	5	2	1.60319	57.434	15.0
28	1	5	-1	1.58426	58.185	4.4
29	2	3	7	1.56020	59.171	3.3
30	5	2	-3	1.52078	60.864	11.5
31	2	5	-2	1.48317	62.579	2.4
32	1	5	4	1.46268	63.557	5.7
33	6	0	2	1.41130	66.160	2.9
34	5	3	-3	1.37685	68.037	2.0
35	6	2	0	1.36070	68.958	2.0
36	2	2	-10	1.34732	69.741	2.5
37	0	6	6	1.186650	80.966	3.5



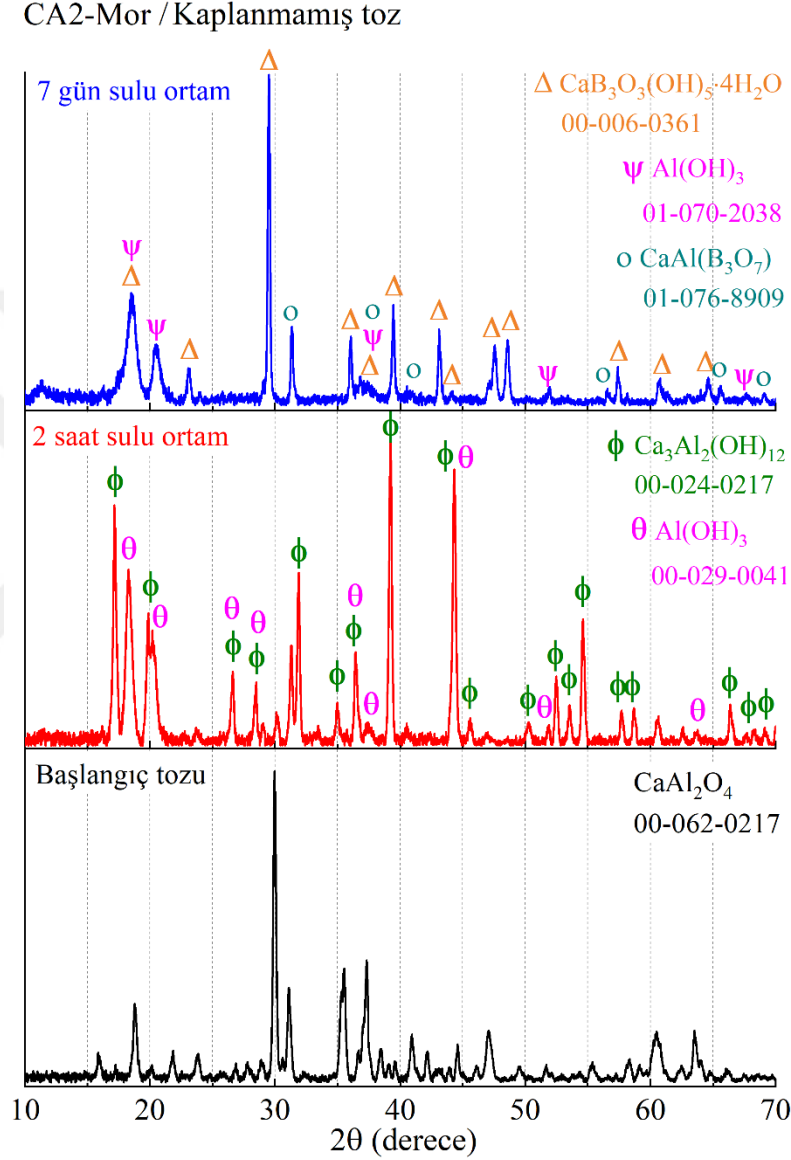
Şekil 4.19. H_3BO_3 katkılanmadan iki aşamalı ısıl işlem süreci sonunda CaAl_2O_4 konut kristali elde edilen CA2-Mor ısıldarına ait XRD desenleri



Şekil 4.20. H_3BO_3 katkılanarak bir aşamalı ısıl işlem süreci sonunda CaAl_2O_4 konut kristali elde edilen CA2-Mor ısıldarına ait XRD desenleri

Monoklinik kristal sisteminde tek fazlı olarak kristallenen CaAl_2O_4 konut kristal, 00-053-0191 PDF kart ile indislenmiş ve birim hücre parametreleri $a= 8.6996 \text{ \AA}$ $b= 8.0994 \text{ \AA}$ $c= 15.19351 \text{ \AA}$ ve $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta=90.19^\circ$ olarak belirlenmiştir.

CA2-Mor ışıldar tozların CaAl_2O_4 konut kristalde ve tek fazlı olduğu belirlendikten sonra suda bekletme deneylerine geçilmiştir. Bu deney numuneleri öncelikle 100 °C’de 8 saat etüvde bekletildikten sonra XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 4.21’de verilen XRD analizinde başlangıç tozu ile 2 saat ve 7 gün suda bekletilen ışıldarlara ait desenler karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



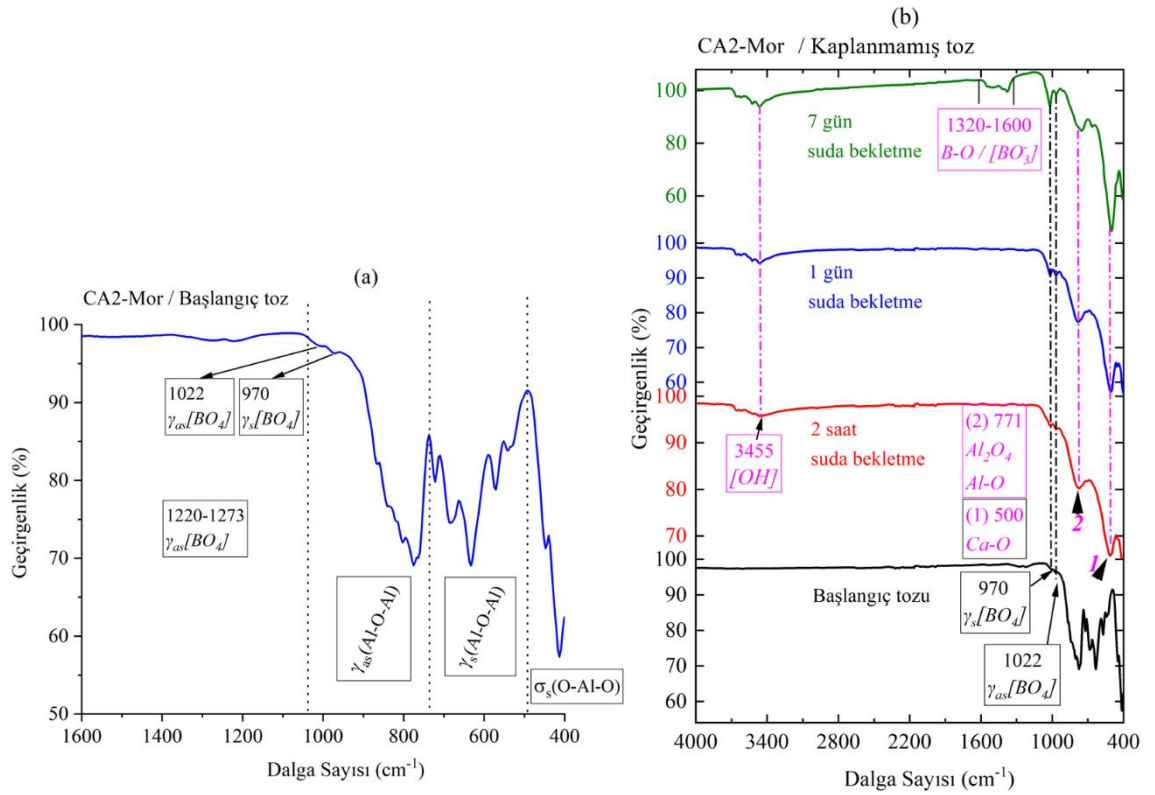
Şekil 4.21. Başlangıç tozu ile 2 saat ve 7 gün suda bekletilen CA2-Mor ışıldar tozlara ait karşılaştırmalı XRD desenleri

Şekil 4.21’de verilen XRD desenlerine göre CA2-Mor ışıldarı su içerisinde 2 saat sonunda bütünüyle yapısal değişime, diğer bir ifadeyle bozunmaya uğramıştır. CaAl_2O_4 fazına artık rastlanmamakla birlikte ilk olarak $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ fazları (2 saat sonunda), suda bekletme süresi arttıkça $\text{CaAl}(\text{B}_3\text{O}_7)$ ve $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ fazlarının (7 gün) oluştuğu belirlenmiştir. Dolayısıyla, CaAl_2O_4

kristal yapısının suda kararsız olduğu anlaşılmıştır. $BaAl_2O_4$ konut kristalde olduğu gibi bu yapı için de 30 dk ve 1 saat süreli suda bekletme deneyleri yapılmış, XRD desenlerinde konut kristale ait belirgin faz değişimleri gözlenmemiştir.

4.2.3. FT-IR analiz sonuçları

Isıl işlemlerden sonra CA2-Mor ışıldar tozlara FTIR spektroskopi analizi de yapılmıştır (Şekil 4.22 (a)). Daha sonra bu ışıldar tozlar ayrı ayrı 2 saat, 1 gün ve 7 gün suda bekletilmiş, etüvde kurutulduktan sonra her bir numune için tekrar FTIR analizi yapılmıştır (Şekil 4.22 (b)).



Şekil 4.22. CA2-Mor ışıldar başlangıç tozu (a) ile 2 saat, 1 gün ve 7 gün suda bekletilen tozlara (b) ait FTIR analiz sonuçları

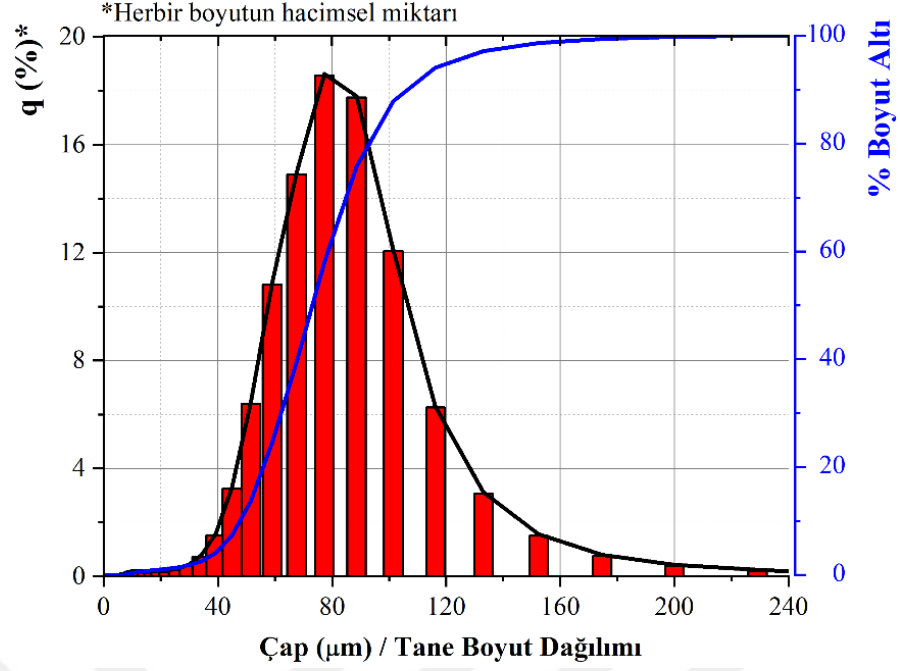
CA2-Mor ışıldarının başlangıç tozunun Şekil 4.22 (a)'da verilen FTIR spektroskopi sonucuna göre 400 cm^{-1} ile 950 cm^{-1} arasındaki tüm bandlar $CaAl_2O_4$ konut kristalinin aktif kızılötesi (IR) bağ titreşimleri kaynaklıdır. 411 cm^{-1} ve 445 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon pikleri O-Al-O ait simetrik bağa aittir. 500 cm^{-1} -735 cm^{-1} arasındaki asimetrik germe bandları Ca-O, Al_2O_3 ve Al-O-Al bağ titreşimlerine, diğer bir ifadeyle $CaAl_2O_4$ monoklinik yapıya aittir. 775 cm^{-1} oluşan band ise alüminat gruplar Al_2O_3 ve Al-O-Al (gerilmesi) kaynaklıdır. 970 cm^{-1} ve 1022 cm^{-1} gözlenen zayıf

bandlar ise yapının oluşumunda kullanılan ve konut kristal oluştuktan sonra kalan bor kaynaklı B-O bağlarına ait titreşimlerdir (Janakova ve ark., 2007; Kumar ve ark., 2013).

Şekil 4.22 (b)'de ise CA2-Mor ışıldar tozların 2 saat, 1 gün ve 7 gün suda bekletilen ve 100 °C'de 8 saat etüvde kurutulan çalışmalarına ait FTIR analiz sonuçları verilmiştir. FTIR absorpsiyon pikleri incelendiğinde ışıldar tozların su içerisinde 2 saat sonunda yapısal bozunmaya uğramıştır. Aynı çalışmaya ait XRD deseni ile birlikte değerlendirildiğinde FTIR piklerinde konut kristal CaAl_2O_4 'e ait karakteristik pikler yok olmuş, yerine Ca-O (500 cm^{-1}) (Galvan-Ruiz ve ark., 2009), Al-O (771 cm^{-1}) ve OH (3455 cm^{-1}) bağ titreşimlerine ait pikler oluşmuştur (Wako ve ark., 2014). Bu sonuç, XRD desenindeki karşılığı $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ile alüminyum hidroksit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) fazlarının işaretlenmesi olmuştur. Su içerisinde daha uzun süre bekleyen ışıldar tozlar ise daha farklı yapısal davranış göstermiştir. Suda 7 gün bekletilen tozlara ait FTIR spektroskopisinde hidrat esaslı fazların yanı sıra borat esaslı fazlara ait bağ titreşimleri ön plana çıkmıştır. Aynı çalışmanın XRD deseninde de $\text{CaAl}(\text{B}_3\text{O}_7)$ ve $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ fazları indislenmesine bağlı olarak FTIR piklerinin de trigonal (BO_3 , BO_2O^-) birimlerinin B-O germe titreşimleri olarak işaretlenmiştir (Pascuta ve ark., 2010; Erfani ve ark., 2012; Abdelghany ve ark., 2016).

4.2.4. Tane boyut dağılımı analizi sonuçları

CA2-Mor ışıldar tozlar ısıtıl işleminden sonra agat havanda öğütme işlemi yapıldıktan sonra $25\text{ }\mu\text{m}$ - $75\text{ }\mu\text{m}$ aralığında elekten geçirilerek lazer saçılımlı tane boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Bu analize ait sonuçlar Şekil 4.23'de; kümülatif çap yüzdeleri ise Çizelge 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.23. CA2-Mor ışıldar tozuna ait tane boyut dağılımı

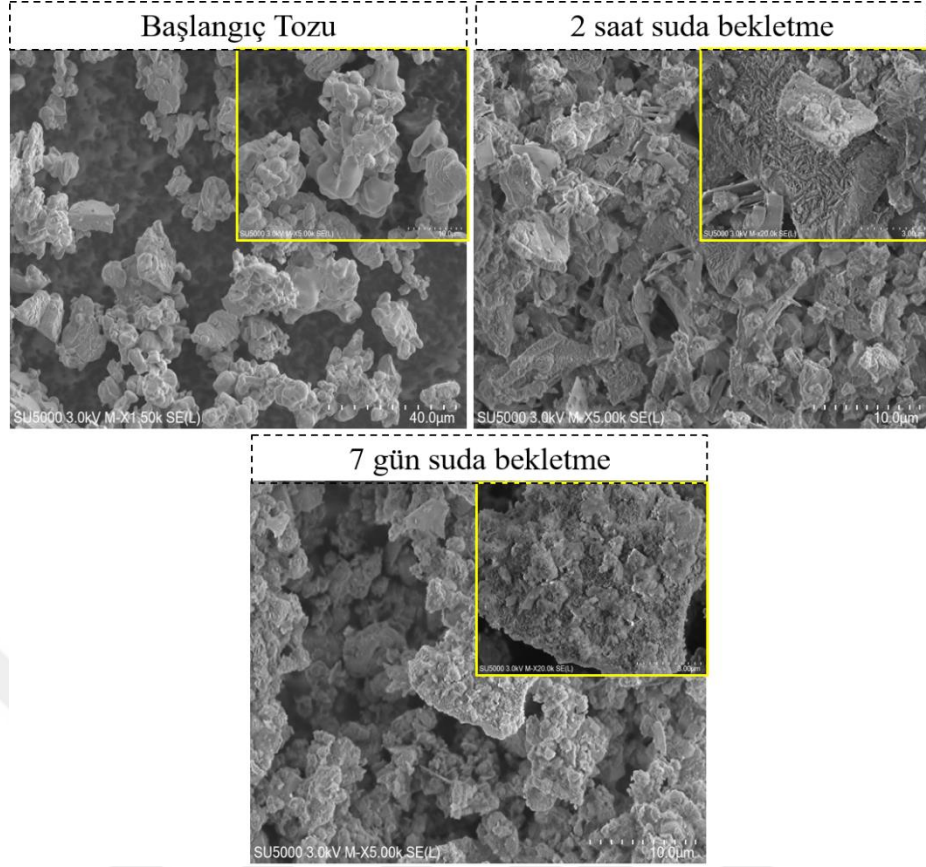
Çizelge 4.4. CA2-Mor ışıldar tozuna ait tane boyut analiz sonucundan elde edilen kümülatif çap yüzdeleri

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
(%)	5	10	20	30	40	60	70	80	90	98
(μm)	40.79	47.57	55.69	61.96	67.80	78.52	84.76	92.90	106.34	143.59

Mod, medyan (D50) ve ortalama boyutlar ise sırasıyla 73.02 μm , 72.94 μm ve 75.62 μm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre bu ışıldar toz numune için simetrik bir dağılıma yakın bir durum söz konusudur. Tane boyut dağılımı sonucunda diğerk önemli nokta ise ışıldar tozlar 25 μm -75 μm aralığında elekten geçirilmesine rağmen tane boyut dağılımında 75 μm 'dan büyük tanelere dair sonuçlar da çıkmıştır. Bu durumun nedeni taneciklerin küresel olmayışına ve düzensiz şekilli oluşuna bağlanabilir. Elekten geçebilecek kadar ince bir tanecik, lazer saçınımlı analizde 75 mikrondan büyük yüzeyinin ölçümü neticesinde ölçüm sonucunu etkileyebilir.

4.2.5. SEM karakterizasyon sonuçları

CA2-Mor başlangıç ışıldar tozlarına ait Şekil 4.24'de verilen SEM görüntülerine göre taneciklerin küresel şekilli ve düzensiz dağılımlı (irili ufaklı); tanecik boyutlarının 2-3 μm ile 40 μm arasında değişen dağılıma sahip olduğu belirlenmiştir. ışıldar tozlar ısıtıl işlemlerden sonra agat havanla öğütölmüş ve elekten geçirilmiştir. Aynı Şekilde 2 saat ve 7 gün suda bekletilen tozlara ait görüntüler de Şekil 4.24'de verilmiştir.

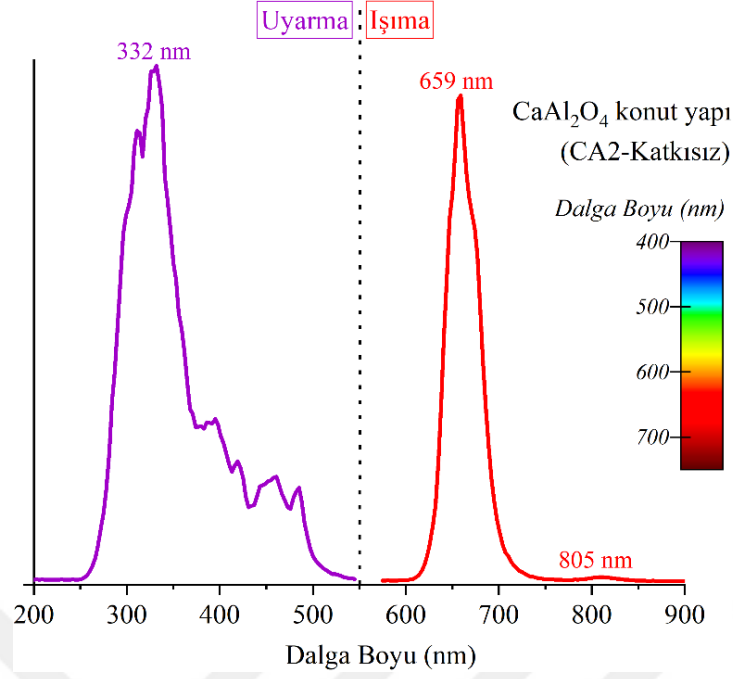


Şekil 4.24. CA2-Mor ışıldar başlangıç tozuna ve farklı sürelerde suda bekletilen tozlara ait SEM görüntüleri

Şekil 4.24’de verilen SEM görüntülerine göre CA2-Mor ışıldar tozun başlangıçtaki tanecikleri ile 2 saat suda bekletilen taneleri arasındaki farkta morfolojik değişim açık bir şekilde görülmektedir. Bu değişim de doğrudan yapısal bozunmayla ilgilidir. Başlangıçta küresel şekilli ve düzensiz dağılımlı tanecikler suda 2 saatte tamamiyle farklı tane şekline ve dağılımına kavuşmuştur. Taneler daha keskin kenarlı ve iri tanelerin yüzeyinde çubuksu küçük oluşumlar vardır. 7 gün suda bekletilen tozlara ait görüntülerde de düzensiz şekilli ve daha büyük taneler dikkat çekmektedir.

4.2.6. PL spektrofotometre analiz sonuçları

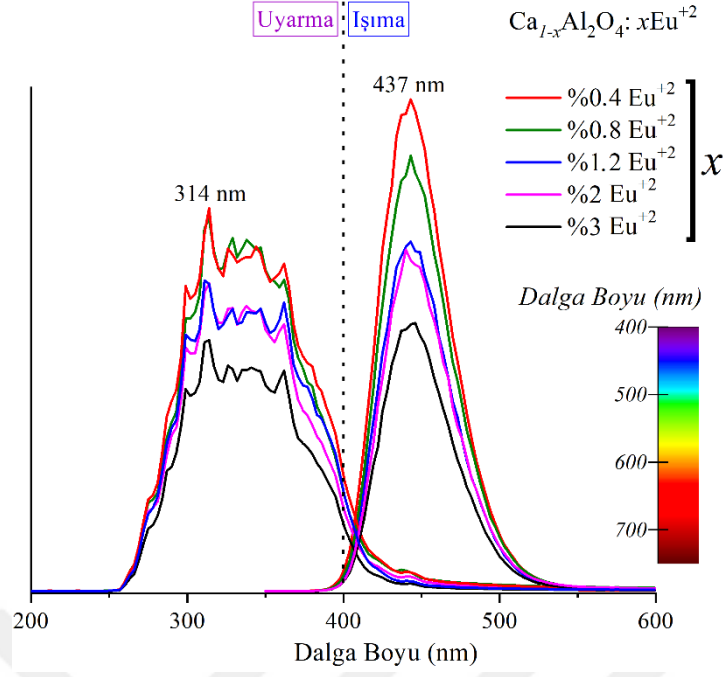
Şekil 4.25’de CaAl_2O_4 (CA2) konut kristaline ait fotoluminesans analiz sonucu verilmiştir.



Şekil 4.25. CaAl₂O₄ konut kristale ait uyarma ve ışıma spektrumu

CaAl₂O₄ konut kristalinin 332 nm’de uyarıldığı, 659 nm’de ise spektrumun kırmızı bölgesinde ışıma yaptığı görülmektedir. Elde edilen uyarma ve ışıma bantları, konut kristalin ısıtma işlem ile sentezi esnasında oluşan kusurlardan kaynaklanmaktadır. Bu kusurlar elektron-boşluk tuzakları oluşturularak katkısız konutun ışıma karakteristiği kazanmasını sağlamıştır.

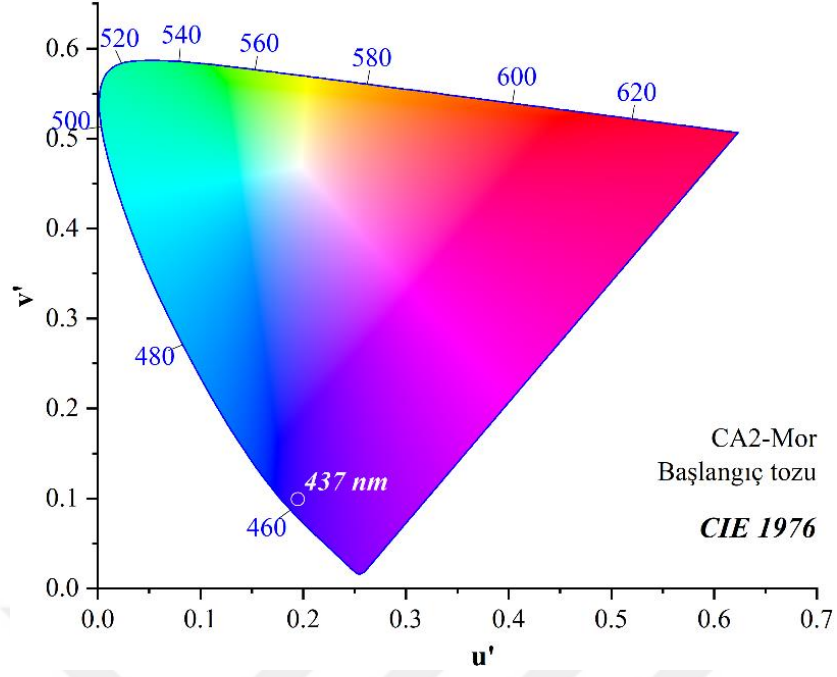
CaAl₂O₄ (CA2) konut kristale farklı oranlarda Eu⁺² katkılanarak 1260 °C’de 150 dakika ısıtma işlem ile % 1.5 H₂, % 98.5 N₂ gaz atmosferinde üretilen ışımlara ait fotoluminesans analizleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.26’da verilmiştir.



Şekil 4.26. $\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:x\text{Eu}^{+2}$ ($x=0.4, 0.8, 1.2, 2, 3$) ışıltılarına ait uyarma ve ışıma spektrumları

Şekil 4.26’da gösterilen uyarma ve ışıma spektrumlarına göre Eu^{+2} -katkılı ışıltıların 437 nm’deki ışıma spektrumu Eu^{+2} iyonunun $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ geçişi; 314 nm uyarma bandı Eu^{+2} iyonunun d-orbitalinin kristal alan ayrışması ve $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ geçişi kaynaklıdır (Kaya ve ark., 2012; Dutczak ve ark., 2015). Europiyum farklı konsantrasyonlarda katkılандığında en yüksek şiddette ışıma molce % 0.4 oranında Eu^{+2} içeren çalışmada gözlenmiştir.

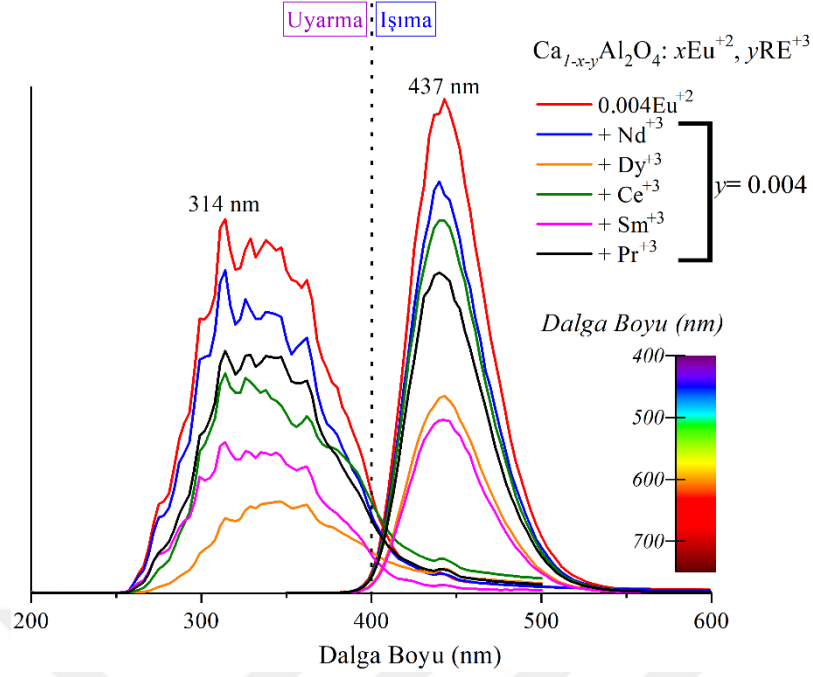
Şekil 4.27’de 314 nm uyarma altında oluşan ışımaya ait koordinatlar CIE 1976 renk diyagramında gösterilmiştir.



Şekil 4.27. CIE 1976 Renk diyagramında $\text{CaAl}_2\text{O}_4:0.004\text{Eu}^{+2}$ ışıldarına ait renk koordinatları

$\text{CaAl}_2\text{O}_4:0.004\text{Eu}^{+2}$ ışıldarının 437 nm'deki ışıma dalga boyuna ait Şekil 4.27'de verilen CIE 1976 renk koordinatlarına göre ($u' = 0.19471483981283$; $v' = 0.0992868643913424$) mavi bölgede ışımanın oluştuğu görülmektedir.

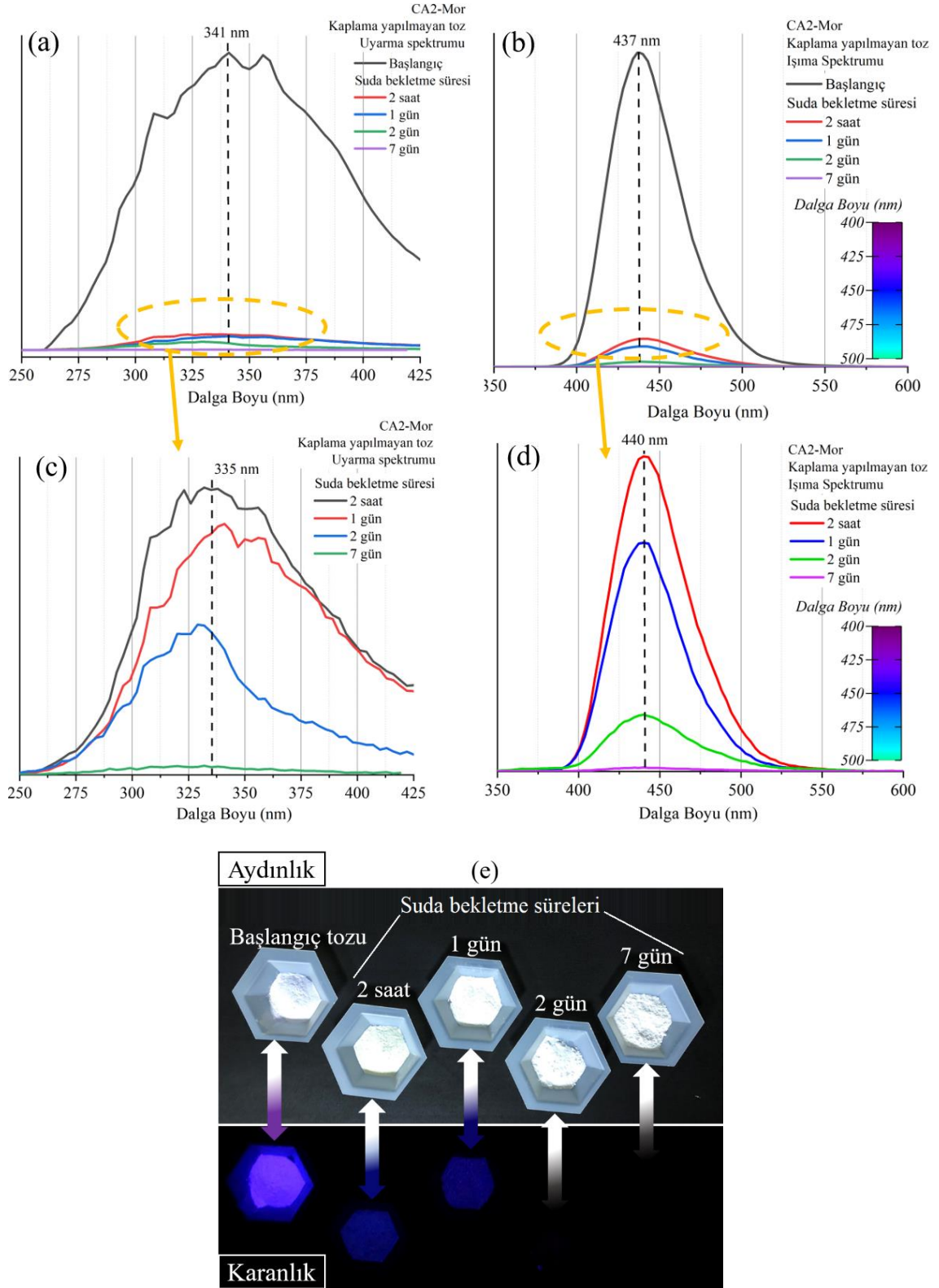
Bu aşamadan sonra ışıma merkezi Eu^{+2} ile birlikte yardımcı katkı olarak farklı nadir toprak iyonları ilave edilmiştir. Şekil 4.28'de $\text{CaAl}_2\text{O}_4:0.004\text{Eu}^{+2}$ ışıldarına molce % 0.4 oranında ayrı ayrı neodmiyum (Nd^{+3}), disporsiyum (Dy^{+3}), seryum (Ce^{+3}), samaryum (Sm^{+3}) ve presedmiyum (Pr^{+3}) iyonları katkılanan numunelere ait uyarma ve ışıma spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.28. $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4: x\text{Eu}^{+2}, y\text{RE}^{+3}$ ($x=y=0.004$) ($\text{RE}^{+3} = \text{Nd}^{+3}, \text{Dy}^{+3}, \text{Ce}^{+3}, \text{Sm}^{+3}, \text{Pr}^{+3}$) ışıldarlarına ait uyarma ve ışıma spektrumları

Farklı nadir toprak iyonlarının ikincil katkı olarak ilave edildiği Eu^{+2} ışıma merkezli ışıldarın Şekil 4.28’de verilen PL uyarma ve ışıma spektrumlarına göre uyarma ve ışıma spektrumları değişmemekle birlikte en yüksek şiddet yalnızca Eu^{+2} aktivatör iyonlu ışıldarda gözlenmiştir. İkinci yüksek şiddet % 0.4 mol oranında Nd^{+3} içeren çalışmaya aittir. Nd^{+3} katkılı çalışmanın seçilmiş olması, beklendiği gibi daha önce yapılan çalışmaları doğrular niteliktedir (Katsumata ve ark., 2014).

Nadir toprak iyonları ve bunların katkı oranları belirlenen CA2-Mor ışıldar tozlar üretilerek suda 2 saat ve 7 gün bekletilmiş, sonrasında TGA, FTIR ve XRD analizleri yapılmıştır. Fotoluminesans analizi ise 2 saat, 1 gün, 2 gün ve 7 gün suda bekletilen tozlara yapılmıştır. Bu çalışmaya ait uyarma ve ışıma spektrumları ile aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları Şekil 4.29’da verilmiştir.



Şekil 4.29. Suda 2 saat, 1 gün, 2 gün ve 7 gün bekletilen CA2-Mor ışıltar tozlara ait karşılaştırmalı uyarma (a-c) ve ışıma (b-d) spektrumları ile aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları (e)

CA2-Mor ışıltar tozlarının suya karşı hassasiyeti XRD ve FTIR analizlerinde açıkça ortaya koyulmuştu. Şekil 4.29'da verilen uyarma ve ışıma spektrumları da bu durumu destekler şekilde sonuçlardır. CA2-Mor ışıltarının 2 saat suda bekletme

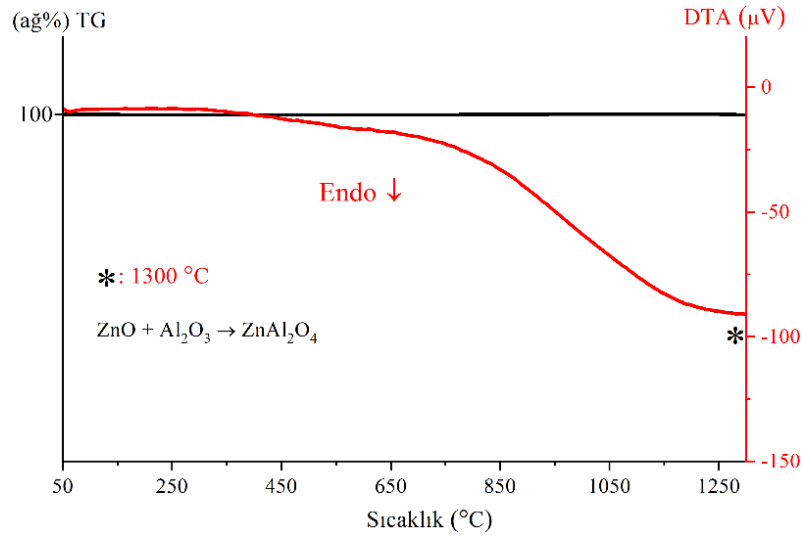
çalışmasına ait XRD analiz deseninde CaAl_2O_4 konut kristal tamamıyla bozunmuştu, dolayısıyla yapısal bozunma fotoluminesans analizine de doğrudan yansımıştır. Şekil 4.29 (a-c) uyarma spektrumları ile Şekil 4.29 (b-d) ışıma spektrumlarına göre 2 saat suda bekletilen ışıldar tozların şiddeti, ışıma dalga boyu kayda değer şekilde değişmemekle birlikte (437 nm→440 nm) başlangıç toza göre yaklaşık olarak % 92 oranında düşmüştür. Böylece, ışıldar tozların konut kristal-ışıma özelliği ilişkisi bir kez daha gösterilmiştir.

Şekil 4.29 (e)'de verilen aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları incelendiğinde ışıma spektrumlarına paralel şekilde ışıldama şiddetleri suda bekletme süresi arttıkça düşmüştür. Bu ışıldar, 2 saat suda bekletildiğinde Şekil 4.21'de verilen XRD desenine göre bütünüyle yapısal bozunmaya uğramasına rağmen; gerek ışıma spektrumlarına göre, gerekse toza ait karanlık ortam fotoğrafında gözle görülür bir mor ışıma devam etmektedir. Işımada kararlılığı sağlayan 2 önemli etken ve şart; Eu^{+2} iyonlarının iyonik halinin korunmuş olması ve bu iyonların kristal yapıda bulunduğu konumdur. Bu çalışmada ise CaAl_2O_4 konut kristali $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ şeklinde bozunmasına rağmen aynı renkte ışımanın devam etmesi, yeni fazda kristal içerisinde Eu^{+2} iyonlarının başlangıç konuttaki gibi bir konumda olmasına bağlanabilir.

4.3. ZA2-Yeşil Işıldar Malzemelere Ait Deneysel Sonuçlar

4.3.1. Termal analiz sonucu

ZA2-Yeşil ışıldarının konut kristali ZnAl_2O_4 için kullanılan kimyasallar ZnO ve Al_2O_3 'dir. Ön-ısıtıl işlemler sırasında bu kimyasallar kararlı bir şekilde kalarak, ısıtıl işlemlerde tepkimeye olduğu gibi girer. Deneysel çalışmalarda verilen 3.3 numaralı endotermik tepkimesi, Şekil 4.30'da verilen DTA eğrisinde 600-1300 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir.



Şekil 4.30. ZnAl_2O_4 konut kristale ait sıcaklığa bağlı DTA/TG eğrileri

Şekil 4.30'a göre yapıyı oluşturan bileşenlerde herhangi bir ısıl bozunma olmadığı için 1300 °C'ye kadar TG eğrisi yatay devam etmiştir. DTA ise yaklaşık 600 °C'den itibaren ve 1300 °C civarında maksimuma ulaşan geniş bir endotermik tepkime piki vermektedir. Bu geniş pik sistemde faz oluşumuna işarettir ve ZnAl_2O_4 fazının oluşum süreci ile ilgilidir..

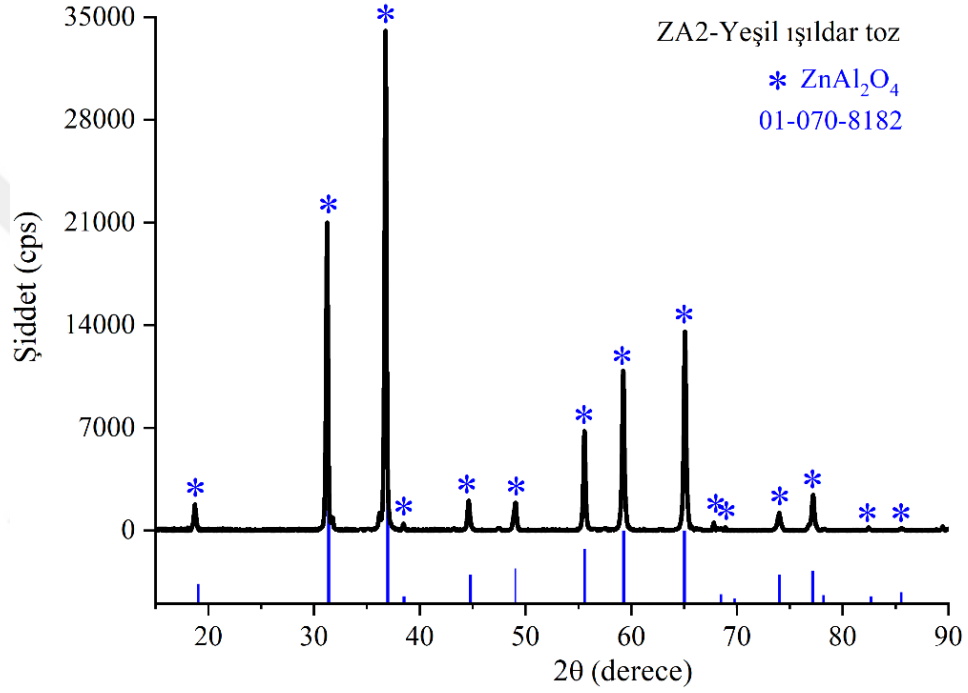
BaAl_2O_4 ve CaAl_2O_4 konut kristalli ışıldarlarının başlangıç madde stokiometrik karışımları için yapılan detaylı TGA analizlerinin bu ışıldar toz için yapılmasına gerek duyulmamıştır. Çünkü DTA/TG eğrisinde (Şekil 4.30), beklendiği gibi TG herhangi bir ağırlık kaybını gösterir şekilde değişmemiş, 1300 °C'ye kadar düz bir çizgi şeklinde devam etmiştir.

4.3.2. XRD analiz sonuçları

ZA2-Yeşil ışıldarında ZnAl_2O_4 konut kristalinin tek fazlı oluşumu için kül fırınında öncelikle 1000 °C'de 2 saat ön-ısıtma işlemi, sonrasında 1200 °C'de 5 saat tüp fırında ısıtma işlemi uygulanmıştır. Aşağıda verilen XRD analizi verileri (Çizelge 4.5) ile kaydedilen toz deseni (Şekil 4.31), bu çalışmalarda ZA2-Yeşil ışıldar tozun tek fazlı ZnAl_2O_4 şeklinde kristallenerek oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 4.5. ZA2-Yeşil ışıldar tozlara ait XRD verileri.

No	h	k	l	d (Å)	2θ (°)	I/I ₀
1	1	1	1	4.73389	18.730	5.2
2	2	2	0	2.86102	31.238	61.6
3	3	1	1	2.44243	36.768	100.0
4	4	0	0	2.02888	44.626	5.8
5	3	3	1	1.85580	49.048	5.5
6	4	2	2	1.65245	55.570	19.8
7	5	1	1	1.55857	59.239	32.0
8	4	4	0	1.43218	65.075	39.8
9	5	3	1	1.28000	73.997	3.5
10	6	2	0	1.23491	77.184	6.8

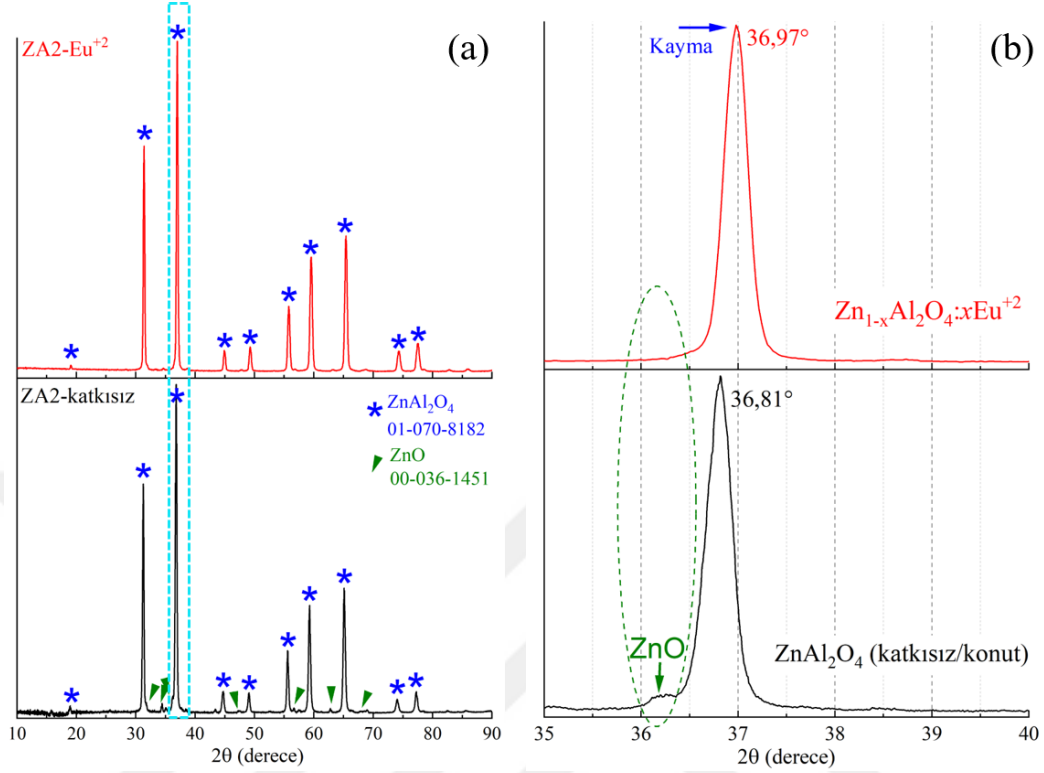


Şekil 4.31. ZA2-Yeşil ışıldar toza ait XRD deseni

ZA2-Yeşil ışıldar tozun Şekil 4.31’de verilen XRD desenine göre ZnAl_2O_4 konut kristali kübik kristal sisteminde tek fazlı olarak kristallenmiştir. 01-070-8182 numaralı PDF kart ile indislenen bu konut kristal için birim hücre parametreleri $a=b=c=8.0843 \text{ Å}$ ve $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ olarak belirlenmiştir.

ZA2-Yeşil ışıldarında ZnAl_2O_4 konutunun katkısız ve Eu^{+2} -katkılı çalışmalarına ait XRD analizleri de yapılmış ve desenler incelendiğinde önemli bir detay dikkat çekmiştir. Bu detay, Zn^{+2} ile Eu^{+2} arasındaki iyonik çap farkı ile doğrudan ilgilidir. $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$: $x\text{Eu}^{+2}$ ışıldarında Eu^{+2} iyonlarının Zn^{+2} iyonlarının yerini aldığı varsayılarak ışıldar yapı oluşturulmuştur. Zn^{+2} iyonlarının çapı 0.74 Å iken Eu^{+2} iyonları 1.30 Å (He ve ark., 2018), dolayısıyla Eu^{+2} her ne kadar Zn^{+2} ’nin yerini alsa da çap uyumsuzluğu ($\text{Eu}^{+2} > \text{Zn}^{+2}$) nedeniyle Eu^{+2} , Zn^{+2} ’nin olması gereken yerde kristalde bir gerilmeye

neden olacaktır. Bu gerilme kristalde kusur oluşumlarına neden olurken, Şekil 4.32’de verilen XRD desenine ise pik kayması (shift) şeklinde yansımıştır.

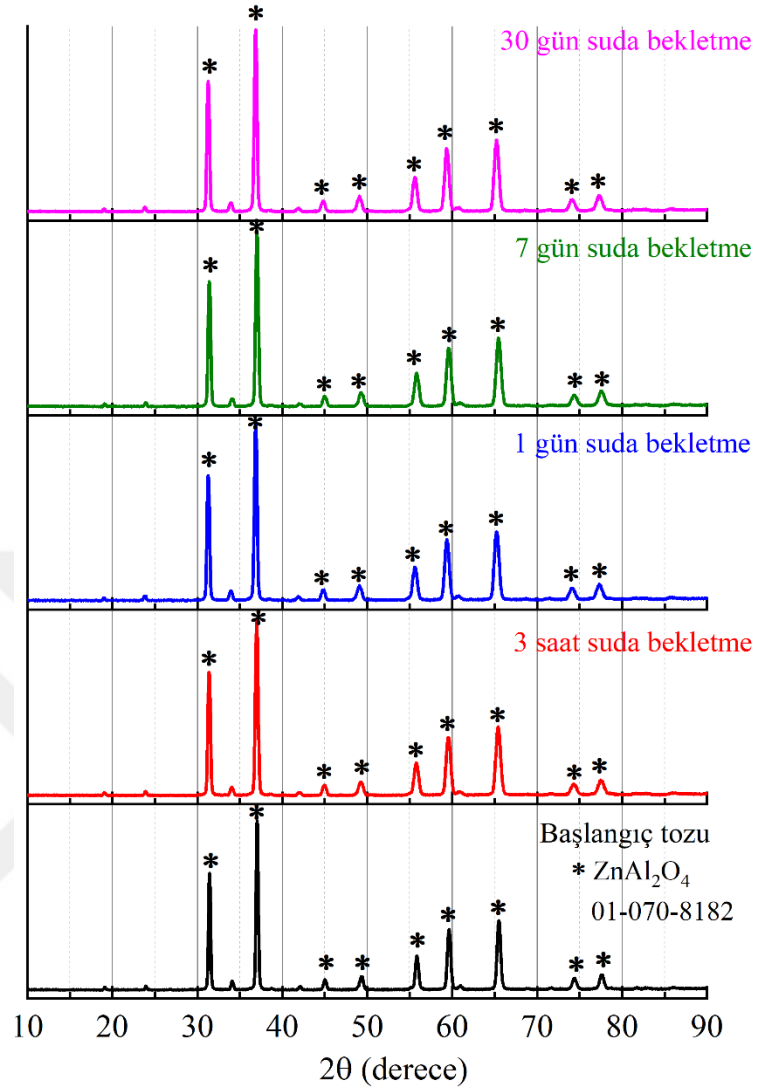


Şekil 4.32. ZA2-katkısız (konut) (a) ve ZA2-Yeşil (Eu²⁺ katkılı) (b) tozlara ait XRD desenleri

Şekil 4.32 (a-b) detaylı bir şekilde ele alındığında, Şekil 4.32 (a)’da öncelikle katkısız ve katkılı konut yapıya ait XRD desenlerinde bir fark vardır. Bu fark, katkısız ZnAl₂O₄’e ait XRD sonucunda ZnAl₂O₄’ın yanı sıra ZnO başlangıç maddesinin çok düşük şiddette piklerinin varlığı ile ortaya çıkmaktadır. Ancak, minör seviyedeki bu ZnO piklerinin bulunduğu ZnAl₂O₄ konut kristaline Eu²⁺ iyonlarının katkılanmasıyla başlangıç maddesi olan ZnO’ e ait pikler ortadan kalkmaktadır. Eu²⁺ katkılanmasıyla tüm başlangıç maddesinin tepkime stokiometrisi gereği ZnAl₂O₄ konut kristaline dönüştüğü görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.32 (b)’de 35-40° arasındaki maksimum pike ait desen incelendiğinde, Eu²⁺ katkılanmasıyla yaklaşık olarak 2θ=0.16° bir kaymanın söz konusu olduğu belirlenmiştir (Kumari ve Dwivedi, 2016; Zhao ve ark., 2017).

ZA2-Yeşil ışıldarının suda bekletme sonrasında elde edilen TGA ve FTIR sonuçlarına göre tozların 30 gün suda bekletme sonrasında dahi kararlılığını koruduğu tespit edilmişti. ZnAl₂O₄ konut yapının kararlılığını belirlemeye yönelik XRD analizleri de aynı sonucu vermektedir. Şekil 4.33’de başlangıç tozu ile 3 saat, 1 gün, 7 gün ve 30 gün suda bekletilen ışıldarlara ait XRD desenleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

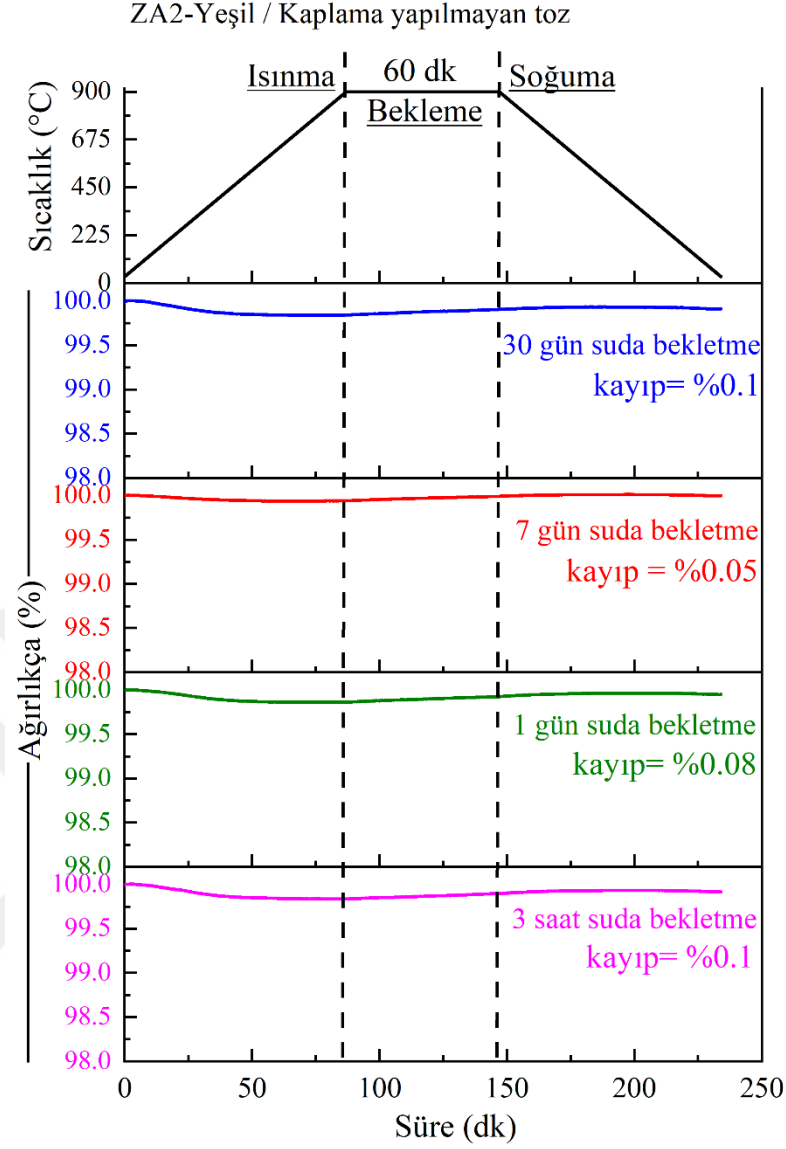
ZA2-Yeşil / Kaplanmamış toz



Şekil 4.33. Suda bekletilen ZA2-Yeşil ışıldar tozlara ait karşılaştırmalı XRD desenleri

Şekil 4.33’de verilen XRD desenlerine göre ZA2-Yeşil ışıldarının farklı sürelerde suda bekletildiğinde kristal yapının bozunmadığı görülmektedir. 30 güne kadar suda kalan tozlara ait XRD desenleri başlangıç tozuna ait sonuçla bire bir aynıdır, ikincil faz oluşumu ya da pik şiddetlerinde değişim gözlenmemiştir.

ZA2-Yeşil ışıldar tozlara da suda bekletme deneyleri yapılırken ilk olarak tozlar 3 saat ve 1 günlük suda bekletilmiştir. Bu çalışmalara ait Şekil 4.34’de verilen TGA analiz sonuçlarına göre tozlarda ısıl süreçle herhangi bir ağırlık kaybı tespit edilmemiştir. Daha sonra 7 gün ve 30 gün suda bekletilen ışıldar tozlara etüvde 100 °C’de 8 saat kurutulduktan sonra TGA analizleri yapılmıştır. Her iki deneyde de TGA eğrilerine göre tozlarda kayda değer ağırlık kaybının olmadığı belirlenmiştir.

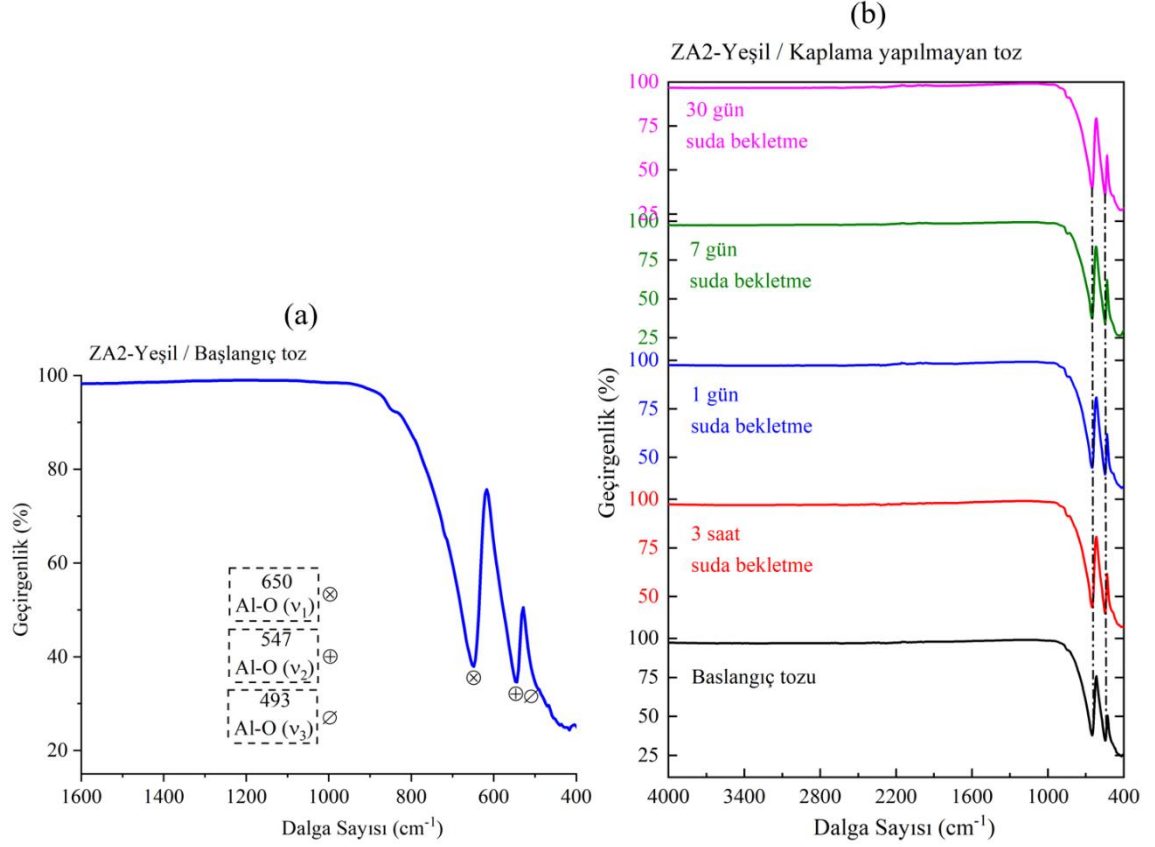


Şekil 4.34. Suda çeşitli sürelerde bekletilen ZA2-Yeşil ışıldar tozlara ait TGA analiz sonuçları

ZA2-Yeşil ışıldarına ait Şekil 4.34’de verilen TGA analiz sonuçları bir sonraki bölümlerde verilecek olan aynı çalışmalara ait FTIR ve XRD analiz sonuçlarını tahmin etmek adına bir ön bilgi niteliğindedir. Çünkü TGA sırasında ısıtma süreci yapıda herhangi bir ağırlık değişiminin olmayışı aslında o yapının 900 °C’ye kadar ve bu sıcaklıkta 1 saat bekleme süresince kararlı (ısıtma bozunmaya karşı) olduğunu göstermektedir. TGA analizleri ZA2-Yeşil ışıldarının suya dayanıklı olduğunu ve hatta 30 gün suda bekletme deneyinden sonra bile bu dayanıklılığının devam ettiğini göstermektedir.

4.3.3. FT-IR analiz sonuçları

ZA2-Yeşil ışıldarına ait çalışmalarda FTIR analiz sonuçları ısıtılma sürecinden sonra üretilen başlangıç tozlar (Şekil 4.35 (a)) ve farklı sürelerde suda bekletilmiş tozlar (Şekil 4.35 (b)) için ayrı ayrı verilmiştir.



Şekil 4.35. ZA2-Yeşil ışıldar başlangıç tozuna (a) ve farklı zaman aralıklarında suda bekletilen tozlara (b) ait FTIR analiz sonuçları

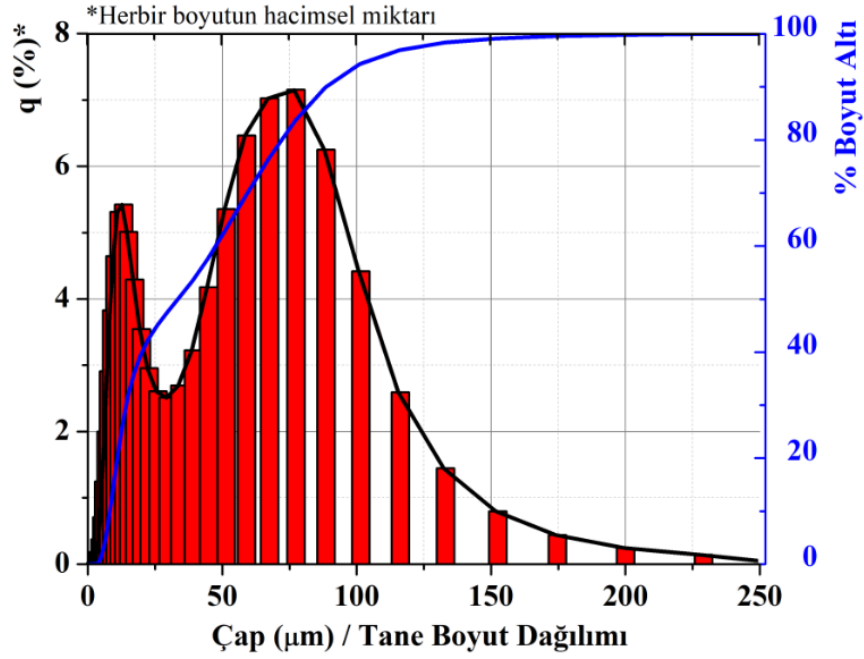
Şekil 4.35 (a)'da verilen FT-IR spektrumuna göre ZnAl_2O_4 konut kristalde yer alan 400 cm^{-1} ile 1000 cm^{-1} arasındaki tüm bandlar, bu yapının aktif kızılötesi (IR) titreşimsel modlarına aittir. 490 cm^{-1} - 700 cm^{-1} arasındaki bandlar Al-O (493 cm^{-1} / simetrik gerilme titreşimi- v_1 , 547 cm^{-1} / simetrik bükülme titreşimi- v_2 ve 650 cm^{-1} / asimetrik gerilme titreşimi- v_3), O-Al-O ve Al-O-Zn (gerilme) bağ titreşimlerine aittir (Song ve ark., 2012; Wang ve ark., 2015; Mekprasart ve ark., 2018).

Şekil 4.35 (b)'de ise ZA2-Yeşil ışıldarının suda bekletilen deney numunelerine ait FTIR sonuçları verilmiştir. ZA2-Yeşil ışıldarı 3 saat, 1 gün, 7 gün ve 30 gün boyunca suda ayrı ayrı bekletildikten sonra bu çalışmalara ait TGA analizlerinde herhangi bir ağırlık kaybı olmadığı daha önce tespit edilmişti. Dolayısıyla, FTIR analizinde de başlangıç tozunun ZnAl_2O_4 konut kristale ait absorpsiyon pikleri 30 gün

suda bekleyen toza ait piklerle aynıdır. FTIR analizi de ZnAl_2O_4 kristalinin suya karşı yapısal kararlılığını göstermektedir.

4.3.4. Tane boyut dağılım analizi sonuçları

Tez çalışmalarında üretilen $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ ışıldar tozlar için yapılan lazer saçılımlı tane boyut dağılımı analiz sonucu Şekil 4.36'da; kümülatif çap yüzdeleri ise Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.36. ZA2-Yeşil ışıldarına ait tane boyut dağılımı

Çizelge 4.6. CA2-Mor ışıldar tozuna ait tane boyut analiz sonucundan elde edilen kümülatif çap yüzdeleri

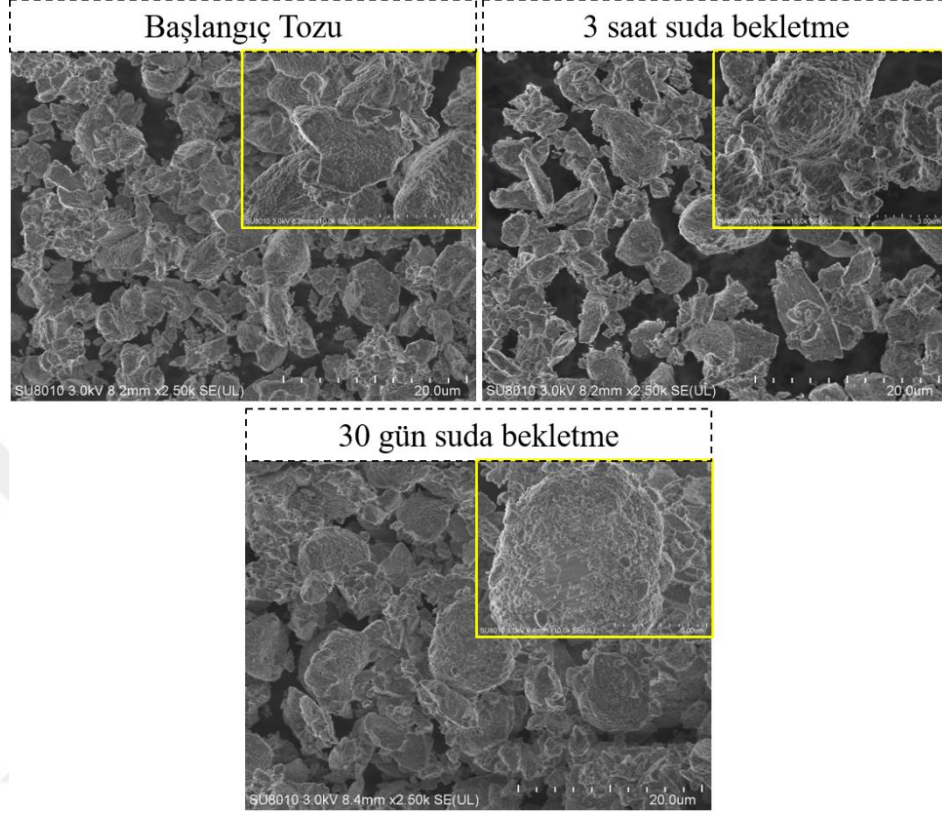
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
(%)	5	10	20	30	40	60	70	80	90	98
(µm)	6.87	8.43	11.21	14.51	20.38	47.69	59.55	72.15	88.81	128.51

Mod, medyan (D50) ve ortalama boyutlar ise sırasıyla 71.74 µm, 33.82 µm ve 42.63 µm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre bu ışıldar toz numune için simetrik olmayan bir dağılım söz konusudur.

4.3.5. SEM karakterizasyon sonuçları

ZA2-Yeşil ışıldar tozlara (başlangıç tozu) ait Şekil 4.37'de gösterilen SEM görüntüleri incelendiğinde tanecik boyutlarının 1 µm ile 25 µm arasında değişken dağılıma sahip olduğu belirlenmiştir. Bu ışıldar tozlar da BA2-Yeşil tozlarda olduğu

gibi ısıtıl işlemlerden sonra agat havanla öğütülmemiş ve elekten geçirilmemiştir. Şekil 4.37’de başlangıç tozu ile suda 3 saat ve 30 gün bekletilen tozlara ait SEM görüntüleri bir arada verilmiştir.

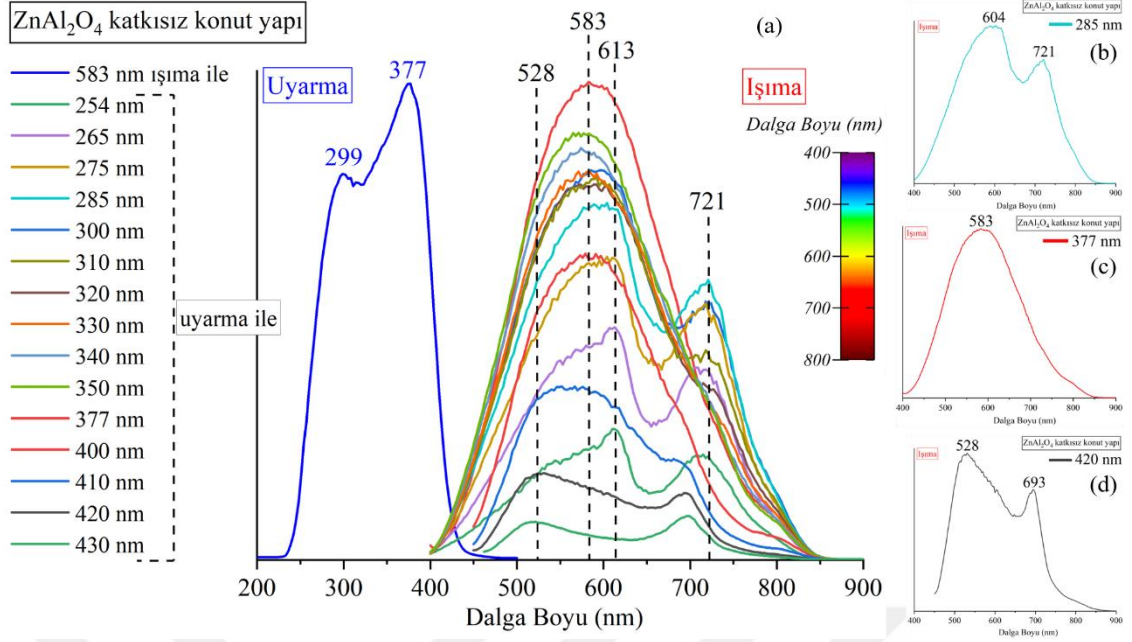


Şekil 4.37. ZA2-Yesil başlangıç ışıldar tozu ile 3 saat ve 30 gün suda bekletilen tozlara ait SEM görüntüleri

ZA2-Yesil ışıldarının suda bekletme deneylerinden yalnızca 3 saatlik ve 30 günlük çalışmalara ait yukarıda verilen SEM görüntülerine göre taneciklerde gerek morfolojik gerekse boyut dağılımlarında herhangi bir değişiklik olmamıştır. Tanecikler yakından incelendiğinde herhangi bir topaklaşma ya da bozunmanın olmadığı açık bir şekilde görülmektedir. Yapısal bozunmaya uğramayan bu ışıldar tozların tanecik yapısının da suda 30 gün bekletilseler dahi kararlı bir şekilde kaldığı belirlenmiştir.

4.3.6. PL spektrofotometre analiz sonuçları

ZA2-Yesil ışıldar toz çalışmalarında fotoluminesans analizleri öncelikle aktivatör katkılanmayan $ZnAl_2O_4$ konut kristal için yapılmıştır. Şekil 4.38’de $ZnAl_2O_4$ (ZA2) konut kristale ait çoklu fotoluminesans analiz sonucu verilmiştir.



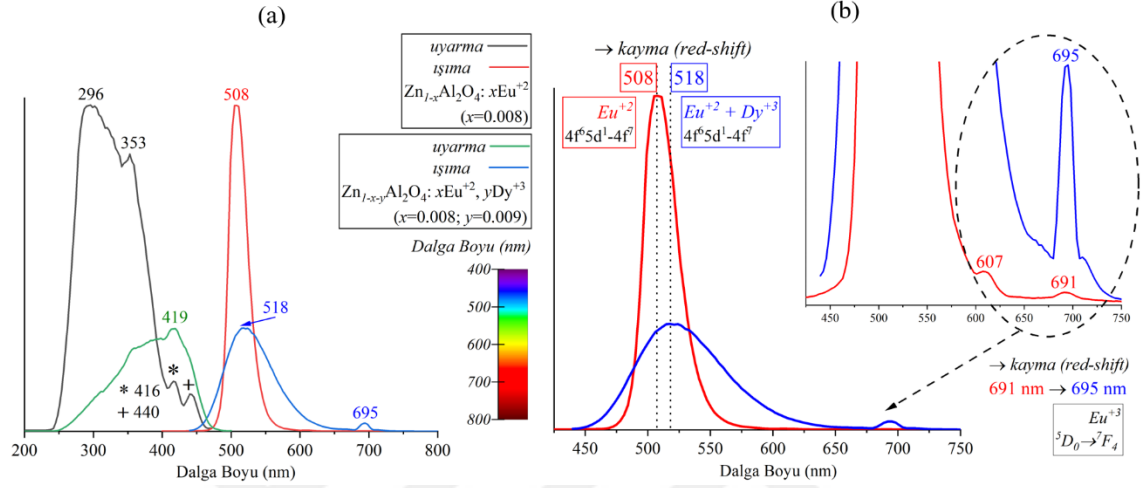
Şekil 4.38. ZnAl₂O₄ konut kristale ait uyarma ve ışıma spektrumları

Şekil 4.38’de verilen katkısız ZnAl₂O₄ kristalinde toza ait uyarma ve ışıma spektrumlarının (UV-A bölgede uyarma maksimum/377 nm, sarı/583 nm’de maksimum geniş band ışıma) kaynağı, herhangi bir ışıma merkezi ya da katkı iyonu değildir. Bu ışıma ya da farklı uyarmalar altında gerçekleşen ışımların hepsi ZnAl₂O₄ konut kristaldeki kristal kusurların varlığına bağlanmaktadır.

Ancak, ZnAl₂O₄ kristalinin kristal hataları ve ışıma özellikleri ile ilgili literatürde yapılan detaylı çalışmalarda bu yapının, kristalde bulunan çeşitli kristal kusurları nedeniyle karmaşık bir ışıma karakteristiği gösterdiği anlaşılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda yapı, farklı sıcaklıklarda sentezlenmiş, geniş bir ışıma spektrumuna sahip olduğu belirlenmiştir. Çalışmalar kapsamında ZnAl₂O₄ sentez sıcaklığı arttıkça ışımanın mor-mavi bölgeden beyaz ışıma verecek bölgelere kaydığı görülmektedir. Bu ışıma kayması, ZnAl₂O₄ konut kristalinin sentez sıcaklığının değiştirilerek “ışması ayarlanabilir” (tunable color-emitting) ışıldar madde olduğunu göstermektedir (Pathak ve ark., 2018).

Tez kapsamında katı-hal tepkimesi ile üretilen ZA2-konut ışıldar tozlar da Pathak ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmaları destekler niteliktedir ve literatüre de kaynak oluşturacak şekilde, geniş ışıma spektrumuna sahip, farklı uyarma kaynakları ile uyarıldığında (Şekil 4.38 (b-c-d)) farklı ışımlar verebilen malzemeler olarak önerilebilir.

ZA2- konut kristale katkı iyonları ilave etme çalışmaları ilk olarak Eu^{+2} -ışırma merkezi olmak üzere, $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4: x\text{Eu}^{+2}$ ($x= 0.008$) ve $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4: x\text{Eu}^{+2}, y\text{Dy}^{+3}$ ($x= 0.008$; $y= 0.009$) ışıldarları ile başlanmıştır. Bu ışıldarlara katkılanan Eu^{+2} ve Dy^{+3} iyonları, Zn^{+2} -iyonlarının yerini alacak şekilde stokiyometrik hesaplamalar yapılmış ve üretilmişlerdir. şekil 39’da bu çalışmalara ait uyarma ve ışırma spektrumları verilmiştir.

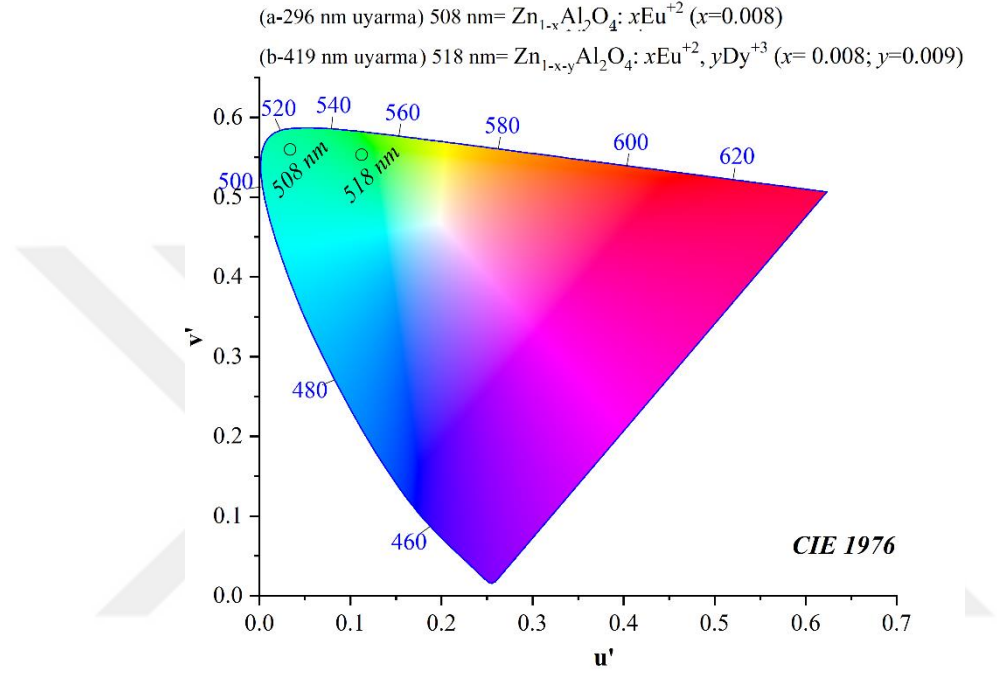


şekil 4.39. $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4: x\text{Eu}^{+2}$ ($x= 0.008$) ve $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4: x\text{Eu}^{+2}, y\text{Dy}^{+3}$ ($x= 0.008$; $y= 0.009$) ışıldarlarına ait karřılařtırılmalđ uyarma ve ışırma spektrumları

şekil 4.39’da verilen uyarma ve ışırma spektrumlarında Eu^{+2} iyonunun $4f^65d^1-4f^7$ geçişi (515-535 nm) kaynaklı pikler elde edilmiş olup (He ve ark., 2018) $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4: x\text{Eu}^{+2}$ ($x= 0.008$) ışıldarı daha yüksek şiddette pik vermektedir. Dy^{+3} katkılı $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4: x\text{Eu}^{+2}, y\text{Dy}^{+3}$ ($x= 0.008$; $y= 0.009$) ışıldarı ise yaklaşık olarak % 68 oranında daha düşük şiddettedir. Bu analizde dikkat çeken detay ise Dy^{+3} katkılı ışıldarın ışırma dalga boyunun (518 nm) yalnızca ışırma merkezli ışıldara (508 nm) göre 10 nm kadar ileride oluşmasıdır (şekil 4.39 (b)). Aynı çalışmaya ait uyarma dalga boyunda da belirgin bir kayma söz konusudur (296 nm→419 nm). Elde edilen bu sonuçlar doğrudan XRD analizi ile Eu^{+2} , Dy^{+3} ve Zn^{+2} iyonlarının çapları ile ilişkilendirilebilir. ZnAl_2O_4 konut kristalde Zn^{+2} iyonlarının apı 0.74 Å iken Eu^{+2} iyonları 1.30 Å (He ve ark., 2018) ve Dy^{+3} iyonları 1.05 Å (Kumari ve Dwivedi, 2016), dolayısıyla Eu^{+2} ve Dy^{+3} her ne kadar Zn^{+2} ’nin yerini alacağı dşnlşe de çap uyuşmazlığı ($\text{Eu}^{+2} > \text{Dy}^{+3} > \text{Zn}^{+2}$) nedeniyle Eu^{+2} ve Dy^{+3} birlikte Zn^{+2} ’nin olması gereken yerlerde kristalde gerilmeye neden olacaktır. Bu gerilme kristalde kusur oluşumlarına neden olurken, XRD desenine ise pik kayması (shift) şeklinde yansımıştır. Benzer çalışmalarda da elde edilen sonuç, büyük çapta nadir toprak ya da herhangi türde katkı iyonları ve bunların artan konsantrasyonları konut kristallerde daha düşük çaptaki temel bileşenin yerini

aldıklarında konut kristale ait XRD piklerinde sağa doğru kayma (red-shift) gerçekleşmektedir. Kristal yapıdaki bu çap uyuşmazlığı ışıma karakteristiğinde hem uyarma hem de ışıma spektrumlarını doğrudan etkilemektedir (Koao ve ark., 2014; Kumari ve Dwivedi, 2016).

Şekil 4.40'da 296 nm (a) ve 419 nm (b) uyarmalar altında oluşan ışımalara ait koordinatlar CIE 1976 renk diyagramlarında ayrı ayrı gösterilmiştir.



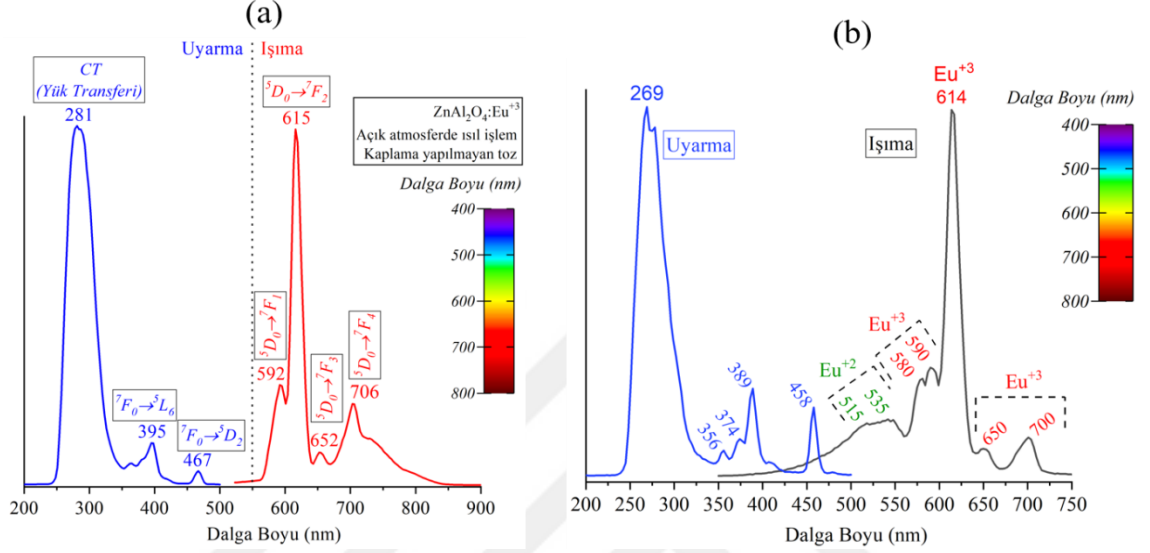
Şekil 4.40. CIE 1976 Renk diyagramında 508 nm'de ışıma yapan $Zn_{1-x}Al_2O_4: xEu^{+2}$ ($x=0.008$) ve 518 nm'de ışıma yapan $Zn_{1-x-y}Al_2O_4: xEu^{+2}, yDy^{+3}$ ($x=0.008; y=0.009$) ışıldarlarına ait renk koordinatları

$Zn_{1-x}Al_2O_4: xEu^{+2}$ ($x=0.008$) ve $Zn_{1-x-y}Al_2O_4: xEu^{+2}, yDy^{+3}$ ($x=0.008; y=0.009$) ışıldarlarının sırasıyla 508 nm ve 518 nm'deki ışıma dalga boyuna ait Şekil 4.40'da verilen renk koordinatlarına göre ($u'=0.0338061873962873; v'=0.559802821067393$) mavimsi-yeşil ve ($u'=0.112236452141568; v'=0.553156404679781$) yeşil bölgede ışımanın olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, Eu^{+2} ışıma merkezli konut kristale Dy^{+3} katkılандığında ışıma dalga boyunun ve rengin 10 nm kaydığı belirlenmiştir.

Ayrıca tez kapsamında $ZnAl_2O_4$ konut kristale $+3$ iyonik haldeki Eu^{+3} -iyonları da katkılanarak ışıma özellikleri araştırılmıştır. Bu süreç tez çalışmalarının bir kısmının yürütüldüğü Georgia Institute of Technology, School of Materials Science laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Aynı süreçte Eu^{+2} ışıma merkezli ışıldarlar da üretilmiştir. İlgili laboratuvarlardaki üretim sürecinde yüksek sıcaklık tüp fırın olmadığı (alümina tüplü) ve maksimum 1000 °C çalışma sıcaklığında atmosfer kontrollü split fırın (quartz tüp) olduğu için ısıtım işlemleri 1000 °C-2 saat (kül fırın) ön-ısıtım işlemi, 1200

°C’de 5 saat (kül fırın) ve 1000 °C’de 2 saat (tüp fırın / % 1.5 H₂ + % 98.5 N₂) şeklinde gerçekleştirilmiştir. Üretilen bu ışıldarlar, fotoluminesans ve diğer analizleri yapıldıktan sonra ZA2-Yeşil ışıldarı olarak suda bekletme deneylerinde kullanılmıştır.

Oksitleyici atmosferde (a) ve indirgen atmosferde (b) üretilen ZA2 konut kristalli ışıldar tozlara ait uyarma ve ışımaya spektrumları Şekil 4.41’de verilmiştir.



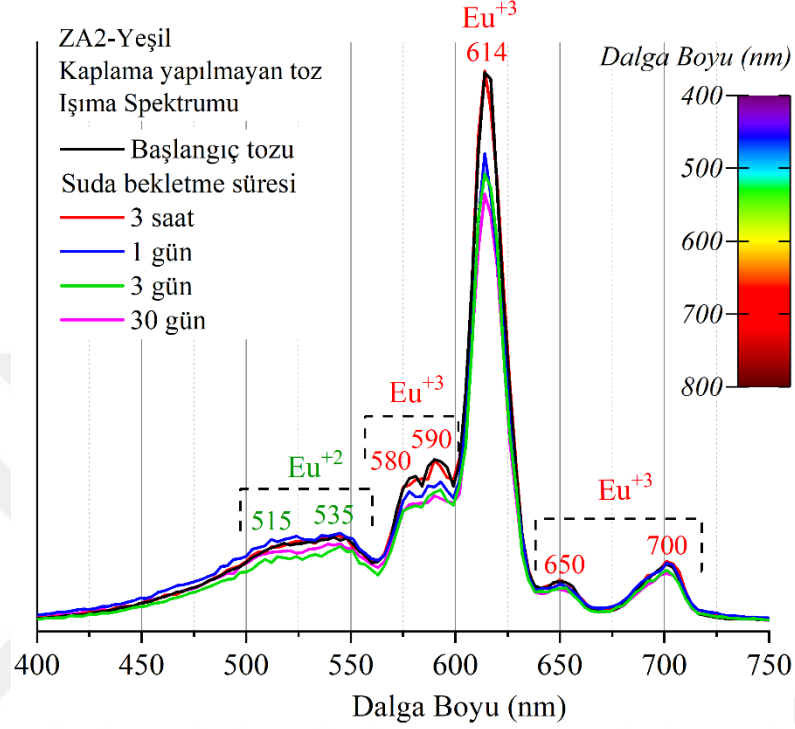
Şekil 4.41. ZnAl₂O₄:Eu⁺³ (a) ve ZnAl₂O₄:Eu^{+2/+3} (b) ışıldar tozlara ait fotoluminesans analiz sonuçları

Şekil 4.41 (a)’da verilen uyarma ve ışımaya spektrumları doğrudan açık atmosferde, kül fırında ısıtıl işlemler uygulanan Eu⁺³-katkılı ZnAl₂O₄ ZA2 konut kristale aittir. ZnAl₂O₄:Eu⁺³ ışıldarına ait spektrumlar tamamıyla Eu⁺³ iyonuna ait geçişlerden oluşmaktadır. Özetle 281 nm (maksimum), 395 nm ve 467 nm uyarma bandları sırasıyla Eu⁺³ iyonlarına çevresindeki iyonlar tarafından yük transfer (O⁻²→Eu⁺³) geçişi, ⁷F₀→⁵L₆, ve ⁷F₀→⁵D₂ geçişleri kaynaklıdır. 592 nm, 615 nm (maksimum), 652 nm ve 706 nm ışımaya bandları ise Eu⁺³ iyonlarının sırasıyla ⁵D₀→⁷F_J (J=0-4) geçişlerine aittir (Li ve ark., 2007; Silva ve ark., 2011; Koao ve ark., 2014).

Şekil 4.41 (b)’de verilen uyarma ve ışımaya spektrumları ise % 1.5 H₂ + % 98.5 N₂ gaz karışımı indirgen atmosferde quartz tüpte ısıtıl işlemleri tamamlanan Eu⁺²-katkılı ışıldara aittir. Işıma spektrumunda ilk dikkat çeken nokta, ışıldarın maksimumu Eu⁺³-iyonunun ⁵D₀→⁷F₂ geçişine ait dalga boyu (614 nm) olmakla birlikte (Li ve ark., 2007; Silva ve ark., 2011; Koao ve ark., 2014), Eu⁺² iyonunun 4f⁶5d¹–4f⁷ geçişi (515-535 nm) kaynaklı geniş band pik de yer almaktadır (He ve ark., 2018). Bu pik, 614 nm’deki keskin pikte 580 nm ve 590 nm’de oluşan pikler gibi yarılma/yarım pik şeklindedir. Her

ne kadar baskın pik Eu^{+3} iyonuna ait geçişlerden dolayı olsa da bu ışıldar yeşil bölgede (500-575 nm) ışıma özelliği de göstermiştir.

Şekil 4.42’de ZA2-Yeşil ışıldar tozunun 3 saat, 1 gün, 3 gün ve 30 gün suda bekletme deneylerine ait ışıma spektrumları verilmiştir.



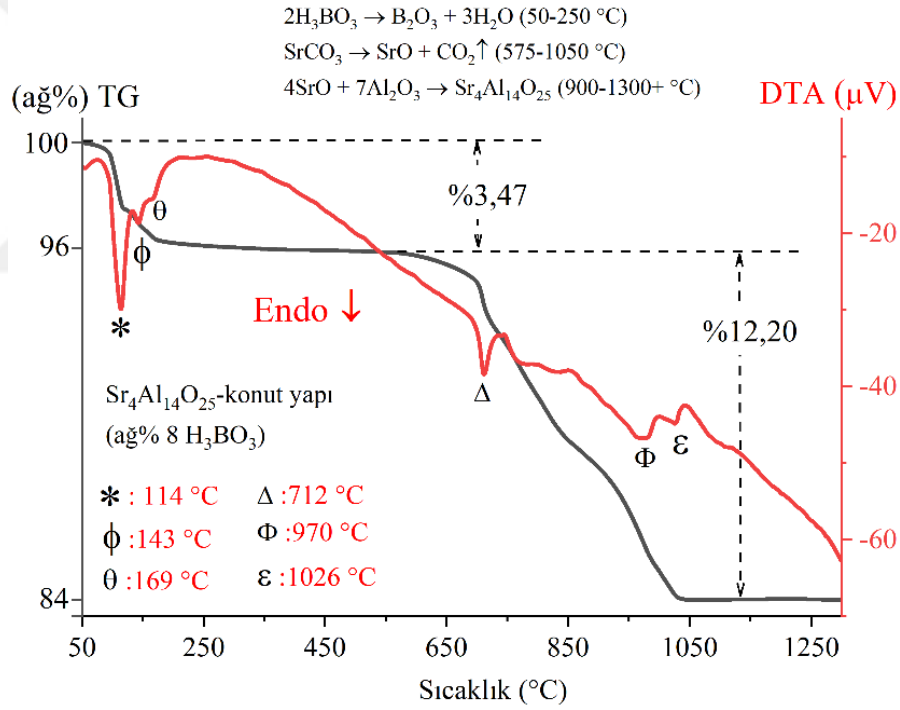
Şekil 4.42. Suda 3 saat, 1 gün, 3 gün ve 30 gün bekletilen ZA2-Yeşil ışıldar tozlara ait karşılaştırmalı ışıma spektrumları

ZA2-Yeşil ışıldarının 3 saat-30 gün arası zaman aralığında farklı sürelerde suda bekletilmesi neticesinde elde edilen ve Şekil 4.42’de verilen ışıma spektrumlarına göre, 30 gün sonunda ışıldarın başlangıçtaki ışıma şiddeti yaklaşık olarak % 21 oranında düşmüştür. Bu deneylerde hiçbir ışıldar toz numunenin ışıma dalga boyunda kayma söz konusu olmamıştır. Bu sonuç XRD, TGA ve FTIR sonuçları ile paralel niteliktedir.

4.4. SA14-MY Işıldar Malzemelere Ait Deneysel Sonuçlar

4.4.1. Termal analiz sonuçları

SA14-MY ışıldar tozların stokiometrik olarak tartılan ve karıştırılan bileşenlerinin termal analizleri yapıldıktan sonra ısıtım süreçleri hakkında fikir sahibi olunmuştur. Deneysel çalışmalarda değinildiği gibi $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ konut kristali oluşturulurken kullanılan SrCO_3 ve H_3BO_3 (borik asit) bileşenleri ısıtım süreçte dekompozisyona uğrarlar, daha sonra sırasıyla SrO ve B_2O_3 olarak, Al_2O_3 ile birlikte yapının oluşumunda rol alırlar. Bu ısıtım dekompozisyonlar yine deneysel çalışmalarda verilen 3.4 ve 3.5 numaralı tepkimeler şeklinde gerçekleşmektedir. Isıtım dekompozisyonlar ve bileşenlerin bileşik oluşturmaları hakkında Şekil 4.43’de verilen DTA/TG eğrilerinden bilgi sahibi olunmuştur.

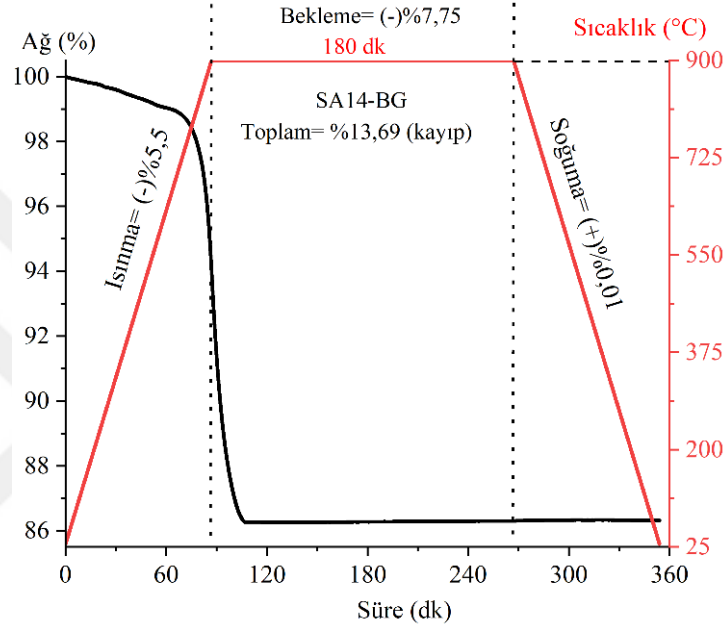


Şekil 4.43. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ konut kristale ait sıcaklığa bağlı DTA/TG eğrileri

Şekil 4.43’de TG eğrisinden yola çıkarak farklı sıcaklıklarda toplam % 15.67 oranında bir ağırlık kaybı söz konusudur. TG eğrisinde görünen ağırlık kayıpları DTA eğrisinde üç farklı endotermik pik grupları olarak 114-143-169 °C, 712 °C ve 970-1026 °C sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. 80-220 °C sıcaklık aralığındaki TG eğrisinde görülen % 3.47’lik (teorik % 3.6 H_2O ↑) ağırlık kaybının kaynağı (DTA’da 114 °C, 143 °C ve 169 °C’de endotermik pikler), ağırlıkça % 8 oranında ilave edilen H_3BO_3 ’ün

bozunması sırasında ortamdan su uzaklaşmasıdır. 550-1050 °C sıcaklık aralığındaki endotermik pik grupları ve TG’de % 12.20 (teorik % 12.20 CO₂↑) oranındaki ağırlık kaybı ise tepkime 3.4’de gerçekleşen SrCO₃’ün bozunarak CO₂’nin uzaklaşması nedeniyle oluşmuştur.

SA14-MY ışıldarına ait kimyasalların stokiyometrik karışımına ısıtma işlemlerinden önce detaylı TGA analizi de yapılarak SrCO₃ ve H₃BO₃’ün bozunması için gereken ön-ısıtma işlem süreci ile ilgili bilgi sahibi olunmuştur (Şekil 4.44).



Şekil 4.44. Isıtma işlem görmemiş SA14-MY ışıldarına ait sıcaklığa ve zamana bağlı TGA eğrisi

Şekil 4.44’de verilen sıcaklığa ve zamana bağlı TGA analizi, SA14-MY ışıldar tozunun kimyasallarında meydana gelecek olan bozunmalar için gereken ön-ısıtma sürecini belirlemek için yapılmıştır. TGA eğrisine göre 900 °C’ye kadar (% 5 .5) ve bu sıcaklıkta 3 saatlik bekleme süresince (% 7.75) önemli derecede ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Soğuma süresince ağırlıkta dikkate değer bir değişim olmamıştır (% 0.01 artış). Dolayısıyla bu ışıldar için TGA analizi ile belirlenen ön-ısıtma işlem süreci 900 °C’de 3 saat bekletmek suretiyle yapıyı oluşturacak olan SrCO₃ ve H₃BO₃’ün tamamıyla bozunması (tepkime 4.4 ve 4.5) için yeterli olacağını göstermektedir.

4.4.2. XRD analiz sonuçları

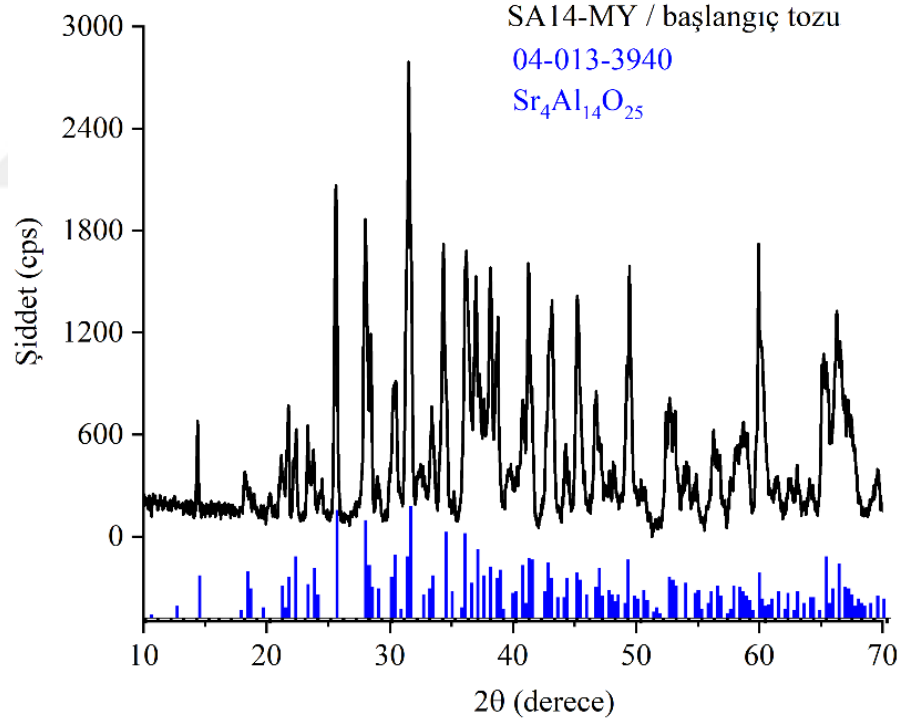
SA14-MY ışıltarında $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ konut kristalinin tek fazlı oluşumu için kül fırınında öncelikle 900 °C’de 3 saat ön-ısıtıl işlem, sonrasında tüp fırında 1350 °C’de 250 dakika ısıtıl işlem uygulanmıştır. Bu sürecin belirlenmesinde gerek daha önce bu konuda yapılmış çalışmaların gerekse bu konuda edinilen tecrübeler ve termal analizlerin katkısı olmuştur. Aşağıda bu ışıltara ait XRD verileri (Çizelge 4.7) ve kaydedilen toz deseni (Şekil 4.45) verilmiştir.

Çizelge 4.7. SA14-MY ışıltar tozlara ait XRD verileri

No	h	k	l	d (Å)	2θ (°)	I/I ₀
1	2	0	0	12.29516	7.184	44.3
2	4	0	0	6.25186	14.156	38.3
3	0	0	1	4.93556	17.958	29.9
4	2	0	1	4.50694	19.682	19.4
5	0	2	0	4.28250	20.725	16.2
6	1	1	1	4.16605	21.311	43.5
7	6	0	0	4.05703	21.890	49.2
8	4	0	1	3.89510	22.812	12.5
9	3	1	1	3.80989	23.329	20.3
10	4	1	1	3.50027	25.426	100.0
11	0	2	1	3.23128	27.583	39.4
12	1	2	1	3.20463	27.817	53.3
13	6	0	1	3.14105	28.392	31.5
14	8	0	0	3.05135	29.245	30.8
15	3	2	1	2.98709	29.888	40.6
16	6	1	1	2.95811	30.188	61.0
17	4	2	1	2.84905	31.373	86.4
18	2	3	0	2.75845	32.431	7.7
19	7	1	1	2.71666	32.944	13.7
20	5	2	1	2.69618	33.201	15.8
21	8	0	1	2.60619	34.383	74.5
22	6	2	1	2.55944	35.031	22.8
23	8	1	1	2.50529	35.814	81.0
24	0	3	1	2.44771	36.686	70.7
25	9	0	1	2.40387	37.379	55.7
26	7	2	1	2.38030	37.763	56.2
27	3	3	1	2.34490	38.356	43.8
28	4	3	1	2.26472	39.770	5.7
29	8	2	1	2.23349	40.350	94.3
30	5	3	1	2.19886	41.013	65.6
31	0	4	0	2.12254	42.559	58.3
32	12	0	0	2.06066	43.902	16.0
33	7	0	2	2.01231	45.014	40.1
34	7	1	2	1.95302	46.459	34.8
35	8	3	1	1.92463	47.185	17.4
36	4	4	1	1.85671	49.023	33.4
37	7	2	2	1.81685	50.172	5.9
38	8	4	0	1.75071	52.207	25.5

Çizelge 4.7. SA14-MY ışıldar tozlara ait XRD verileri (devamı)

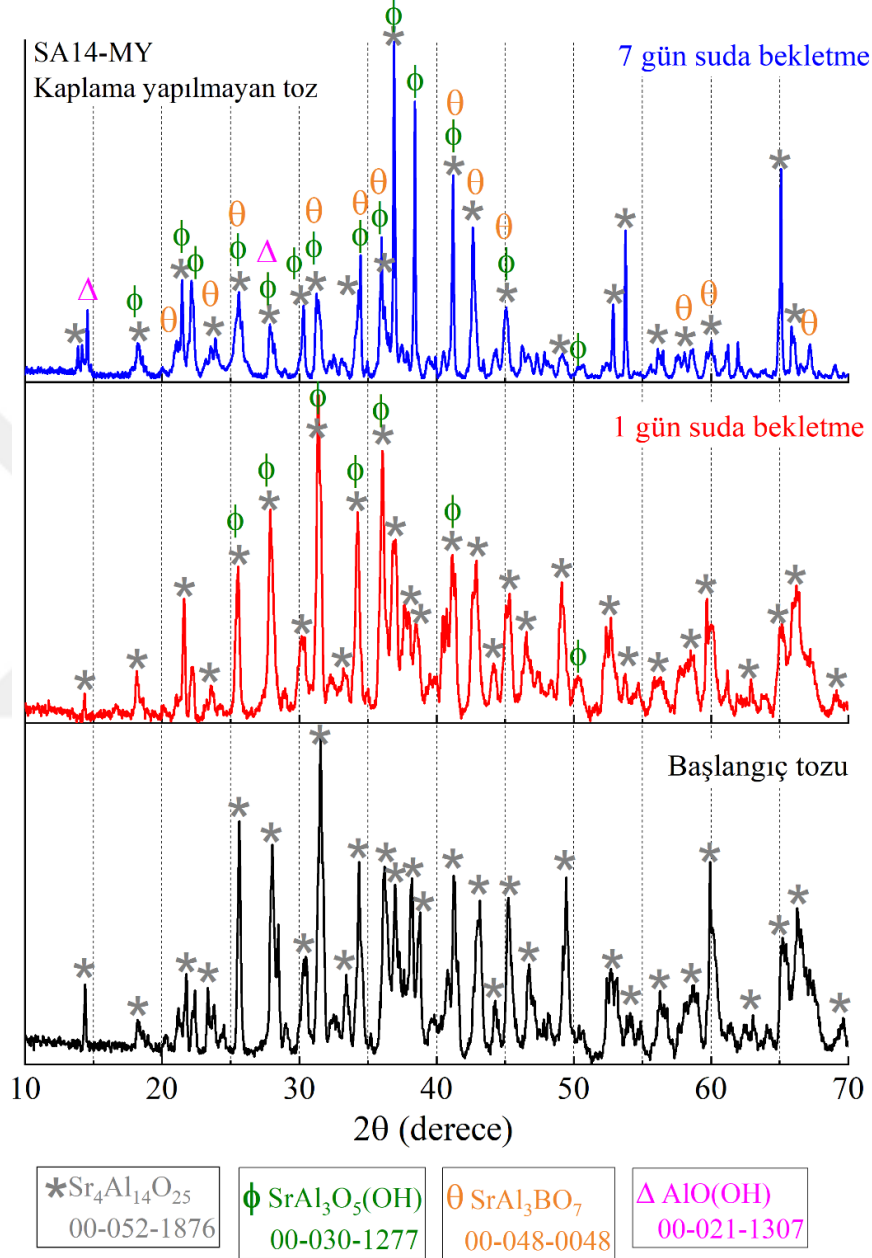
No	h	k	l	d (Å)	2θ (°)	I/I ₀
39	13	1	1	1.73644	52.669	14.9
40	7	4	1	1.70746	53.634	9.2
41	6	3	2	1.68830	54.292	7.2
42	14	2	0	1.63987	56.034	10.5
43	1	4	2	1.59976	57.568	19.5
44	9	4	1	1.58947	57.976	16.9
45	3	5	1	1.57601	58.519	16.7
46	11	2	2	1.55057	59.575	24.1
47	1	2	3	1.52008	60.895	12.1
48	8	5	0	1.49606	61.979	14.5
49	7	0	3	1.48485	62.500	14.1
50	7	4	2	1.47035	63.187	4.2
51	14	3	1	1.46136	63.621	6.7
52	8	4	2	1.43666	64.847	37.3
53	0	6	0	1.41473	65.979	63.1
54	10	5	0	1.40384	66.557	13.3
55	2	5	2	1.39570	66.996	15.8
56	4	5	2	1.36242	68.859	7.1



Şekil 4.45. SA14-MY ışıldar tozlara ait XRD deseni

SA14-MY ışıldar tozlara ait Şekil 4.45'deki XRD desenine göre $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ konut kristali Ortorombik sistemde tek fazlı olarak kristallenmiş ve 04-013-3940 numaralı PDF kart ile indislenmiştir. Birim hücre parametreleri ise $a=24.745 \text{ Å}$ $b=8.474 \text{ Å}$ $c=4.881 \text{ Å}$ ve $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ olarak belirlenmiştir.

SA14-MY başlangıç ışıldar tozlara XRD analizi yapıldıktan sonra suda bekletme deneyleri yapılmıştır. Sudan alınan numuneler, diğer ışıldar tozlarda olduğu gibi 100 °C’de 8 saat etüvde bekletilmiştir (kurutma işlemi). Şekil 4.46’da verilen XRD desenleri, 1 gün ve 7 gün suda bekletilen numunelere aittir.



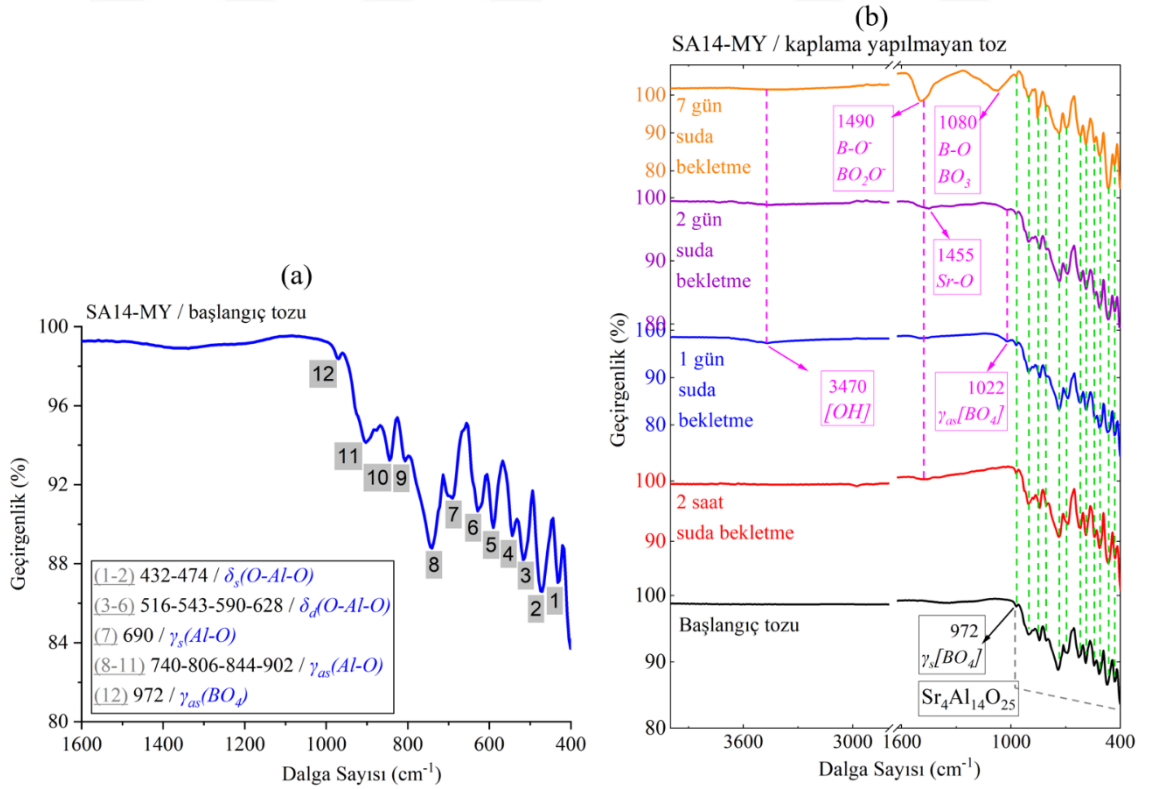
Şekil 4.46. SA14-MY başlangıç ışıldarı ile 1 gün ve 7 gün suda bekletilen tozlara ait karşılaştırmalı XRD desenleri

Şekil 4.46’da verilen XRD desenlerine göre SA14-MY ışıldarı suda 1 gün sonunda tanecik yüzeyinden başlayan kısmi bir yapısal bozunmaya uğramıştır. Bu süreç sonunda tozlar yine $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ konut kristale ait pdf kart ile indislenmiştir. Ayrıca, aynı desen $\text{SrAl}_3\text{O}_5(\text{OH})$ fazı ile de indislenebilmiştir. Bu fazın varlığı taneciklerde yapısal

bozunmanın başladığını göstermektedir. Suda bekletme süresi 7 güne çıkartıldığında birden fazla ikincil faz oluşmuştur. XRD deseni de başlangıç tozun deseninden farklıdır. $\text{SrAl}_3\text{O}_5(\text{OH})$ ve $\text{AlO}(\text{OH})$ gibi hidrat esaslı fazların yanı sıra SrAl_3BO_7 borat fazının indislenmiş olması, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ konut kristali oluşturmak için ağırlıkça % 8 oranında ilave edilen H_3BO_3 varlığı ile ilişkilidir. Bu ışıldarlarda bor iyonları (B^{+3} , iyonik yarıçap= 0.11 Å), ısıtılmalarda konut kristal oluşurken Al^{+3} (iyonik yarıçap= 0.39 Å) yerine geçmektedir (Clabau ve ark., 2005). Dolayısıyla suda bozunan konut kristaldeki bu bor iyonları SrAl_3BO_7 faz oluşumunda rol oynamıştır. Bu faz, SrAl_4O_7 fazı ile benzerdir. Diğer önemli husus ise, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ yapısının bozunduğunda SrAl_4O_7 ve SrAl_2O_4 fazlarına dönüştüğü bu konuda yapılmış çalışmalarda da bahsedilmiştir (Capron ve ark., 2003). Bu ışıldarın sudaki yapısal kararlılığı BA2-Yeşil ve CA2-Mor ışıldarlarına göre daha uzun sürelidir, ancak kristal belirli bir zaman alsa da suda bozunmaktadır.

4.4.3. FT-IR analizi sonuçları

Isıl işlemlerden sonra üretilen SA14-MY ışıldar tozlar (a) ile farklı sürelerde suda bekletilen tozlara (b) yapılan FTIR analizi sonuçları Şekil 4.47’de verilmiştir.



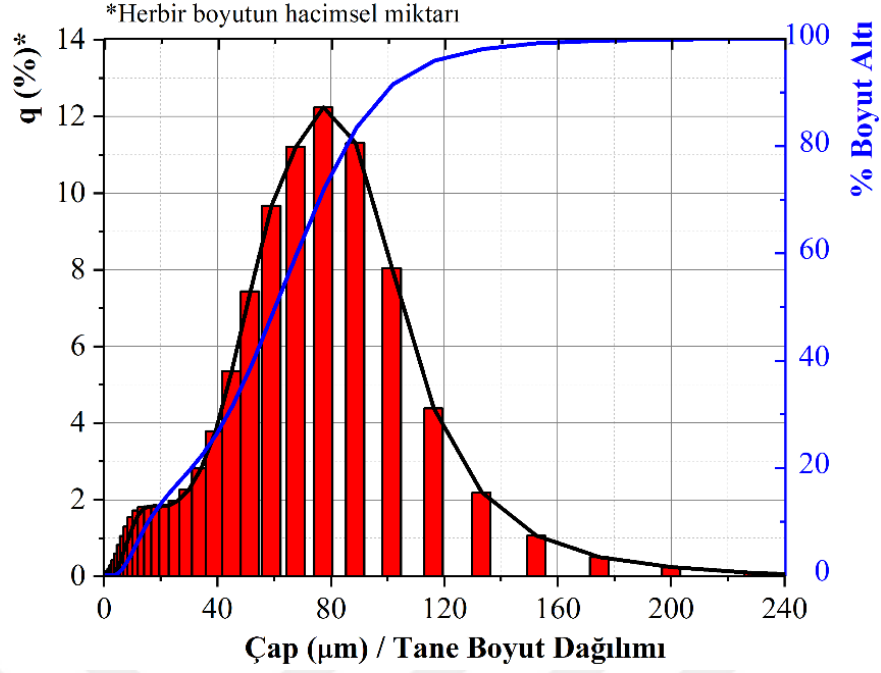
Şekil 4.47. SA14-MY (a) ışıldar başlangıç tozuna ve (b) farklı zaman aralıklarında suda bekletilen tozlara ait FTIR analiz sonuçları

Şekil 4.47 (a)'da verilen FTIR sonucuna göre SA14-MY ışıldarının 400 cm^{-1} ile 1050 cm^{-1} arasında oluşan tüm bandları, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ konut kristalin aktif kızılötesi (IR) titreşimsel absorpsiyon pikleridir. 432 ve 474 cm^{-1} 'deki pikler O-Al-O simetrik bağa aittir. 500 cm^{-1} - 650 cm^{-1} arasındaki çoklu pik grubu asimetric bükme bandı O-Al-O bağ titreşimlerine aittir. 690 cm^{-1} oluşan simetrik gerilme bandı Al-O titreşimleri, 700 cm^{-1} - 950 cm^{-1} arasındaki bir diğer çoklu pik grubu ise asimetric gerilme bandına aittir. Son olarak 972 cm^{-1} 'deki pik zayıf pik, tetrahedral BO_4 birimlerinin B-O germe titreşimleri ile ilgilidir. Bu pik, ışıldar hazırlanırken ilave edilen borik asit nedeniyle, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ kristalinde AlO_4 matrisi içindeki BO_4 'ün varlığını göstermektedir (Thompson, 2012; Thompson ve ark., 2012; Li ve ark., 2017).

Şekil 4.47 (b)'de ise 2 saat, 1 gün, 2 gün ve 7 gün boyunca suda bekletilen ve $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 8 saat etüvde kurutulan SA14-MY ışıldar tozlarının FTIR spektroskopisi sonuçları verilmiştir. 2 saat suda bekletilen ışıldar tozlarda konut kristale ait pikler haricinde ilave pik oluşmamıştır. Suda 1 gün bekletilen tozlar ise 1022 cm^{-1} 'de ve 3470 cm^{-1} 'de ortaya çıkan tetrahedral BO_4 birimlerinin B-O germe titreşimler (Thompson ve ark., 2012) ile O-H titreşimlere (Li ve ark., 2017) bağlı olarak bozunmaya başlamıştır. Suda 2 gün bekletilen ışıldarlarda borat ve hidrat esaslı yapıların bağ titreşimlerine ek olarak 1455 cm^{-1} 'de Sr-O bağ titreşimleri kaynaklı pikin oluşması, taneciklerde yavaş da olsa bozunmanın devam ettiğini göstermektedir. Suda 7 gün bekletilen tozlarda ise özellikle iki tane geniş pik dikkat çekmektedir. Bu iki pik 1080 cm^{-1} 'de tetrahedral borat birimlerinin (diborat, pentaborat, triborat, v.b. birimler) asimetric germe titreşimlerine ve triangular borat birimlere (BO_3 ve BO_2O^-) aittir (Pascuta ve ark., 2010; Abdelghany ve ark., 2016).

4.4.4. Tane boyut dağılım analizi sonuçları

Tez çalışmalarında üretilen ve öğütüldükten sonra $25\text{-}75\text{ }\mu\text{m}$ aralığında elenen SA14-MY ışıldar tozlar için yapılan lazer saçılımı tane boyut dağılımı analiz sonucu Şekil 4.48'de; kümülatif çap yüzdeleri ise Çizelge 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.48. SA14-MY ışıldar tozuna ait tane boyut dağılımı

Çizelge 4.8. SA14-MY ışıldar tozuna ait tane boyut analiz sonucundan elde edilen kümülatif çap yüzdeleri

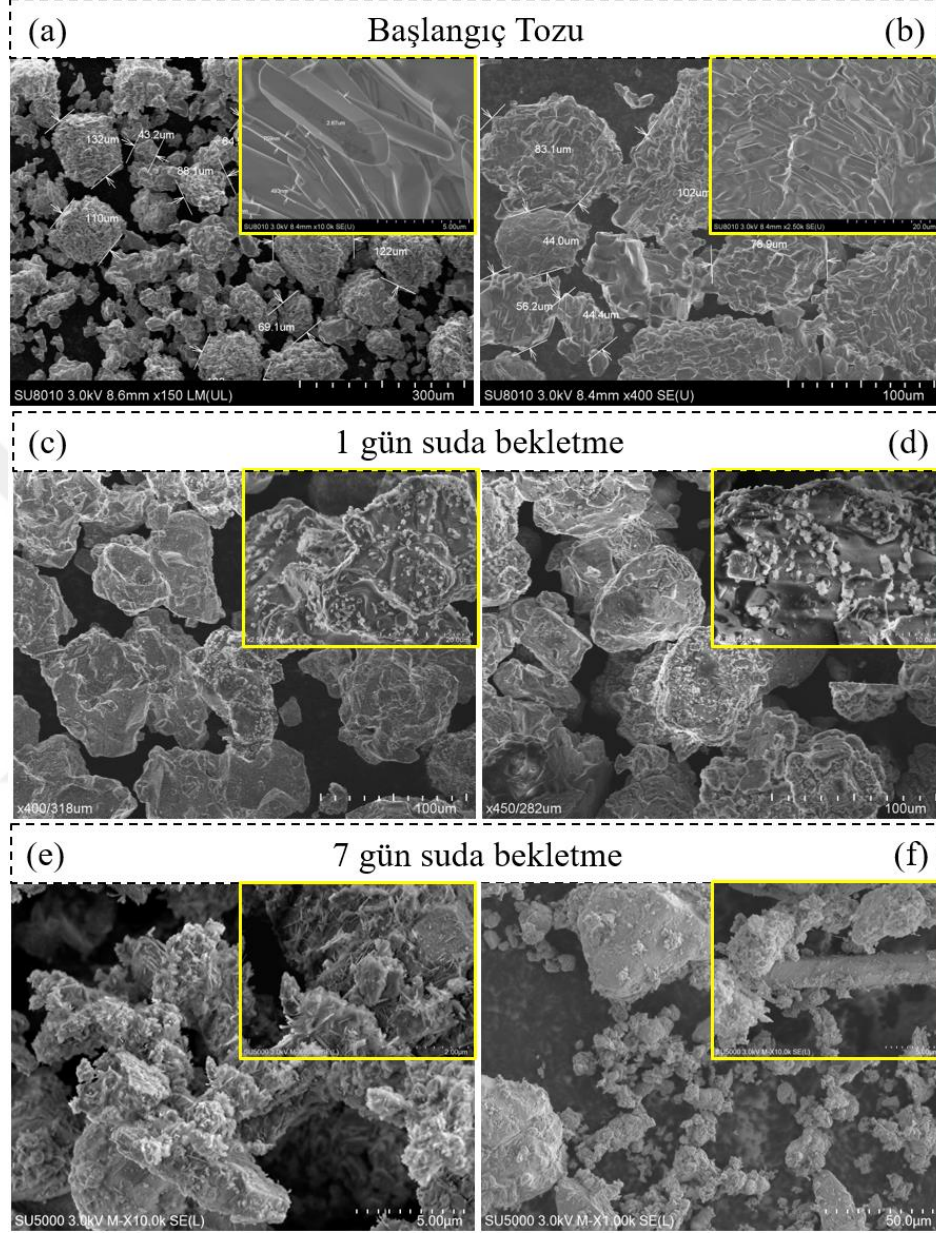
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
(%)	5	10	20	30	40	60	70	80	90	98
(μm)	10.25	15.28	30.42	43.13	52.15	67.57	75.49	84.95	98.86	132.09

Mod, medyan (D50) ve ortalama boyutlar ise sırasıyla 72.31 μm, 59.87 μm ve 59.93 μm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre ve Şekil 4.8 incelendiğinde bu ışıldar toz numune için simetrik olmayan bir dağılım söz konusudur. ışıldar tozlar her ne kadar 25-75 μm aralığında elenmiş olsa da tane boyut dağılımında 25 μm'dan küçük ve 75 μm'dan büyük tanelere ait sonuçlar da dikkat çekmiştir. Lazer saçınımla tane boyut ölçümü, lazerin temas ettiği ve kırındığı yüzeye ilgili olduğu için, 26 μm gibi görünen yüzeyin başka yüzü 5 μm olabilir (çubuksu yapı), dolayısıyla bu tane elekten geçse de ya da elek üzerinde kalsa da ölçüm bu iki sonuçtan herhangi biri olmak durumundadır.

4.4.5. SEM ve dijital optik mikroskop karakterizasyon sonuçları

Şekil 4.49 ve 4.50'de verilen SA14-MY ışıldar tozlara (başlangıç tozu) ait SEM ve dijital optik mikroskop görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde taneciklerin küresel şekilli, kırık, pürüzlü ve çubuksu kristalin taneciklerden oluşan yüzeye sahip; tanecik boyutlarının 40 μm ile 125 μm arasında değişen dağılımda olduğu belirlenmiştir. Bu ışıldar tozlar ısıt işlemlerden sonra agat havanla öğütülmüş ve 25-75 μm arasında

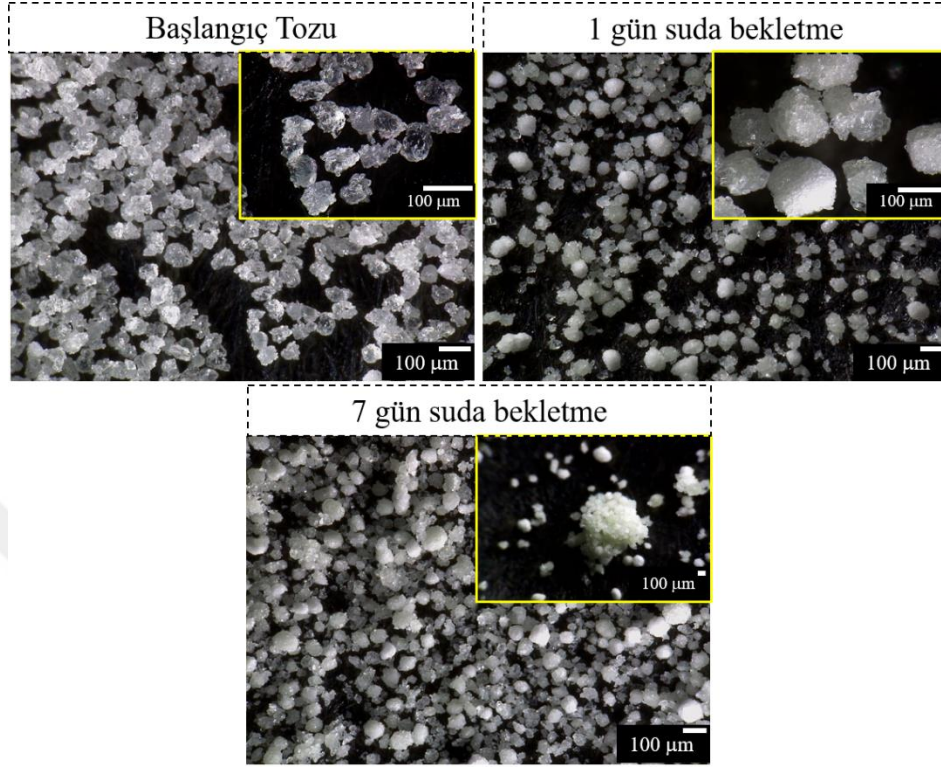
kalacak şekilde elekten geçirilmiştir. Ayrıca, Şekil 4.49 ve 4.50’de SA14-MY ışıldarının suda 1 gün ve 7 gün bekletilen çalışmalarına ait SEM ve dijital optik mikroskop görüntüleri de bir arada verilmiştir.



Şekil 4.49. SA14-MY ışıldar başlangıç tozu (a-b) ile 1 gün (c-d) ve 7 gün (e-f) suda bekletilen tozlara ait SEM görüntüleri

Şekil 4.49’da verilen SEM görüntülerinde SA14-MY ışıldar tozun başlangıç ile 1 gün suda bekletilen tanecikleri arasında bozunmaya işaret eden bir fark yok gibi görünmektedir. Ancak, suda bekletilen tanecikler yakından incelendiğinde taneciklerin yüzeylerini saran ufak çiçeksi oluşumlar dikkat çekmektedir. Dolayısıyla, taneciklerde bozunma yüzeyde başlamaktadır. Suda bekletme süresi 7 güne çıkarıldığında ise tanecik

yüzeylerinde başlayan bozunmaların taneciklerin bütünüyle değişmesine neden oldukları SEM görüntülerinde belirgin bir şekilde görünmektedir.

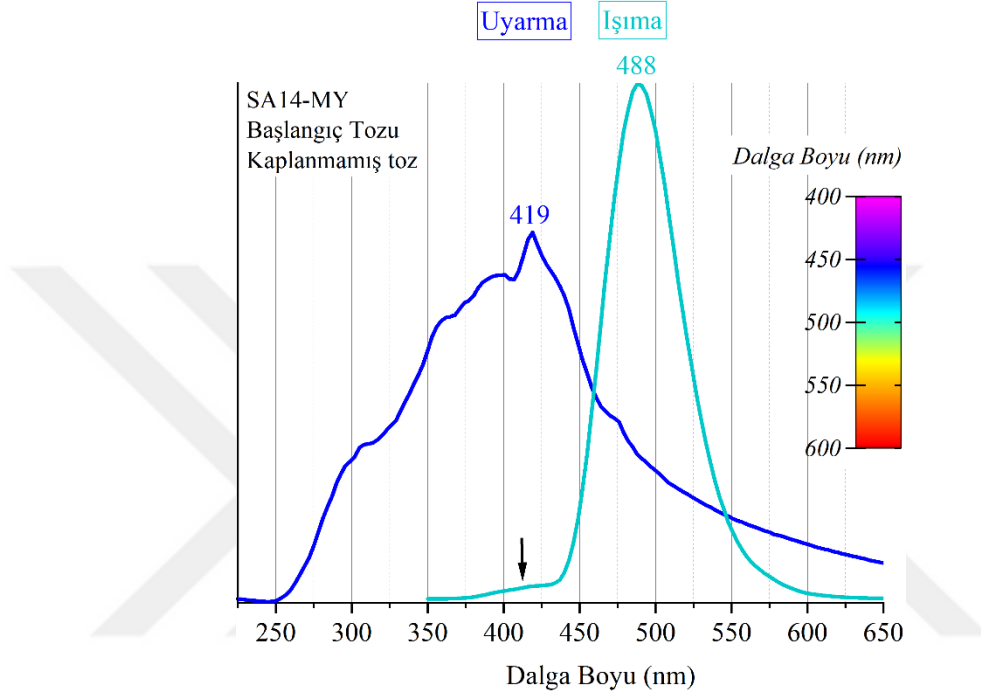


Şekil 4.50. SA14-MY ışıldar başlangıç tozu ile 1 gün ve 7 gün suda bekletilen tozlara ait dijital optik mikroskop görüntüleri

Şekil 4.50’de verilen dijital optik mikroskop ile alınan renkli görüntüler, SEM görüntülerini destekleyici şekildedir. Başlangıçta küresel ve parlak yüzeyli (yarı şeffaf) taneciklerin suda 1 gün sonunda daha mat (beyaz) görünüme kavuştukları ve yer yer topaklaştıkları, yüzeylerinde pürüzün arttığı gözlenmiştir. Bu durum 7 gün suda bekletilen taneciklerde ise daha yaygındır. Topaklaşmış tanecikler ve başlangıç tozu ile büyük ölçüde farklı oluşumlar söz konusudur. SA14-MY ışıldarının başlangıç ve suda bekletilen tozlarına ait SEM, optik mikroskop, XRD ve FTIR analizleri birbirini tamamlayan ve destekleyen sonuçlar vermiştir. Bu sonuçlara göre bu tür yapıların suda her ne kadar tez çalışmaları kapsamındaki diğer alüminat ışıldarlara göre daha uzun zaman aralıklarında yapısal bozunmaya uğrasalar da su moleküllerine karşı belirli hassasiyetlerinin olduğunu göstermiştir.

4.4.6. PL spektrofotometre analiz sonuçları

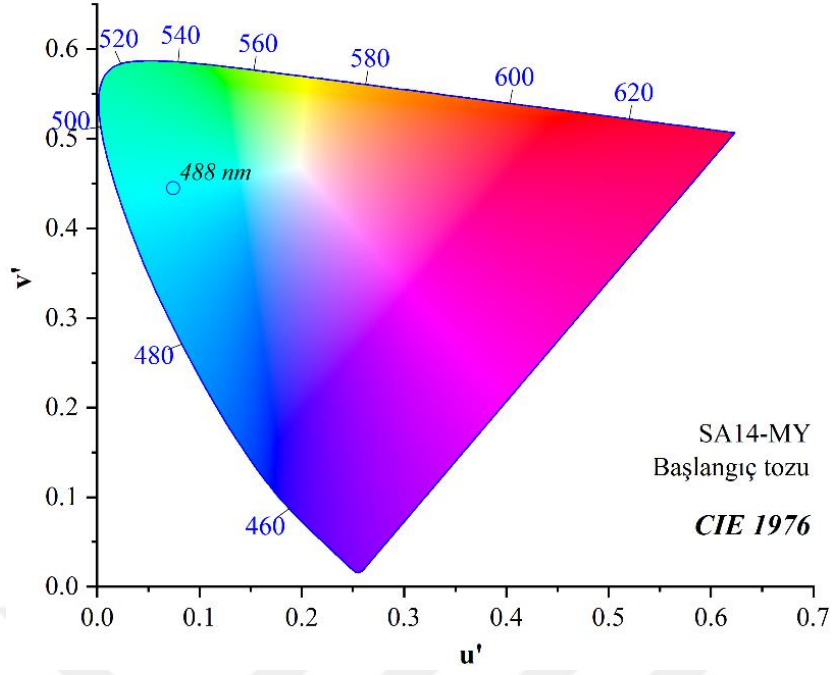
SA14-MY ışıldarının ışıma özellikleri ile ilgili çalışmalar, daha önceki tecrübeler ve belirlenmiş bir kompozisyon esas alınarak yapılmıştır. Şekil 4.51’de borik asit katkılı $\text{Sr}_{4-x-y}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:x\text{Eu}^{+2}, y\text{Dy}^{+3}$ ($x= 0.005$; $y= 0.015$) ışıldarına ait PL uyarma ve ışıma spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.51. SA14-MY başlangıç ışıldar tozuna ait uyarma ve ışıma spektrumu

SA14-MY ışıldar tozlar 900 °C 3 saat ön-ısıtma işlem ve % 1.5 H_2 , % 98.5 N_2 karışım gaz atmosferinde 1350 °C 250 dk ısıtma işlem sonucunda üretilmiştir. Şekil 4.51’de gösterilen uyarma ve ışıma spektrumlarına göre 488 nm’deki ışıma spektrumu Eu^{+2} iyonunun $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ geçişi; 419 nm geniş band uyarma bandı Eu^{+2} iyonunun $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ geçişi kaynaklıdır. Ayrıca, ışıma spektrumunda aşağı yönlü siyah okla işaretlenen ve yaklaşık olarak 410 nm’de düşük şiddetteki pik oluşumu $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ konut kristalinde Sr^{+2} iyonlarının iki farklı kristalografik konumda olması ile ilgilidir. Bu durum şu şekilde açıklanabilir: Eu^{+2} (1.30 Å) ve Sr^{+2} (1.31 Å) iyonları birbirine oldukça yakın yarıçaplarda oldukları için konut kristalde her iki farklı Sr^{+2} konumunda Eu^{+2} iyonlarının da bulunma ihtimali vardır (Lin ve ark., 2002; Wu ve ark., 2008).

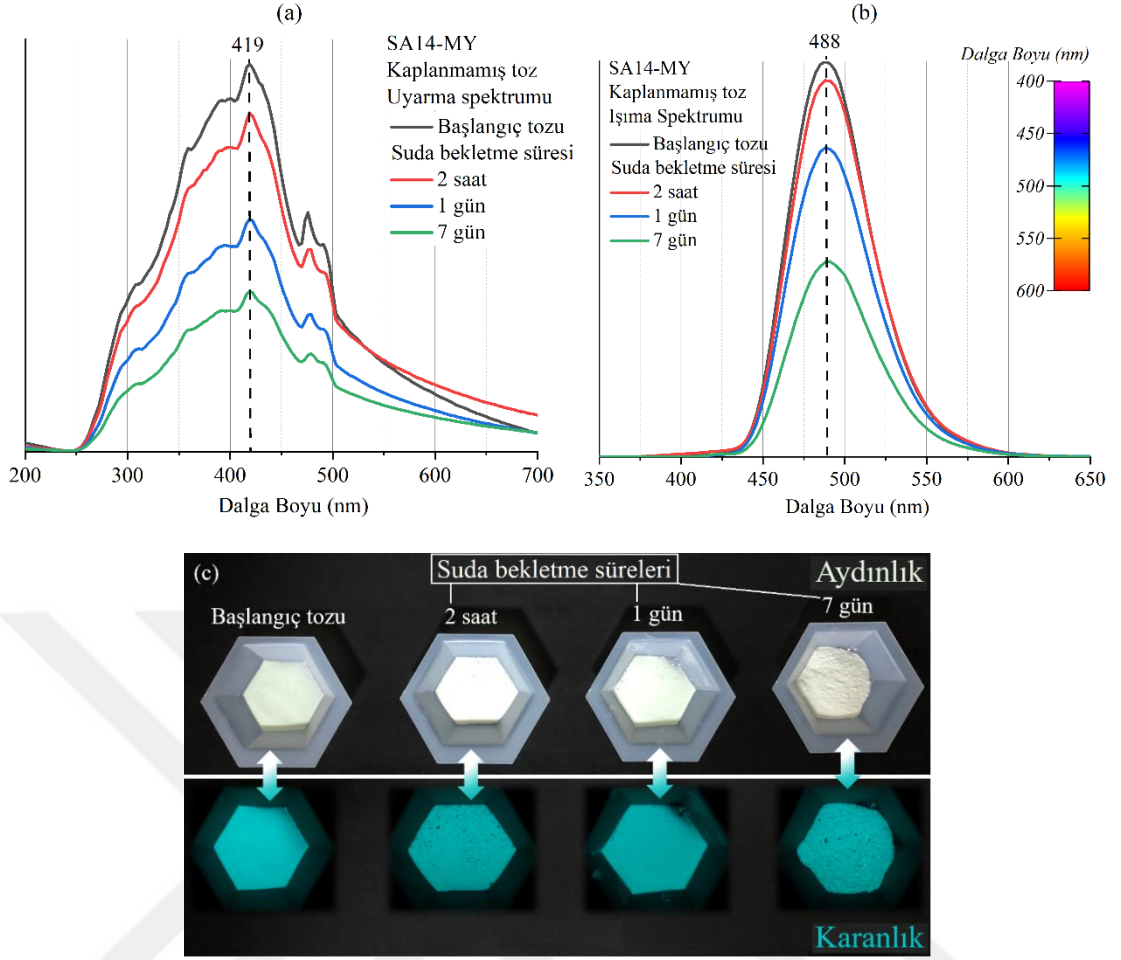
Şekil 4.52’de 419 nm uyarma altında oluşan ışıma için koordinatlar CIE 1976 renk diyagramında gösterilmiştir.



Şekil 4.52. CIE 1976 Renk diyagramında SA14-MY başlangıç ışıldar toza ait renk koordinatları

SA14-MY başlangıç ışıldar tozun 488 nm'deki ışıma dalga boyuna ait Şekil 4.52'de verilen renk koordinatlarına göre ($u'=0.0741901637889526$; $v'=0.444951614938411$) mavimsi-yeşil (turkuaz) bölgede ışımanın oluştuğu görülmektedir.

SA14-MY ışıldar tozun 2 saat, 1 gün ve 7 gün suda bekletme deney numunelerine ait uyarma (a) ve ışıma (b) spektrumları ile aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları (c) Şekil 4.53'de verilmiştir.



şekil 4.53. SA14-MY ışıldar tozun 2 saat, 1 gün ve 7 gün suda bekletme deney numunelerine ait uyarma (a) ve ışıma (b) spektrumları ile aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları (c)

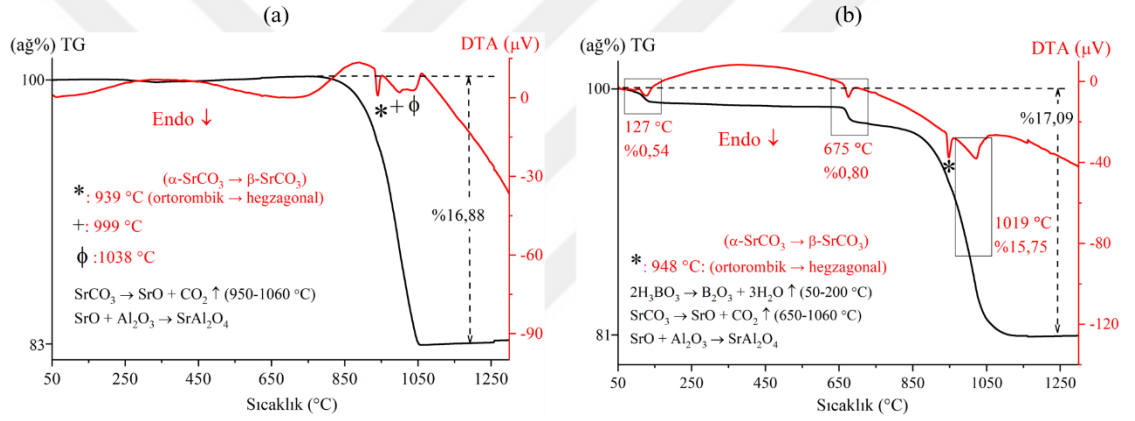
şekil 4.53 (a) ve (b)'de verilen uyarma ve ışıma spektrumları, SA14-MY ışıldar tozlarının su içerisinde CA2-Mor ve özellikle BA2-Yeşil ışıldar tozlar gibi hızlı bozunmaya uğramadığını, ışıma dalga boyları değişmeksizin şiddetin düştüğünü, dolayısıyla ışıma özelliklerinin de bu ışıldarlarla aynı oranda ve çabuk etkilenmediğini göstermektedir. SA14-MY ışıldarı sudan etkilenmektedir ancak belirli bir zamana ihtiyaç duyan yavaş bir süreçtir. şekil 4.53 (c)'de başlangıç tozu ile suda bekletilen tozların aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları birbirine benzemektedir, ancak suda bekleme süresi arttıkça topaklaşmış ve ışıma  zellikliğini kaybetmiş daha büyük taneler karanlık ortamda dikkat çekmektedir. ışıma şiddetinde de bir düşüş gözlenmiştir.

4.5. SA2-Yeşil Işıldar Malzemelere Ait Deneysel Sonuçlar

4.5.1. Termal analiz sonuçları

SA2-Yeşil ışıldar malzeme çalışmalarında SrAl_2O_4 konut kristali iki farklı şekilde üretilmiştir. Birinci yöntemde SrCO_3 ve Al_2O_3 kimyasalları, ikinci yöntemde SrCO_3 , Al_2O_3 ve H_3BO_3 (borik asit) kullanılmıştır. Birinci yöntemde ön-ısıtma işlem sonunda yalnızca SrCO_3 kimyasalı SrO olarak bozunmaya uğrarken Al_2O_3 kararlı bir şekilde kalarak tepkimeye girer. İkinci yöntemde ise ön-ısıtma işlem sonunda H_3BO_3 de bozunur ve B_2O_3 olarak yapı oluşumuna katılır.

H_3BO_3 katkılanmadan ve katkılanarak hazırlanan, ısıtma işlem uygulanmamış SA2-konut kristal çalışmasına ait DTA/TG analiz sonuçları Şekil 4.54 (a-b)'de verilmiştir.

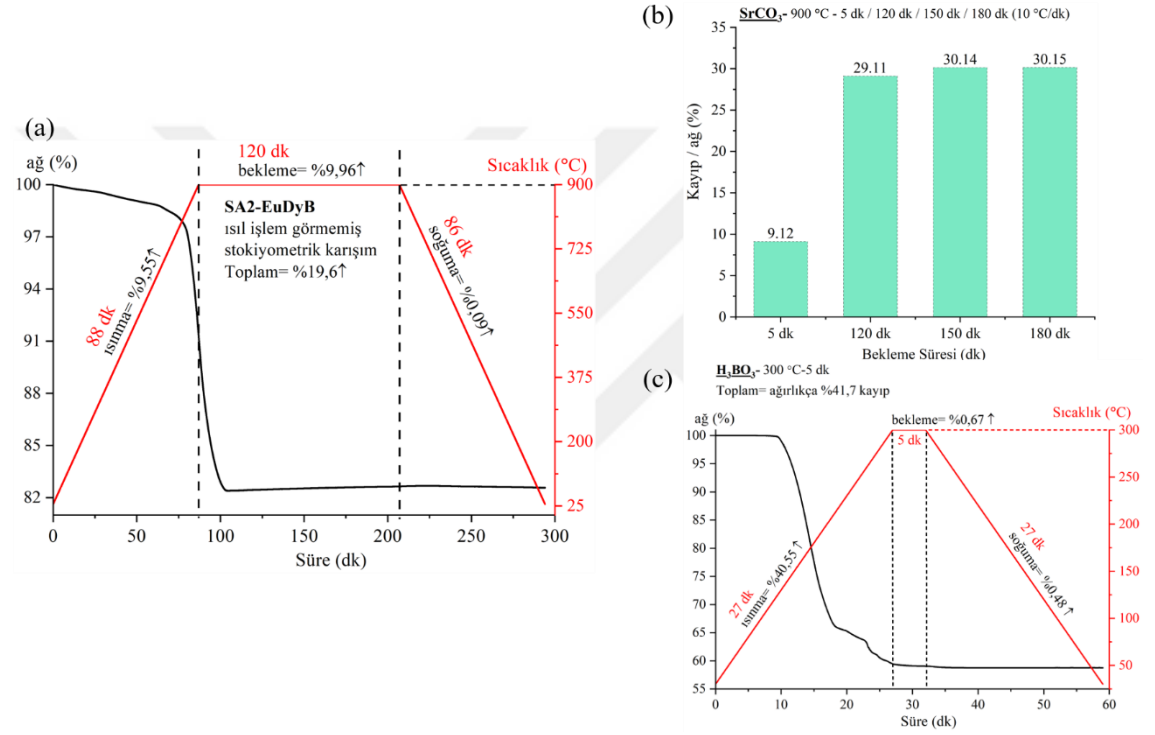


Şekil 4.54. H_3BO_3 (a) katkılanmadan ve (b) katkılanarak hazırlanan, ısıtma işlem uygulanmamış SrAl_2O_4 konut kristal çalışmasına ait sıcaklığa bağlı DTA/TG eğrileri

H_3BO_3 katkılanmadan hazırlanan SA2-konut kristalin ısıtma işlem görmemiş stokiometrik karşısına ait Şekil 4.54 (a)'da verilen DTA/TG eğrisinde ağırlıkça yaklaşık % 17 (teorik % 17.28) düşüş, 3.4 numaralı tepkimede verilen 1 mol SrCO_3 'ün ön-ısıtma işlem sırasında SrO 'ya ısıtma bozunması ile ilgilidir. Isıtma bozunmadan önce SrCO_3 , ortorombikten hegzagonal (DTA, endotermik pik/939 °C) SrCO_3 polimorfuna dönüşmüştür (Weinbruch ve ark., 1992; Ptacek ve ark., 2015). TG eğrisinde ağırlık kaybı yaklaşık 950 °C-1060 °C sıcaklık aralığında tamamlanmıştır (DTA/999 °C ve 1038 °C endotermik pikler). Şekil 4.59 (b)'de ise H_3BO_3 katkılı konut kristalin karışımına ait DTA/TG eğrisi verilmiştir. Bu eğrinin Şekil 4.59 (a)'daki analiz sonucundan farkı yapı oluşum sıcaklığının düşürülmesine yardımcı olması için katkılanan H_3BO_3 'ün ısıtma bozunmasıdır. 50-200 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen bu bozunma TG eğrisinde ağırlıkça % 0.54 (teorik % 0.53 $\text{H}_2\text{O} \uparrow$) kayıp ve DTA'da 127

°C’de endotermik pik olarak görünmektedir. TG eğrisinde 200 °C’den 1060 °C’ye kadar devam eden ve tamamlanan ağırlık kaybı SrCO_3 ’ün ısıl bozunması ile ilgilidir. Yine, SrCO_3 ısıl bozunmadan önce ortorombik-hegzagonal SrCO_3 polimorfuna dönüşüm gerçekleşmiştir (DTA, endotermik tepkime piki/948 °C) (Weinbruch ve ark., 1992; Ptacek ve ark., 2015).

SA2-Yeşil ışıldar üretim sürecinde ısıl işlemlerden önce detaylı TGA analizi de yapılarak ısıl işlemler sırasında SrCO_3 ve H_3BO_3 ’in bütünüyle bozunmaları için gereken ön-ısıl işlem ile ilgili bilgi sahibi olunmuştur.



Şekil 4.55. Isıl işlem görmemiş SA2-Yeşil ışıldarına (a), SrCO_3 (b) ve H_3BO_3 ’e (c) ait sıcaklık ve zamana bağlı TGA eğrileri

Şekil 4.55 (a)’da ısıl işlem görmemiş SA2-Yeşil ışıldar tozun sıcaklığa ve zamana bağlı TGA eğrisine göre 900 °C’ye kadar (ağırlık % 9.55 kayıp) ve bu sıcaklıkta 2 saat bekleme süresince (ağırlık % 9.96 kayıp) önemli derecede ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Soğuma süresince ağırlıkta dikkate değer bir değişim olmamıştır. TGA analizi ile elde edilen sonuç; bu ışıldar karışım için 900 °C’de 2 saat bekletmek suretiyle bir ön-ısıl işlem süreci karışımdaki hem H_3BO_3 , hem de SrCO_3 ’ün 3.4-3.5 numaralı tepkimelere göre bozularak yapı oluşumuna B_2O_3 ve SrO olarak katılmaları için yeterli olacaktır.

Şekil 4.55 (b)'de ise SA2-Yeşil ışıldarının konut kristal oluşum sürecinde ısıt işlemler sırasında tepkime girdilerinden SrCO_3 'ün 900 °C'de farklı sürelerde bekletilmesi suretiyle yapılan TGA analizlerinde elde edilen ağırlıkça % kayıpları bir arada verilmiştir. Isıt işlemler sırasında konut kristal oluşurken tepkime girdilerinden H_3BO_3 , Şekil 4.55 (c)'de görüldüğü gibi 300 °C sıcaklığa kadar ısıt bozunması tamamlandığı için, 900 °C sıcaklıkta ön-ısıt işlem ve bekleme süresi yalnızca SrCO_3 'ün ısıt bozunma sürecidir. Dolayısıyla, Şekil 4.55 (b)'de verilen 900 °C'de bekleme sürelerine bağlı ağırlıkça % kayıplardan 120 dk (ağ. % 29.11 kayıp), 150 dk (ağ. % 30.14 kayıp) ve 180 dk (ağ. % 30.15 kayıp) birbirlerine oldukça yakın değerlerdir. Ancak, özellikle 150 dk ve 180 dk bekleme sürelerinden elde edilen kayıp yüzdeleri neredeyse aynı ve 120 dk'ya ait değerden az da olsa fazladır.

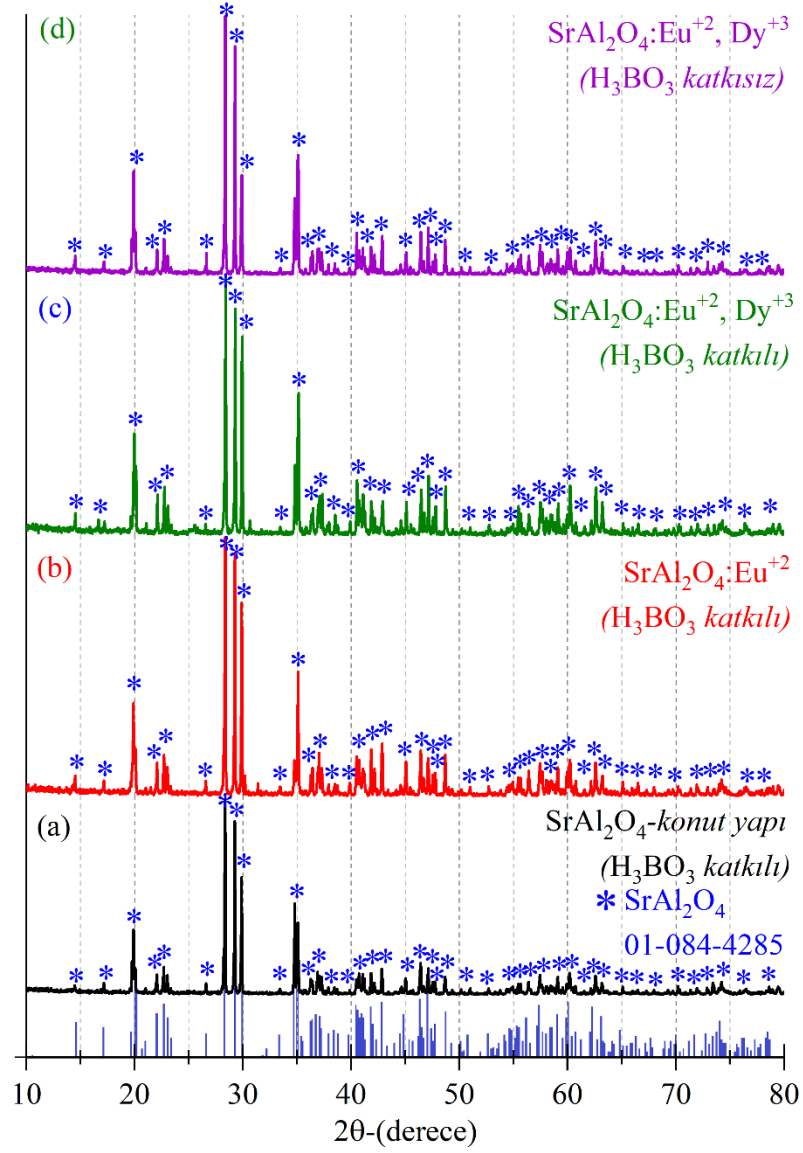
Sonuç olarak, Şekil 4.55 (a-b-c) birlikte değerlendirildiğinde SA2-Yeşil ışıldarının kimyasallarının ısıt bozunmaları için 900 °C'de 180 dk bir ön-ısıt işlem süreci uygun görülmüştür (Rojas-Hernandez ve ark., 2015).

4.5.2. XRD analiz sonuçları

SA2-Yeşil ışıldarında H_3BO_3 katkılı SrAl_2O_4 konut kristalinin tek fazlı oluşumu için kül fırınında öncelikle 900 °C'de 3 saat ön-ısıt işlem, sonrasında tüp fırında 1390 °C'de 150 dakika ısıt işlem uygulanmıştır. Bu sürecin belirlenmesinde gerek daha önce bu konuda yapılmış çalışmaların gerekse bu konuda edinilen tecrübeler ve termal analizlerin katkısı olmuştur. H_3BO_3 katkılı SA2-Yeşil ışıldara ait XRD verileri (Çizelge 4.9) ile SrAl_2O_4 -katkısız/konut kristalli toz, H_3BO_3 katkılı $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ ışıldar toz, H_3BO_3 katkılı ve katkısız $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} ışıldar toz çalışmalarına ait toz desenleri Şekil 4.56'da bir arada verilmiştir.

Çizelge 4.9. H₃BO₃ katkılı SA2-Yeşil ışıldar tozlara ait XRD verileri

No	h	k	l	d (Å)	2θ (°)	I/I ₀
1	-1	0	1	4.49775	19.723	3.8
2	1	1	1	3.89723	22.800	3.0
3	-1	2	1	3.35162	26.574	3.6
4	2	2	0	3.14255	28.378	84.3
5	2	1	1	3.05093	29.249	100.0
6	3	0	0	2.98818	29.877	77.7
7	-2	1	1	2.80621	31.864	3.0
8	3	1	0	2.68311	33.368	4.0
9	0	0	2	2.58107	34.728	35.4
10	0	3	1	2.56065	35.014	80.5
11	0	1	2	2.47425	36.278	15.9
12	-3	1	1	2.43756	36.844	17.0
13	-1	1	2	2.41439	37.210	24.7
14	3	2	0	2.37672	37.822	8.2
15	1	1	2	2.34204	38.404	5.2
16	3	1	1	2.29063	39.301	11.0
17	-2	0	2	2.26473	39.770	5.4
18	0	2	2	2.23070	40.402	34.9
19	-2	3	1	2.22098	40.587	27.5
20	0	4	0	2.20106	40.971	16.5
21	-1	2	2	2.16430	41.699	22.0
22	2	0	2	2.14932	42.003	11.6
23	4	0	0	2.11526	42.712	61.3
24	0	4	1	2.01930	44.849	14.8
25	-4	0	1	1.99016	45.543	13.7
26	-1	4	1	1.97990	45.792	6.9
27	0	3	2	1.93454	46.929	21.9
28	4	2	0	1.90110	47.806	7.6
29	1	3	2	1.86861	48.690	19.6
30	-4	2	1	1.79016	50.973	2.4
31	3	4	0	1.73713	52.646	2.6
32	-1	1	3	1.67267	54.841	6.0
33	-4	1	2	1.65199	55.587	9.4
34	1	4	2	1.63339	56.276	9.7
35	-2	0	3	1.61905	56.819	6.0
36	-5	1	1	1.60536	57.349	15.7
37	-1	2	3	1.58905	57.993	6.2
38	-2	4	2	1.57933	58.384	8.7
39	3	3	2	1.56485	58.978	14.4
40	1	2	3	1.55355	59.449	5.4
41	2	4	2	1.53788	60.117	19.4
42	-5	2	1	1.52725	60.579	7.1
43	-3	0	3	1.50819	61.427	2.2
44	4	2	2	1.49579	61.992	3.5
45	5	2	1	1.48568	62.461	19.3
46	0	6	0	1.47318	63.052	13.5
47	-4	3	2	1.45777	63.796	11.4
48	-5	1	2	1.43412	64.976	6.2
49	-3	2	3	1.40861	66.303	6.7
50	-5	3	1	1.40342	66.579	8.2
51	6	0	0	1.39740	66.904	2.9
52	1	6	1	1.38080	67.817	3.2
53	-6	1	1	1.35827	69.099	3.0



Şekil 4.56. SrAl_2O_4 -katkısız/konut kristalli toz (a), H_3BO_3 katkılı $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ (b), H_3BO_3 katkılı (c) ve katkısız (d) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ çalışmalarına ait XRD toz desenleri

Şekil 4.56’de verilen SrAl_2O_4 konut kristalli çalışmalara ait XRD desenleri oldukça benzerdir. Işıldar malzemeler hazırlanırken Eu^{+2} ışıma merkezli ile Eu^{+2} ışıma merkezli ve Dy^{+3} katkılı çalışmalarda Eu^{+2} ve Dy^{+3} iyonları konut kristalde Sr^{+2} iyonlarının yerini alacak şekilde ilave edilmişlerdir. Sr^{+2} iyonlarının çapı 1.31 Å iken Eu^{+2} iyonları 1.30 Å ve Dy^{+3} iyonları 1.02 Å (Clabau ve ark., 2005), dolayısıyla Eu^{+2} ve Dy^{+3} her ikisi de Sr^{+2} yerine geçebilecek büyüklükte iyonlardır. Bu nedenle, $\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:x\text{Eu}^{+2}$ ve $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4:x\text{Eu}^{+2}, y\text{Dy}^{+3}$ ışıldarlarına ait konut kristallerde herhangi bir gerilmeye bağlı hata olmayacağı için, XRD desenlerinde de pik kayması ya da ikincil fazlar nedeniyle pik oluşumları söz konusu olmamıştır.

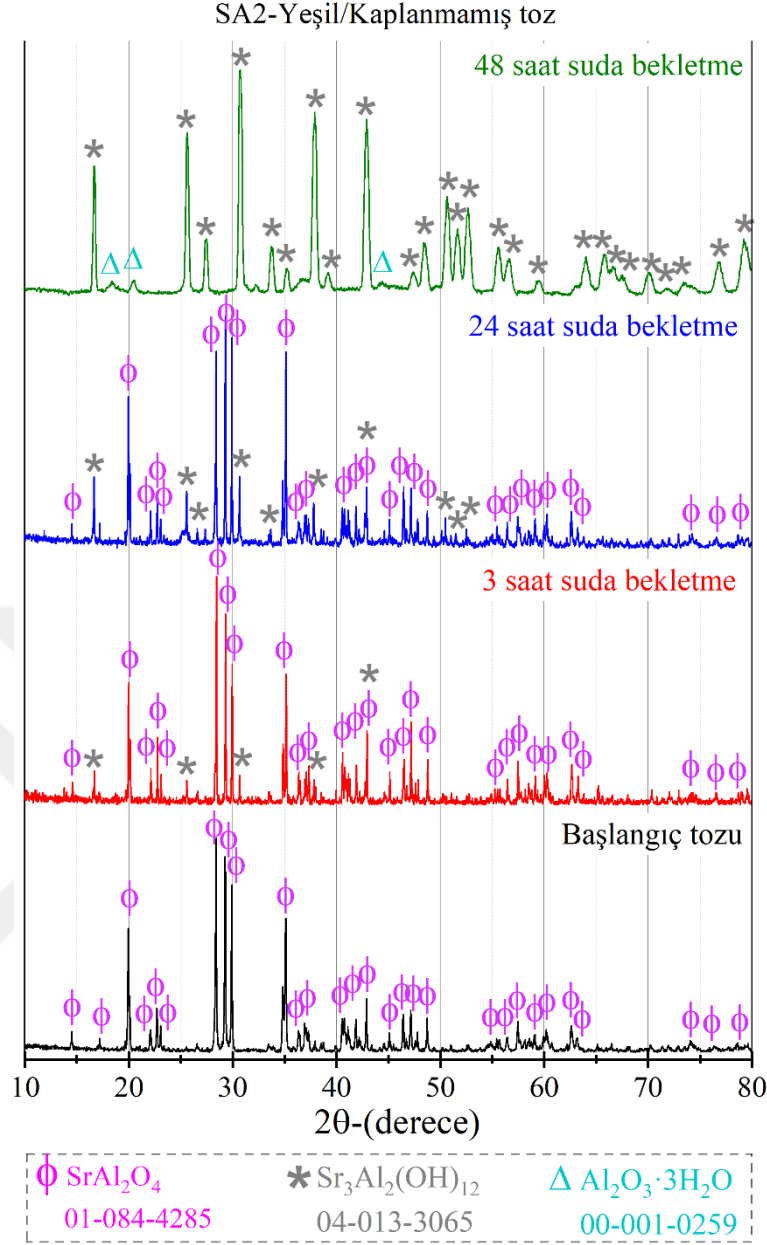
Üzerinde durulması gereken diğer önemli husus ise, katkısız konut ya da Eu^{+2} ve $\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ katkılı konut çalışmalarında ısıtma işlemi sırasında yapı oluşumunu

kolaylaştırıcı etkisi nedeniyle ilave edilen H_3BO_3 (B^{+3} , iyonik yarıçap= 0.11 Å) kimyasalında B^{+3} iyonları $SrAl_2O_4$ konut kristalde Al^{+3} iyonlarından daha küçük iyonik yarıçapta (0.39 Å) olduğu için B^{+3} , Al^{+3} iyonlarının yerine geçmektedir (Clabau ve ark., 2005). Dolayısıyla, yapı oluşumuna katkısı olan H_3BO_3 , yapıya uygun miktarlarda katkılандığında ikincil faz (çoğunlukla borat esaslı) oluşturmada konut kristalin tek fazlı ve homojen bir şekilde oluşmasını sağlamaktadır. Şekil 4.56 (a-b-c)'de verilen XRD desenleri de borik asit katkılı çalışmalara ait olduğu için H_3BO_3 başarılı bir şekilde bu çalışmalarda yapı oluşumunda rol almıştır.

Şekil 4.56 (d)'de ise ısıtıl işlemleri gerçekleştirilen H_3BO_3 katkısız $Sr_{1-x-y}Al_2O_4:xEu^{+2}, yDy^{+3}$ ışıldar tozuna ait XRD deseni verilmiştir. Bu çalışmada ısıtıl işlem süreci; 1000 °C'de 2 saat ön-ısıtıl işlem ve tüp fırında 1450 °C'de 3 saat ısıtıl işlem şeklindedir. Konut kristali oluşturmak için uygulanan ısıtıl işlemler H_3BO_3 katkılı çalışmalara göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Tek fazlı ve H_3BO_3 katkısız SA2-Yeşil ışıldarı ile H_3BO_3 katkılı ışıldarın XRD deseni birebir örtüşmektedir.

Şekil 4.56'da XRD desenleri verilen tüm çalışmalar tek fazlı $SrAl_2O_4$ konut kristalli, monoklinik sistemde kristallenmiş ve 01-084-4285 numaralı PDF kart ile indislenmiştir. Birim hücre parametreleri ise $a= 8.416 \text{ Å}$ $b= 8.789 \text{ Å}$ $c= 5.156 \text{ Å}$ ve $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta= 93.508^\circ$ olarak belirlenmiştir.

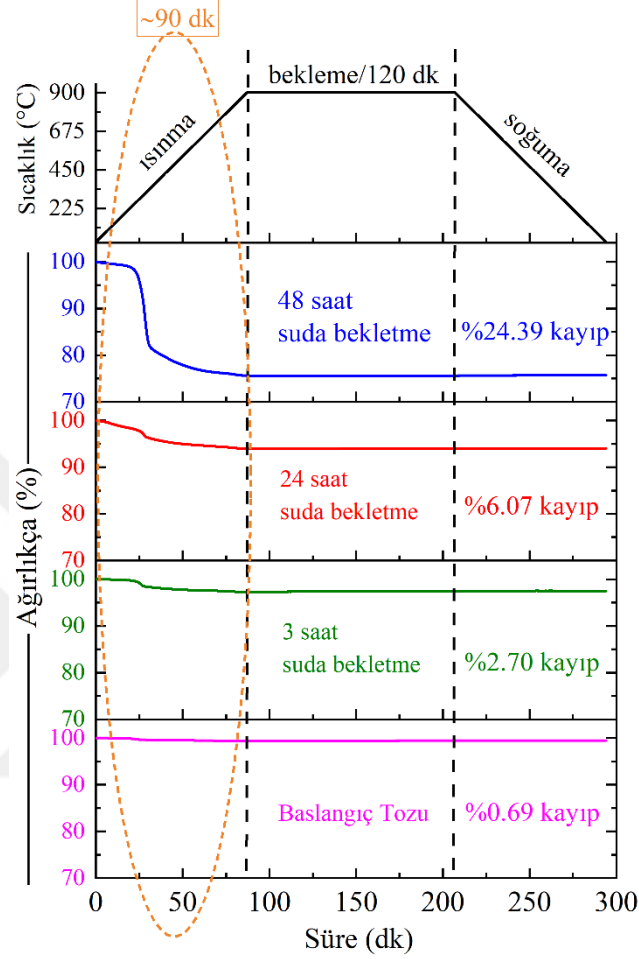
H_3BO_3 katkılı SA2-Yeşil ışıldar tozlara daha sonra suda bekletme deneyleri yapılmıştır. Sudan alınan numuneler önceki çalışmalarda olduğu gibi 100 °C'de 8 saat etüvde kurutulmuştur. Şekil 4.57'de verilen XRD desenleri 3 saat, 1 gün ve 2 gün suda bekletilen çalışmalara aittir.



Şekil 4.57. SA2-Yeşil ışıldar başlangıç toz ile 3 saat, 1 gün ve 2 gün suda bekletilen tozlara ait karşılaştırmalı XRD desenleri

Şekil 4.57’de verilen XRD desenlerine göre 3 saat ve 1 gün suda bekletilen SA2-Yeşil ışıldar tozlar SrAl_2O_4 konut kristalde indislenebilmişlerdir. Ancak, her iki çalışmada ikincil fazlar da oluşmaya başlamıştır. Işıldar tanecikler $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ faz oluşumu ile bozunmaya başlamıştır. 2 gün suda bekletme çalışmasında ise tamamıyla farklı bir XRD deseni ile karşılaşılmıştır. SrAl_2O_4 fazı yerine büyük oranda $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ve az miktarda $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ fazlı oluşmuştur. Bu ışıldar, 2 gün suda bekletildiğinde hızlı bir bozunmaya uğramıştır.

SA2-Yeşil ışıldar tozlara suda bekletme deneylerinden elde edilen tozlara Şekil 4.58’de sonuçları verilen TGA analizi yapılmıştır. Suda bekletilen ışıldar tozlara etüvde 100 °C’de 8 saat kurutulduktan sonra TGA analizleri yapılmıştır.

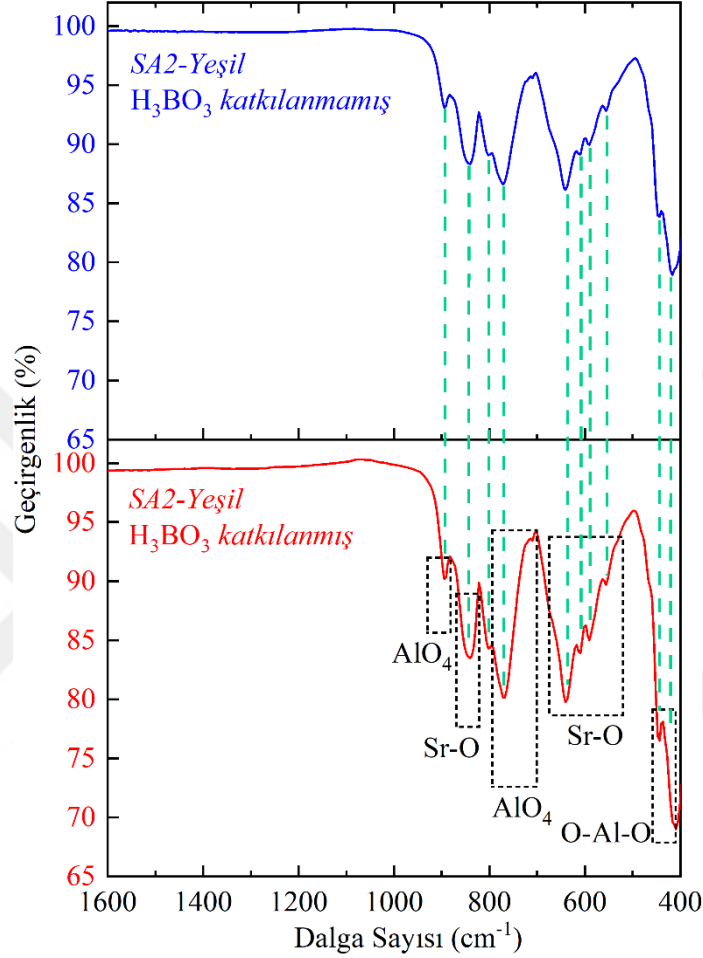


Şekil 4.58. Suda 3 saat, 1 gün ve 2 gün bekletilen SA2-Yeşil ışıldar tozlara ait TGA analiz sonuçları

Şekil 4.58’deki TGA analizine göre SA2-Yeşil tozların 3 saat suda bekletilmeleri neticesinde bozunmaya başladığı % 2.70 oranındaki ağırlık kaybından anlaşılmaktadır. Suda bekletme deneyleri 1 gün ve 2 gün olarak gerçekleştirildiğinde ise, ağırlıkça kayıp sırasıyla % 6.07 ve % 24.37 şeklinde artmaktadır. Bu sonuç, SrAl_2O_4 konut kristalin suda bekletilme zamanına bağlı olarak bozunma derecesinin arttığını ve kararsızlığını göstermektedir. Özellikle 1 gün ve 2 gün suda bekletilen tozlarda belirlenen ağırlık kayıplarının birbirinden oldukça farklı oluşu (fark ~% 18), yapısal bozunmanın büyük oranda 2 gün suda bekletilme neticesinde gerçekleştiğini göstermiştir.

4.5.3. FT-IR analiz sonuçları

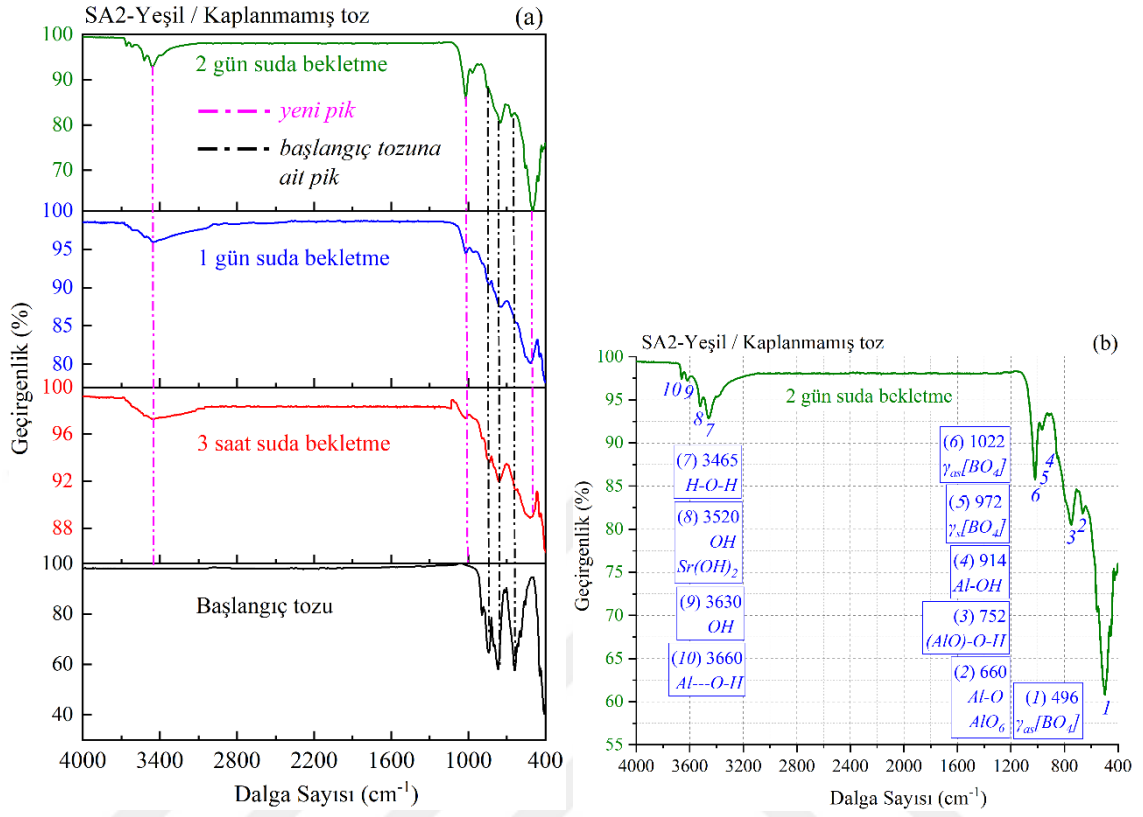
H_3BO_3 katkılanmadan ve katkılanarak hazırlanan SA2-Yeşil ışıldar tozlara ait FTIR analiz sonuçları Şekil 4.59’da verilmiştir.



Şekil 4.59. H_3BO_3 katkılanmadan ve katkılanarak hazırlanan SA2-Yeşil tozlara ait FTIR analiz sonuçları

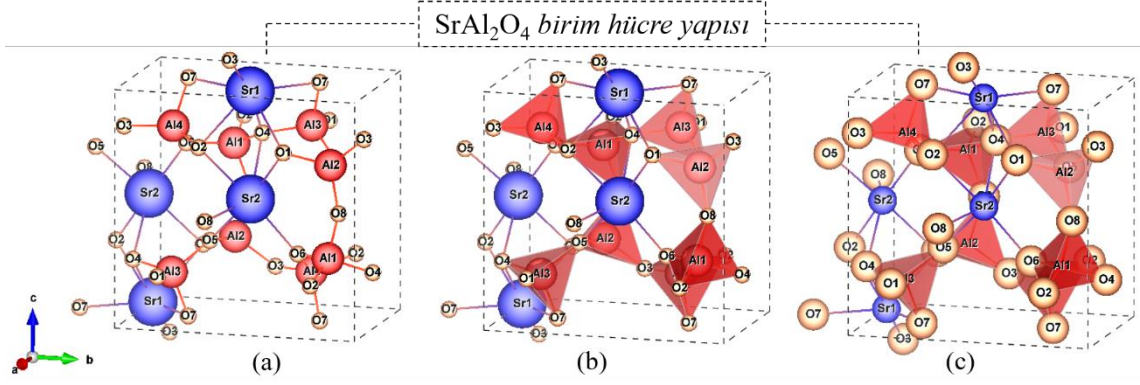
H_3BO_3 katkılanmadan ve katkılanarak hazırlanan SA2-Yeşil tozlara ait Şekil 4.59’de verilen FTIR analiz sonuçları oldukça benzerdir. FTIR spektrumlarına göre H_3BO_3 katkısız ve katkılı ışıldarlarda 400 cm^{-1} ile 1000 cm^{-1} arasındaki tüm bandlar bu kristalin aktif kızılötesi (IR) titreşimsel modlarına aittir. 411 cm^{-1} ve 445 cm^{-1} ’de gözlenen absorpsiyon pikleri O–Al–O bağının simetrik bükülmesi kaynaklıdır. 500 cm^{-1} – 700 cm^{-1} arasındaki asimetrik bükme bandları Sr–O bağ titreşimlerine aittir. 841 cm^{-1} ’de yer alan band da yine Sr–O bağına aittir. 709 cm^{-1} ’deki zayıf band AlO_4 simetrik germe titreşimlerine bağlıdır. 775 cm^{-1} ve 894 cm^{-1} ’de oluşan bandlar ise alüminat gruplar (AlO_4) kaynaklıdır (asimetrik germe bağları) (Nag ve Kutty, 2003; Jamalaiah ve Babu, 2018).

Şekil 4.60'da ise 3 saat, 1 gün ve 2 gün suda bekletilen ve 100 °C'de 8 saat etüvde kurutulan SA2-Yeşil ışıldar tozların FTIR spektroskopisi sonuçları verilmiştir.



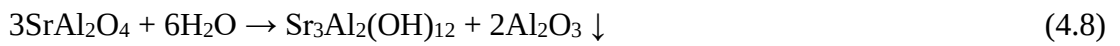
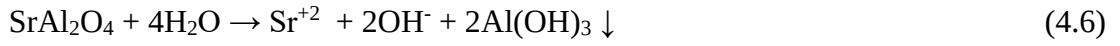
Şekil 4.60. SA2-Yeşil başlangıç ışıldar tozu ile farklı zaman aralıklarında suda bekletilen tozlara (a) ve 2 gün suda bekletilen ışıldar toza (b) ait FTIR analiz sonuçları

Şekil 4.60 (a)'ya göre SA2-Yeşil ışıldarının 3 saat suda bekletilmesi ile SrAl_2O_4 kristalin konutunun bozunmaya uğradığı belirlenmiştir. 3 saat ve 1 gün suda bekletilen tozlara ait FTIR spektrumları birbirine benzerdir. Şekil 4.60 (b)'de 2 gün suda bekletilen tozun spektrumunda herbir pike ait band ayrı ayrı işaretlenmiştir. Bu sonuca göre hidrat ve borat esaslı bağlara ait bandlar dikkat çekmektedir. Bunun temel nedeni, bu ışıldarın alüminat esaslı bir konut kristale sahip olması ve H_3BO_3 katkılanarak hazırlanmış olmasıdır. Özellikle Al-OH bağlarının varlığı, SrAl_2O_4 kristal sistemindeki AlO_4 'ün (tetrahedronunun) bozunduğunu göstermektedir (Fernandez-Carrasco ve ark., 2012; Thompson ve ark., 2012; Fan ve ark., 2014; Marquez-Herrera ve ark., 2016; Jamalaiah ve Babu, 2018).



Şekil 4.61. SrAl_2O_4 birim hücre yapısında atomların dizilimi, AlO_4 tetrahedrası ile Sr^{+2} ve Sr^{+2} kristalografik konumlar. (a) Atomik çapa göre elementler, (b) atomik çapa göre ve AlO_4 tetrahedralar, (c) iyonik çapa göre elementler ve AlO_4 tetrahedralar (©Springer & Material Phases Data System (MPDS), 2016)

SrAl_2O_4 birim hücre kristalinin Şekil 4.61’de gösterilen 3-boyutlu ağ yapısına göre, köşelerde AlO_4 tetrahedronu ve birbirine bağlı açık kanallar mevcuttur. Nemli ortamlarda ya da suda bekletildiklerinde H_2O molekülleri tanecik yüzeyinden itibaren kristalin bozunma sürecini başlatmaktadırlar. Güçlü polariteye sahip H-O-H bağlı su molekülleri, kristalde önce Al^{+3} ile etkileşime girerek bağ oluşturmakta, O-Sr-O bağlarını da kolaylıkla kırmak suretiyle bozunmaya neden olmaktadır. Bu bozunma ya da hidroliz aşağıda verilen tepkimelere göre gerçekleşmektedir:

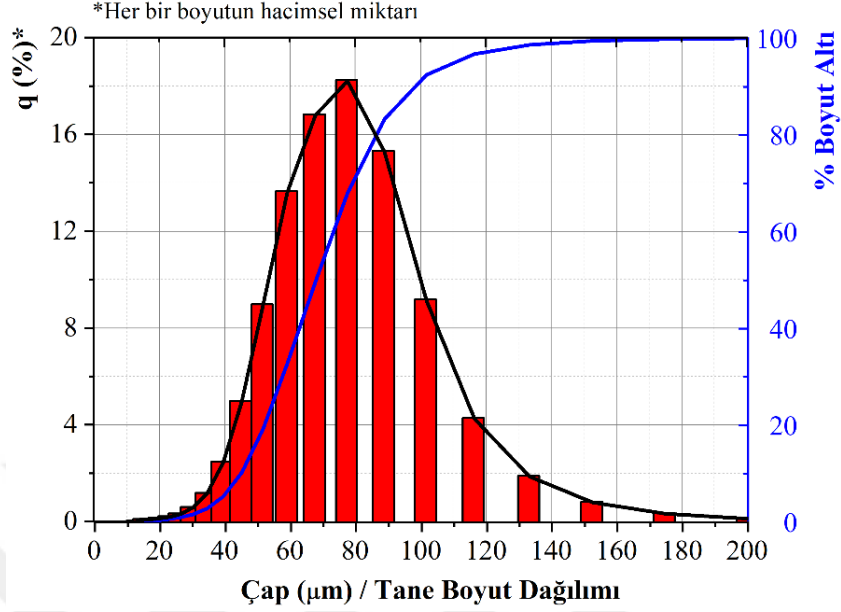


SA2-Yeşil ışıldarında yapısal bozunmalar neticesinde ışıma özelliği de etkilenmektedir. Bozunma derecesine ya da diğer ifadeyle suda ya da nemli ortamda bekletilen süreye bağlı olarak ışıma şiddeti düşmekte veya tamamiyle kaybolmaktadır (Lin ve ark., 2008; Ji ve ark., 2011).

4.5.4. Tane boyut dağılım analizi sonuçları

Tez çalışmalarında üretilen H_3BO_3 katkılı SA2-Yeşil ışıldar tozlar agat havanda öğütüldükten sonra 25-75 μm aralığında elenmiştir. Bu ışıldar tozlar için yapılan lazer

saçılımlı tane boyut dağılımı analiz sonucu Şekil 4.62’de; kümülatif çap yüzdeleri ise Çizelge 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.62. SA2-Yeşil ışıldar tozuna ait tane boyut dağılımı

Çizelge 4.10. SA2-Yeşil ışıldar tozuna ait tane boyut analiz sonucundan elde edilen kümülatif çap yüzdeleri

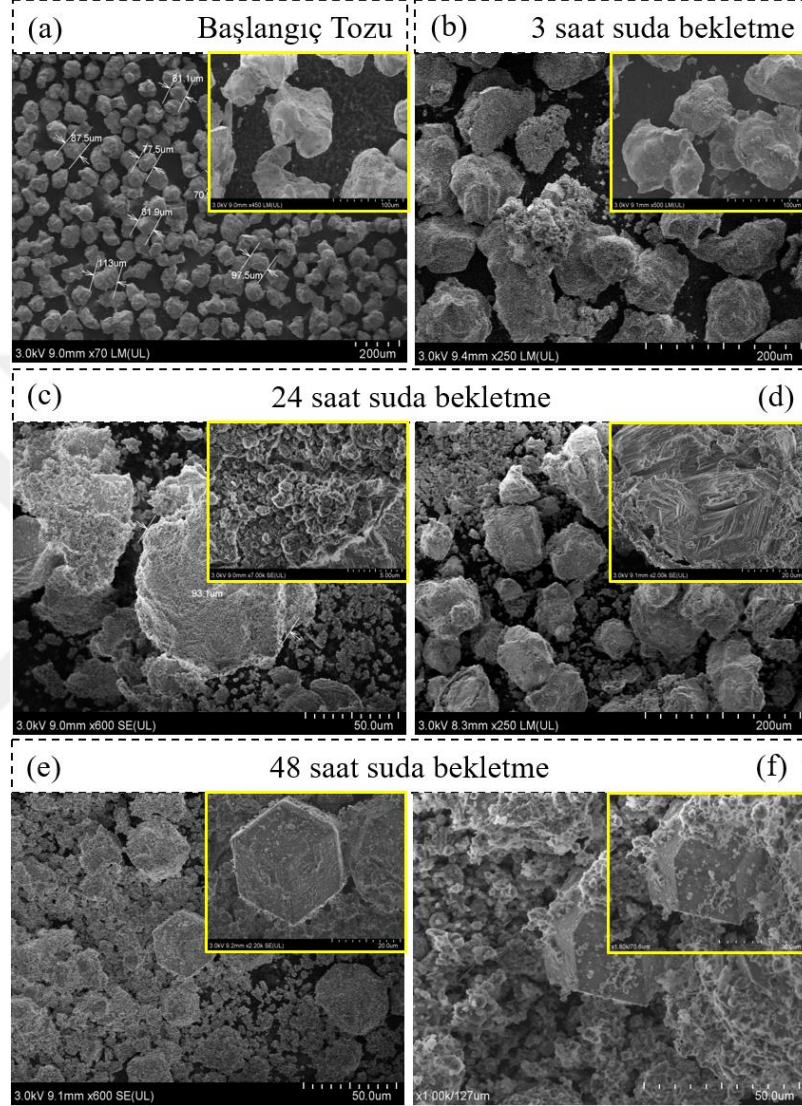
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
(%)	5	10	20	30	40	60	70	80	90	98
(µm)	38.66	44.64	51.87	57.29	62.43	72.89	78.74	86.03	97.81	127.01

Mod, medyan (D50) ve ortalama boyutlar ise sırasıyla 71.86 µm, 67.66 µm ve 69.86 µm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre bu ışıldar toz numune için simetrik dağılıma yakın bir durum konusudur. Işıldar tozlar her ne kadar 25-75 µm aralığında elenmiş olsa da tane boyut analiz sonucuna göre 75 µm’den büyük tanelere ait sonuçlar da SA14-MY ışıldarı ile benzer şekilde elde edilmiştir. Her iki ışıldar toz için de lazer saçınımla tane boyut ölçümü, lazerin temas ettiği ve kırındığı yüzeyle ilgilidir. Dolayısıyla, bir tanecikte bir kenar 50 µm iken (çubuksu yapı), bir başka kenar 110 µm gibi daha büyük bir boyutta/uzun iken ve lazer bu yüzeyden kırınımına uğramış ise ölçüm de bu doğrultuda olacaktır.

4.5.5. SEM ve dijital optik mikroskop karakterizasyon sonuçları

SA2-Yeşil başlangıç ışıldar tozlara ait Şekil 4.63 ve 4.64’de verilen SEM ve dijital optik mikroskop görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde tanecikler küresel

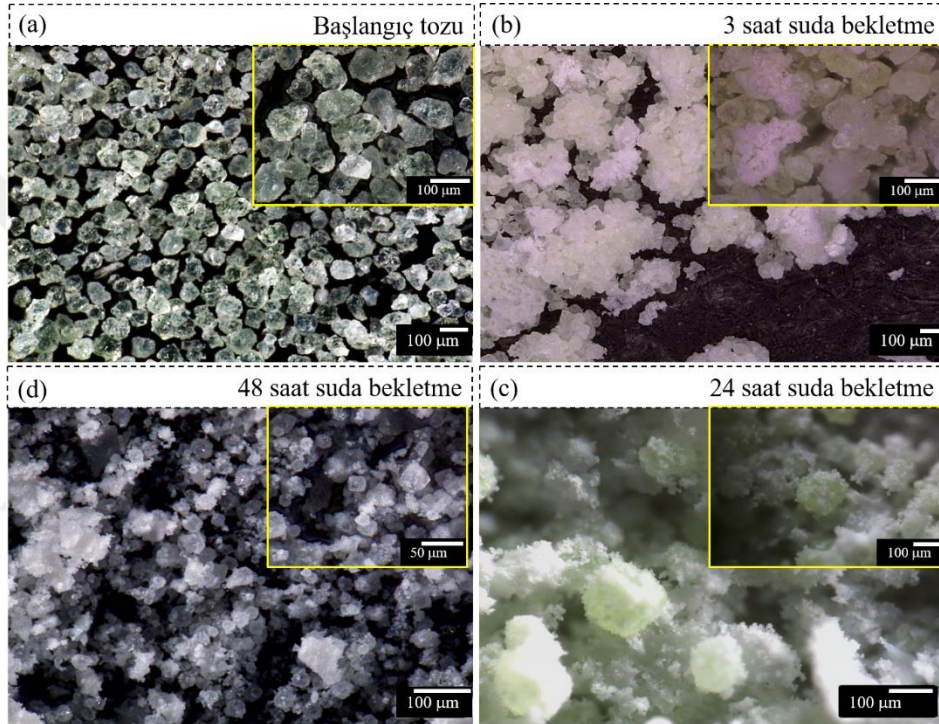
şekli, pürüzlü ve kırık bir yüzey yapısına sahiptir. Tanecik boyutları ise 50 μm ile 120 μm arasında değişen dağılımdadır. Şekil 4.63 ve 4.64’de bu ışıldarın suda 3 saat, 1 gün ve 2 gün bekletilen tozlarına ait SEM ve dijital optik mikroskop görüntüleri de verilmiştir.



Şekil 4.63. SA2-Yeşil başlangıç ışıldar toza (a) ve 3 saat (b), 1 gün (c-d), 1 gün (e-f) suda bekletilen tozlara ait SEM görüntüleri

Şekil 4.63 (b)’de verilen SEM görüntüsüne göre 3 saat suda bekletilen SA2-Yeşil ışıldar taneciklerde bozunma başlamıştır. Özellikle birkaç tanenin bir araya gelerek topaklaşma ve taneciklerin yüzeylerinde pürüzlülüğün artmış olması dikkat çekmektedir. 24 saat suda bekletilen taneciklerin (Şekil 4.63 (c)) yüzeyleri ise başlangıç hallerine göre belirgin şekilde değişmiştir. Tanecik yüzeyleri pürüzlüdür ve kabuksu bir katman ile kaplı olduğu görünmektedir. Aynı çalışmanın Şekil 4.63 (d)’de verilen SEM görüntüsünde tanecik yüzeyindeki katman (yaklaşık 2 μm kalınlığında) ve bozunmayan

iç yüzey ile bozunmanın tanecik yüzeyinde başladığı açık bir şekilde görünmektedir. Bu görüntü XRD analiz sonucu ile ilişkilendirildiğinde ise bu taneciklerde hem ikincil faz (hidroliz olmuş dış yüzey), hem de SrAl_2O_4 fazı (henüz hidroliz olmamış bölgeler) indislenmiştir. Şekil 4.63 (e) ve 4.63 (f)'de 48 saat suda bekletilen taneciklere ait SEM görüntüleri incelendiğinde bütünüyle farklı tanecikler göze çarpmaktadır. Bu görüntülerde küp şeklinde ya da başka kristalin taneciklerin yanı sıra şekilsiz, yığın şeklinde oluşumlar da mevcuttur. SA2-Yeşil ışıldar tanecikler için 2 gün suda bekletme deneyi önemli derecede yapısal bozunmayla sonuçlanmıştır.



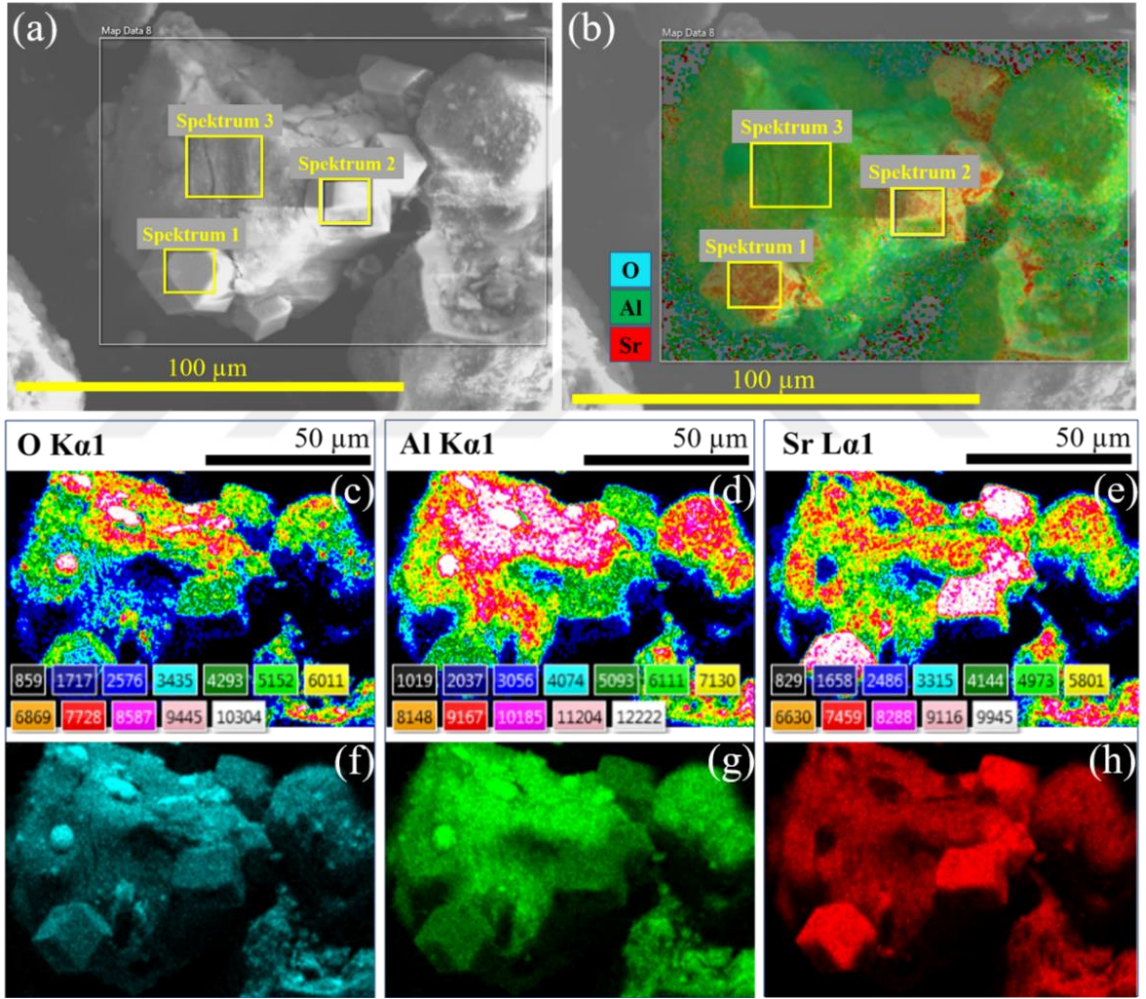
Şekil 4.64. SA2-Yeşil başlangıç ışıldar tozu (a) ile 3 saat (b), 1 gün (c) ve 2 gün (d) suda bekletilen tozlara ait dijital optik mikroskop görüntüleri

Şekil 4.64'de dijital optik mikroskopla alınan renkli görüntüler de ışıldar taneciklerin suda bekletme süresine bağlı olarak uğradığı değişimleri ve bozunma sürecini açık bir şekilde göstermektedir. Taneciklerin suda 3 saat bekletildiğinde topaklaştığı ve bazı taneciklerde bozunmaların başladığı, renkli görsellerde açık bir şekilde görülmektedir. 24 saat suda bekletme deneyine ait taneciklerin ise yüzeylerini kaplayan ve SEM görüntülerinde de bahsi geçen katman görünmektedir. Tanecik yüzeyindeki bu katman beyaz/opak olmakla birlikte ışıma özelliklerini olumsuz etkileyecek şekildedir. Şekil 4.64 (c)'deki görüntü incelendiğinde beyaz katmanın ince ve hala başlangıç tozunun başlangıç yeşil rengi hala belirgindir. SA2-Yeşil ışıldar

taneciklerin 48 saat suda bekletilmesi ile kristalin ve irili ufaklı oluşumlara dönüştüğü mikroskop görüntülerine de yansımıştır.

4.5.6. SEM/EDX yöntemi ile elementel yüzde ve haritalama analizi

24 saat ve 48 saat suda bekletilen SA2-Yeşil ışıldar taneciklere SEM/EDS analizleri yapılarak bozunan tanecikler elementel içerikleri incelenmiş, XRD desenlerinde indislenen fazlarla karşılaştırma yapılmıştır. İlk olarak Şekil 4.65’de 24 saat suda bekletilen ışıldar taneciklere ait SEM görüntüleri (a-b) ile birlikte EDS elementel haritalama (c-h) sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.65. Suda 24 saat bekletilen SA2-Yeşil ışıldar tozlara ait SEM görüntüleri (a-b) ve EDS haritalama (c-h)

Şekil 4.65 (a-b)’de 24 saat suda bekletilen SA2-Yeşil ışıldar tozlara ait SEM görüntülerinde topaklaşmış yığın taneler ve yüzeylerinde kristalin kübik oluşumlar görülmektedir. Bu görüntüde spektrum 1, spektrum 2 ve spektrum 3 olarak adlandırılan 3 farklı bölge seçilerek o bölgelere ait elementel analizler yapılmıştır.

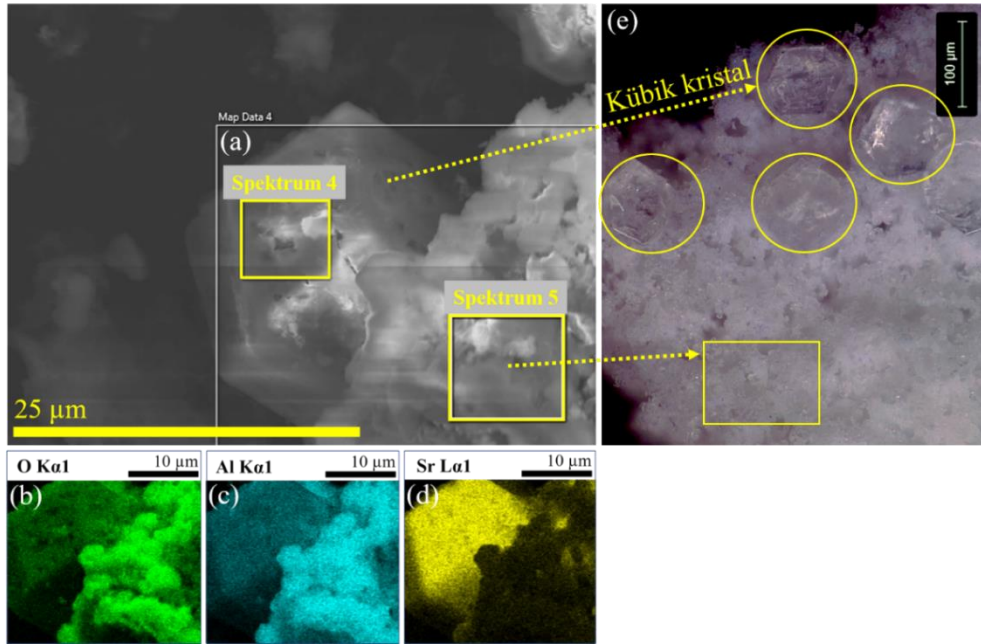
Şekil 4.65 (b)'deki SEM görüntüsünde SA2-Yeşil ışılda SrAl₂O₄ konut kristalini oluşturan Sr, Al ve O elementlerine ait elementel haritalama yapılmıştır. Bu haritalamada özellikle alüminyumca stronsiyumca zengin bölgeler dikkat çekmektedir.

Daha sonra her bir elemente ait haritalamalar Şekil 4.65 (c-h)'de ayrı ayrı verilmiştir. Oksijene ait haritalamadan ziyade Sr ve Al elementlerinin yoğunlaştığı bölgelere odaklanılmıştır.

Alüminyum elementinin yoğun olduğu bölgeler Şekil 4.65 (d-g)'de net bir şekilde görünmektedir. Şekil 4.65 (d)'de görüntünün üst sol kısmında pembe, krem ve beyaz renk ile Şekil 4.65 (g)'de alüminyum elementinin yeşil renkte haritalanan ve yeşilin yoğunlaştığı bölgeler aynıdır.

Şekil 4.65 (e-h)'deki elementel haritalamada ise stronsiyum elementinin kırmızı renkte yoğunlaştığı bölge dikkat çekmektedir. Her iki elemente ait haritalamada ayrı ayrı yoğunlaştıkları bölgelerin olması, iki farklı yapıya ya da faza işaret etmektedir. Alüminyumca zengin bölge daha şekilsiz, yığın halde ve bozunan taneciğin yüzeyini bir katman gibi kaplamışken, stronsiyumun fazla olduğu bölge kübik kristalin oluşumlara denk gelmektedir. Sonuç olarak Sr ve Al kendilerine has biçimde belirli bölgelerde yoğunlaşarak farklı oluşumlara işaret etmektedirler.

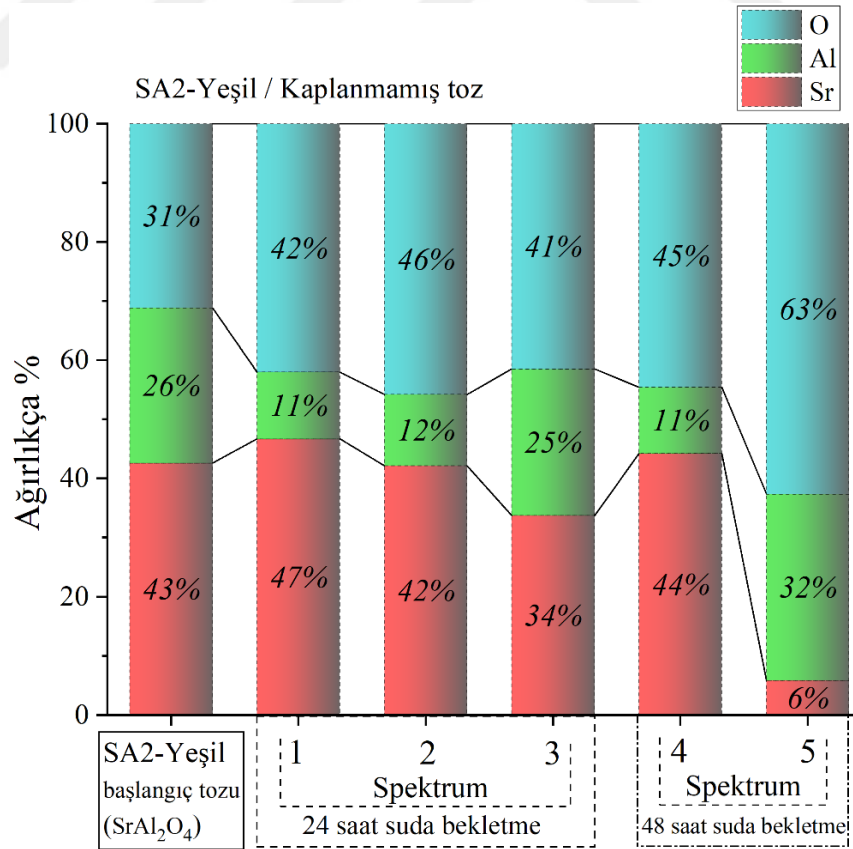
Şekil 4.66'da ise 48 saat suda bekletilen ışılda taneciklere ait SEM görüntüsü (a) ile birlikte SrAl₂O₄ konut kristalindeki elementlere ait EDS elementel haritalama (b-d) ve bu çalışmanın dijital optik mikroskop görüntüsü (e) verilmiştir.



Şekil 4.66. Suda 48 saat bekletilen SA2-Yeşil ışılda tozlara ait SEM görüntüsü (a), EDS elementel haritalama (b-d) ve optik mikroskop görüntüsü (e)

Şekil 4.66 (a)'da 48 saat suda bekletilen SA2-Yeşil ışıldar tozlara ait SEM görüntülerinde iki farklı oluşum dikkat çekmektedir. 24 saat suda bekletilen tozlarda olduğu gibi bu görüntüde kristalin kübik (spektrum 4 olarak seçilen bölge) ile şekilsiz ve yığın şeklinde bir oluşum (spektrum 5 olarak seçilen bölge) görünmektedir. İki farklı morfolojideki bölgeye ait elementel haritalamalar da dikkat çekici şekilde kendine özgü elementel yoğunluğa sahiptir. Al elementi turkuaz renkte haritalanmıştır ve özellikle spektrum 5 bölgesinde, diğer ifadeyle şekilsiz, yığın halde görünen bölgede bu elementin yoğunluğu göze çarpmaktadır. Spektrum 5 bölgesinde sarı renkte haritalanan Sr elementine ait renk oluşumu yok iken stronsiyumca zengin bölge, üzeri spektrum 4 olarak işaretlenen kristalin kübik oluşumdur. Şekil 4.66 (e)'de verilen 48 saat suda bekletilen SA2-Yeşil toza ait optik mikroskop görüntüsündeki kübik ve yığın şeklindeki oluşumlar kolaylıkla fark edilmektedir. Bu görüntünün SEM görüntüsü ile oldukça benzerdir.

Şekil 4.65 ve 4.66'da verilen görüntülerde spektrum (1-5) olarak işaretlenen bölgelere ait elementel analiz sonuçları ise Şekil 4.67'de başlangıç toza ait ağırlıkça teorik elementel yüzdeler ile birlikte verilmiştir.



Şekil 4.67. Suda 24 saat ve 48 saat bekletilen SA2-Yeşil ışıldar tozlarda seçili taneciklerde belirli bölgelere (spektrum 1-5) ait elementel analiz sonuçları

Şekil 4.67’de verilen elementel ağırlıkça yüzdelerde öncelikle SrAl_2O_4 konut kristaline ait sonuçlar ile 24 saat ve 48 saat suda bekletilen tozlara ait sonuçlar birbirinden farklıdır. Bu sonuçlar Şekil 4.65 ve 4.66’daki SEM görüntüleri ve elementel haritalamalar ile birlikte değerlendirildiğinde; spektrum 1, spektrum 2 ve spektrum 4 olarak seçilen bölgeler kristalin kübik oluşumlara ait iken, spektrum 3 ve spektrum 5 yığın şeklindeki bölgelere aittir. Bu sınıflandırma, Şekil 4.67’de elementel analizlerin karşılaştırmalı sonuçlarına da yansımıştır.

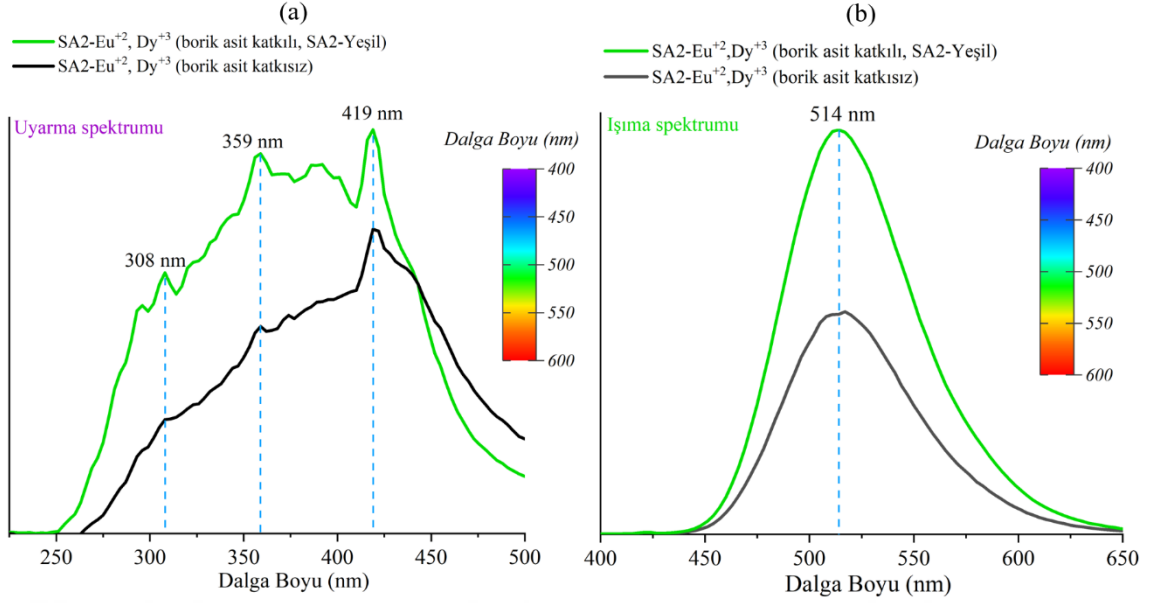
Şekil 4.67’de spektrum (1, 2 ve 4)’e ait bölgelerdeki her bir elemente ait yüzde, her bir spektrum bölgesi için birbirine yakın değerlerdedir. Bu bölgelerde Sr ve O yoğunlukta iken, Al elementine ait ağırlıkça yüzde küçük değerlerdedir. Spektrum (1, 2 ve 4)’e ait bölgelerdeki her bir elemente ait yüzdelerle yapılan hesaplamalarda bu üç element, $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ kompozisyonunu oluşturmaktadır. Bu kompozisyon kübik kristallenmiştir (Qi ve ark., 2016) ve XRD analizinde 24 saat ile 48 saat suda bekletilen tozlarda bu faz indislenmiştir. Tüm bu veriler, SrAl_2O_4 konut kristalinin suda bozunması neticesinde kübik yapıda bir $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ oluşumuna işaret etmektedir.

Şekil 4.67’de spektrum 3’e ait elementel yüzdeler bir yapı oluşturacak şekilde hesaplandığında SrAl_2O_4 konut kristali büyük oranda oluşturdukları söylenebilir. Spektrum 3, 24 saat suda bekletme deney numunelerine ait olduğu ve bu çalışmada halen konut kristale ait faz XRD deseninde de indislenmediği için, ilgili bölgede henüz bozunmamış ya da bozunma sürecine girmiş (başlangıç yapıya göre elementel yüzdeler az da olsa değiştiği için) bir tanecik söz konusudur.

Şekil 4.67’de son olarak spektrum 5’e ait elementel yüzdeler bir yapı oluşturacak şekilde hesaplandığında Al_2O_3 ön plana çıkmaktadır. Bu noktada, 48 saat suda bekletilen tozlara ait XRD desenine ve indislenen fazlara bakıldığında büyük oranda $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ olmak üzere, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ fazı da dikkat çekmektedir. Dolayısıyla spektrum 5 bölgesindeki oluşumun, XRD analizinde de tespit edilen $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ olduğu tahmin edilmektedir.

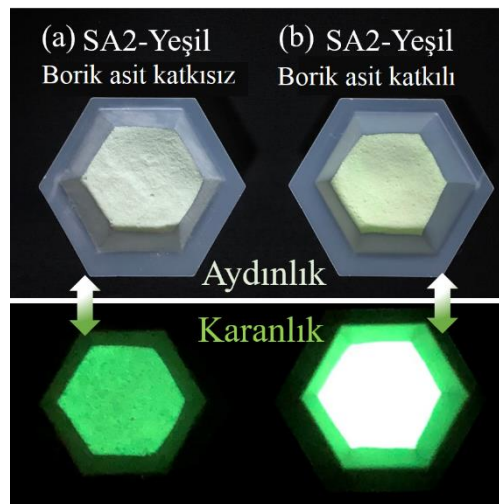
4.5.7. PL spektrofotometre analiz sonuçları

SA2-Yeşil ışıldar malzemeler $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4:x\text{Eu}^{+2}, y\text{Dy}^{+3}$ ($x=0.006$; $y=0.01$) kompozisyonunda H_3BO_3 katkılı ve katkısız şekilde üretilmiştir. Şekil 4.68’de H_3BO_3 katkısız ve katkılı $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ ışıldar tozlara ait uyarma (a) ve ışıma (b) spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.68. H_3BO_3 katkılı ve katkısız $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ ışıldar tozlara ait uyarma (a) ve ışıma (b) spektrumları

Şekil 4.68’de verilen H_3BO_3 katkılı ve katkısız $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ ışıldar tozlara ait uyarma ve ışıma spektrumlarına göre konut kristalin oluşum sıcaklığının düşmesine yardımcı olan H_3BO_3 katkısı, ışıldar taneciklerin ışıma karakteristiğini de (olumlu yönde) etkilediği, bu konuda yapılmış çalışmaları destekler şekilde belirlenmiştir (Yoon ve ark., 2015; Akmehtmet ve ark., 2016). Ayrıca, bu iki çalışmada elde edilen tozlara ait aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları Şekil 4.69’da verilmiştir. Işıldar taneciklerin karanlık ortam fotoğrafları, 15 dakika morötesi ışık (360-395 nm) ile uyarıldıktan hemen sonra çekilmiştir.



Şekil 4.69. H_3BO_3 katkısız (a) ve katkılı (b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ ışıldar tozlara ait aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları

Şekil 4.69’da verilen fotoğraflarda H_3BO_3 katkısız ve katkılı ışıldar taneciklerin rengi aydınlık ortamda farklı görünmektedir. H_3BO_3 katkılı ışıldara ait tanecikler daha koyu (yeşil tonlarında) iken katkısız ışıldar tanecikler daha açık renktedir. Karanlık ortam görüntülerinde ise H_3BO_3 katkılı ışıldar tanecikler daha parlak yeşil renkte ışıma yapmaktadır. H_3BO_3 katkısının bu ışıldarlarda yapı oluşumunu kolaylaştırmasının yanı sıra ışıma karakteristiğine olan olumlu etkisi de fotoğraflarda net bir şekilde görünmektedir.

Bu konuda daha önce yapılan çalışmalarda H_3BO_3 katkısının Dy^{+3} ve Eu^{+2} iyonlarının konut kristalde Sr^{+2} iyonlarının yerine geçecek şekilde homojen ve tek düze şekilde dağılmasını sağladığı belirlenmiştir (Akmehmet ve ark., 2016). H_3BO_3 katkısız ışıldarlarda ise oldukça az miktarda katkılanan Eu^{+2} ve Dy^{+3} ile konut kristali oluşturan diğer girdilerin homojen bir şekilde dağılma ihtimali daha az olması; ikincil faz oluşumu şeklinde ya da ışıma karakteristiğini olumsuz yönde etkileyecek şekilde sonuçlanmaktadır (Şekil 4.68 ve 4.69). Işıldar bir malzeme hazırlanırken nadir toprak iyonlarının konut kristal oluşturulurken oldukça iyi dağılmış olması gerekir. Özellikle Eu^{+2} iyonlarının Sr^{+2} iyonlarının yerini alması nedeniyle Eu_2O_3 ’in (Eu^{+2} kaynağı) hem stokiyometrik oranlarda hassas bir şekilde tartılması ve diğer girdilerle homojen bir şekilde karıştırılması hem de ısı işlemlerin uygun sıcaklık ve rejimde gerçekleştirilmesi oldukça önemlidir.

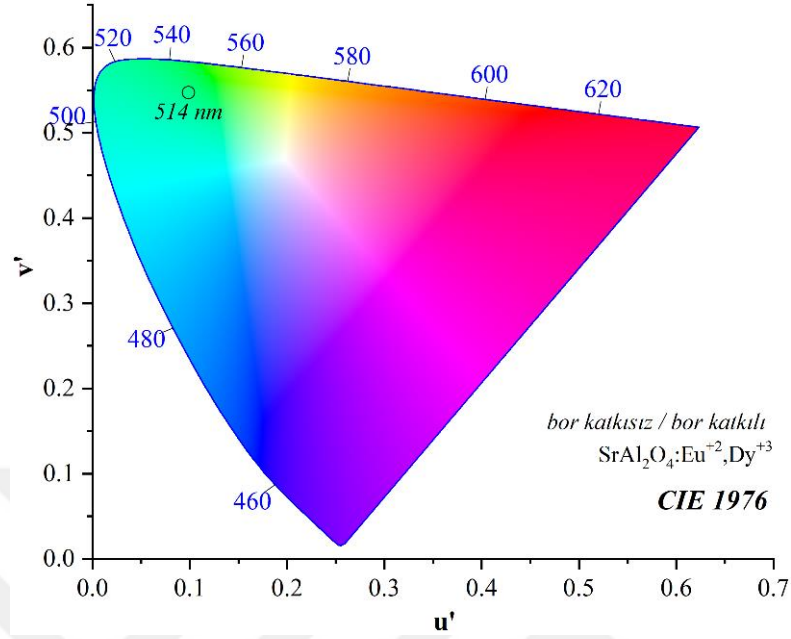
Bu konuda yapılan bir başka çalışmada, belirli oranlarda H_3BO_3 katkısı, $SrAl_2O_4$ konut kristalde bor kaynaklı hatalara neden olmaktadır. Burada B^{+3} , konut kristaldeki AlO_4 tetrahedralar gibi BO_4 tetrahedraların oluşumuna neden olmaktadır. Çünkü H_3BO_3 katkısı ile Al^{+3} iyonlarının yerine B^{+3} iyonları geçmektedir. Sonuç olarak B^{+3} iyonları konut kristale ait bandda derin tuzakların oluşmasını sağlayarak, bu ışıldarda uyarma kaynağı kaldırıldıktan sonra ışımanın hem daha şiddetli hem de kalıcı olmasını sağlamaktadır (Nag ve Kutty, 2003; Yoon ve ark., 2015).

% 1.5 H_2 / % 98.5 N_2 gaz karışımli indirgen atmosferde üretilen H_3BO_3 katkılı ve katkısız her iki ışıldar da $Eu^{+3} \rightarrow Eu^{+2}$ indirgenmesi sonucunda yeşil renkte ışıma özelliği kazanmıştır. Eu^{+2} ışıma merkezli her iki ışıldarda gözlenen uyarma ve ışıma spektrum sonuçlarına göre:

- 514 nm ışıma, Eu^{+2} iyonunun $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ geçişi,
- 419 nm maksimum uyarma bandı Eu^{+2} iyonunun $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ geçişi,

kaynaklıdır (Aroz ve ark., 2012; Kaya ve ark., 2012; Dutczak ve ark., 2015).

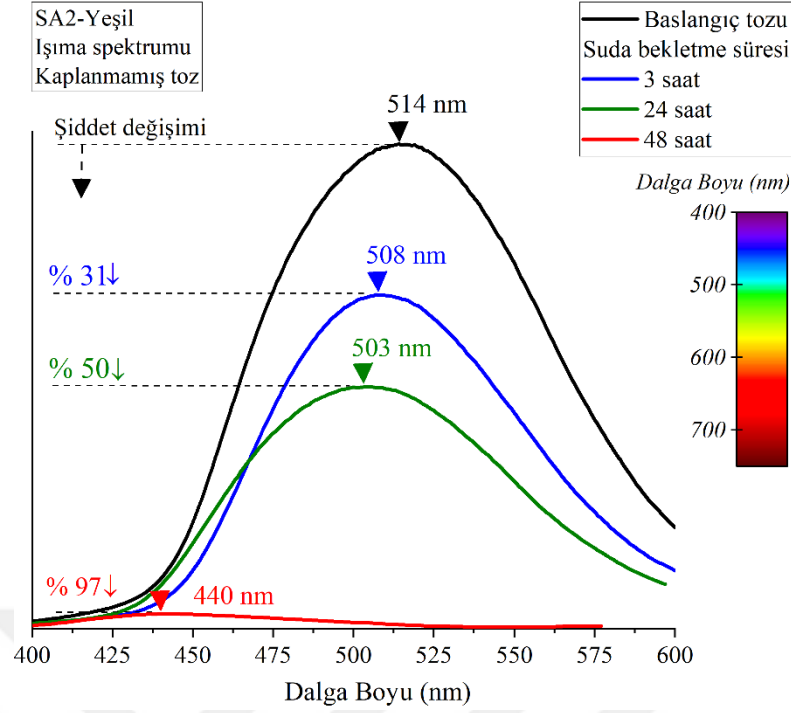
H_3BO_3 katkılı ya da katkısız SA2-Yeşil ışıldarının 514 nm’de ölçülen ışımaya spektrumuna ait CIE 1976 renk diyagramı Şekil 4.70’de gösterilmiştir.



Şekil 4.70. CIE 1976 renk diyagramında SA2-Yeşil ışıldar toza ait renk koordinatları

SA2-Yeşil ışıldarının Şekil 4.70’de verilen renk koordinatlarına göre ($u'=0.0985262918001592$; $v'=0.547317781629287$) yeşil bölgede ışımaya gerçekleşmektedir.

Şekil 4.71’de ise H_3BO_3 katkılı SA2-Yeşil ışıldar tozunun 3 saat, 24 saat ve 48 saat suda bekletilmesi sonrasında elde edilen ışımaya spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.71. Suda 3 saat, 24 saat ve 48 saat bekletilen SA2-Yeşil ışıldar tozlara ait karşılaştırmalı ışıma spektrumları

Şekil 4.71’de verilen SA2-Yeşil ışıldarının suda farklı sürelerde bekletilmesi neticesinde elde edilen ışıma spektrumlarına göre ışıldarın başlangıçtaki ışıma şiddeti, suda bekletme süresi arttıkça önemli derecede düşmekte (ilk 24 saatte % 50), bu düşüş 48 saat sonunda yeşil ışımanın tamamiyle yok olmasına kadar devam etmektedir. Suda bekleme süresi arttıkça ışıma spektrumlarında şiddet düşüşünün yanı sıra mavi renk bölgesine kayma da (blue-shift) söz konusudur. Bu kayma XRD, FTIR, SEM/EDS gibi analiz sonuçlarına göre suda bekletme süresi 48 saat iken konut kristalin tamamen bozunmasından sonra 440 nm’de pik ile sonuçlanmıştır. Dolayısıyla, konut kristalin bozunma derecesine göre ışıldarın ışıma karakteristiği de doğrudan etkilenmiştir.

SA2-Yeşil ışıldar toz başlangıçta 514 nm’de yeşil ışıma yapıyorken, su içerisinde yapısal bozunmaya uğrayarak (büyük oranda $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ fazı şeklinde) 440 nm civarında mavi renk bölgesinde ışımanın ölçülmüş olmasının nedeni Eu^{+2} iyonlarının konut kristalde yerini aldığı Sr^{+2} konumu (Sr1 ya da Sr2) ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Bu konuda daha önce yapılan çalışmalarda, SrAl_2O_4 konut kristalinde Şekil 4.61’de de gösterildiği üzere Sr^{+2} bulunduğu iki farklı konum (site) vardır. $\text{Sr}^{+2}(1)$ konumu civarında 6 adet oksijen iyonu bulunuyorken, $\text{Sr}^{+2}(2)$ civarında 7 adet oksijen iyonu bulunmaktadır. Konut kristale katkılanan Eu^{+2} ise bu her iki konumda da Sr^{+2} iyonları yerine geçebilir. Eu^{+2} iyonları $\text{Sr}^{+2}(1)$ konumundaki Sr^{+2} iyonları yerinde iken

yeşil bölgede ışıma spektrumu elde edilir (Botterman ve ark., 2014; Pardhi ve ark., 2017).

Tez çalışmalarında üretilen SA2-Yeşil ışıldar tozlara ait Şekil 4.68’de verilen ve oda sıcaklığında ölçülen 514 nm’de yeşil bölgede geniş band (425-650 nm) ve şiddetli ışıma spektrumu Eu^{+2} ışıma merkezinin $\text{Sr}^{+2}(1)$ konumunda olduğunun göstergesidir. SrAl_2O_4 yapısında Sr iyonlarının bulunduğu diğer konum $\text{Sr}^{+2}(2)$ ’de ise Eu^{+2} iyonlarına ait 435 nm civarında, oldukça düşük sıcaklıklarda (10 K/-263 °C) tespit edilebilen bir ışıma söz konusudur (Botterman ve ark., 2014; Pardhi ve ark., 2017).

Suda 2 gün bekletilen tozda ise 440 nm’de tespit edilen oldukça düşük şiddetteki ışıma, yapısal bozunmayla oluşan $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ kübik yapısında Sr^{+2} iyonları yerinde yer alan Eu^{+2} iyonlarına ait geçiş olduğu düşünülmektedir. Ancak bu konuda henüz analize dayalı bir yorum yapmak mümkün değildir. SrAl_2O_4 konut kristalinde bozunmadan önce belirli ve oldukça az miktarda katkılanan Eu^{+2} , Sr^{+2} iyonlarının $\text{Sr}^{+2}(1)$ konumunda iken, konut kristal bozunduktan sonra yeni kristaldeki konumu ve iyonik hali ile ilgili x-ışını fotolektron spektroskopisi (XPS) ya da geçirimli elektron mikroskopu (TEM) gibi belirleyici analizlere ihtiyaç duyulmaktadır.

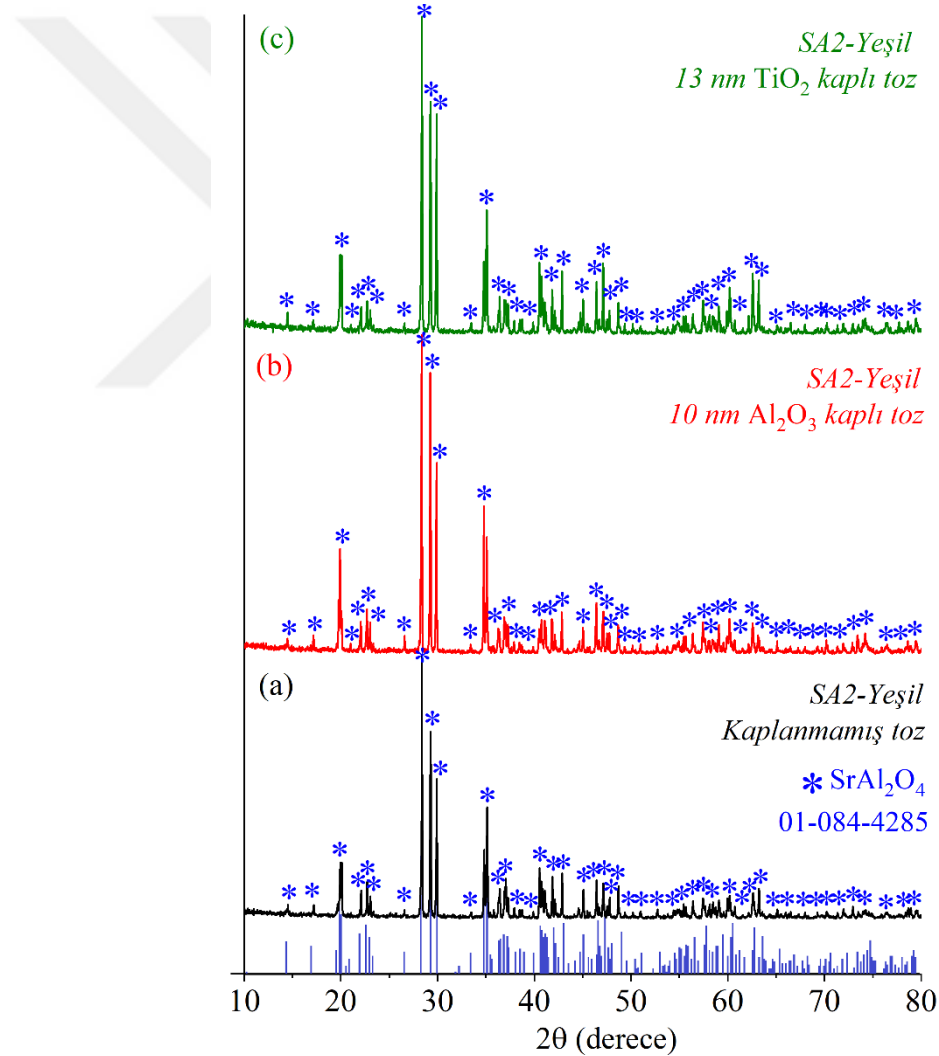
4.5.8. ALD yöntemi ile kaplanan ve suda bekletilen ışıldar tozlara ait analizler

SA2-Yeşil ışıldarının suya karşı hassasiyeti belirlendikten sonra bu ışıldar tozların su içerisinde kararlılık göstermesi için taneciklerin yüzeyinin koruyucu bir katman ile kaplanması ihtiyacı doğmuştur. Günümüze kadar, neme ya da doğrudan suya hassas olan ve kararlılığı olmayan inorganik yapıda ışıldar malzemelerle ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Genellikle kimyasal çöktürme (Lu ve ark., 2007), sol-jel (Xiong ve ark., 2017), ALD (Zhou ve ark., 2016) gibi çeşitli yöntemlerle ışıldar tanecikler kaplanmıştır. Sol-jel tekniğinde her ne kadar başarılı sonuçlar elde edilmiş olsa da taneciklere uygulanabilirliği konusunda sürekli ve tekrarlı başarılı sonuçlar elde edilememektedir, ayrıca yüksek geçirgenlik, düşük aşınma direnci, zayıf bağlanma ve porozite kontrolünün zor olması gibi dezavantajları vardır (Kumar ve ark., 2015; Figueira ve ark., 2016). ALD tekniği ise homojen ve tekdüze kaplama tekniği olarak dikkat çekmektedir (George, 2010; Zhou ve ark., 2016). ALD yöntemi ile ışıldar tanecikler Zhou ve ark. (2016) ile birçok araştırmacının yapmış olduğu çalışmalarda başarılı bir şekilde kaplanmış ve suya karşı kararlı tanecikler elde edilmiştir.

Tez çalışmalarında yalnızca SA2-Yeşil ışıldar tozlar ve pelet numuneler ALD yöntemi ile Bölüm 3.4’de anlatıldığı şekilde Al_2O_3 ve TiO_2 metaloksit amorf nano-katman ile ayrı ayrı kaplanmışlardır. Daha sonra kaplı taneciklere ve peletelere, kaplama yapılmayan ışıldar tozlarda olduğu gibi 3 saat, 24 saat ve 48 saat suda bekletme deneyleri yapılmıştır.

4.5.8.1. XRD analiz sonuçları

ALD yöntemi ile kaplı taneciklere ilk olarak XRD faz analizleri yapılmıştır. Şekil 4.72’de kaplanmamış SA2-Yeşil tozlar ile yüzeyleri 10 nm Al_2O_3 ve 13 nm TiO_2 ALD nano-kaplı tozlara ait XRD desenleri bir arada verilmiştir.



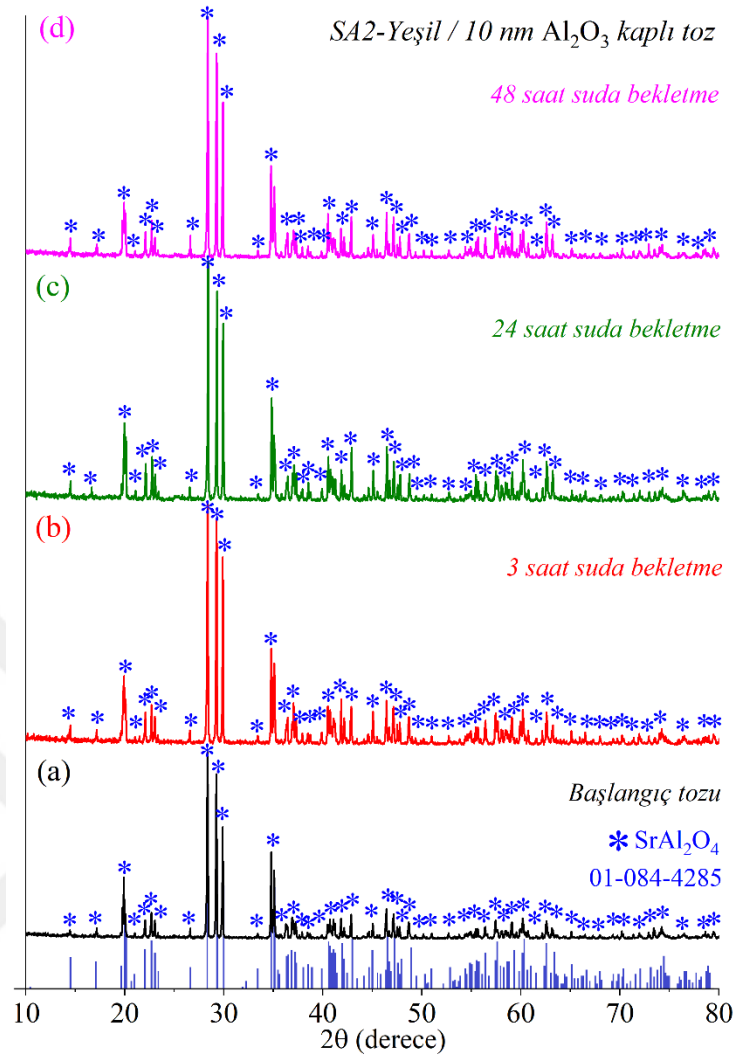
Şekil 4.72. Kaplanmamış SA2-Yeşil tozlar (a) ile 10 nm Al_2O_3 (b) ve 13 nm TiO_2 (c) kaplı tozlara ait XRD desenleri

Kaplanmamış SA2-Yeşil başlangıç tozu daha önce Bölüm 4.5.2’de anlatıldığı üzere SrAl_2O_4 konut kristalde, Monoklinik sistemde tek fazlı olarak kristallenmiş ve 01-

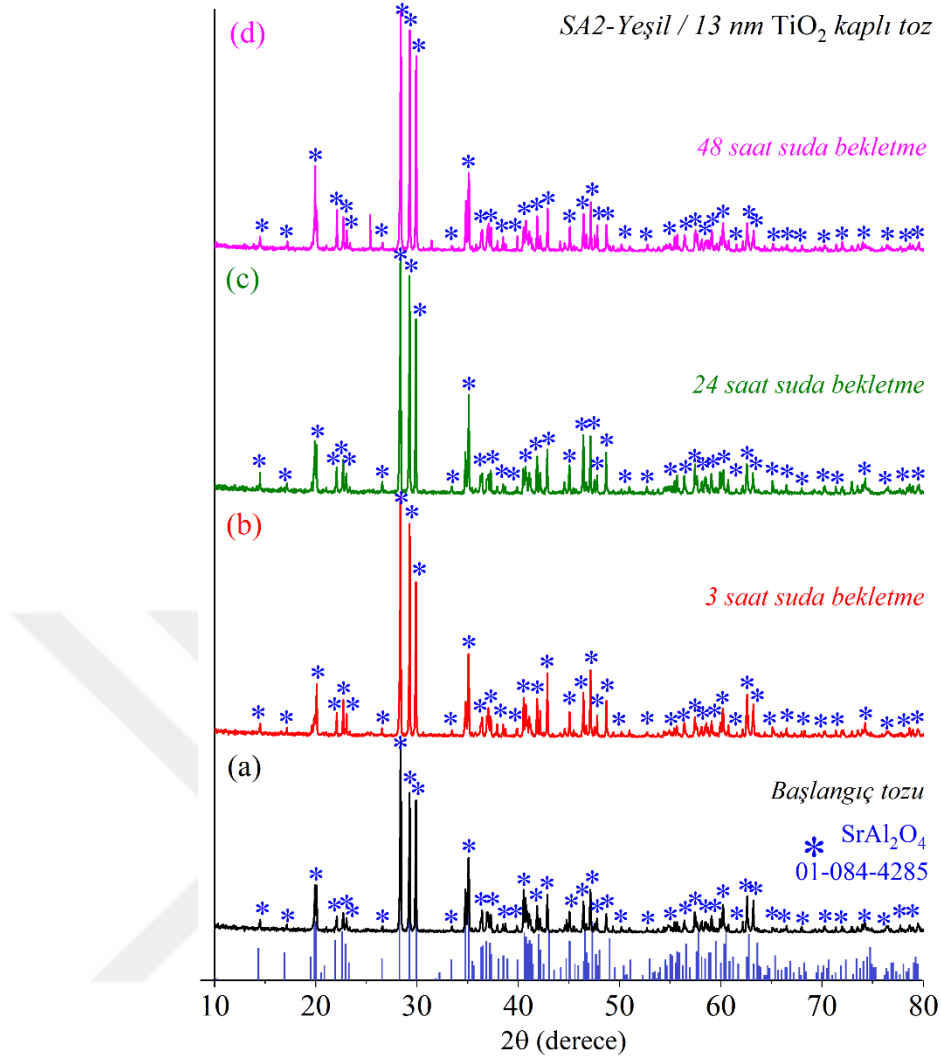
084-4285 numaralı PDF kart ile indislenmiştir. Şekil 4.72'deki XRD desenleri incelendiğinde kaplanmamış ışıldar tozlara ait desenler ile Al_2O_3 ve TiO_2 kaplı tozlara ait desenler benzerdir. Kaplı tanecikler de tek fazlı, SrAl_2O_4 konut kristalde ve 01-084-4285 numaralı pdf kart ile indislenmektedir.

ALD yönteminde hem Al_2O_3 hem de TiO_2 kaplama süreci 120 °C reaktör sıcaklığında gerçekleştiği için taneciklerin yüzeyinde amorf Al_2O_3 ve amorf TiO_2 nano-katmanlar elde edilmiştir. Al_2O_3 'in 600-800 °C arasında değişen sıcaklıklardan sonra (amorf $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{korundum}$) (Dekker ve ark., 2006; Prokes ve ark., 2014; Broas ve ark., 2017), TiO_2 'in ise 250 °C'den sonra (amorf $\rightarrow$ anataz TiO_2) (Keri ve ark., 2019) kristalin hale geldiği ve ALD sürecinden sonra herhangi bir ısı işlem yapılmadığı için taneciklerin yüzeyindeki Al_2O_3 ve TiO_2 nano-katmanlar amorfudur. Bu amorf nano-katmanlara ait ya da bu katmanların neden olduğu ikincil fazlara ait herhangi bir pik oluşumu XRD desenlerinde tespit edilmemiştir.

Kaplanmış taneciklere ait XRD analizi ile kaplamaya bağlı olarak herhangi yapısal değişim söz konusu olmadığı belirlenmesini takiben bu tozlara suda bekletme deneyleri yapılmıştır. Sudan alınan kaplı tozlar etüvde 100 °C'de 8 saat kurutulduktan sonra XRD analizi yapılmıştır. Farklı zaman aralıklarında suda bekletilen Al_2O_3 ve TiO_2 kaplı ışıldar tozlara ait XRD desenleri sırasıyla Şekil 4.73 ve 4.74'de verilmiştir.



Şekil 4.73. 10 nm Al_2O_3 kaplı SA2-Yeşil başlangıç tozu (a) ile suda 3 saat (b), 24 saat (c) ve 48 saat (d) bekletilen tozlara ait XRD desenleri

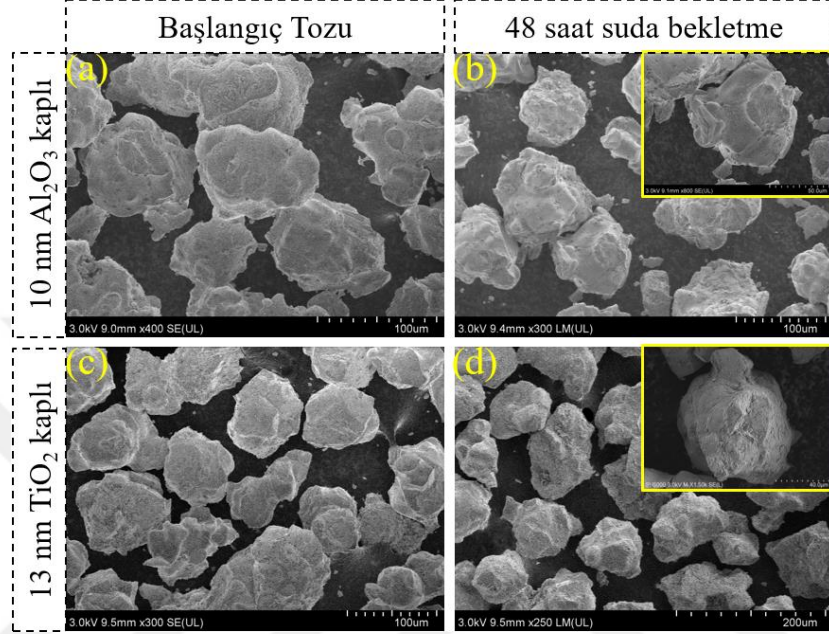


Şekil 4.74. 13 nm TiO₂ kaplı SA2-Yesil başlangıç tozu (a) ile suda 3 saat (b), 24 saat (c) ve 48 saat (d) bekletilen tozlara ait XRD desenleri

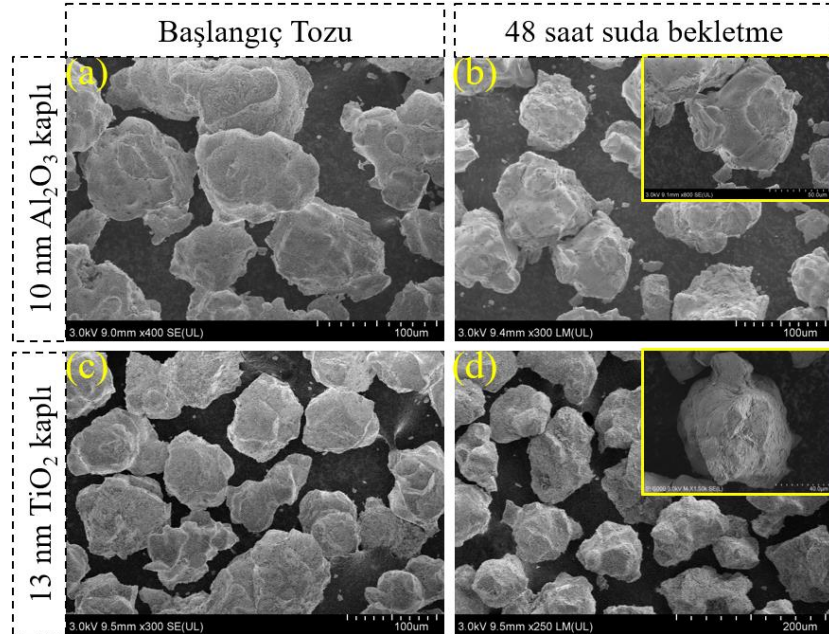
Şekil 4.73 ve 4.74’de verilen, suda 48 saate kadar bekletilmiş 10 nm Al₂O₃ ve 13 nm TiO₂ kaplı tozlara ait tüm XRD desenlerinin, kaplı başlangıç tozlarla aynı desenlere sahip olduğu görülmektedir. Yalnızca 13 nm TiO₂ kaplı tozlara ait 48 suda bekletme deney sonucunda XRD deseninde 25.39° ve 31.44°’de oluşan belirgin iki pik konut kristale ait değildir ve indislenememiştir. Kaplama sırasında topaklaşmış taneciklerin tüm yüzeylerinin kaplanmadığı da bu süreçte varsayıldığı için 48 saat suda kalan ve tüm yüzeyi homojen kaplanmayan tanecik(ler) hidroliz olabilmektedir. Ancak bu duruma sıklıkla rastlanmamıştır ve XRD analiz sonucu da bunu doğrular niteliktedir. Her iki metal oksit ile kaplama çalışması göstermiştir ki kaplı ışıldar tozlar su içerisinde 48 saate kadar yapısal dayanım göstermektedirler.

4.5.8.2. SEM ve dijital optik mikroskop karakterizasyon sonuçları

Şekil 4.75 ve 4.76'da 10 nm Al_2O_3 ve 13 nm TiO_2 kaplı SA2-Yeşil ışıldar toz çalışmalarında başlangıç tozları (a-c) ile 48 saat suda bekletilen tozlara (b-d) ait SEM ve dijital optik mikroskop görüntüleri verilmiştir.

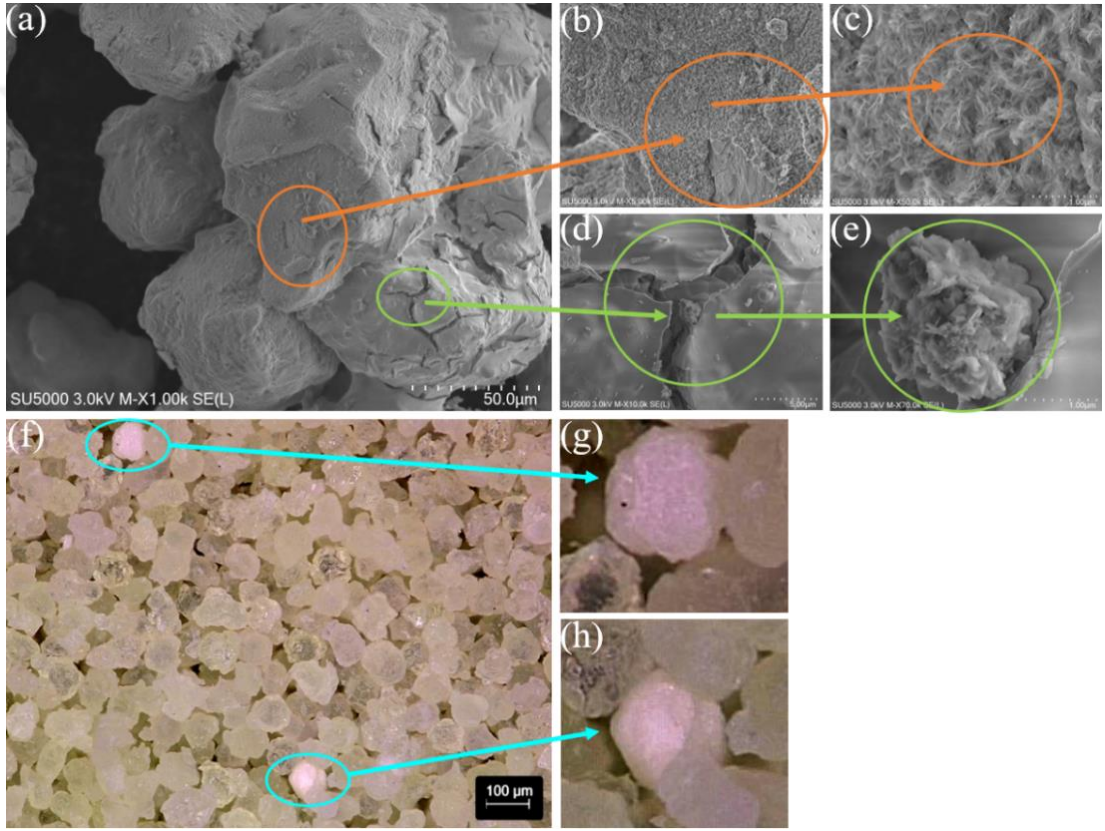


Şekil 4.75. 10 nm Al_2O_3 ve 13 nm TiO_2 kaplı SA2-Yeşil ışıldar toz çalışmalarında başlangıç tozlar (a-c) ile 48 saat suda bekletilen tozlara (b-d) ait SEM görüntüleri



Şekil 4.76. 10 nm Al_2O_3 ve 13 nm TiO_2 kaplı SA2-Yeşil ışıldar toz çalışmalarında başlangıç tozlar (a-c) ile 48 saat suda bekletilen tozlara (b-d) ait dijital optik mikroskop görüntüleri

Şekil 4.75 ve 4.76’da verilen SEM ve dijital optik mikroskop görüntülerinden, yüzeyleri Al_2O_3 ve TiO_2 nano-katmanla kaplanmış taneciklerin suda yapısal kararlılığının sağlandığı belirlenmiştir. Kaplı tanecikler 48 saat suda bekletilmiş olsalar dahi başlangıç halleri ile aynı görünmektedirler. Koruyucu yüzey olarak kaplama işlemi gerçekleştirilen Al_2O_3 ve TiO_2 metal oksitlerin, tanecikleri homojen ve tekdüze bir şekilde kaplamış olmaları da bu aşamada önemlidir. Çünkü Şekil 4.77’de verilen ve 48 saat suda bekletilen 5 nm Al_2O_3 kaplı SA2-Yeşil ışıldar toza ait SEM (a-e) ve optik mikroskop (f-h) görüntüleri alınırken yüzeyi homojen bir şekilde kaplanmamış tanecik(ler) dikkat çekmiştir.



Şekil 4.77. 48 saat suda bekletilen 5 nm Al_2O_3 kaplı SA2-Yeşil ışıldar toza ait SEM (a-e) ve optik mikroskop (f-h) görüntüleri

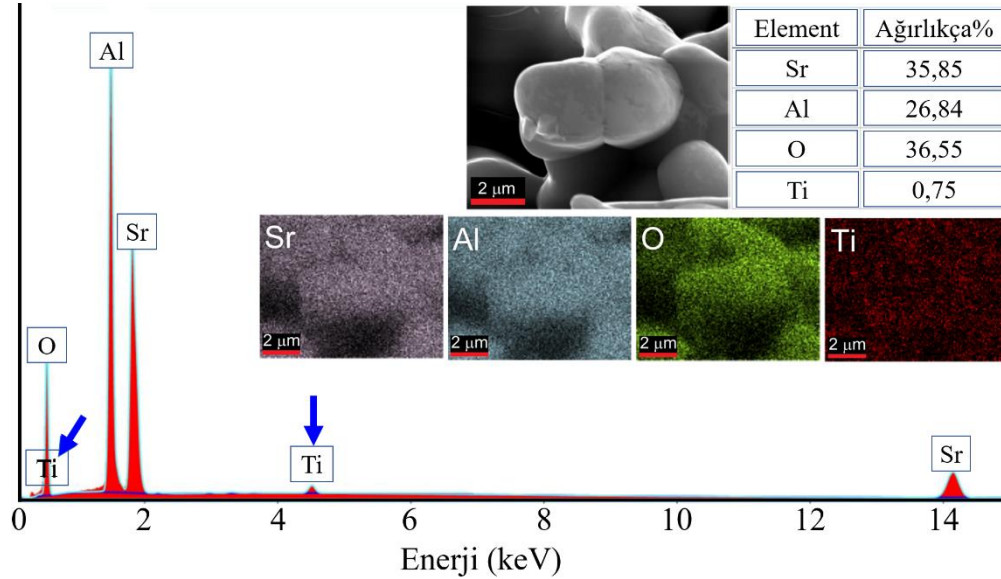
5 nm Al_2O_3 kaplı SA2-Yeşil ışıldar tozların Şekil 4.77’de verilen SEM ve dijital optik mikroskop görüntülerinde kısmi olarak bozunmuş taneciklere rastlanmıştır. Şekil 4.77 (a-e) görüntülerinde homojen kaplanmadığı belirlenen tanecikte dikkat çekmektedir. Şekil 4.77 (a)’da SEM görüntüsünde topaklaşmış üç adet tanecik görülmektedir. Turuncu çember ile işaretlenen bölge yakınlaştırıldığında küçük iğnemi oluşumlar tespit edilmiştir. Homojen kaplanmamış tanecik yüzeyindeki bu oluşumlar kısmi bozunmaya işaret etmektedir. Yeşil çemberle işaretlenen bölgede bulunan bir

başka tanecik ise çatlak bir yüzeyle kaplıdır. Bu çatlak bölge de kısmi olarak bozunmuştur.

5 nm Al_2O_3 kaplı SA2-Yeşil ışıldar tozlara ait Şekil 4.77 (a-e)'de verilen dijital optik mikroskop görüntülerinde de az sayıda beyaz renkte taneciklere rastlanılmıştır. Bu görüntülerde beyaz tanecikler, kaplanmamış taneciklerin sudaki davranışları ile ilgili tecrübelerle dayanarak, bozunma sürecindeki tanecikler olduğu anlaşılmaktadır. Bu tanecikler de 48 saat suda bekletilmelerine rağmen bütünüyle yapısal ve morfolojik değişime uğramamış, tanecik bütünlüğü korunmuştur. Sonuç olarak, optik mikroskop görüntülerinde de “kısmen” ya da “homojen olmayan” şekilde kaplandığı düşünülen taneler tespit edilmiştir. Bu çalışma ile 5 nm Al_2O_3 ile kaplanan ışıldar tozların 48 saat suda bekletilseler dahi kararlı bir şekilde kaldıkları sonucuna varılmasının yanı sıra homojen kaplanmamış taneciklerde gerçekleşen değişimlere de dikkat çekilmiştir.

4.5.8.3. SEM/EDX yöntemi ile elementel yüzde ve haritalama analizi

13 nm TiO_2 kaplı SA2-Yeşil ışıldar taneciklere SEM'de EDX tekniği ile elementel analiz ve haritalama yapılarak kaplama işleminin gerçekleşip gerçekleşmediği belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 4.78'de bu ışıldar taneciklere elementel analiz sonucu ve haritalama birlikte verilmiştir.



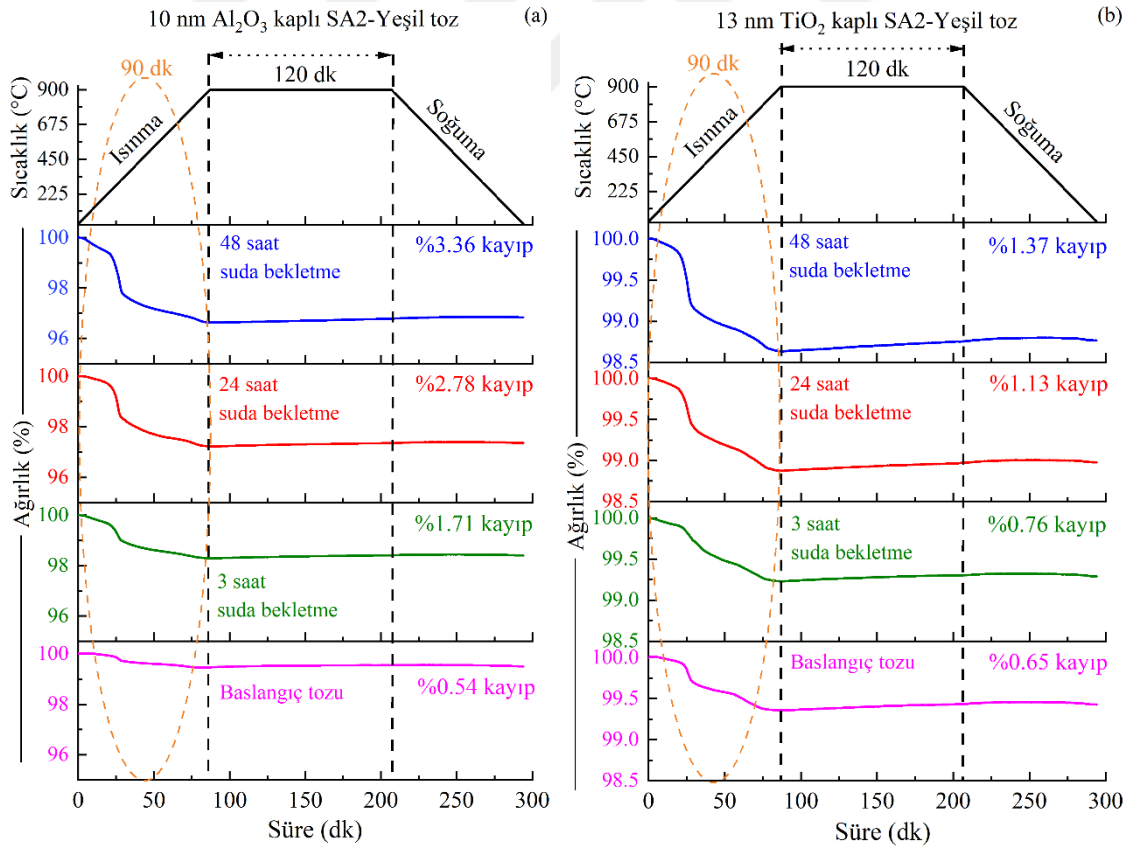
Şekil 4.78. 13 nm TiO_2 kaplı SA2-Yeşil ışıldar taneciklere ait SEM/EDS tekniği ile elementel analiz ve haritalama

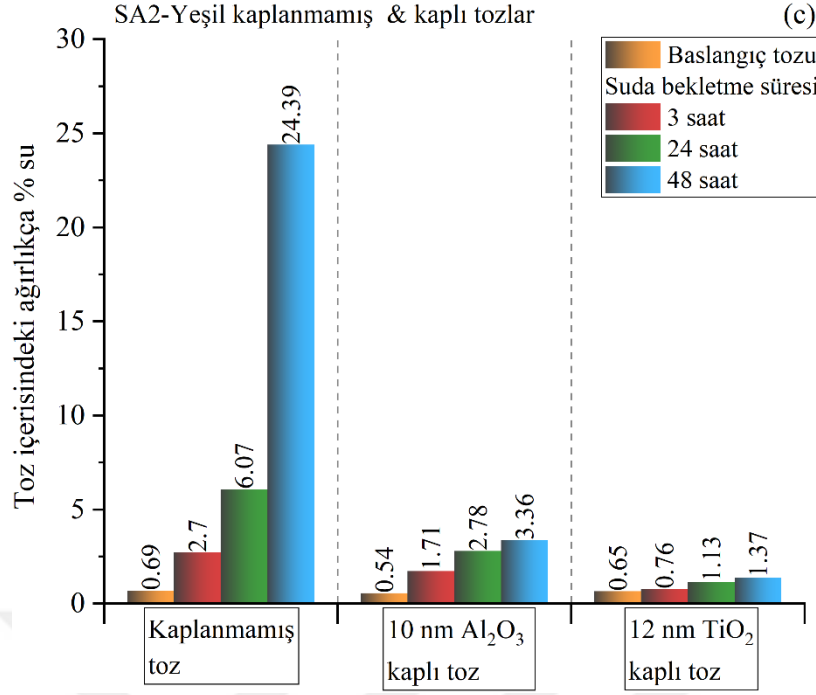
Şekil 4.78'de verilen sonuç, ışıldar taneciklere ALD ile kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleşip gerçekleşmediğinin tespiti için önemlidir. Bu çalışmada

özellikle TiO_2 kaplı tanecikler seçilmiştir. Çünkü TiO_2 kaplamada Ti elementi SA2-Yeşil ışıldarında SrAl_2O_4 konut kristalde olmayan bir elementtir ve elementel haritalamada tespiti daha kolaydır. Al_2O_3 kaplı çalışmalarda ise hem kaplama malzemesi hem de konut kristal Al elementini içerdiği için haritalamada tespit etmek mümkün olmayacaktır. Şekil 4.78’de görüldüğü üzere elementel haritalamada Ti elementine ait kırmızı noktacıklar tanecik yüzeyinde homojen bir şekilde dağılmıştır. Dolayısıyla, TiO_2 kaplamanın tanecikler yüzeyinde tutunduğu ve homojen bir şekilde kaplandığı sonucuna varılabilir. Ti elementine ait elementel ağırlıkça % miktarı da kaplama kalınlığına bağlı olarak oldukça düşüktür.

4.5.8.4. TGA analiz sonuçları

Şekil 4.79 (a-b)’de 3 saat, 24 saat ve 48 saat suda bekletilen 10 nm Al_2O_3 ve 13 nm TiO_2 kaplı SA2-Yeşil tozlara ait TGA analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 4.79 (c)’de ise kaplanmamış ve kaplı tozlar içindeki ağırlıkça yüzde su miktarına göre karşılaştırmalı bar grafiği verilmiştir.



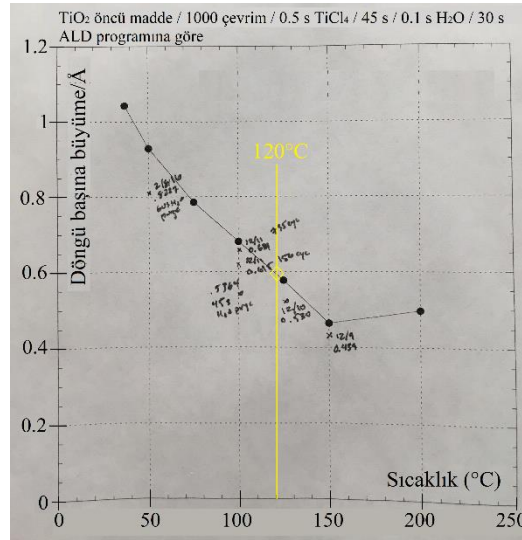


Şekil 4.79. 3 saat, 24 saat ve 48 saat suda bekletilen 10 nm Al₂O₃ (a) ve 13 nm TiO₂ (b) kaplı SA2-Yesil toz çalışmalarına ait TGA sonuçları ile kaplanmamış ve kaplı tozlar içindeki ağırlıkça % su miktarına göre karşılaştırmalı bar grafiği (c)

ALD ile tanecik yüzeylerinin nano-kaplama sayesinde suya ya da neme dayanıklı hale geldiği XRD analizi ile teyit edilmekle birlikte, SEM ve dijital optik mikroskop görüntülerinde taneciklerde bozunma gözlenmemiştir. Ancak, 5 nm Al₂O₃ kaplı tozların 48 saat suda bekletme deneyinde bazı taneciklerde kısmi bozunma gözlenmiştir.

Şekil 4.79 (a-b)’de verilen TGA analiz sonuçlarına göre suda bekletilen kaplı ışıldar tozlarda 900 °C’ye kadar düşük miktarlarda ağırlık kaybı söz konusudur. Tozlarda gözlenen bu ağırlık kayıpları suda bekletme süresi ile az da olsa artmıştır. Bu noktada Şekil 4.79 (c) incelendiğinde suda bekletilen kaplanmamış tozlar ile 10 nm Al₂O₃ ve 13 nm TiO₂ kaplı tozların ısıtılma tabi tutulmaları durumunda ağırlık kayıpları bir arada verilmiştir. Kaplanmamış tozlarda gözlenen önemli derecede ağırlık kaybı 3 saat ve 24 saat suda bekletme deneylerinden ziyade 48 saat suda bekletilen tozlarda gerçekleşmiştir. Bu tozlar yaklaşık olarak ağırlıkça % 25 oranında içerisinde “su” olan ikincil fazlara ayrılmıştır. 48 saat suda bekletilen tozlarda SrAl₂O₄ konut kristalinin bütünüyle yapısal bozunmaya uğradığı sonucuna varılmıştır. Benzer şekilde suda 48 saat bekletilen Al₂O₃ ve TiO₂ kaplı tozlarda ise sırasıyla % 3.36 ve % 1.37 oranında bir ağırlık kaybı söz konusu olmuştur. Dolayısıyla, aynı sürede suda bekletilmiş kaplanmamış ve kaplı ışıldar tanecikler arasındaki TGA analizi ile

belirlenen ağırlıkça % kayıp farkı dikkat çekmektedir. Kaplı taneciklerde belirlenen, düşük derecede olan bu ağırlık kayıplarının kaynağı SEM ve optik mikroskop görüntülerinde gözlenen kısmi bozunmaya uğrayan ve kaplama sırasında topaklaşmış şekilde olup, tüm yüzeylerinin homojen olarak kaplanmadığı tahmin edilen taneciklere bağlanabilir. ALD kaplama sürecinin anlatıldığı Bölüm 3.4’de ışıldarın tozların tekstil keseler içinde reaktör haznesine yerleştirildiği bahsedilmiştir. Tekstil keseler içine birkaç gram koyulan bu taneciklere önce 3 saat vakum, sonra istenen kaplama kalınlığına göre ALD kaplama çevrimi tekrarlanmaktadır. Bu süreç Al_2O_3 kaplamada 5 nm kalınlık için 40 çevrim ve 10 nm kalınlık için 80 çevrim şeklindedir. Ayrıca $120\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta bir numuneye her bir çevrimde yaklaşık $1.25\text{ \AA}$ kalınlıkta Al_2O_3 kaplanmaktadır. Çevrim sayısı ve süresi taneciklerin maruz kalacağı öncü madde miktarını doğru orantılı bir şekilde etkilemektedir. ALD kaplama süreci ışıldar tozların TiO_2 kaplanmasında ise şu şekildedir: Çizelge 3.1’de verilen 10800 sn vakuma alma ve 900 sn N_2 ile arındırma Al_2O_3 kaplama sürecinde aynı olmak üzere, 13 nm TiO_2 kaplama için çevrim sayısı 200 olarak belirlenmiştir. Çünkü her bir çevrimde kaplanan TiO_2 kalınlığı yaklaşık $0.65\text{ \AA}$ olarak belirlenmiştir. Bu bilgiye Şekil 4.80’de verilen TiO_2 kaplama süreci için geçerli olan ve her bir kaplama çevrimi için sıcaklığa bağlı kaplama kalınlığını belirlemeye yönelik çalışmalara ait grafikten ulaşılmıştır.



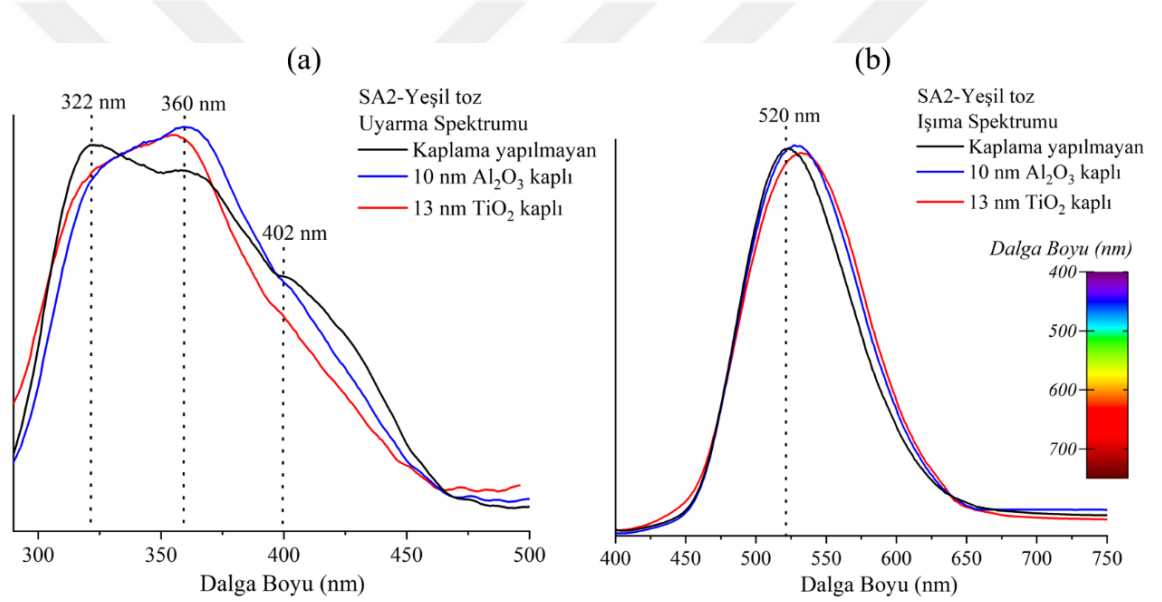
Şekil 4.80. ALD ile TiO_2 kaplama sürecinde her bir çevrim için sıcaklığa bağlı olarak kaplama kalınlığı miktarını belirlemeye yönelik çalışmalara ait grafik

Şekil 4.80’de verilen çalışma dikkate alınarak ışıldar taneciklere 13 nm TiO_2 kaplama işlemi ALD sürecinde 200 çevrim olarak gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak, ışıldar tozlar Al_2O_3 ile kaplama sürecine göre TiO_2 kaplamada daha uzun süre metal oksit tabaka ile kaplama süreç çevrimine maruz kalmaktadır. Bu da her bir taneciğin homojen kaplanma ihtimalini arttırmaktadır. Dolayısıyla, 48 saat suda bekletilen kaplı tozlara ait TGA analiz sonuçlarına göre TiO_2 kaplı taneciklere ait ağırlık kaybının (% 1.37), Al_2O_3 kaplı taneciklere (% 3.36) göre daha az olması ışıldar tozların kaplama sırasında öncü maddeye maruz kalma süresine bağlanmaktadır.

4.5.8.5. PL spektrofotometre analiz sonuçları

Kaplı SA2-Yeşil ışıldar tozların fotolüminesans analizleri kapsamında uyarma ve ışımaya spektrumları incelenmiştir. Şekil 4.81’de kaplanmamış tozlar ile 10 nm Al_2O_3 ve 13 nm TiO_2 kaplı ışıldar tozlara ait uyarma (a) ve ışımaya (b) spektrumları verilmiştir.

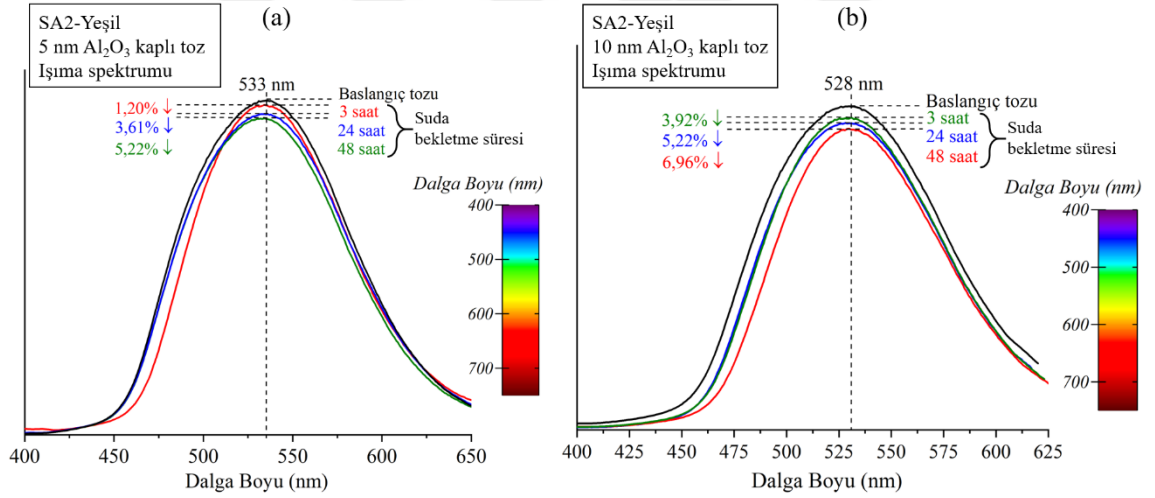


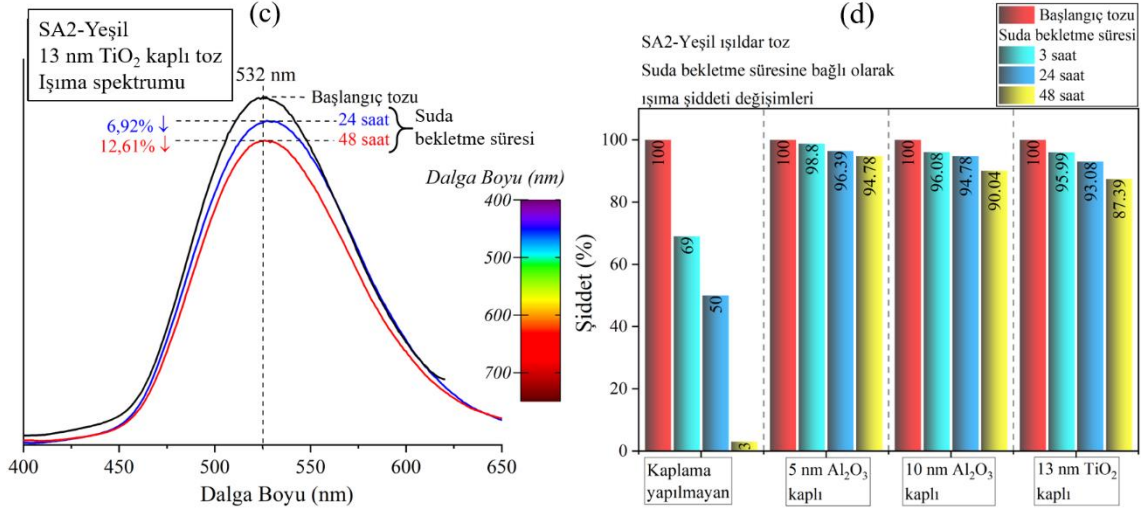
Şekil 4.81. SA2-Yeşil kaplanmamış tozlar ile 10 nm Al_2O_3 ve 13 nm TiO_2 kaplı tozlara ait uyarma (a) ve ışımaya (b) spektrumları

Şekil 4.81’e göre kaplanmamış ve kaplı ışıldar tozların benzer uyarma ve ışımaya spektrumlarına sahip oldukları belirlenmiştir. Uyarma spektrumlarında her üç çalışmada da geniş band uyarma dalga boyuna ve 320 nm, 360 nm ile 400 nm civarındaki piklerin bir araya gelmesi ile oluşan kompozit bir pike sahiptir. Burada kaplanmamış ışıldar tozlar 322 nm’de maksimum pik veriyorken, kaplı ışıldarların maksimumu 360 nm civarındadır. Kaplanmamış ve kaplı ışıldarlar farklı uyarma dalga boyunda maksimuma sahip olsa da her iki çalışmada 520 nm civarında ışımaya elde edilmiştir. Başlangıçta 322 nm olan uyarma pikinin 10 nm Al_2O_3 ve 13 nm TiO_2 kaplamalar sonrası 360 nm’ye kayma nedeninin tanecik yüzeyi ile kaplama malzemesi arasındaki etkileşim ile ilgili olduğu düşünülmektedir (Kuo ve ark., 2008). Bu etkileşimde taneciklerde yüzeydeki

kristal yapı, amorf Al_2O_3 ya da TiO_2 katman nedeniyle bozunmuş, bozunmanın da kristalde hatalar şeklinde olduğu tahmin edilmektedir. Bu etkileşim ışıma karakterisitğinde yıkıcı bir etkide bulunmamış; ışıma şiddeti ya da dalga boyu bu durumdan etkilenmemiştir. Uyarma spektrumunda gözlenen 360 nm'ye doğru kayma da ışıma özelliklerini etkileyecek bir değişime neden olmamıştır. Tüm bu sonuçlar, kaplı ışıldar tozların kaplanmamış olanlar ile büyük ölçüde aynı ışıma özelliğini göstermesi nedeniyle önemlidir ve kaplı tozların da kaplanmamışlarla aynı uygulamalarda kullanılabileceğini göstermiştir.

Kaplama neticesinde ışıldar tozların başlangıçtaki ışıma özelliklerini korumuş olmaları anlaşıldıktan sonra bu tozlar, kaplanmamış tozlarla aynı şekilde ve zaman aralıklarında suda bekletme deneylerine tabi tutulmuşlardır. Şekil 4.82 (a-b-c)'de suda 3 saat, 24 saat ve 48 saat bekletilen SA2-Yeşil 5 nm Al_2O_3 , 10 nm Al_2O_3 ve 13 nm TiO_2 kaplı ışıldar tozlara ait ışıma spektrumları; Şekil 4.82 (d)'de ise kaplanmamış tozların suda bekletme deneylerinden elde edilen ışıma şiddeti değişimleri ile kaplı tozlara ait değişimler bir arada bar grafik şeklinde verilmiştir.





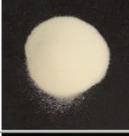
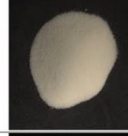
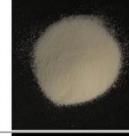
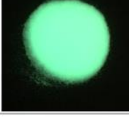
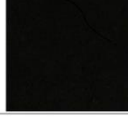
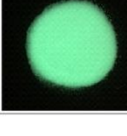
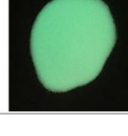
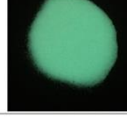
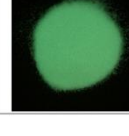
Şekil 4.82. Suda 3 saat, 24 saat ve 48 saat bekletilen SA2-Yesil 5 nm Al₂O₃ (a), 10 nm Al₂O₃ (b) ve 13 nm TiO₂ (c) kaplı ışıldar tozlara ait ışıma spektrumları ve suda bekletme deney numunelerinden elde edilen ışıma şiddeti değişimlerini gösteren bar grafik (d)

Şekil 4.82 (a-b-c) dikkatli bir şekilde incelendiğinde öncelikle ışıldar tozlar için seçilen Al₂O₃ ya da TiO₂ metaloksit nano-katmanlar suya karşı ışıma özelliklerini korumaktadırlar. Kaplama malzemesine ek olarak kaplama kalınlığı da ışıma özellikleri-suda bekletme ilişkisinde önemli bir parametredir. Mali yönden ve süre tasarrufu açısından tanecik yüzeyleri 5 nm kaplı tozların su içerisinde 48 saat sonunda ışımlarının etkilenmemiş olması da önemli bir sonuçtur.

Şekil 4.82 (d)'de verilen bar grafikler, suda bekletilen kaplanmamış ışıldar tozlar ile Al₂O₃ ve TiO₂ kaplı tozların ışıma şiddetlerindeki değişimler bir arada ve kolay kıyaslanabilir şekilde oldukları için önemlidir. Kaplanmamış tozların suda yapısal kararlılıklarının olmadığı tez süresince yapılan çalışmalarda belirlendiği için ışıma şiddetlerinde önemli ölçüde meydana gelen düşüşler şaşırtıcı olmamıştır. Kaplı taneciklerde ise özellikle 48 saat suda bekletilmeleri neticesinde ışıma şiddetlerinde az da olsa bir düşüş söz konusu olmuştur. Bu düşüşler kaplanmış tozlar içindeki az sayıda kısmi kaplanmış taneciklere, dolayısıyla kısmi hidroliz olmuş taneciklere bağlanmıştır.

4.5.8.6. Işıldar taneciklere ait aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları

Kaplanmamış ve 10 nm Al₂O₃ ve 13 nm TiO₂ kaplı SA2-Yesil ışıldarların başlangıç ve 48 saat suda bekletilen tozlarına ait aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları Şekil 4.83'de verilmiştir.

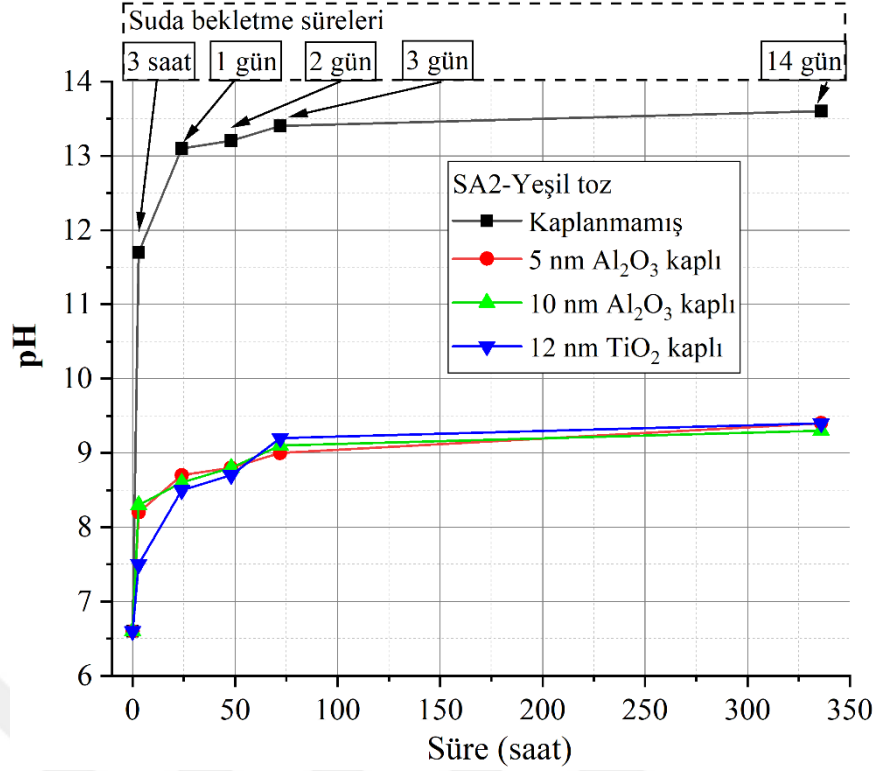
SA2-Yeşil	Kaplama yapılmayan toz		10 nm Al ₂ O ₃ kaplı toz		13 nm TiO ₂ kaplı toz	
	Başlangıç	48 saat	Başlangıç	48 saat	Başlangıç	48 saat
Aydınlık						
Karanlık						

Şekil 4.83. SA2-Yeşil kaplama yapılmayan tozlar ile 10 nm Al₂O₃ ve 13 nm TiO₂ kaplı ışıldarların başlangıç ve 48 saat suda bekletilen tozlarına ait aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları

Şekil 4.83’de verilen fotoğraflarda karanlık ortam fotoğrafları her ışıldar toz 15 dk mor ötesi (360-395 nm) ışıkla uyarıldıktan hemen sonra çekilmiştir. Fotoğraflarda ilk dikkat çeken, 48 saat suda bekletilen kaplanmamış ışıldar tozun aydınlık ortam fotoğrafında başlangıç halinden tamamıyla farklı şekilde beyaz renkte topaklaşmış toz kümeleridir. Aynı toz, karanlık ortamda hiç ışımamaktadır. 10 nm Al₂O₃ ve 13 nm TiO₂ kaplı ışıldarların her ikisi de 48 saat suda bekletilmelerine rağmen aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları başlangıç halleri ile oldukça benzerdir. Ayrıca, kaplı ışıldar tozlar suda bekletildiklerinde hidrofobik (su sevmeyen) davranarak topaklaşma eğilimi göstermemişlerdir. Bu durum kaplanmamış tozlarda topaklaşma ve bozunmaları şeklinde gerçekleşmiştir.

4.5.8.7. pH ölçüm sonuçları

Tez çalışmalarında kaplı ve kaplanmamış SA2-Yeşil ışıldar tozların sudaki davranışları pH ölçümleri ile de incelenmiştir. Suda (deiyonize su) bekletilen ışıldar tozlar bozunduğu/hidrolize olduğu için Bölüm 4.5.3’de verilen 4.6-4.9 numaralı tepkimelere göre sudaki OH⁻ iyonları süspansiyonun pH değerinin arttırmıştır (Guo ve ark., 2007; Li ve ark., 2009). Şekil 4.84’de 14 güne kadar deiyonize suda bekletilen kaplanmamış SA2-Yeşil tozlar ile 5 nm Al₂O₃, 10 nm Al₂O₃ ve 13 nm TiO₂ kaplı tozların pH değerleri verilmiştir.

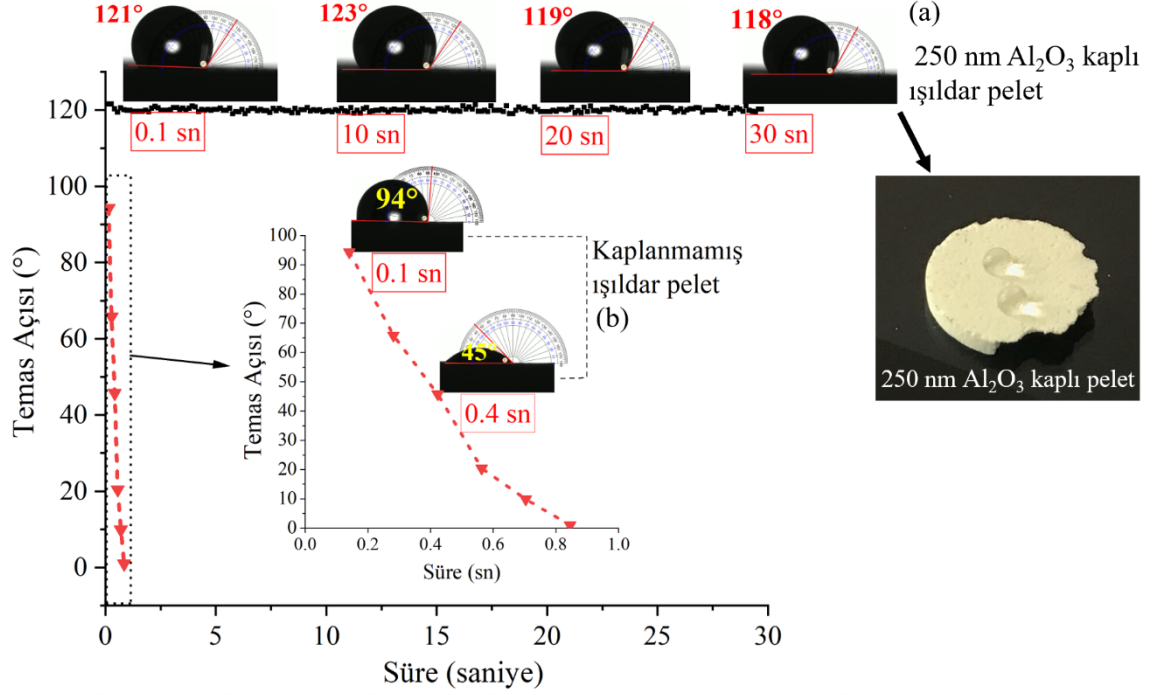


Şekil 4.84. 3 saat, 1 gün, 2 gün, 3 gün ve 14 gün deiyonize suda bekletilen kaplanmamış SA2-Yeşil tozlar ile 5 nm Al₂O₃, 10 nm Al₂O₃ ve 13 nm TiO₂ kaplı tozların pH değerleri

Şekil 4.84’de kaplanmamış ışıldar tozlar ile kaplı tozların suda bekletilme sürelerine bağlı olarak ölçülen pH değerleri kıyaslandığında belirgin bir fark söz konusu olmuştur. Deiyonize suyun ortamda herhangi bir hidrolizin olması durumunda pH ölçümüne hassas bir tepki vereceği düşünüldüğünde, kaplanmamış tozların yanı sıra kaplı ışıldar taneciklerin de yüzeylerinin su gruplarınca işgal edildiği ve/veya homojen kaplanmayan taneciklerin neden olduğu kısmi hidroliz nedeniyle pH değerlerinde bir artış (7→9.3) söz konusu olmuştur. Ancak bu değerler 2 gün ile 14 gün arasındaki ölçümlerde sabit kalmıştır. Hidroliz hem kaplı hem de kaplanmamış tozlarda ilk 2 gün içinde hızlı bir şekilde gerçekleşerek belirli bir pH değerinde pik yapmış, daha sonra sabit devam etmiştir. XRD, SEM, TGA gibi analiz sonuçları da kaplanmamış SA2-Yeşil ışıldar tozların sudaki davranışlarında taneciklerde tam bir bozunmanın gerçekleşmesi bakımından 2 günün (48 saat) kritik bir zaman dilimi olduğunu göstermiştir.

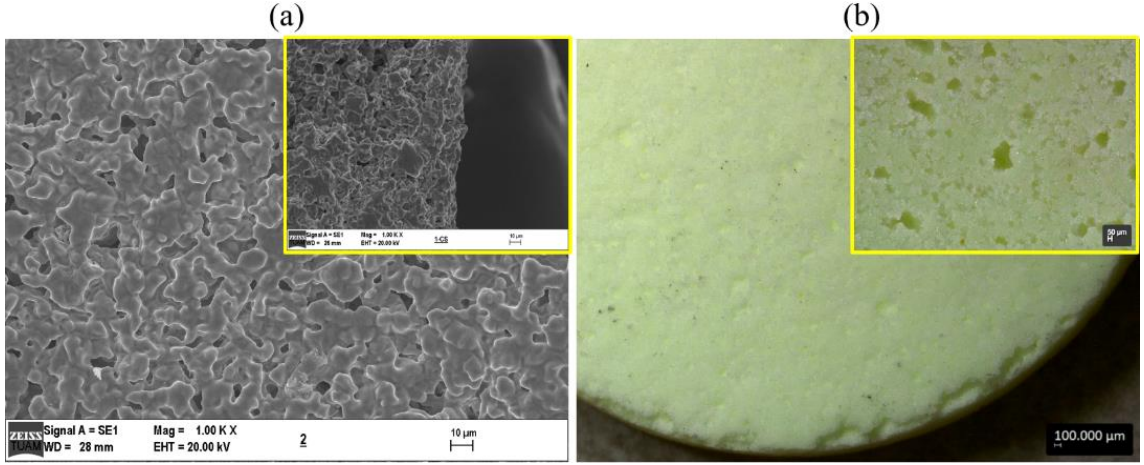
4.5.8.8. Temas açısı analiz sonuçları

Temas açısı ya da diğer adıyla su damlacığı testi yalnızca SA2-Yeşil 250 nm Al_2O_3 kaplı ve kaplanmamış pelet ışıldarlara yapılmıştır. Temas açısı analizi sonucu elde edilen verilere göre çizilen grafik, Şekil 4.85’de verilmiştir.



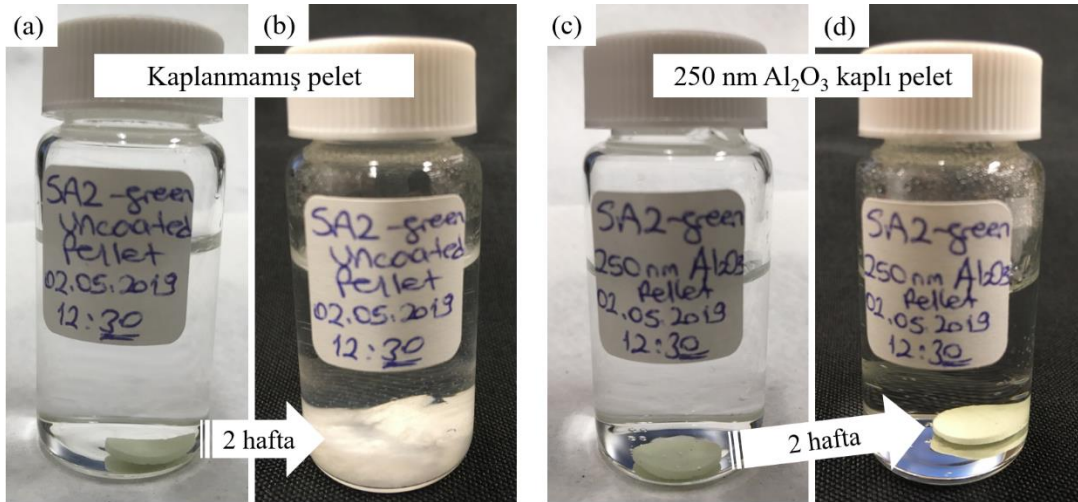
Şekil 4.85. SA2-Yeşil 250 nm Al_2O_3 kaplı ışıldar pelete (a) ve kaplanmamış ışıldar pelete (b) ait temas açısı analiz sonuçları

Bu çalışmada kullanılan peletler, stokiometrik karışımları hazırlanan kimyasalların ön-ısıt işlemleri yapıldıktan sonra 2-ton basınç altında 13 mm çaplı peletler hale getirilerek 1390 °C’de 150 dk ısıt işlem ile üretilmiştir. Üretilen bu peletler Şekil 4.86’de verilen SEM (a) ve optik mikroskop (b) görüntülerinde olduğu gibi bünyelerinde oldukça fazla mikro-delik barındırmaktadır. Su damlacığı temas açısı analizine göre kaplanmamış pelet yüzeyine su damlacığı temas ettiği anda (~0.8 sn) pelet tarafından absorbe edilmiştir. Oldukça kısa bir zaman diliminde gerçekleşen bu olay, pelet numunenin yüzey ve iç kısmındaki mikro-deliklerin varlığından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.86. Kaplanmamış SA2-Yeşil ışıldar peletlere ait SEM (a) ve dijital optik mikroskop (b) görüntüleri

250 nm Al_2O_3 kaplı pelette ise tamamiyle farklı bir durum söz konusudur. 30 saniye boyunca ölçülen temas açısı değerleri Şekil 4.85’de görüldüğü gibi ortalama 120° temas açılı noktalar şeklinde kararlı, düz bir çizgi ortaya çıkarmıştır. Temas açısının 30 saniye boyunca geniş açılı (121° - 118°) kalmış olması, yüzeyin Al_2O_3 kaplama sonrasında su sevmez hale geldiğini göstermektedir. Ayrıca, aynı pelete suda bekletme deneyi yapılmış ve suda 2 hafta bekletilmesine rağmen Şekil 4.87 (c-d)’de gösterildiği gibi bozunmaya uğramamıştır. Suda 2 hafta bekletilen kaplanmamış peletin ise Şekil 4.87 (a-b)’de gösterilen cam şişe içerisinde bozunduğu ve suyun da berraklığının kaybolmasına neden olduğu açık bir şekilde görülmektedir.



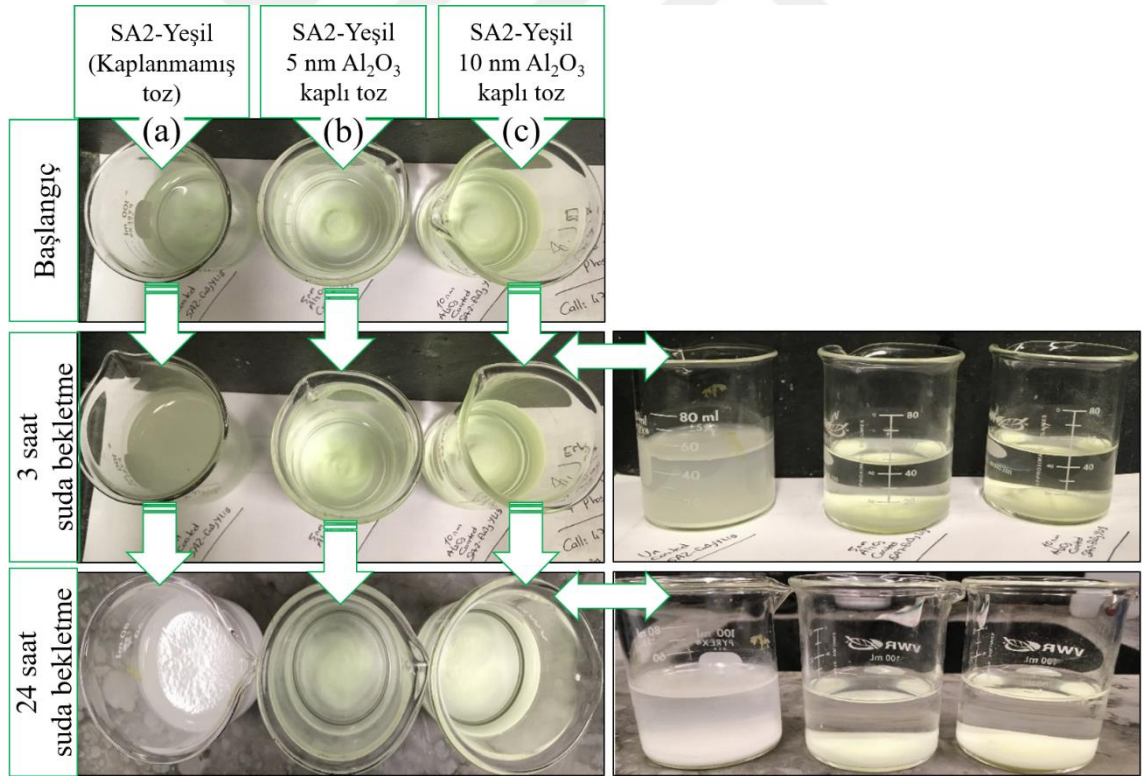
Şekil 4.87. SA2-Yeşil kaplanmamış pelet (a-b) ve 250 nm Al_2O_3 kaplı pelete (c-d) ait 2 hafta suda bekletme çalışmasına ait fotoğraflar

250 nm Al_2O_3 kaplı SA2-Yeşil ışıldar peletin 2 hafta boyunca suda bozunmadan kalabilmesi kaplama işleminin başarılı olduğunu ve suya karşı koruma özelliğini net bir

şekilde ortaya koymuştur. Diğer önemli husus, yüzeyinde ve içinde birçok deliklere sahip olan SA2-Yeşil peletin suda 2 hafta boyunca bozunmadan kalabilmiş olması, peletin deliklerindeki iç yüzeylerin de kaplanabildiğini göstermiştir. Dolayısıyla, malzeme yüzeyi ya da tanecik ne kadar pürüzlü olursa olsun ALD yönteminde kaplama kalınlık kontrollü (Å seviyesinde) ve homojen olduğu için reaktör haznesine verilen öncü maddenin nüfuz edebildiği her noktaya kaplama yapmak mümkündür (Weimer, 2019).

4.5.8.9. Suda bekletilen ışıldar taneciklere ait fotoğraflar

Kaplanmamış tozlar ile 5 nm ve 10 nm Al_2O_3 kaplı SA2-Yeşil ışıldar tozların suda bekletme deneylerinden bir tanesine ait fotoğraflar Şekil 4.88 (a-b-c)'de verilmiştir. Bu deneyler birkaç defa tekrarlanmak suretiyle kaplanmamış ve özellikle kaplanmış tozların suda farklı zaman aralıklarındaki davranışları ve tekrarlanabilirliği incelenmiştir.

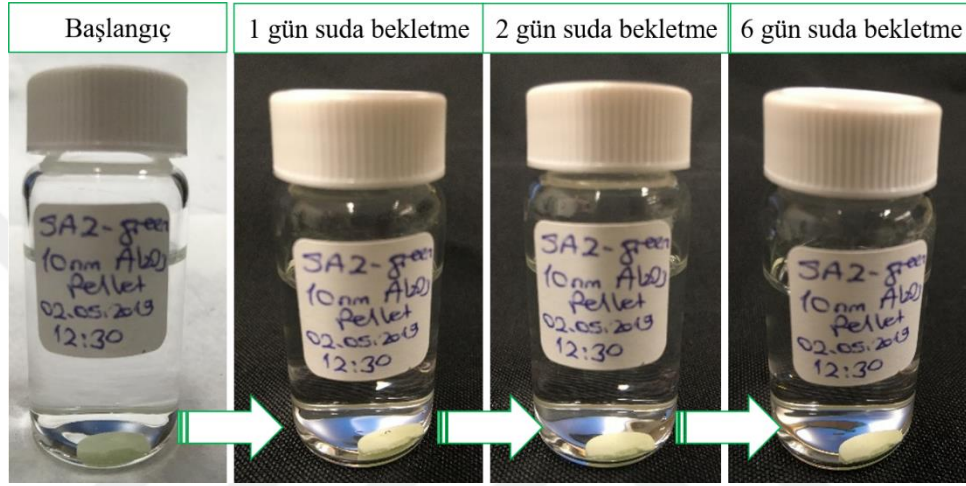


Şekil 4.88. Kaplanmamış tozlar (a) ile 5 nm (b) ve 10 nm (c) Al_2O_3 kaplı ışıldar tozların 3 saat ve 24 saat suda bekletme deneylerine ait fotoğraflar

Şekil 4.88 (a-b-c)'de verilen fotoğraflar incelendiğinde soldan sağa kaplanmamış ve kaplanmış taneciklerin su içerisindeki fiziksel görünümünde zaman ilerledikçe belirgin şekilde farklılık ortaya çıkmaktadır. İlk 3 saat içerisinde kaplanmamış ışıldar

taneciklerin olduğu su berraklığını yitirmekle birlikte taneciklerde bozunmanın ve hidrolizin başladığı anlaşılmaktadır. Hem 5 nm Al_2O_3 hem de 10 nm Al_2O_3 kaplı ışıldar taneciklerin suda 24 saat sonrasında dahi kararlılığını koruduğu, gerek suyun berraklığından gerekse taneciklerin fiziksel görünümünün korunmalarından anlaşılmaktadır.

Şekil 4.89’da verilen fotoğraflar ise 10 nm Al_2O_3 kaplı ışıldar peletin başlangıç hali ile 1 gün, 2 gün ve 6 gün suda bekletme deneylerine aittir.

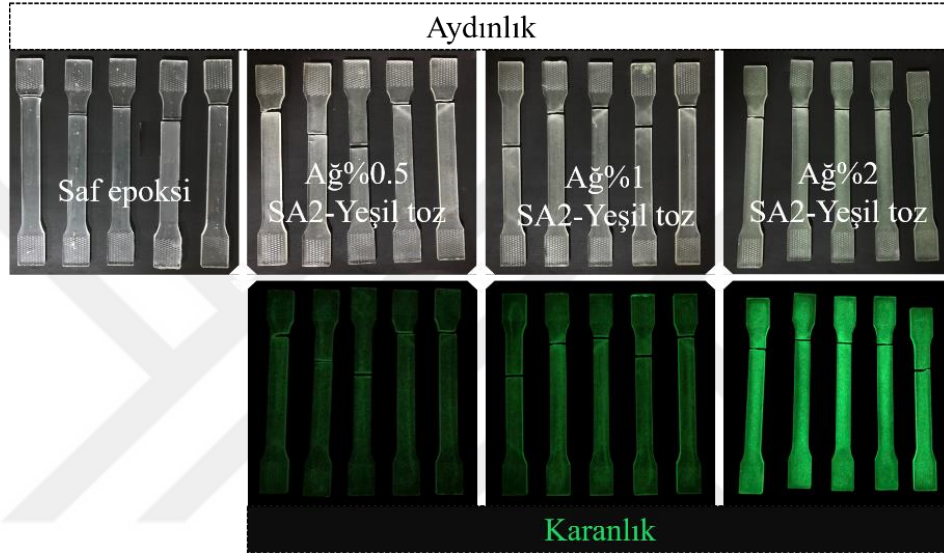


Şekil 4.89. 10 nm Al_2O_3 kaplı ışıldar peletin başlangıç hali ile 1 gün, 2 gün ve 6 gün suda bekletme deneylerine ait fotoğraflar

Şekil 4.89’da verilen fotoğraflarda 10 nm Al_2O_3 kaplı ışıldar peletin bulunduğu suyun berraklığını 6 gün geçmesine rağmen koruduğu gözlenmiştir. Işıldar pelette ise herhangi bir bozunma gerçekleşmemiştir.

4.5.9. Mekanik deneyler sonunda saf epoksi ve epoksi-ışıldar toz kompozit çekme numunelerinin yüzey hasar analiz sonuçları

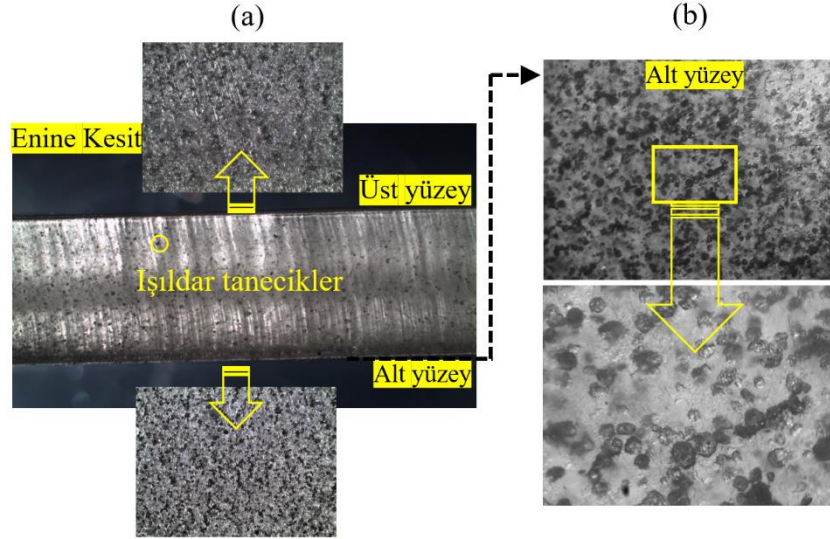
Çekme deneyleri sonrasında kopan saf epoksi ve epoksi-ışıldar toz kompozit numunelerinin kırılma yüzeylerine stereo mikroskop ve SEM analizleri yapılmıştır. Bu gözlemler numunelerin çekme eksenine dik yüzeylerine (kopma yüzeyi) yapılmıştır. Şekil 4.90’da çekme deneyleri yapılmış ve kopmuş numunelerin aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.90. Çekme deneyleri yapılmış ve kopmuş saf epoksi ve epoksi-ışıldar toz kompozit numunelerin aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri

Şekil 4.90’da verilen fotoğraflar incelendiğinde saf epoksi dâhil ışıldar toz ilaveli epoksi numunelerin neredeyse hepsi uç bölgelere yakın yerlerden kopmuştur. Karanlık ortam fotoğrafları çekilmeden hemen önce epoksi-ışıldar toz karışım numuneler 15 dakika morötesi ışık ile (360/395 nm) uyarılmıştır. Bu çalışmaların karanlık ortam fotoğraflarına göre, epoksi içerisindeki ışıldar toz miktarı arttıkça (ağ. % 0.5→% 2) karanlıkta ışıma şiddetinin de arttığı görülmektedir.

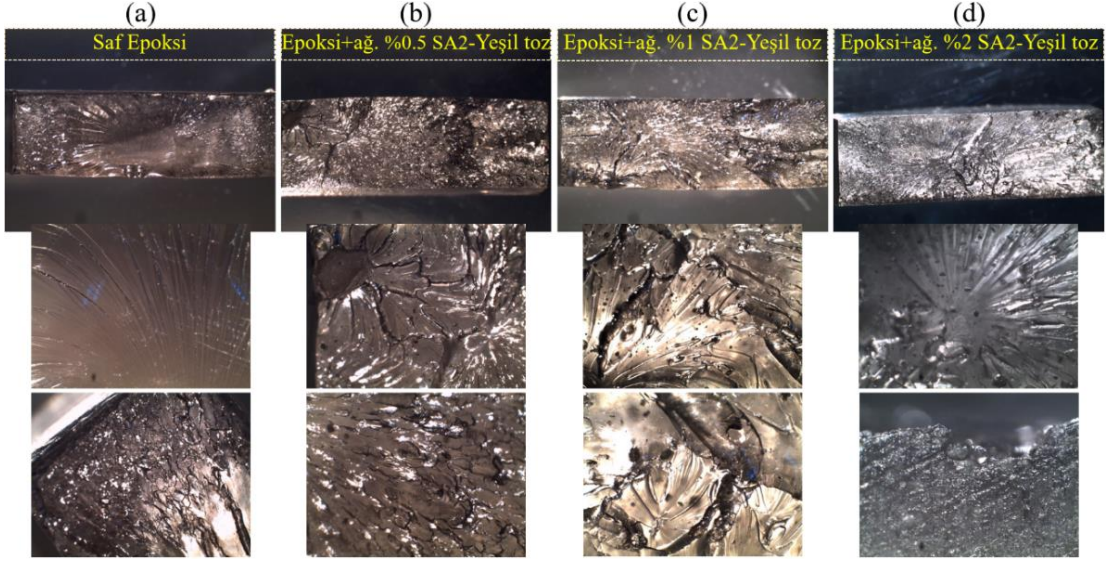
Şekil 4.91’de ağırlıkça % 2 SA2-Yeşil ışıldar toz içeren ve enine kesit görüntüsü verilen epoksi-ışıldar toz kompozit numunenin farklı yüzeylerinde ait görüntüler verilmiştir.



Şekil 4.91. Ağırlıkça % 2 SA2-Yeşil ışıldar toz içeren epoksi-ışıldar toz kompozit numunenin farklı yüzeylerinde ait görüntüler

Ağırlıkça % 2 SA2-Yeşil ışıldar toz içeren epoksi-ışıldar toz kompozit numunenin Şekil 4.91'deki enine kesit görüntüsünde kalıba dökümü takiben 1 haftalık kürlemenin sonunda her ne kadar numunenin tabandan yüzeye kadar her bölgesinde tanecikler dağınık görünse de, taneciklerin daha çok alt yüzeye (kalıp tabanına) toplandığı anlaşılmaktadır. Stereo mikroskop görüntüsünde görünen siyah noktacıklara daha yakından bakıldığında ve Şekil 4.91 (b)'deki gibi görüntüleri alındığında bunların ışıldar tanecikler olduğu belirlenmiştir.

Daha sonra Şekil 4.90'da fotoğrafları verilen numunelerden uygun olanlar stereo mikroskop ve SEM analizleri için seçilmiştir. Seçilen numunelerin kırılma yüzeylerine ait stereo mikroskop görüntüleri Şekil 4.92'de verilmiştir.



Şekil 4.92. Saf epoksi (a) ve epoksi-SA2-Yesil ışıldar toz kompozit numunelerin (b-d) çekme deneyi sonrası kırık yüzeylerine ait stereo mikroskop görüntüleri

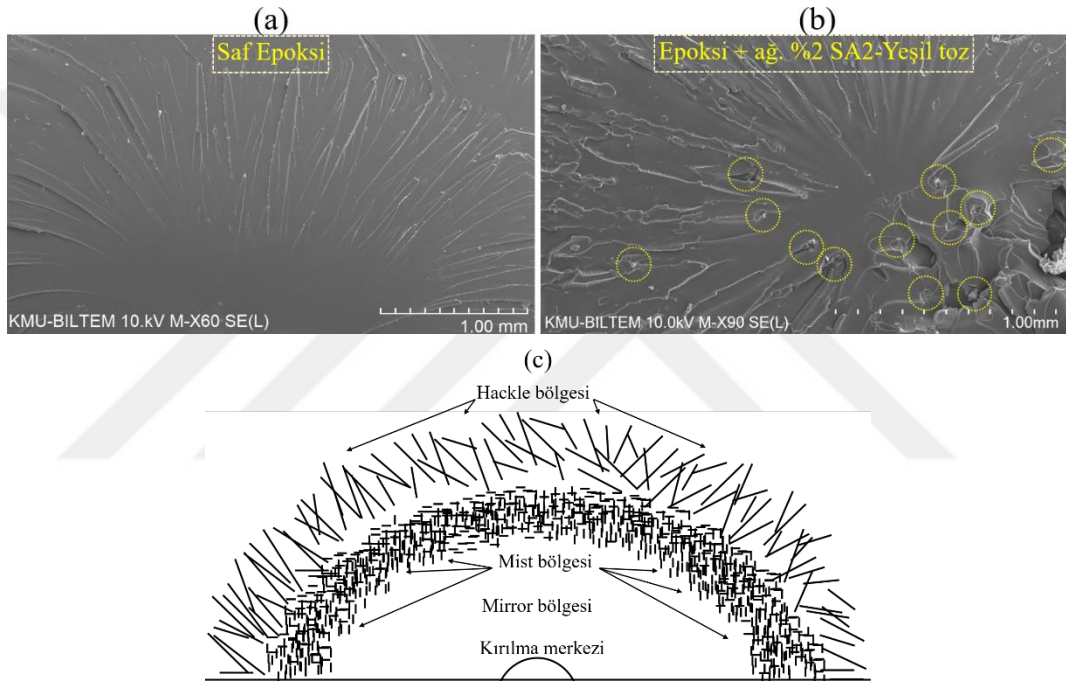
Şekil 4.92’de verilen stereo mikroskop görüntülerinde saf epoksi ile epoksi-ışıldar toz kompozit yapıların kırılma yüzeyleri arasında belirgin bir farkın olduğu söylenebilir.

Epoksi reçineler termoset polimerlerdendir ve belirli sıcaklıklarda kürleşerek daha sert ve dayanıklı hale gelmektedirler. Bu tür malzemeler yapıştırıcılar olarak da adlandırılmakla birlikte çekme dayanımları yüksektir. Kopma ve kırılmalara karşı direnci fazla olan termoset yapıştırıcıları metaller, seramik, ahşap, cam ve benzeri yapısal malzemelerin yapıştırılmasında kullanılır. Termosetler sert ve kuvvetli yapıştırma sağlarlar. Bulundukları yerden sıyrılarak ayrılmaları zordur. Soğuk, sıcak, rutubet, atmosferik şartlar ve yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklıdırlar. Termoset polimerlerden epoksi reçineleri birden fazla epoksi grubu içeren ve termoset ürünlere dönüşen ön polimerlerdir. Epoksi reçinesi sertleştirilmemiş haliyle viskoz sıvı veya kırılğan katı halde bulunan ve ısıtıldığında sıvı hale gelen bir polimerdir. Farklı özelliklerde epoksi reçinelerin üretilmesi de mümkündür. Epoksi reçineler kendi başlarına kullanılmazlar, formülasyona katılan başka maddelerle polimerize olarak veya çapraz bağlanarak değişik özelliklere sahip termoset yapıda plastik madde oluştururlar. Kimyasal reaksiyon sonucu (kür işlemi sertleşme veya çapraz bağlayıcı ajanlarının kullanımı sonucu) elde edilen sert, geri dönüşü olmayan bir reçine meydana gelir (Kaya, 2004; Park ve ark., 2018; Hoque ve ark., 2019).

Şekil 4.92 (a)’da saf epoksi reçineli numunenin kırılma yüzeyleri incelendiğinde tipik gevrek kırılma sürecinde olduğu gibi yüzey daha düz ve pürüzsüzdür. Ancak, Şekil

4.92 (b-d)'de gösterildiği gibi farklı oranlarda ısıldar toz ilave edilmiş epoksi-ısıldar toz kompozit malzemelerin kırılma yüzeyleri ise nehir akıntıları gibi dallanmış yapılar daha pürüzlü ve taneciklidir. Stereo mikroskop altında ısıldar toz içeren şeffaf epoksi numunenin içinde dağınık haldeki tanecikler de belirgin bir şekilde görünmektedir.

Şekil 4.93'de saf epoksi reçine ile ağırlıkça % 2 SA2-Yeşil ısıldar toz içeren epoksi-ısıldar toz kompozit numunenin çekme deneyi sonrası kırılma yüzeylerine dik olacak şekilde çekilen genel bir SEM görüntüsü ve kırılma malzemelerde oluşan tipik kırılma yüzey özelliklerini gösteren şema (Castilone ve ark., 2002; Smith ve Mecholsky, 2011; Du ve ark., 2014) (c) verilmiştir.



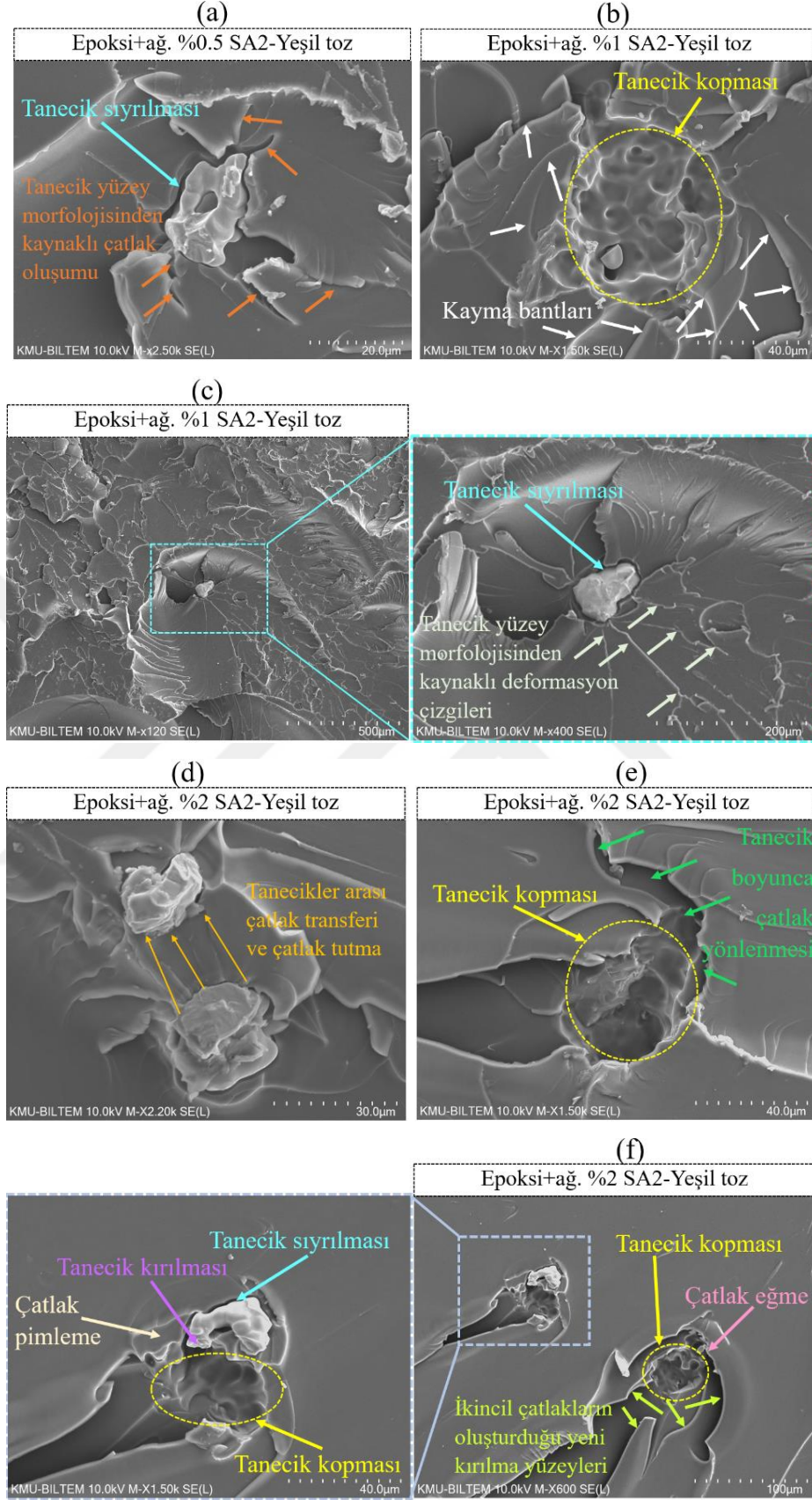
Şekil 4.93. Saf epoksi reçine (a) ile ağırlıkça % 2 SA2-Yeşil ısıldar toz içeren epoksi-ısıldar toz kompozit numunenin (b) çekme deneyi sonrası kırılma yüzeylerine dik olacak şekilde çekilen SEM görüntüsü ve kırılma malzemelerde oluşan tipik kırılma yüzey özelliklerini gösteren şema (c) (Castilone ve ark., 2002; Du ve ark., 2014)

Şekil 4.93 (a)'da saf epoksi reçineli çekme deney numunesinin kırılma yüzeyi incelendiğinde Şekil 4.92 (a)'da verilen stereo mikroskop görüntüsünde olduğu gibi pürüzsüz bir yüzey ve kırılma söz konusudur. Bu kırılma, Şekil 4.93 (c)'de gösterilen kırılma malzemelerde oluşan tipik kırılma yüzey özelliklerini gösteren şema ile açıklandığında kırılma merkezi ile mirror ve hackle bölgeleri net bir şekilde işaretlenebilmektedir. Mirror bölgesi kırılmanın ilk başladığı noktadan sonra pürüzsüz bir şekilde oluşmaktadır. Saf epoksi numunede bu bölge geniş bir şekilde oluşmuştur. Daha sonra kırılma daha kararsız ve çukurlu, mist olarak adlandırılan bir yüzey oluşturur. Kırılma enerjisi arttıkça dengesiz olarak ifade edilebilecek bir ilerleme çatlak

dallanması ile devam eder ve pürüzlü hackle bölgesinin oluşmasına neden olur. Hackle bölgesi, çatlak ilerlemesi yönünde ilerleyen uzun çizgiler ile karakterize edilir. Bu hackle işaretleri kusurun kaynağını işaret etmektedir (Castilone ve ark., 2002; Du ve ark., 2014). Dolayısıyla, saf epoksiye ait numunede mirror bölgesinden sonra kırılma, hackle bölgesine doğru yönü değişmeyerek doğrusal bir şekilde ilerlemiştir. Hackle bölgesinde oyukların pürüzlülükleri daha azdır.

Şekil 4.93 (b)'de ağırlıkça % 2 SA2-Yeşil ışıldar toz içeren epoksi-ışıldar toz kompozit numunenin SEM görüntüsünde ise farklı bir yüzey görüntüsü, dolayısıyla farklı bir kırılma mekanizması dikkat çekmektedir. SEM görüntüsünde ışıldar tanecikler sarı renkte kesikli çemberler içinde gösterilmiştir. Bu numunede öncelikle pürüzlülükteki artış, dar bir alanda mirror bölgesi ve mist bölgesinde derin çatlaklar/çukurlar saf epoksi numunesine göre temel farklılıkları oluşturmaktadır. Yine, hackle bölgesinde daha derin oyuklar, çatlak yönelmelerinde düzensizlik ve sünek kırılma bölgelerinin olduğu görülmektedir.

Şekil 4.94'de ağırlıkça % 0.5, % 1 ve % 2 oranında SA2-Yeşil toz içeren epoksi-ışıldar toz kompozit numunelerin çekme deneyleri sonunda kırılma yüzeylerine ait SEM görüntüleri verilmiştir ve bu görüntülerde taneciklerin neden olduğu tokluk arttırma mekanizmaları işaretlenerek gösterilmiştir.



Şekil 4.94. Ağırlıkça % 0.5 (a), % 1 (b-c) ve % 2 (d-e-f) oranında SA2-Yeşil toz içeren epoksi-ışıldar toz kompozit çekme deney numunelerinin kırılma yüzeylerine ait SEM görüntüleri ve taneciklerin neden olduğu tokluk arttırma mekanizmaları

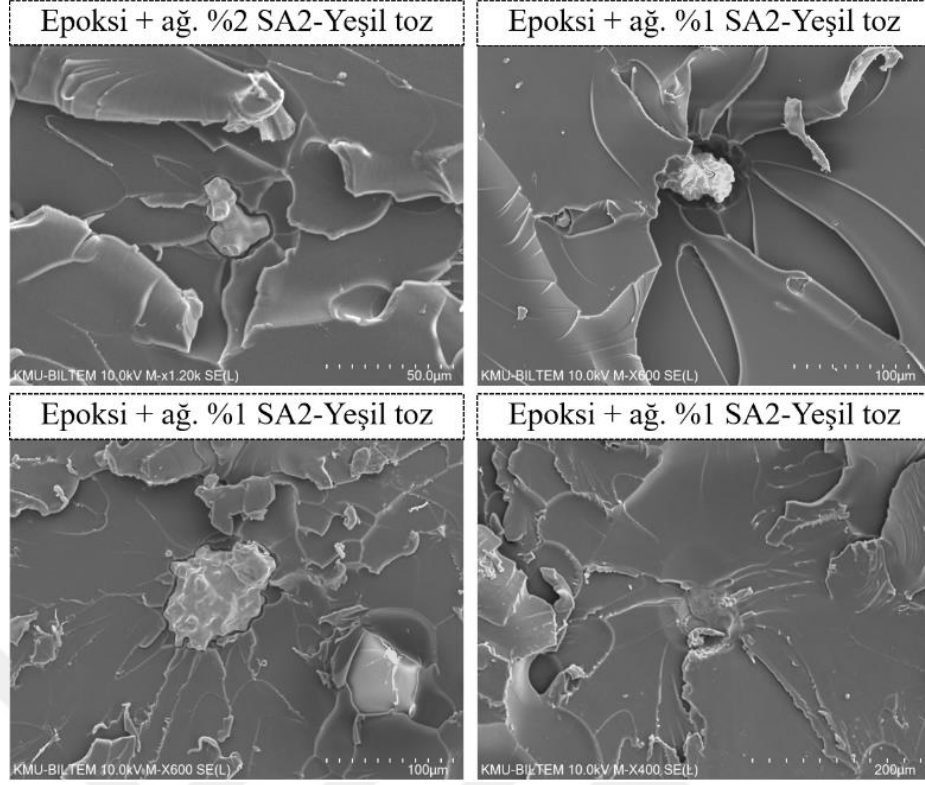
Şekil 4.94’de verilen SEM görüntülerine göre ışıldar tanecikler çekme deneyinde epoksi reçine matrisi içerisinde tanecik sıyrılması (particle pull-out), çatlak pimleme (crack pinning), çatlak eğilmesi (crack bowing) gibi tokluk arttırma mekanizmalarına neden olmaktadır (Albakry ve ark., 2003; Domun ve ark., 2015).

İşıldar tanecikli epoksi numunelerde dikkat çeken ilk tokluk arttırma mekanizması olan tanecik sıyrılması (pull-out) matris ve tanecik arasındaki ayrılmadan dolayı oluşur ve zayıf matris-tanecik ara yüzeyinden kaynaklanmaktadır (Awaja ve ark., 2016). Tanecik sıyrılmasının ileri boyutu tanecik kopması olarak gerçekleşmiştir. Şekil 4.94 (b-e-f)’de verilen SEM görüntülerinde kopan ya da yerinden ayrılan taneciklere ait izler açıkça görülmektedir.

Ayrıca, ışıldar taneciklerin morfolojileri genellikle pürüzlü ve keskin köşeli (kırık), tanecikler ise düzensiz şekilli olduğu için epoksi matris içerisinde gerilme altında çatlak oluşumlarını ve yönlendirmelerini etkileyeceği aşîkârdır (Zotti ve ark., 2016). Şekil 4.94 (c)’de tanecik şekline bağılı olarak oluşan deformasyon çizgileri bu duruma iyi bir örnektir. Yine, Şekil 4.94 (a ve e)’de tanecik morfolojisinden dolayı oluşan ya da yön değıştiren çatlaklara örnekler verilmiştir.

Şekil 4.94 (f)’de kopan bir tanecik, bu taneciğın neden olduğı çatlaklar, ikincil çatlak ve yarılmalar görülmektedir. Ayrıca çatlak eğilmesi, ya da eğilmiş çatlak olarak da ifade edilen durum dikkat çekmektedir. Çatlak eğilmesi de o bölgede taneciğın varlığı ile ilişkilendirilir, eşzamanlı gerçekleşen diğır oluşumlarla birlikte ve tokluk arttırma mekanizmalarındandır (Awaja ve ark., 2016; Zotti ve ark., 2016). Aynı görüntüde çatlak pimleme (pinning) olarak işaretilenen bölge ise epoksi-tanecik kompozit malzemelerde görölmesi muhtemel; sert ve küresel taneciklerin çatlak ilerlerken çatlağı tutma mekanizmasıdır. Bu şekle dikkat edilecek olursa kırılıp bir parçası kopan küresel ve muhtemelen sert bir tanecik ilerleyen bir çatlağın geçmesini engellemiştir (Awaja ve ark., 2016).

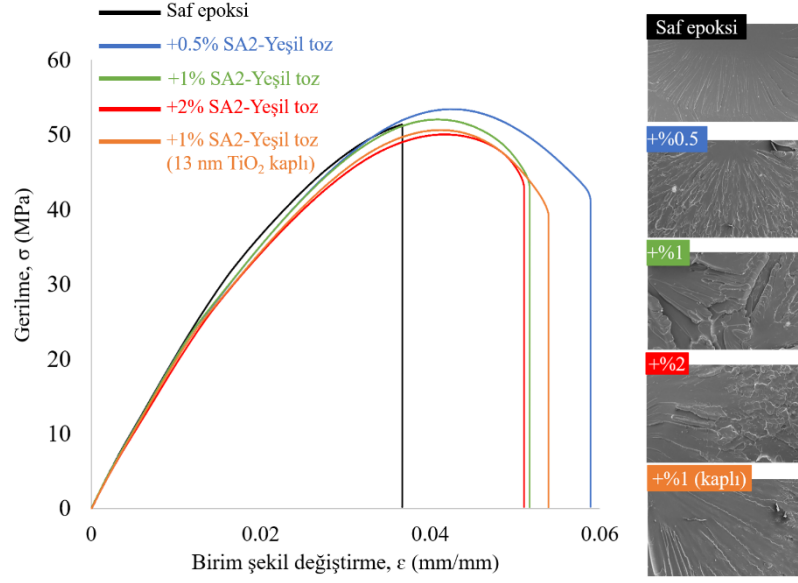
Tez çalışmalarıında epoksi-ışıldar toz kompozitlerde görölün ve Şekil 4.94’de verilen tokluk arttırma mekanizmalarından, tanecik morfolojisine bağılı olarak tanecik çevresinde oluşan deformasyon farklılıklarına örnek olabilecek SEM görüntüleri Şekil 4.95’de verilmiştir.



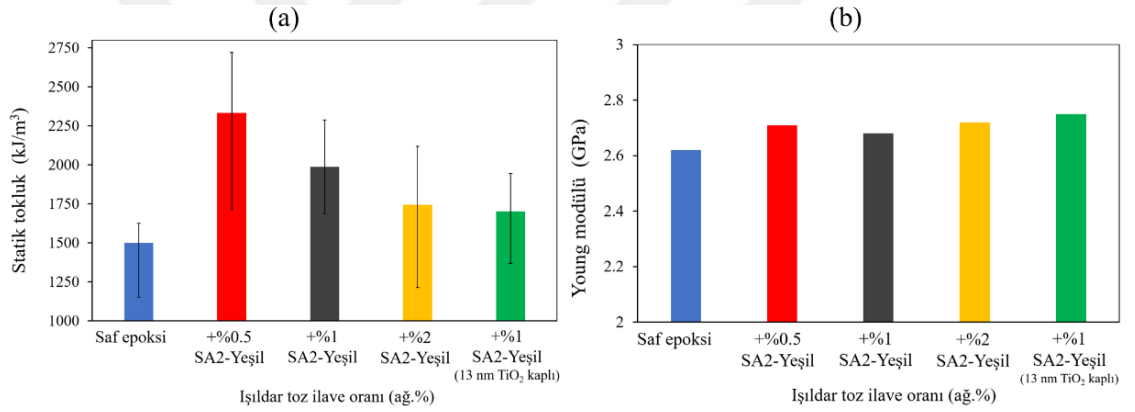
Şekil 4.95. Tanecik morfolojisine bağlı olarak tanecik çevresinde oluşan deformasyon farklılıklarına örnek SEM görüntüleri

Şekil 4.95’de özellikle ağırlıkça % 1 ve % 2 SA2-Yesil ısıldar toz takviyeli epoksi matrisinde gözlenen; taneciklerin morfolojisinden kaynaklanan ve taneciklerin bulunduğu bölgede rast gelinmesi muhtemel farklı tipte deformasyonlar örneklenmiştir. Tez çalışmasında elde edilen numunelere ait Şekil 4.94 ve 4.95’de gözlenen tüm deformasyon çeşitlerinin tokluk arttırma mekanizması olarak işlev gördüğü, çalışmalara ait çekme deney sonuçlarından anlaşılmaktadır.

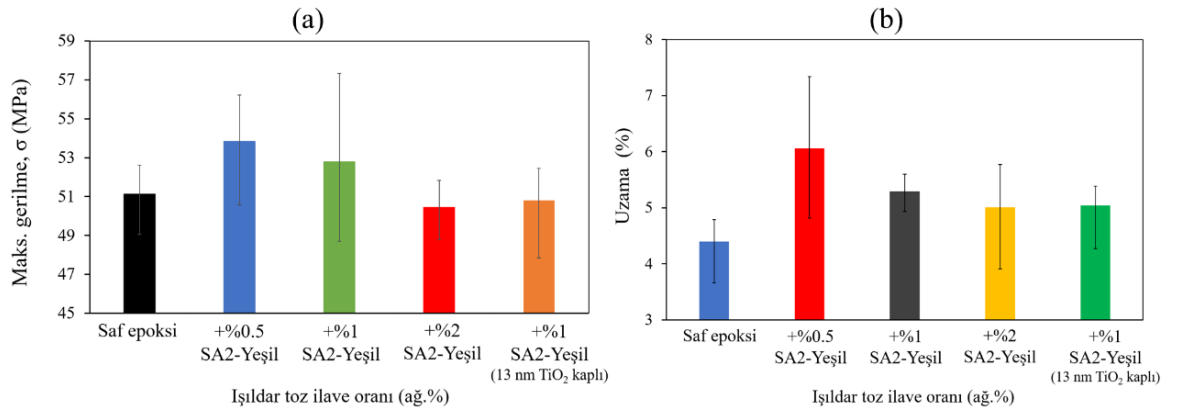
Saf epoksi ve farklı oranlarda SA2-Yesil ısıldarı ilaveli epoksi-ısıldar toz kompozit numunelerin çekme deneyleri ile elde edilen gerilme-birim şekil değiştirme grafikleri, ilgili çalışmalarda seçili numunelere ait kırık yüzey SEM görüntüleri ile birlikte Şekil 4.96’da; gerilme-birim şekil değiştirme grafiklerinden faydalanılarak hesaplanan statik tokluk (a) ve Young modülü (b) değerleri ve yine aynı numunelere ait maksimum gerilme (a) ve % uzama (b) değerleri sırasıyla Şekil 4.97 ve 4.98’de bar grafik olarak verilmiştir.



Şekil 4.96. Saf epoksi ve farklı oranlarda SA2-Yeşil ııldarı ilaveli epoksi-ııldar toz kompozit numunelerin çekme deneyleri ile elde edilen gerilme-birim şekil değıştirme grafikleri ve ilgili çalışmalarda seçili numunelere ait kırık yüzey SEM görüntüleri



Şekil 4.97. Saf epoksi ve farklı oranlarda SA2-Yeşil ııldarı ilaveli epoksi-ııldar toz kompozit numunelerin gerilme-birim şekil değıştirme grafiklerinden faydalanılarak hesaplanan statik tokluk (a) ve Young modülü (b) değeri



Şekil 4.98. Saf epoksi ve farklı oranlarda SA2-Yeşil ııldarı ilaveli epoksi-ııldar toz kompozit numunelerin maksimum gerilme (a) ve % uzama (b) değeri

Çizelge 4.11. Çekme deneyleri yapılan saf epoksi ve ağırlıkça % 0.5 ışıldar tozlu epoksi kompozit numunelere ait gerilme, uzama ve tokluk sonuçları ile ortalama değerleri, minimum/maksimum değerleri ve standart sapmaları

+% 1 SA2-Yeşil toz				+% 1 SA2-Yeşil toz (13 nm TiO ₂ kaplı)			+% 2 SA2-Yeşil toz		
	Gerilme (MPa)	Uzama (%)	Tokluk (kj/m ³)	Gerilme (MPa)	Uzama (%)	Tokluk (kj/m ³)	Gerilme (MPa)	Uzama (%)	Tokluk (kj/m ³)
1-	51.94	5.46	2034	51	4.95	1734	51.8	5.77	2120
2-	57.33	5.61	2288	50.6	5.39	1929	50	5.1	1787
3-	53.97	5.31	2046	52.1	5.33	1946	51.1	5.07	1810
4-	48.71	4.94	1689	47.9	4.28	1369	48.8	5.2	1798
5-	52.04	5.17	1883	52.5	5.27	1531	50.5	3.91	1214
Ort.	52.798	5.3	1988	50.8	5.04	1702	50.4	5.01	1746
Maks.	57.33	5.61	2288	52.5	5.39	1946	51.8	5.77	2120
Min.	48.71	4.94	1689	47.9	4.28	1369	48.8	3.91	1214
St. Sap.	3.16	0.26	221	1.82	0.46	251	1.15	0.68	328

Çizelge 4.12. Çekme deneyleri yapılan ağırlıkça % 1 ve % 2 ışıldar tozlu, ve % 1 13 nm TiO₂ kaplı ışıldar tozlu epoksi kompozit numunelere ait gerilme, uzama ve tokluk sonuçları ile ortalama değerleri, minimum/maksimum değerleri ve standart sapmaları

Saf Epoksi				+% 0.5 SA2-Yeşil toz		
	Gerilme (MPa)	Uzama (%)	Tokluk (kj/m ³)	Gerilme (MPa)	Uzama (%)	Tokluk (kj/m ³)
1-	51.4	3.66	1152	56.1	6.2	2511
2-	50.3	4.53	1558	56.2	6.07	2467
3-	52.3	4.44	1561	52.9	4.82	1715
4-	52.6	4.58	1625	53.4	5.89	2251
5-	49.1	4.79	1600	50.6	7.34	2721
Ort.	51.1	4.4	1499	53.8	6.064	2333
Maks.	52.6	4.79	1625	56.2	7.34	2721
Min.	49.1	3.66	1152	50.6	4.82	1715
St. Sap.	1.46	0.43	196	2.38	0.90	384

Çizelge 4.11 ile 4.12 ve Şekil 4.96-4.98 birlikte incelendiğinde ışıldar toz ilaveli epoksi numuneler ya da kompozit olarak ifade edilebilecek malzemelerin kopma gerilmesi ve uzama değerleri ile ilgili elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- % 0.5 ışıldar toz ilaveli epoksi kompozit numunenin kopma gerilmesi saf epoksiye göre % 5.3 oranında artmıştır. Aynı numunenin uzama miktarının da % 37.7 oranında arttığı hesaplanmıştır.
- % 1 ışıldar toz ilaveli epoksi kompozit numunenin kopma gerilmesi saf epoksiye göre % 3.3 oranında artıyorken, % 2 ışıldar tozlu epoksidede bu durum % 1.4 oranında düşüş şeklindedir. Benzer şekilde, her ne kadar uzama miktarı her iki numune için saf epoksiye göre sırasıyla % 20.5 ve % 13.9 artmış görünse de bu oranlar epoksi içerisindeki ışıldar toz miktarı arttıkça düşmüştür.
- % 1 13 nm TiO₂ kaplı ışıldar toz ilaveli epoksi numunede ise durum, kopma

gerilmesinin saf epoksiye göre % 0.6 oranında düşüşü şeklindedir. Burada, ağırlıkça aynı oranda (% 1) kaplanmamış ışıldar toz içeren epoksi kompozit numuneye ait sonuç ile birlikte değerlendirildiğinde kaplama yapılmayan tozun kopma gerilmesi pozitif yönde (artmış) iken, kaplı tozlar içeren epoksi numunenin kopma gerilmesi oldukça az bir oranda olsa da düşmüştür. Kopma gerilmesi ile uzama miktarındaki bu farkı birçok nedene ve etkin rol oynayan parametreye bağlamak mümkündür. Bu parametrelere kaplı taneciklerin, kaplama malzemesi olan amorf TiO_2 'nin yüzey gerilim ve epoksi ile etkileşim özellikleri örnek verilebilir. Bu özel durum, ilerleyen zamanlarda detaylı çalışmalarla incelemeyi gerektirmektedir.

Çizelge 4.11 ile 4.12 ve Şekil 4.97 (a)'da ise ışıldar toz ilaveli epoksi numunelerin tokluk değerleri genel olarak saf epoksiye göre artmaktadır. Ancak, ışıldar toz ağırlıkça % ilave miktarına göre tokluk değerlerindeki artış düşmüştür. % 0.5 ışıldar tozlu epoksi saf epoksiye göre % 55.6 fazla tokluk değerine sahipken, bu artış % 1, % 1 kaplı ve % 2 ışıldar toz içeren epoksi numunelerde sırasıyla % 32.6, % 13.5 ve % 16.4 oranındadır. Görüldüğü gibi, % 0.5 ışıldar toz ilaveli epoksi numune % 55.6 tokluk artışına neden oluyorken % 2 ışıldar tozlu numunede bu oran % 16.4'dür. Kopma gerilme ve uzama miktarı yorumlanırken % 1 kaplı ışıldar toz için bahsedilen özel durum tokluk değeri açısından da geçerlidir. Bu numunede tokluk değeri diğer numunelere göre en düşük oranda artışla % 13.5 olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.97 (b)'de verilen Young modülü değerlerine göre ise ışıldar toz ilaveli epoksi numunelerin tokluk değerleri saf epoksiye göre fazladır. En yüksek değer ağırlıkça % 1 oranında kaplı ışıldar toz ilave edilmiş epoksi kompozit numunesinde hesaplanmıştır.

Çizelge 4.13'de tüm numunelerin çekme deneylerinden elde edilen ortalama maksimum gerilme, % uzama, tokluk ve Young modülü değerleri özetlenmiştir.

Çizelge 4.13. Tez çalışmalarında çekme deneyleri yapılan numunelerin ortalama maksimum gerilme, %uzama, tokluk ve Young modülü değerleri

	Maks. gerilme	% uzama	Tokluk	Young modülü
Saf epoksi	51.1	4.4	1499	2.62
+% 0.5 SA2-Yeşil toz	53.8	6.06	2333	2.71
+% 1 SA2-Yeşil toz	52.8	5.29	1988	2.68
+% 2 SA2-Yeşil toz	50.4	5.01	1746	2.72
+% 1 SA2-Yeşil toz (13 nm TiO_2 kaplı)	50.8	5.04	1702	2.75

Çizelge 4.13'de verilen ortalama değerlere göre maksimum gerilme ve tokluk

her ikisi de % 0.5 ışıldar toz takviyeli epoksi kompozit numuneye aittir. Bu sonuçlar değerlendirilirken ilgili numunelere ait kırık yüzeylerin SEM ve/veya stereo mikroskop görüntüleri de dikkate alındığında ışıldar taneciklerin morfolojileri, boyut dağılımları ve epoksi matris içerisindeki homojen dağılımları önem kazanmaktadır. şekil 4.90 incelendiğinde ışıldar tanecikli epoksi kompozit malzemelerin karanlık ortam fotoğraflarında taneciklerin matris içindeki dağılımları çıplak gözle anlaşılır şekildedir ve bir çekme numunesi bütünüyle ele alındığında her test numunesi için homojen bir tanecik dağılımı söz konusu olmamıştır. Yine, SEM ve özellikle stereo mikroskop görüntülerinde tanecikler her ne kadar matris içerisinde dağılmış olsa da, epoksiye ilave edilen tüm tanecikler matris içerisinde dağılmayıp yoğun bir şekilde numune alt yüzeyine çökelmişlerdir. Taneciklerin epoksi matris içindeki bu homojen olmayan şeklinde tanımlanabilecek dağılımları maksimum gerilme, birim şekil değiştirme, tokluk ve Young modülü değerlerine de doğrudan yansı mıştır. Çizelge 4.11 ve 4.12’de verilen tüm numunelere ait veriler incelendiğinde ışıldar taneciklerin epoksi matris içerisindeki dağılımlarında homojen olmayan durum ve ışıldar tozlu epoksi reçine kalıba dökülürken meydana gelen özel durumlar (hava kabarcıkları, ince/kalın döküm, v.b.) nedeniyle maksimum gerilmelerde, %uzama miktarlarında ve toklukta az da olsa kararsızlığa neden olan veriler söz konusu olmuştur.

Epoksi matris içerisinde taneciklerin her ne kadar homojen olmayan dağılımı, alt yüzeye çökelmiş olması gibi durumlara vurgu yapılmış olsa da, elde edilen diğer önemli sonuç, epoksi matris içerisindeki ışıldar toz miktarı % 0.5’den fazla olacak şekilde arttıķa maksimum gerilme ve tokluk değerlerinin düşmesidir. Bu durumun nedeni de ışıldar taneciklerin epoksi matriste çekme gerilmesi sırasında neden olduğu deformasyonlara bağlanabilir. % 0.5 ışıldar toz içeren test numunesi her ne kadar saf epoksiye göre maksimum gerilme bakımından, taneciklerin neden olduğu tokluk arttırma mekanizmaları sayesinde iyileşmiş olsa da, % 2 ışıldar toz içeren epoksi kompozit numunenin maksimum gerilme ve uzama değerleri tekrar saf epoksiye ait değerlere yaklaşmıştır. Burada, epoksi matriste ışıldar taneciklerin neden olduğu deformasyonların ters etki yaratarak tokluğu ve maksimum gerilmeyi düşürdüğü tahmin edilmektedir. ışıldar taneciklerin morfolojileri de tersine tokluk arttırma mekanizmasının oluşmasında etkili olmuştur.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, inorganik yapıda alüminat esaslı belirli ışıldar malzemeler seçilerek öncelikle laboratuvarda katı-hal tepkimesi yöntemi ile üretilmiş; FTIR, XRD, SEM ve fotoluminesans (uyarma ve ışıma spektrumları) analizleri de yapılarak ilerleyen süreçte deneylerde kullanmak üzere “başlangıç tozları” hazırlanmıştır. Tez süresince SrAl_2O_4 , BaAl_2O_4 , CaAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 , $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ ve $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ konut kristalleri herhangi bir katkılama yapılmadan başarıyla sentezlenmiştir. Bu yapılardan $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ hariç diğerlerine nadir toprak iyonları katkılarını suretiyle ışıldar malzemeler üretilmiştir. Üretilen ışıldarların hepsinde Eu^{+2} , ışıma merkezi olarak tercih edilmiştir. Isıl işlemler, farklı nadir toprak elementi iyonları ile katkılama, fırın atmosferi ve sıcaklığı gibi önemli parametreler dikkate alınarak ve süreç optimizasyonu sağlanarak ışıldar tozlar üretilmiştir. Tezde kullanılan ve optimum ışıma karakteristiğine sahip olduğu belirlenen ışıldar kompozisyonları şu şekildedir: $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{xEu}^{+2}, \text{yDy}^{+3}$ ($x=0.003$; $y=0.006$), $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{xEu}^{+2}, \text{yDy}^{+3}$ ($x=0.008$; $y=0.008$), $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{xEu}^{+2}, \text{yNd}^{+3}$ ($x=0.004$; $y=0.004$), $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{xEu}^{+2}$ ($x=0.008$) ve $\text{Sr}_{4-x-y}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{xEu}^{+2}, \text{yDy}^{+3}$ ($x=0.005$; $y=0.015$). Bu ışıldar tozlar tezde sırasıyla SA2-Yeşil, BA2-Yeşil, CA2-Mor, ZA2-Yeşil ve SA14-MY (MY=Mavimsi-Yeşil) şeklinde adlandırılmıştır.

Bir sonraki adımda ise bu ışıldarların doğrudan su içerisinde belirli sürelerde bekletilmiş ve yapısal değişim ile ışıma kararlılıkları belirlenmiştir. Yapılan suda bekletme deneyleri sonucunda ZA2-Yeşil ışıldarının 30 gün sonunda dahi suda herhangi bir yapısal bozunma göstermediği tespit edilmiştir. Bu ışıldar için FTIR ve XRD ile yapısal analiz yapılmış, SEM ve dijital optik mikroskop ile morfolojik inceleme gerçekleştirilmiş ve PL ile de uyarma ve ışıma spektrumları belirlenmiştir. Yapılan tüm analizler, sulu ortamda gerek ZnAl_2O_4 konut yapısında kararlılığı gerekse Eu^{+2} iyonu katkılı ışıldarda belirgin bir ışıma kaybının olmadığını göstermiştir.

Tez kapsamında çalışılan diğer tüm ışıldar tozlar ise suda kararsız davranış göstermiş, diğer bir ifadeyle yapısal bozunmaya uğradıkları ve ışıma özelliklerinin olumsuz yönde etkilendiği ve hatta kaybolduğu tespit edilmiştir.

BA2-Yeşil ışıldar tozlarının suda bekletme deneylerinde, BaAl_2O_4 konut yapısının 30 dk. gibi kısa bir sürede bütünüyle bozunduğu ve çeşitli fazlar oluştuğu tespit edilmiştir. Suda bekleme süresi değiştikçe numunelere ait XRD desenleri incelendiğinde alüminyum hidrat ve baryum alüminyum hidrat gibi farklı

kompozisyonlarda fazlar elde edilmiştir. Fotolüminesans analiz sonuçlarında da BA2-Yeşil ışıldarının yapısal bozunması sebebiyle ışıma şiddetinde düşüş ve ışımanın sönümlenmesi gözlenmiştir.

CA2-Mor ışıldarı için suda bekletme süreleri diğer ışıldarlara göre farklı zaman aralıklarındadır. Suda bekletme deneyi sonuçlarına göre CA2-Mor ışıldarı, BA2-Yeşil ışıldarından daha yavaş bir şekilde bozunmaya uğramaktadır. CA2-Mor ışıldarı suda 2 saat bekletme sonunda tamamıyla yapısal olarak bozunmaktadır. CA2-Mor ışıldarının yapılan PL analizlerinde, 2 saat suda bekletilen numunenin ışıma şiddetinin başlangıç tozunun ışıma şiddetine göre % 92 oranında zayıfladığı tespit edilmiştir. Bu düşüş ışımayı veren konut yapının bozunarak ışıma merkezinin ortadan kalkmasının bir sonucudur.

SA14-MY ışıldarı için yapılan suda bekletme deneyleri bu yapının yavaş bir bozunma neticesinde ışıma özelliğini kaybettiğini göstermiştir. Bu ışıldarlar 7 gün sulu ortamda kalsalar dahi ışıma şiddetleri % 50 oranında düşmüş; XRD analizinde de stronsiyum borat fazları yanında hala $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazı indislenebilmiştir. 7 gün suda bekleyen tozlar mor ötesi ya da beyaz ışık ile uyarıldıklarında, karanlıkta hala gözle görülür mavimsi-yeşil renkte bir ışıma yapmaktadırlar.

Tez çalışmasında önemli bir yere sahip olan SA2-Yeşil ışıldarı için 3 saat, 24 saat ve 48 saat olmak üzere üç farklı zaman aralığında suda bekletme deneyi yapılmıştır. 3 saat suda bekleyen tozlar SEM ve dijital optik mikroskop ile incelendiklerinde taneciklerin agregalar şeklinde bir araya geldikleri gözlenmiştir. XRD analizi ile 3 saat ve 24 saat suda bekletilen tozlarda SrAl_2O_4 konut yapısı indislenebilmişken, 48 saat suda kalan numunelerde ise yapısal ve ışımlarındaki değişimler dikkat çekici şekilde hızlı olmuştur. Bu değişim XRD desenlerinde hidrat esaslı fazların indislenmesi, FTIR analizinde bu fazlara ait bağların absorpsiyon piklerinin oluşumu ile tespit edilmiştir. XRD analizinde indislenen $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ yapısının kristal tipi kübiktir. Bu kübik kristal yapılar SEM ve dijital optik mikroskop görüntülerinde de tespit edilmiş olup, yapılan EDS analizlerinde $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 'e ait oldukları belirlenmiştir. Ayrıca, XRD analizlerinde ikincil faz olarak indislenen $\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$, SEM görüntülerinde şekilsiz yığınlar şeklindedir ve EDS analizlerinde bu oluşumlar Al_2O_3 esaslı bir kompozisyona işaret etmektedir. Fotolüminesans analizinde ise 3 saat ve 24 saat suya maruz kalan tozlarda ışıma şiddeti kademeli olarak düşmekte ve ışıma bandı 520-530 nm aralığında iken; 48 saat sulu ortamda tutulan tozlarda yeşil

renk ışıma artık tespit edilememiştir. Bu sonuç doğrudan yapısal bozunma ile bağlantılıdır.

Tez kapsamında suda yapısal olarak bozunan ve buna paralel olarak ışımlarında düşüş ve/veya yok olma gözlenen ışıldarlardan SA2-Yeşil ışıldarı seçilerek ALD yöntemi ile nanometre seviyesinde (kalınlığında) koruyucu bir metal oksit tabaka ile kaplanmıştır. Bu metal oksit nano-katman bu konuda yapılmış çalışmalar da dikkate alınarak Al_2O_3 ve TiO_2 olarak tercih edilmiştir. Ancak, günümüze kadar ALD ile $SrAl_2O_4$ konut yapılı ışıldarların kaplanmasına yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Taneciklerin nano-katman ile kaplanmasında temel amaç suda yapısal bozunmaya duyarlı malzemelere koruyucu bir nano-yüzey oluşturarak yapısal kararlılık sağlamaktır. Ancak, nano katmanın ışıldar her bir taneciği homojen ve düzenli bir şekilde çevrelemesi ve taneciğin ışıma karakteristiğini olumsuz yönde etkilemeyecek (gelen ışığın nano-katman tarafından absorbe edilmesi) kalınlıkta olması gerekmektedir. Çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre ise 10 nm Al_2O_3 ve 13 nm TiO_2 kaplı ışıldar tozlara ait PL ışıma spektrumları ile kaplı olmayan ışıldar tozların ışıma spektrumları hem maksimumları (pik kayması olmaksızın) hem de şiddetleri bakımından oldukça benzerdir. Dolayısıyla bu çalışmada kullanılan tozlar için optimum kaplama kalınlığı 10 nm Al_2O_3 kaplama için 10 nm ve TiO_2 kaplama için 13 nm olarak belirlenmiştir. Al_2O_3 ve TiO_2 kaplı ışıldar tozlara, kaplı olmayan tozlarda olduğu gibi aynı şartlarda 3 saat, 24 saat ve 48 saat suda bekletme deneyleri yapılmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuç ise beklendiği gibi yapısal kararlılık ve ışımda belirgin bir kayıp yaşanmaması şeklinde olmuştur. Kaplı ışıldarların sulu ortamda bekletilmesine ilişkin hem kaplama işleminin sürekliliğinden emin olmak için hem de bu deneylere alternatif olabilecek bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada, SA2-Yeşil ışıldar peletler 10 nm Al_2O_3 ile kaplanmış, sonrasında 1 gün, 2 gün ve 6 gün suda bekletilmişlerdir. Bu kaplı peletlerin su içerisinde 6 gün sonunda dahi şeklini koruduğu, suyun berrak kaldığı ve ışımlarının da devam ettiği gözlenmiştir. Aynı deney eşzamanlı bir şekilde kaplı olmayan ışıldar pelete de yapıldığında, ilk 24 saatte suyun berraklığı bozulmuş, pelet yapısı bozularak tanecikler halinde dağılmış ve peletin başlangıçtaki yeşil rengi değişerek artık ışıma özelliği olmayan beyaz bir yığına dönüşmüştür. Sonuç olarak, kaplanmış ışıldarların suda bekletildikleri süre kararlılığını koruyabileceği tespit edilmiştir.

Tez çalışmasının son bölümünde ise SA2-Yeşil ışıldar tozları epoksi reçinelerle belirli oranlarda karıştırmak suretiyle kompozit malzemelerin üretilmiş ve bunların mekanölüminesans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Mekanölüminesans deney

düzeneginin hazırlanmasına ışıldar tozların çekme testi için önce epoksi reçine ile karıştırılması daha sonra ASTM D638-14 (Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2014) standardı ölçülerinde hazırlanan kalıplara dökülmesi ile başlanmıştır. Ağırlıkça % 0.5, % 1 ve % 2 oranında ışıldar toz içeren epoksi kompozit numunelerin çekme testi sürecinde ise önce bu numuneler 15 dk morötesi ışık (360-395 nm) ile uyarılmış, sonra 5 dk sönümlenmeleri beklenmiş ve hemen ardından çekme testi yapılmıştır. Test sırasında ışıldar tanecikli numunelerin çekme gerilimi altında ışıma yapacakları beklenerek bir optik düzenek ve yüksek hızlı kamera numunenin hemen önüne yerleştirilmiştir. Optik düzenek ışıma yapması beklenen numunenin ışıma rengini belirlemek amacıyla bir spektrometre, buna bağılı fiber optik kablo ve sensör uç ile merceklerden oluşmaktadır. Ancak, mekanoluminesans ölçümleri beklendiğı gibi sonuçlanmamış, çekme testi sırasında gerilim altında ve kopma anında numunelerde gerçekleşen ışımalar kayıt edilememiştir. Optik düzenepteki spektrometre cihazı da ışıma dalga boylarını ölçememiştir. Bu durumun temel iki nedeni olduğı tahmin edilmektedir. Birincisi optik düzenepteki spektrometrenin minimum şiddette ışık ya da ışıma algılama kapasitesi çekme numunelerinde meydana gelen ışımayı ölçemeyecek düzeydedir. İkinci neden ise, yüksek hızlı kameranın canlı çekim sırasında oluşan ışımayı (şiddetini) algılayamamasının spektrometrede olduğı gibi karanlıkta ışık hassasiyetinin düşük olmasına bağlanabilir.

Her ne kadar mekanoluminesans ölçümlerinden herhangi bir veri alınamasa da mekanik testler sonucunda epoksi-ışıldar toz kompozit numunelerin dikkat çekici maksimum gerilme ve tokluk sonuçlarına sahip olduğı belirlenmiştir. Saf epoksi numuneye göre ağırlıkça % 0.5 SA2-Yeşil ışıldar toz içeren numune daha yüksek maksimum gerilme (% 5) sağlamışken, ağırlıkça % 1 ve % 2 ışıldar toz içeren numuneler daha düşük maksimum gerilmeye sahiptir. Bu durumun temel nedeni ışıldar taneciklerin belirli orana kadar epoksi matriste olmaları durumunda, tokluk artırma mekanizması olarak davranmasıdır. ışıldar toz miktarının artması durumunda ise tersine mekanizmalar oluşarak tokluk ve maksimum gerilmenin düştüğü belirlenmiştir. ışıldar taneciklerin morfolojileri özellikle çevrelerinde farklı tiplerde deformasyonlara neden olarak maksimum gerilmeye ve tokluk mekanizmasına hem olumlu hem de olumsuz şeklinde ifade edilebilecek etkilere neden olmuşlardır. Üzerinde durulması gereken durum ise çekme numuneleri hazırlanırken ışıldar tozların epoksi reçine içerisinde yani matriste homojen karıştırılması gerekliliğı ve 1 haftalık kürleşme sırasında giderek alt yüzeye çökme eğiliminde olmalarıdır. Çünkü stereo mikroskop görüntülerine göre bu

test numuneleri her ne kadar ışıldar tanecikleri tüm bölgelerinde barındırsa da alt yüzeyde tanecik yoğunluğu ve yer yer topaklaşmalar da söz konusu olmuştur. Bu homojen olmayan dağılım çekme test sonucunu da doğrudan etkilemiştir.

5.2 Öneriler

Tez çalışmasında suya karşı hassas olduğu yapılan analiz ve testlerle açıklanan, SA2-Yeşil ışıldar tozlar başarılı bir şekilde kaplanmış, olumlu sonuçlar alınarak hem ALD ile tanecik kaplam yönteminin önemi hem de nano-katmanın sulu ortamda taneciklere koruyucu bir özellik kattığı belirlenmiştir. Tez kapsamındaki BA2-Yeşil, CA2-Mor ve SA14-MY kodlu ışıldar taneciklerin de su içerisinde yapısal bozunmaya uğradığı, bunun sonucu olarak da ışıma karakteristiklerinin olumsuz etkilendiğı veya kaybolduğu detaylı bir şekilde açıklanmıştır. SA2-Yeşil ışıldarı haricindeki bu ışıldarlar için de ALD kaplama yönteminin olumlu sonuçlar vereceğı tahmin edilmektedir. Bu konuda çalışmalara devam edilmesi, SA2-Yeşil ışıldarlarda elde edilen sonuçların literatüre katkısı kadar önemli olacaktır.

Tezin devamı niteliğinde değerdendirilebilecek sol-jel ile tanecik kaplama yapılarak, ALD yöntemi ile tanecik kaplama ile karşılaştırılması ve her iki kaplama yönteminin avantaj ve dezavantajlarının ortaya konulmasının oldukça faydalı bir çalışma olacağı değerdendirilmektedir.

Tez çalışmasında gerçekleştirilen SA2-Yeşil ışıldar tozların epoksi reçine ile birlikte oluşturduğu kompozit yapıların mekanolüminesans ölçümlerinin sonuçları incelendiğinde, bu ölçümlerin detaylandırılması gerekliliğı hâsıl olmuştur. Bu bağlamda mekanik testlerin daha kapsamlı olarak ele alınması ve bir TÜBİTAK projesine dönüştürülmesi hedeflenmektedir.

KAYNAKLAR

- 2012, SrAl₂O₄ Crystal Structure: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012" in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1705679). Villars, P., Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- Abdelghany, A. M., Ouis, M. A., Azooz, M. A., ElBatal, H. A. ve El-Bassyouni, G. T., 2016, Role of SrO on the bioactivity behavior of some ternary borate glasses and their glass ceramic derivatives, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 152, 126-133.
- Akmehmet, G. I., Sturm, S., Bocher, L., Kociak, M., Ambrozic, B. ve Ow-Yang, C. W., 2016, Structure and Luminescence in Long Persistence Eu, Dy, and B Codoped Strontium Aluminate Phosphors: The Boron Effect, *Journal of the American Ceramic Society*, 99 (6), 2175-2180.
- Albakry, M., Guazzato, M. ve Swain, M., 2003, Fracture toughness, microstructure and toughening mechanism of leucite and lithium disilicate glass ceramics., *Bioceramics* 15, 240-2, 955-958.
- Aroz, R., Lennikov, V., Cases, R., Sanjuan, M. L., de la Fuente, G. F. ve Munoz, E., 2012, Laser synthesis and luminescence properties of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors, *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (16), 4363-4369.
- Arvanitidis, I., Sichen, D. ve Seetharaman, S., 1996, A study of the thermal decomposition of BaCO₃, *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 27 (3), 409-416.
- Awaja, F., Zhang, S. N., Tripathi, M., Nikiforov, A. ve Pugno, N., 2016, Cracks, microcracks and fracture in polymer structures: Formation, detection, autonomic repair, *Progress in Materials Science*, 83, 536-573.
- Becker, J. S., 2003, Atomic layer deposition of metal oxide and nitride thin films, *Harvard University*, Cambridge, Massachusetts, 154.
- Benourджа, S., Kaynar, U. H., Ayvacikli, M., Karabulut, Y., Guinea, J. G., Canimoglu, A., Chahed, L. ve Can, N., 2018, Preparation and cathodoluminescence characteristics of rare earth activated BaAl₂O₄ phosphors, *Applied Radiation and Isotopes*, 139, 34-39.
- Blasse, G. ve Grabmaier, B. C., 1994, Luminescent materials, *Berlin ; New York*, Springer-Verlag, p.
- Botterman, J., Joos, J. J. ve Smet, P. F., 2014, Trapping and detrapping in SrAl₂O₄:Eu,Dy persistent phosphors: Influence of excitation wavelength and temperature, *Physical Review B*, 90 (8).
- Broas, M., Kanninen, O., Vuorinen, V., Tilli, M. ve Paulasto-Krockel, M., 2017, Chemically Stable Atomic-Layer-Deposited Al₂O₃ Films for Processability, *Acs Omega*, 2 (7), 3390-3398.
- Capron, M., Fayon, F., Massiot, D. ve Douy, A., 2003, Sr₄Al₁₄O₂₅: Formation, stability, and Al-27 high-resolution NMR characterization, *Chemistry of Materials*, 15 (2), 575-579.
- Castilone, R. J., Glaesemann, G. S. ve Hanson, T. A., 2002, Relationship between mirror dimensions and failure stress for optical fibers, *Optical Fiber and Fiber Component Mechanical Reliability and Testing II*, 4639, 11-20.
- Clabau, F., Rocquefelte, X., Jobic, S., Deniard, P., Whangbo, M. H., Garcia, A. ve Le Mercier, T., 2005, Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-

- lasting phosphors Eu²⁺-doped SrAl₂O₄ with codopants Dy³⁺ and B³⁺, *Chemistry of Materials*, 17 (15), 3904-3912.
- Clabau, F., Rocquefelte, X., Jobic, S., Deniard, P., Whangbo, M. H., Garcia, A. ve Le Mercier, T., 2007, On the phosphorescence mechanism in SrAl₂O₄ : Eu²⁺ and its codoped derivatives, *Solid State Sciences*, 9 (7), 608-612.
- Dekker, J., Kolari, K. ve Puurunen, R. L., 2006, Inductively coupled plasma etching of amorphous Al₂O₃ and TiO₂ mask layers grown by atomic layer deposition, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 24 (5), 2350-2355.
- Domun, N., Hadavinia, H., Zhang, T., Sainsbury, T., Liaghat, G. H. ve Vahid, S., 2015, Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials - a review of the current status, *Nanoscale*, 7 (23), 10294-10329.
- Dorenbos, P., 2005, Mechanism of persistent luminescence in Eu²⁺ and Dy³⁺ codoped aluminate and silicate compounds, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (7), H107-H110.
- Du, Q., Swain, M. V. ve Zhao, K., 2014, Fractographic analysis of anterior bilayered ceramic crowns that failed by veneer chipping, *Quintessence International*, 45 (5), 369-376.
- Dutczak, D., Justel, T., Ronda, C. ve Meijerink, A., 2015, Eu²⁺ luminescence in strontium aluminates, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (23), 15236-15249.
- Erfani, M., Saion, E., Soltani, N., Hashim, M., Abdullah, W. S. B. W. ve Navasery, M., 2012, Facile Synthesis of Calcium Borate Nanoparticles and the Annealing Effect on Their Structure and Size, *International Journal of Molecular Sciences*, 13 (11), 14434-14445.
- Fan, G. Y., Wang, Y. H. ve Wang, C. Y., 2014, One-pot synthesis of aluminum oxyhydroxide matrix-entrapped Pt nanoparticles as an excellent catalyst for the hydrogenation of nitrobenzene, *Rsc Advances*, 4 (21), 10997-11002.
- Feng, A. ve Smet, P. F., 2018, A Review of Mechanoluminescence in Inorganic Solids: Compounds, Mechanisms, Models and Applications, *Materials*, 11 (4).
- Fernandez-Carrasco, L., Torrens-Martin, D., Morales, L. M. ve Martinez-Ramirez, S., 2012, Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials, *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, 369-382.
- Figueira, R. B., Fontinha, I. R., Silva, C. J. R. ve Pereira, E. V., 2016, Hybrid Sol-Gel Coatings: Smart and Green Materials for Corrosion Mitigation, *Coatings*, 6 (1).
- Fujio, Y., Xu, C. N., Terasawa, Y., Sakata, Y., Yamabe, J., Ueno, N., Terasaki, N., Yoshida, A., Watanabe, S. ve Murakami, Y., 2016, Sheet sensor using SrAl₂O₄:Eu mechanoluminescent material for visualizing inner crack of high-pressure hydrogen vessel, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2), 1333-1340.
- Galvan-Ruiz, M., Hernandez, J., Banos, L., Noriega-Montes, J. ve Rodriguez-Garcia, M. E., 2009, Characterization of Calcium Carbonate, Calcium Oxide, and Calcium Hydroxide as Starting Point to the Improvement of Lime for Their Use in Construction, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 21 (11), 694-698.
- George, S. M., 2010, Atomic Layer Deposition: An Overview, *Chemical Reviews*, 110 (1), 111-131.
- Gnidakoung, J. R. N. ve Yun, G. J., 2019, Dislocation density level induced divergence between stress-free afterglow and mechanoluminescence in SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺, *Ceramics International*, 45 (2), 1794-1802.

- Guo, C. F., Luan, L., Huang, D. X., Su, Q. ve Lv, Y. H., 2007, Study on the stability of phosphor SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} in water and method to improve its moisture resistance, *Materials Chemistry and Physics*, 106 (2-3), 268-272.
- Han, S. D., Singh, K. C., Cho, T. Y., Lee, H. S., Jakhar, D., Hulme, J. P., Han, C. H., Kim, J. D., Chun, I. S. ve Gwaka, J., 2008, Preparation and characterization of long persistence strontium aluminate phosphor, *Journal of Luminescence*, 128 (3), 301-305.
- He, C., Ji, H. P., Huang, Z. H., Zhang, X. G., Liu, Y. G., Fang, M. H., Wu, X. W. ve Min, X., 2018, Preparation, structure, luminescence properties of europium doped zinc spinel structure green-emitting phosphor ZnAl_2O_4 : Eu^{2+} , *Journal of Rare Earths*, 36 (9), 931-938.
- Hoque, M. A., Bradley, R. K., Fan, J. J. ve Fan, X. J., 2019, Effects of humidity and phosphor on silicone/phosphor composite in white light-emitting diode package, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*.
- Horiba, 2019, The LA-960 laser diffraction instrument.
- Jamalaiah, B. C. ve Babu, Y. R., 2018, Near UV excited SrAl_2O_4 : Dy^{3+} phosphors for white LED applications, *Materials Chemistry and Physics*, 211, 181-191.
- Janakova, S., Salavcova, L., Renaudin, G., Filinchuk, Y., Boyer, D. ve Boutinaud, P., 2007, Preparation and structural investigations of sol-gel derived Eu^{3+} -doped CaAl_2O_4 , *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68 (5-6), 1147-1151.
- Ji, P. T., Chen, X. Y. ve Wu, Y. Q., 2011, Encapsulating MAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} (M = Sr, Ca, Ba) phosphors with triethanolamine to enhance water resistance, *Applied Surface Science*, 258 (5), 1888-1893.
- Johnson, R. W., Hultqvist, A. ve Bent, S. F., 2014, A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications, *Materials Today*, 17 (5), 236-246.
- Katsumata, T., Kubo, H., Komuro, S. ve Aizawa, H., 2014, Trap Levels in Eu and other Rare-Earth Ions Codoped CaAl_2O_4 Phosphors, *Journal of the American Ceramic Society*, 97 (6), 1704-1707.
- Kaya, F., 2004, Ana Hatları İle Yapıştırıcılar, Birsen Yayınevi, p.
- Kaya, S. Y., Karacaoglu, E. ve Karasu, B., 2012, Effect of Al/Sr ratio on the luminescence properties of SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} phosphors, *Ceramics International*, 38 (5), 3701-3706.
- Keri, O., Kocs, L., Horvolgyi, Z., Baji, Z., Laszlo, K., Takats, V., Erdelyi, Z. ve Szilagy, I. M., 2019, Photocatalytically Active Amorphous and Crystalline TiO_2 Prepared by Atomic Layer Deposition, *Periodica Polytechnica-Chemical Engineering*, 63 (3), 378-387.
- Kim, G. W. ve Kim, J. S., 2014, Dynamic torsional response analysis of mechanoluminescent paint and its application to non-contacting automotive torque transducers, *Measurement Science and Technology*, 25 (1).
- King, D. M., Liang, X. H., Zhou, Y., Carney, C. S., Hakim, L. F., Li, P. ve Weimer, A. W., 2008, Atomic layer deposition of TiO_2 films on particles in a fluidized bed reactor, *Powder Technology*, 183 (3), 356-363.
- Koao, L. F., Dejene, F. B., Kroon, R. E. ve Swart, H. C., 2014, Effect of Eu^{3+} on the structure, morphology and optical properties of flower-like ZnO synthesized using chemical bath deposition, *Journal of Luminescence*, 147, 85-89.
- Kumar, A., Yadav, N., Bhatt, M., Mishra, N. K., Chaudhary, P. ve Singh, R., 2015, Sol-Gel Derived Nanomaterials and It's Applications: A Review, *Research Journal of Chemical Sciences*, 5(12), 98-105.

- Kumar, K., Singh, A. K. ve Rai, S. B., 2013, Laser excited long lasting luminescence in CaAl_2O_4 : $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+} + \text{Nd}^{3+}$ phosphor, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 102, 212-218.
- Kumari, P. ve Dwivedi, Y., 2016, Structural and photophysical investigations of bright yellow emitting Dy: ZnAl_2O_4 nanophosphor, *Journal of Luminescence*, 178, 407-413.
- Kuo, K. T., Lee, S. P., Chen, S. Y., Cheng, B. M., Lu, H. C., Liu, D. M. ve Ting, C. C., 2008, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu blue phosphors with MgO coating and microwave irradiation, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69 (2-3), 446-450.
- Lee, Y., DuMont, J. W. ve George, S. M., 2016, Trimethylaluminum as the Metal Precursor for the Atomic Layer Etching of Al_2O_3 Using Sequential, Self-Limiting Thermal Reactions, *Chemistry of Materials*, 28 (9), 2994-3003.
- Leem, J., Park, I., Li, Y., Zhou, W., Jin, Z., Shin, S. ve Min, Y. S., 2014, Role of HCl in Atomic Layer Deposition of TiO_2 Thin Films from Titanium Tetrachloride and Water, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 35 (4), 1195-1201.
- Leskela, M. ve Ritala, M., 2003, Atomic layer deposition chemistry: Recent developments and future challenges, *Angewandte Chemie-International Edition*, 42 (45), 5548-5554.
- Li, F. F., Li, Z. H., Wang, X. M., Zhang, M. X., Shen, Y., Cai, P. ve He, X. Y., 2017, Crystal structure and luminescent property of flaky-shaped $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphor doped with Er^{3+} ions, *Journal of Alloys and Compounds*, 692, 10-21.
- Li, R. F., Ye, J. W., Wang, J. H., Lu, X. B., Lin, Y. A. ve Ning, G. L., 2009, Surface modification of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphors using silica encapsulation, *Powder Technology and Application*, 58, 199-204.
- Li, Y. C., Chang, Y. H., Lin, Y. F., Chang, Y. S. ve Lin, Y. J., 2007, Synthesis and luminescent properties of $\text{Ln}(3+)$ (Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+})-doped lanthanum aluminum germanate $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$ phosphors, *Journal of Alloys and Compounds*, 439 (1-2), 367-375.
- Lin, J., Huang, Y., Zhang, J., Shi, F. J., Wei, S. Y., Gao, J. M., Huang, Z. X., Ding, X. X. ve Tang, C. C., 2008, Fabrication of BN nanosheets-coated SrAl_2O_4 : Eu^{2+} as a new water-resistant phosphor by a one-pot method, *Materials Chemistry and Physics*, 108 (2-3), 440-444.
- Lin, Y. H., Zhang, Z. T., Tang, Z. L., Zhang, J. Y., Zheng, Z. S. ve Lu, X., 2001, The characterization and mechanism of long afterglow in alkaline earth aluminates phosphors co-doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 , *Materials Chemistry and Physics*, 70 (2), 156-159.
- Lin, Y. H., Tang, Z. L., Zhang, Z. T. ve Nan, C. W., 2002, Anomalous luminescence in $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu, dy phosphors, *Applied Physics Letters*, 81 (6), 996-998.
- Lu, X., Zhong, M. J., Shu, W. G., Yu, Q. M., Xiong, X. Q. ve Wang, R. Q., 2007, Alumina encapsulated SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} phosphors, *Powder Technology*, 177 (2), 83-86.
- Mao, Q. N., Chen, Z. A., Ji, Z. G. ve Xi, J. H., 2017, UV-assisted mechanoluminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu},\text{Dy})$ for impact sensing, *Journal of Materials Science*, 52 (14), 8370-8376.
- Marquez-Herrera, A., Ovando-Medina, V. M., Castillo-Reyes, B. E., Zapata-Torres, M., Melendez-Lira, M. ve Gonzalez-Castaneda, J., 2016, Facile Synthesis of SrCO_3 - $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{PPy}$ Nanocomposite with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light, *Materials*, 9 (1).

- Matsuo, H., Ikeda, K., Hata, S., Nakashima, H., Yamada, H. ve Xu, C. N., 2013, Phase transformation behavior and pseudoelastic deformation in SrAl_2O_4 , *Journal of Alloys and Compounds*, 577, S507-S516.
- Mekprasart, W., Boonyarattanakalin, K., Pecharapa, W. ve Ishihara, K. N., 2018, Optical characteristics of samarium doped ZnAl_2O_4 nanomaterials synthesized by vibrational milling process, *Materials Today-Proceedings*, 5 (6), 14126-14130.
- Mishra, G. C., Satapathy, K. K., Dhoble, S. J. ve Kher, R. S., 2017, Urea assisted self combustion synthesis of $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ phosphor and its mechanoluminescence characterization, *New Journal of Chemistry*, 41 (5), 2193-2197.
- Nag, A. ve Kuttly, T. R. N., 2003, Role of B_2O_3 on the phase stability and long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$, *Journal of Alloys and Compounds*, 354 (1-2), 221-231.
- Pardhi, S. A., Nair, G. B., Sharma, R. ve Dhoble, S. J., 2017, Investigation of thermoluminescence and electron-vibrational interaction parameters in $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphors, *Journal of Luminescence*, 187, 492-498.
- Park, J. Y., Ko, Y. B., La, M. ve Yoon, G. S., 2018, A Study on Mechanical Characteristics of Phosphor Film Containing Methyl Silicone Resin Based on Crosslinking Reaction Analysis, *Polymers*, 10 (4).
- Pascuta, P., Lungu, R. ve Ardelean, I., 2010, FTIR and Raman spectroscopic investigation of some strontium-borate glasses doped with iron ions, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 21 (6), 548-553.
- Pathak, N., Ghosh, P. S., Saxena, S., Dutta, D., Yadav, A. K., Bhattacharyya, D., Jha, S. N. ve Kadam, R. M., 2018, Exploring Defect-Induced Emission in ZnAl_2O_4 : An Exceptional Color-Tunable Phosphor Material with Diverse Lifetimes, *Inorganic Chemistry*, 57 (7), 3963-3982.
- Pawade, V. B., Dhoble, N. S. ve Dhoble, S. J., 2014, Rare earth (Eu^{2+} , Ce^{3+}) activated $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ blue emitting phosphor, *Journal of Rare Earths*, 32 (7), 593-597.
- Prokes, S. M., Katz, M. B. ve Twigg, M. E., 2014, Growth of crystalline Al_2O_3 via thermal atomic layer deposition: Nanomaterial phase stabilization, *Appl Materials*, 2 (3).
- Ptacek, P., Bartonickova, E., Svec, J., Opravil, T., Soukal, F. ve Frajkorova, F., 2015, The kinetics and mechanism of thermal decomposition of SrCO_3 polymorphs, *Ceramics International*, 41 (1), 115-126.
- Puurunen, R. L., 2005, Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process, *Journal of Applied Physics*, 97 (12).
- Qi, J. Q., Zhang, X. Y., Han, X. M., Li, Y. Y., Wu, X. Y., Zhong, R. X. ve Guo, R., 2016, Direct synthesis of $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})(12)$ from solution for preparation of fine-grained $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ phosphors at low temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 678, 421-426.
- Qiu, G. M., Chen, Y. J., Cui, J. Q., Geng, X. J., Wang, H. ve Song, B., 2007, Synthesis of Long Afterglow Phosphors Doped B $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} and Its Luminescent Properties, *Journal of Rare Earths*, 25, 86-89.
- Rahimi, M. R., Yun, G. J. ve Choi, J. S., 2014, A predictive mechanoluminescence transduction model for thin-film $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} (SAOED) stress sensor, *Acta Materialia*, 77, 200-211.
- Rai, R. K., Upadhyay, A. K., Kher, R. S., Dhoble, S. J. ve Mehta, M., 2011, $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ - Phosphor for mechanoluminescence dosimetry, *Radiation Measurements*, 46 (12), 1393-1396.

- Rojas-Hernandez, R. E., Rubio-Marcos, F., Goncalves, R. H., Rodriguez, M. A., Veron, E., Allix, M., Bessada, C. ve Fernandez, J. F., 2015, Original Synthetic Route To Obtain a SrAl_2O_4 Phosphor by the Molten Salt Method: Insights into the Reaction Mechanism and Enhancement of the Persistent Luminescence, *Inorganic Chemistry*, 54 (20), 9896-9907.
- Rossiter, B. W. ve Baetzold, R. C., 1993, Physical methods of chemistry. Supplement and cumulative index, 10, New York, J. Wiley & Sons, p.
- Satapathy, K. K., Mishra, G. C. ve Khan, F., 2015, $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ novel phosphor: SEM and mechanoluminescence characterization synthesized by solution combustion technique, *Luminescence*, 30 (5), 564-567.
- Scientific, H., 2019, A Guidebook to Particle Size Analysis, 9755 Research Drive, Irvine, CA 92618 USA,
https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/eMag/PSA/Guidebook/pdf/PSA_Guidebook.pdf: [9 Kasım].
- Shannon, R. D., 1976, Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, 32 (Sep1), 751-767.
- Shrivastava, R. ve Kaur, J., 2015, Characterisation and Mechanoluminescence studies of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 8 (2), 201-207.
- Silva, D., Abreu, A., Davolos, M. R. ve Rosaly, M., 2011, Determination of the local site occupancy of Eu^{3+} ions in ZnAl_2O_4 nanocrystalline powders, *Optical Materials*, 33 (8), 1226-1233.
- Smith, R. L. ve Mecholsky, J. J., 2011, Application of atomic force microscopy in determining the fractal dimension of the mirror, mist, and hackle region of silica glass, *Materials Characterization*, 62 (5), 457-462.
- Song, H. J., Chen, D. H., Tang, W. J. ve Peng, Y. H., 2008, Synthesis of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ phosphor by combustion method and its phosphorescence properties, *Displays*, 29 (1), 41-44.
- Song, X. Y., Zheng, S. H., Zhang, J., Li, W., Chen, Q. ve Cao, B. Q., 2012, Synthesis of monodispersed ZnAl_2O_4 nanoparticles and their tribology properties as lubricant additives, *Materials Research Bulletin*, 47 (12), 4305-4310.
- Sun, F. L. ve Zhao, J. W., 2011, Blue-green $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors synthesized via combustion synthesis method assisted by microwave irradiation, *Journal of Rare Earths*, 29 (4), 326-329.
- ten Kate, O. M., Zhang, Z. J., van Ommen, J. R. ve Hintzen, H. T., 2018, Dependence of the photoluminescence properties of Eu^{2+} -doped M- Si- N (M = alkali, alkaline earth or rare earth metal) nitridosilicates on their structure and composition, *Journal of Materials Chemistry C*, 6 (21), 5671-5683.
- Thompson, N., 2012, An Approach to the Synthesis of Strontium Aluminate Based Nanophosphors, *RMIT University*, 179.
- Thompson, N., Murugaraj, P., Rix, C. ve Mainwaring, D. E., 2012, Role of oxidative pre-calcination in extending blue emission of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ nanophosphors formed with microemulsions, *Journal of Alloys and Compounds*, 537, 147-153.
- Wako, A. H., Dejene, B. F. ve Swart, H. C., 2014, Roles of doping ions in afterglow properties of blue $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ phosphors, *Physica B-Condensed Matter*, 439, 153-159.
- Wang, S. F., Sun, G. Z., Fang, L. M., Lei, L., Xiang, X. ve Zu, X. T., 2015, A comparative study of ZnAl_2O_4 nanoparticles synthesized from different aluminum salts for use as fluorescence materials, *Scientific Reports*, 5.

- Weckman, T. ve Laasonen, K., 2015, First principles study of the atomic layer deposition of alumina by TMA-H₂O-process, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (26), 17322-17334.
- Weimer, A. W., 2019, Particle atomic layer deposition, *Journal of Nanoparticle Research*, 21 (1).
- Weinbruch, S., Buttner, H. ve Rosenhauer, M., 1992, The Orthorhombic-Hexagonal Phase-Transformation in the System BaCO₃-SrCO₃ to Pressures of 7000-Bar, *Physics and Chemistry of Minerals*, 19 (5), 289-297.
- Wu, Z. C., Shi, J. X., Wang, J., Gong, M. L. ve Su, Q., 2008, Synthesis and luminescent properties of Sr₄Al₁₄O₂₅ : Eu²⁺ blue-green emitting phosphor for white light-emitting diodes (LEDs), *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 19 (4), 339-342.
- Xiong, M., Xi, X., Gong, H. ve Shui, A. Z., 2017, Effects of SiO₂ coating on luminescence property and thermostability of Sr₂MgSi₂O₇: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 81 (3), 894-902.
- Yen, W. M. ve Weber, M. J., 2004, Inorganic phosphors : compositions, preparation and optical properties, Boca Raton, FL, CRC Press, p.
- Yen, W. M., Shionoya, S., Yamamoto, H. ve CRCnetBase ebooks: ENGnetBASE., 2007, Fundamentals of phosphors. Boca Raton, FL, CRC Press,.
- Yoon, S., Bierwagen, J., Trottmann, M., Walfort, B., Gartmann, N., Weidenkaff, A., Hagemann, H. ve Pokrant, S., 2015, The influence of boric acid on improved persistent luminescence and thermal oxidation resistance of SrAl₂O₄:Eu²⁺, *Journal of Luminescence*, 167, 126-131.
- Zhai, B. G., Ma, Q. L., Xiong, R., Li, X. Z. ve Huang, Y. M., 2016, Blue-green afterglow of BaAl₂O₄:Dy³⁺ phosphors, *Materials Research Bulletin*, 75, 1-6.
- Zhang, J. C., Xu, C. N., Kamimura, S., Terasawa, Y., Yamada, H. ve Wang, X. S., 2013, An intense elastico-mechanoluminescence material CaZnOS:Mn²⁺ for sensing and imaging multiple mechanical stresses, *Optics Express*, 21 (11), 12976-12986.
- Zhao, Y. P., Li, Y. H., Ren, X. P., Gao, F. ve Zhao, H. Y., 2017, The Effect of Eu Doping on Microstructure, Morphology and Methanal-Sensing Performance of Highly Ordered SnO₂ Nanorods Array, *Nanomaterials*, 7 (12).
- Zhou, Z., Zhou, N., Lu, X. Y., ten Kate, M., Valdesueiro, D., van Ommen, J. R. ve Hintzen, H. T., 2016, Performance improvement by alumina coatings on Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ phosphor powder deposited using atomic layer deposition in a fluidized bed reactor, *Rsc Advances*, 6 (80), 76454-76462.
- Zhu, Z. R., Liu, F. Y. ve Zhang, W., 2015, Fabricate and characterization of Ag/BaAl₂O₄ and its photocatalytic performance towards oxidation of gaseous toluene studied by FTIR spectroscopy, *Materials Research Bulletin*, 64, 68-75.
- Zotti, A., Zuppolini, S., Zarrelli, M. ve Borriello, A., 2016, Fracture Toughening Mechanisms in Epoxy Adhesives, *Adhesives - Applications and Properties*, 237-269.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Erkul KARACAOĞLU
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : AKSARAY, 18.01.1984
Telefon : 0539-577 5068
Faks : -
E-Posta : erkaracaoglu@gmail.com

EĞİTİM

DERECE	ADI	İLÇE	İL	Bitirme Yılı
Lise:	Hazım Kulak Anadolu Lisesi, Merkez, Aksaray			2002
Üniversite:	Anadolu Üniv., Tepebaşı, Eskişehir			2008
Yüksek Lisans:	Anadolu Üniv., Tepebaşı, Eskişehir			2014
Doktora:	Selçuk Üniv., Selçuklu, Konya			2020

İŞ DENEYİMLERİ

YIL	KURUM	GÖREVİ
2013-devam ediyor	Karamanoğlu Mehmetbey Üniv.	Araştırma Görevlisi
2011-2012	Fosfortek Fosfor Teknolojileri Ltd. Şti.	Mühendis
2011	Seramdent Diş Seramikleri ve Nanomalzemeler Ltd. Şti.	Mühendis

UZMANLIK ALANI

Malzeme mühendisliği, Seramik malzemeler, Fosforesans malzemeler, Lüminesans

YABANCI DİLLER

İngilizce (ÜDS: 70)

YAYINLAR

- + **Karacaoglu E.**, Öztürk E., Uyaner M. Losego M.D. (2020). Atomic Layer Deposition (ALD) of nanoscale coatings on $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ -based phosphor powders to prevent aqueous degradation. *Journal of the American Ceramic Society*. (Kabul Edildi-Doktora Tez çalışmasından yapılmıştır)
- + Ozturk, E., Kalem, V., & **Karacaoglu, E.** (2020). Photoluminescence and piezoelectric behaviour of $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore based multifunctional materials and the influence of Eu^{3+} and Sm^{3+} . *Luminescence*. (Basımda)
- + Orturk, E., Kalem, V., & **Karacaoglu, E.** (2019). Enhancement of Curie temperature and photoluminescent properties of $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{Ho}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, and $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. doi:10.1111/ijac.13373
- + Ozturk, E., & **Karacaoglu, E.** (2018). The effect of ligand-to- Eu^{3+} charge-transfer transitions (LMCT) on the photoluminescence intensity of $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (M = Ca,

- Zn) type phosphors. *Materials Science-Poland*, 36(3), 509-513. doi:10.2478/msp-2018-0059
- + Ozturk, E., & **Karacaoglu, E. (2018)**. Eu^{3+} - and Ho^{3+} -doped $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ - and MgAl_2O_4 -type phosphors and their photoluminescent properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 131(3), 2261-2265. doi:10.1007/s10973-017-6786-2
 - + Ozturk, E., **Karacaoglu, E.**, & Uzun, E. (2018). Synthesizing and photoluminescence properties of Eu^{3+} -doped germanate and Dy^{3+} -doped silicate hosts. *Journal of Luminescence*, 204, 51-58. doi:10.1016/j.jlumin.2018.07.039
 - + Halefoglu, Y. Z., Yuksel, M., Derin, H., Can, N., Topaksu, M., Ozturk, E., & **Karacaoglu, E. (2018)**. Preparation and photoluminescence properties of aluminate phosphors produced by combustion synthesis. *Applied Radiation and Isotopes*, 142, 46-50. doi:10.1016/j.apradiso.2018.09.012
 - + **Karacaoglu, E.**, & Gul, M. (2017). The effects of activator and co-dopant concentrations on the photoluminescence properties of $(\text{Ba,Ca})_2\text{SiO}_4$ compound. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 53(2), 667-672. doi:10.1007/s41779-017-0078-y
 - + Ozturk, E., & **Karacaoglu, E. (2017)**. Dy^{3+} -activated M_2SiO_4 (M = Ba, Mg, Sr)-type phosphors. *Bulletin of Materials Science*, 40(1), 25-30. doi:10.1007/s12034-016-1349-x
 - + Uzun, E., Ozturk, E., Ozpozan, N. K., & **Karacaoglu, E. (2016)**. Thermoluminescence and photoluminescence properties of Mn^{4+} , $\text{Pr}^{3+/4+}$, Nd^{3+} and Eu^{3+} in $\text{MgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. *Journal of Luminescence*, 173, 73-81. doi:10.1016/j.jlumin.2015.12.043
 - + **Karacaoglu, E.**, & Karasu, B. (2015). Effect of activators and calcination on luminescence properties of akermanite type phosphors. *Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry*, 54(11), 1394-1401. Retrieved from <Go to ISI>://WOS:000365929400004 (*Yükseklisans tez çalışmasından yapılmıştır*)
 - + Kayacı N., Dayan S., Küçük A.K., Özpozan Kalaycıoğlu N., Öztürk E., **Karacaoglu E.**, Synthesis and characterization of new phosphor based MTiO_3 , *J Nuclear Science*. (2015)
 - + Ozturk, E., & **Karacaoglu, E. (2015)**. Investigation of phase formation dependency of photoluminescence properties of Eu^{3+} in $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+} and $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+} red-emitting phosphors. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 120(2), 1139-1143. doi:10.1007/s10973-015-4439-x
 - + Ozturk, E., & **Karacaoglu, E. (2015)**. Luminescence properties of $\text{M}_2\text{TiO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Li^+ (M= Mg, Ca) and $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}^{3+} = \text{Ho}^{3+}$, Sm^{3+} , and Yb^{3+}). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119(2), 1063-1071. doi:10.1007/s10973-014-4269-2
 - + **Karacaoglu E.**, Karasu B., Öztürk E., The investigations on luminescence characteristics and influence of doping and co-doping different rare earth ions in white phosphorescence materials having different luminescent centers, *Adv Sci Tech*. 90, 133-140 (2014)
 - + **Karacaoglu, E.**, & Karasu, B. (2013). The effects of re-firing process under oxidizing atmosphere and temperatures on the properties of strontium aluminate phosphors. *Materials Research Bulletin*, 48(10), 3702-3706. doi:10.1016/j.materresbull.2013.05.078

- + Kaya, S. Y., **Karacaoglu, E.**, & Karasu, B. (2012). Effect of Al/Sr ratio on the luminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphors. *Ceramics International*, 38(5), 3701-3706. doi:10.1016/j.ceramint.2012.01.013
- + Kaya, S. Y., **Karacaoglu, E.**, & Karasu, B. (2012). Particle size influence of starting batches on phosphorescence behaviour of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ based bluish green phosphors. *Advances in Applied Ceramics*, 111(7), 393-397. doi:10.1179/1743676112y.00000000005
- + El Kazazz, H., **Karacaoglu, E.**, Karasu, B., & Agatekin, M. (2011) Production of violet-blue emitting phosphors via solid state reaction and their uses in outdoor glass fountain, *The Journal of American Science*, 7, 12, 998-1004
- + Kaya Yesilay, S., Karasu, B., Kaya, G., & **Karacaoglu, E.** (2010) Effects of firing temperature and time on the luminescency of phosphors in strontium aluminate system co-doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 and prepared by solid state reaction processing, *Advances in Science and Technology*. 62, 82-87
- + Kaya Yesilay, S., Karasu, B., Kaya, G., **Karacaoglu E.** (2010) Influences of Eu^{2+} and Dy^{3+} contents on the properties of long afterglow strontium aluminate phosphors, *Advances in Science and Technology*. 62, 88-94
- + Kaya, G., Karasu, B., & **Karacaoglu, E.** (2009) Effects of Fritted Borax Solid Wastes on the Properties of Brick Bodies, *Silicates Industriels*. 74, 11-12, 363-367
- + Kaya, G., Karasu, B., & **Karacaoglu, E.** (2006). Utilizing of borax solid wastes in roof tile and brick bodies. *Sohn International Symposium Advanced Processing of Metals and Materials*, Vol 1, 535-+. Retrieved from <Go to ISI>://WOS:000241785700049