

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI LANTANİT GRUBU ELEMENTLER DOPLANARAK ELDE EDİLEN
LÜMİNESANS MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Fatma ÜNAL

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI LANTANİT GRUBU ELEMENTLER DOPLANARAK ELDE EDİLEN
LÜMİNESANS MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

**Fatma ÜNAL
(521132004)**

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Kürşat KAZMANLI

TEMMUZ 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521132004 numaralı Doktora Öğrencisi Fatma ÜNAL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “FARKLI LANTANİT GRUBU ELEMENTLER DOPLANARAK ELDE EDİLEN LÜMİNESANS MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Kürşat KAZMANLI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gökhan ORHAN
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Beyhan TATAR
Namık Kemal Üniversitesi

Teslim Tarihi : **04 Temmuz 2019**
Savunma Tarihi : **29 Temmuz 2019**





Ulu Önderimiz Gazi Mustafa Kemal Atatürk'e özlem ve sevgi ile,



ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım süresince fikir, öneri ve eleştirileriyle yol gösterip, yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. M. Kürşat KAZMANLI'ya,

Tüm çalışmalarımda destek ve yardımlarını esirgemeyen sevgili ve değerli hocalarım Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN ve Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN'e teşekkürlerimi ve en derin saygılarımı sunarım.

Lisansüstü eğitime başladığımda karşılaştığım, o andan bugüne kadar hayatımda olup her daim yanımda olmaya devam ederek desteğini esirgemeyen sevgili ve değerli hocam Prof. Dr. Ahmet TOPUZ'a, doktora eğitimine devam etmem için beni yönlendirip, destekleyen sevgili ve değerli hocalarım merhum Prof. Dr. İlhan VARANK ve Doç. Dr. Ergün KELEŞOĞLU'na, laboratuvar imkanlarını kullanmam konusunda yardımcı olan değerli hocam Prof. Dr. İsmail DUMAN'a sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda fikirleri ve desteğiyle her daim yanımda olan canım arkadaşım ve meslektaşım Arş.Gör. Faruk KAYA'ya, karakterizasyon çalışmalarım konusunda desteklerini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Yük.Müh. Berk ALKAN, araştırma görevlisi arkadaşlarım Meltem BOLLUK, Emre ALP, Selman MUTLU, Çağlar ÇETİNKAYA ve Yasin ALTIN'a sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmama MDK-2017-40900 nolu proje ile maddi destek sağlayan İTÜ-BAP'a ve elektrolüminesans karakterizasyon çalışmalarımı gerçekleştirdiğim İ.Ü. Nano ve Optoelektronik Araştırma Laboratuvarına teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında yardımcı olan Dr. Nagihan SEZGİN, Yük. Müh. Serdar ÖZBAY, Yük. Müh. Dilek DEMİROĞLU, Arş.Gör. Erkan KAÇAR, Arş.Gör. Burçak AVCI, Sevgin TÜRKELİ, Seyhan ATİK ve Hüseyin SEZER'e teşekkürlerimi sunarım.

En zor zamanlarımda manevi desteklerini esirgemeyip yanımda olan araştırma görevlisi arkadaşlarım Duygu YEŞİLTEPE ÖZÇELİK, Elif EMİL, Şerzat SAFALTIN, Selçuk KAN, yüksek mühendis arkadaşlarım Berrak BULUT, Hatice TURGUT, Ceren ERGÜNEŞ, Büşra EKER ve Ömür Can ODABAŞ'a ve laboratuvar çalışmalarım esnasında tanışmış olduğum değerli meslektaşlarım Doğaç TARI ve Semih ATEŞ'e sevgilerimi sunarım.

Hayatım boyunca her zaman yanımda olup, beni yalnız bırakmayan en değerli varlıklarım annem ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2019

Fatma ÜNAL
(Malzeme Bilimi Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
2. SOL-JEL	3
2.1 Sol-Jel Yöntemi	3
2.1.1 Sulu sol-jel (aqueous sol-gel) yöntemi	4
2.1.2 Susuz sol-jel (nonaqueous sol-gel) yöntemi	5
2.2 Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Bileşenler	5
2.2.1 Başlangıç malzemeleri	5
2.2.2 Çözücüler	6
2.2.3 Katalizörler	7
2.3 Sol-Jel Oluşum Basamakları	7
2.3.1 Hidroliz	7
2.3.2 Kondenzasyon (Yoğunlaşma)	8
2.3.3 Jelleşme	8
2.4 Yaşlandırma	10
2.5 Kurutma	10
2.6 Isıl İşlem	10
2.7 Sol-Jel Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları	11
2.8 Kullanım Alanları	11
3. LÜMİNESANS (IŞIMA)	13
3.1 Işık, İnkandesans (Akkorluk) ve Lüminesans (Işıma)	14
3.2 Fosforun Tanımı	16
3.2.1 Fosfor örgüsündeki aktivatör	19
3.2.2 Fosfor örgüsüne sensitizörün girmesi	20
3.2.3 Fosfor örgüsüne quenchers (söndürücü)'in girmesi	22
3.3 Lüminesans Olayı	22
3.4 Uyarma ve Emisyon Spektrası	23
3.5 Enerji Bant Modeli	23
3.5.1 Soğurulma (absorblama) ve yayılma (emisyon)	26
3.5.2 Yeniden birleşme ve tuzaklama	26
3.5.2.1 Işımalı yeniden birleşme	27
3.5.2.2 Işımasız yeniden birleşme	28
3.6 Kuantum Sayıları ve Terim Sembolleri	29

3.7 Fotolüminesans (Floresans ve Fosforesans).....	30
3.7.1 Perrin-Jablonski diyagramı	31
3.8 Seçim Kuralları: LaPorte Parite (Orbital) ve Spin Seçim Kuralları	34
3.9 Kristal Alan Teorisi	35
3.10 Judd-Ofelt Teorisi.....	35
3.11 Nadir Toprak Elementleri (Lantanit).....	36
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve SONUÇLARIN İRDELENMESİ.....	39
4.1 Erbiyum Katkılı Y_2O_3 Tozların Üretimi ve Karakterizasyonu.....	39
4.1.1 DTA-TG (Diferansiyel Termal Analiz - Termogravimetrik Analiz)	
Analizi.....	41
4.1.2 X-ışınları difraksiyonu analizi.....	42
4.1.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri.....	48
4.1.4 Raman analizleri.....	48
4.1.5 UV-Vis analizi ve Tauc metoduyla bant boşluğunun hesaplanması.....	50
4.1.6 X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	52
4.1.7 Radyolüminesans (RL) ölçümleri	53
4.2 Erbiyum Katkılı ve Katkısız Y_2O_3 İnce Filmlerin Üretimi ve	
Karakterizasyonu	55
4.2.1 X-ışınları difraksiyonu analizi (XRD).....	58
4.2.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımı spektrometresi	
(EDS) incelemeleri	58
4.3 Evropiyum Katkılı Y_2O_3 Tozların Üretimi ve Karakterizasyonu.....	60
4.3.1 DTA-TG (Diferansiyel Termal Analiz - Termogravimetrik Analiz)	
analizi.....	61
4.3.2 Kalsine edilmiş tozlara uygulanan radyolüminesans çalışmaları.....	62
4.3.3 X-ışınları difraksiyonu analizi.....	63
4.3.4 Raman analizleri.....	66
4.3.5 UV-Vis analizi ve Tauc metoduyla bant boşluğunun hesaplanması.....	67
4.3.6 X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	68
4.3.7 Fotolüminesans (PL) ölçümleri	73
4.3.8 Radyolüminesans (RL) ölçümleri	81
4.4 Evropiyum Katkılı Y_2O_3 İnce Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu	82
4.4.1 X-ışınları difraksiyonu analizi (XRD).....	85
4.4.2 İnce filmlerin elektrolüminesans (EL) incelemeleri.....	86
4.5 Tb, Tm Katkılı ve İkili-Katkılı Y_2O_3 Tozların Üretimi ve Karakterizasyonu..	88
4.5.1 X-ışınları difraksiyonu analizi.....	89
4.5.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri.....	93
4.5.3 Raman analizleri.....	95
4.5.4 UV-Vis analizi ve Tauc metoduyla bant boşluğunun hesaplanması.....	96
4.5.5 X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	97
4.5.6 Radyolüminesans (RL) ölçümleri	100
4.5.7 Tb, Tm ve ikili-katkılı Y_2O_3 ince filmlerin üretimi ve karakterizasyonu	101
4.5.8 İnce filmlerin elektrolüminesans (EL) incelemeleri.....	102
5. SONUÇLAR	105
KAYNAKLAR.....	109
EKLER	121
ÖZGEÇMİŞ	127

KISALTMALAR

CL	: Cathodoluminescence (Katodolüminesans)
C-W	: Cohen-Wagner Metodu
DTA	: Differential Thermal Analysis (Diferansiyel Termal Analiz)
EDS	: Energy Dispersive Spectrometry (Enerji Dağılımı Spektrometresi)
EL	: Electroluminescence (Elektrolüminesans)
FWHM	: Full Width at Half Maximum (Yarı Maksimumdaki Tam Genişlik)
İTO	: Indium Tin Oxide (İndiyum Kalay Oksit)
PL	: Photoluminescence (Fotolüminesans)
RL	: Radioluminescence (Radyolüminesans)
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TG	: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
W-H	: Williamson-Hall Metodu
XPS	: X-Ray Photoelectron Spectroscopy (X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi)
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işınları Difraksiyonu)



SEMBOLLER

a : Kafes Parametresi

D : Kristalit Boyutu

Er : Erbiyum

Eu : Evropiyum

Tb : Terbiyum

Tm : Tulyum

ϵ : Kafes Gerinimi



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Görünür bölgedeki renklerin dalgaboyu, frekans ve foton..... enerjisi değerleri [70].....	15
Çizelge 3.2 : Lantanit iyonlarının taban ve uyarılmış durumdaki elektronik..... konfigürasyonları.	37
Çizelge 4.1 : Deneysel parametreler ve numune kodları.	40
Çizelge 4.2 : Numunelerin kafes parametresi ve kristalit boyutu değerleri.	44
Çizelge 4.3 : Şekil 4.8'deki grafikten ve literatürden alınmış Raman pikleri [127-133].	49
Çizelge 4.4 : Elementlerin pik pozisyonları.	52
Çizelge 4.5 : CIELab renk uzay koordinat değerleri.	54
Çizelge 4.6 : Proses parametreleri ve numune kodları.	56
Çizelge 4.7 : 1050 °C, 1 saat ısıtıl işlem görmüş Si-wafer üzerine biriktirilen..... filmlerin EDS analizi sonuçları.....	59
Çizelge 4.8 : Deneysel parametreler ve numune kodları.	61
Çizelge 4.9 : Numunelerin kafes parametresi ve kristalit boyutu değerleri.	64
Çizelge 4.10 : Y-800C-3h ve 07EuY-800C-3h kodlu numunelerin Raman pikleri..	67
Çizelge 4.11 : Y ₂ O ₃ and (Eu,Y) ₂ O ₃ tozların bağlanma enerjileri.	73
Çizelge 4.12 : Eu katkılı tozların Eu ³⁺ /(Eu ²⁺ +Eu ³⁺) konsantrasyon oranı.	73
Çizelge 4.13 : CIELab renk uzay koordinat değerleri.	75
Çizelge 4.14 : İstatistiksel deney tasarımında kullanılan işlem değişkenleri..... için seviyeler.	76
Çizelge 4.15 : Hesaplanan CIELab renk uzay koordinat değerleri üzerine..... üretim parametrelerinin etkileri için ANOVA analizi sonuçları.	80
Çizelge 4.16 : CIELab renk uzay koordinat değerleri.	81
Çizelge 4.17 : Proses parametreleri ve numune kodları.	83
Çizelge 4.18 : Deneysel parametreler ve numune kodları.	89
Çizelge 4.19 : Numunelerin kafes parametresi ve kristalit boyutu değerleri.	90
Çizelge 4.20 : Y-1000C-toz, 02Tb-1000C-toz, 01Tm-1000C-toz,..... 01Tb01Tm-1000C-toz ve 02Tb01Eu-1000C-toz kodlu..... numunelerin Raman pikleri (* Eu katkı elementine ait).....	96
Çizelge 4.21 : Elementlerin pik pozisyonları.	97
Çizelge 4.22 : Elementlerin pik pozisyonları.	99
Çizelge 4.23 : Elementlerin pik pozisyonları.	99
Çizelge 4.24 : CIELab renk uzay koordinat değerleri.	100
Çizelge 4.25 : Proses parametreleri ve numune kodları.	101



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Sol ve jelin şematik gösterimi.	4
Şekil 2.2 : Jelleşme mekanizmalarının sınıflandırılması ve örnekler [58, 59].	9
Şekil 3.1 : Elektromanyetik spektrum.	15
Şekil 3.2 : “Işıyıcı (lighting)” elementlerin periyodik çizelgesi [73].	16
Şekil 3.3 : Stokes Kanununa uyan fosforun enerji transferi	16
Şekil 3.4 : (a) Konak örgüsünde aktivatörün (A) uyarma ve emisyon süreci.	
(b) uyarılma ve emisyon sürecinde sensitizörün (S) rolü [65, 77].	18
Şekil 3.5 : ZnS ışık saçan emisyonun enerji modelleri (a) Schon-Klasens.	
(b) Lambe- Klick ve (c) Prener-Williams [92].	20
Şekil 3.6 : Sensitizör ve aktivatör arasındaki enerji transferinin şematik.	
gösterimi.	21
Şekil 3.7 : Duyarlaştırılmış fotolüminesansın temel gösterimi.	21
Şekil 3.8 : Konfigürasyonel koordinat modeli [73].	22
Şekil 3.9 : $\text{Eu}^{3+}:\text{LuBO}_3$ fosforun fotolüminesans uyarma ve emisyon.	
spektrası [95].	23
Şekil 3.10 : İletim bandı, değerlik bandı ve bant boşluğunun şematik gösterimi.	24
Şekil 3.11 : (a) Doğrudan bir bant aralığı yarı iletkeninde foton absorpsiyonu.	
(b) fonon absorpsiyonu yardımcı dolaylı bir bant aralığına sahip.	
yarı iletkeninde foton absorpsiyonu (c) fonon emisyonu yardımcı.	
dolaylı bir bant aralığına sahip yarı iletkeninde foton.	
absorpsiyonu [102].	26
Şekil 3.12 : Yeniden birleşme mekanizmasının basit şematik gösterimi.	26
Şekil 3.13 : (a) Işımalı (b) ışımasız (c) fonon-yardımlı ışımasız enerji transferleri.	28
Şekil 3.14 : Lüminesans uyarma durumları.	30
Şekil 3.15 : Floresans ve fosforesansın şematik gösterimi.	30
Şekil 3.16 : Perrin-Jablonski diyagramı [112].	32
Şekil 3.17 : Absorpsiyon, floresans ve fosforesans uyarmı durumları [113].	32
Şekil 3.18 : İzinli ve yasaklı geçişlerin gösterimi.	34
Şekil 3.19 : Dieke diyagramı.	38
Şekil 4.1 : 800 °C ve 3 saat sürede kalsine edilmiş farklı Er.	
konsantrasyonlarında katkılı Y_2O_3 tozlarının “Ölçüm başına.	
düşen sayım – Ölçüm sayısı” grafiği.	41
Şekil 4.2 : (a) Y (b) 5Er kodlu numunelerin DTA-TG grafikleri.	42
Şekil 4.3 : 800 °C ve 3 saat süreyle kalsine edilmiş katkısız ve Er.	
katkılı numunelerin XRD dataları.	43
Şekil 4.4 : (a) Y-800C-3h-toz ve (b) 01Er-800C-3h-toz, (c) 02Er-800C-3h-toz,	
(d) 05Er-800C-3h-toz, (e) 1Er-800C-3h-toz (f) 2Er-800C-3h-toz.	
kodlu numunelerin C-W analizi.	45

Şekil 4.5 : (a) Y-800C-3h-toz ve (b) 01Er-800C-3h-toz, (c) 02Er-800C-3h-toz,..... (d) 05Er-800C-3h-toz, (e) 1Er-800C-3h-toz (f) 2Er-800C-3h-toz..... kodlu numunelerin UDM modeli W-H analizi.	47
Şekil 4.6 : Y-800C-3h-toz kodlu numuneye ait SEM görüntüsü.....	48
Şekil 4.7 : 05Er-1000C-3h-toz kodlu numuneye ait SEM görüntüsü.....	48
Şekil 4.8 : Y-800C-3h-toz, 01Er-800C-3h-toz, 02Er-800C-3h-toz ve..... 05Er-800C-3h-toz kodlu numunelerin Raman spektrumları.	49
Şekil 4.9 : Y-800C-3h-toz ve 05Er-800C-3h-toz kodlu numunelerin..... UV-Vis absorpsiyon spektrumları.	51
Şekil 4.10 : (a) Y-800C-3h-toz (b) 05Er-800C-3h-toz kodlu numunelerin..... Tauc grafikleri.....	52
Şekil 4.11 : 05Er-1100C-3h-toz kodlu numunenin XPS geniş tarama spektrumu. ...	53
Şekil 4.12 : 05Er-800C-3h-toz ve 05Er-1100C-3h-toz kodlu numunelerin RL..... grafığı.....	54
Şekil 4.13 : (a) Y-300C-50nm, Y-300C-75nm, Y-300C-100nm, Y-400C-100nm..... ve Y-300C-200nm (b) 01Er-400C-100nm, 02Er-400C-100nm,..... 1Er-400C-100nm, 2Er-400C-100nm ve 05Er-400C-100nm..... kodlu numunelerin XRD dataları.....	58
Şekil 4.14 : (a) Y-1050C-50nm (b) Y-1050C-75nm (c) Y-1050C-100nm..... (d) Y-1050C-200nm ve (e) Y-1050C-250nm kodlu numunelerin..... SEM görüntüleri.....	59
Şekil 4.15 : (a) 01Er-1050C-100nm (b) 02Er-1050C-100nm (c) 1Er-1050C-100..... nm ve (d) 2Er-1050C-100nm kodlu numunelerin SEM görüntüleri. ...	60
Şekil 4.16 : 7Eu kodlu numunenin DTA-TG grafığı.....	62
Şekil 4.17 : 03Eu-800C-7h-toz, 05Eu-800C-7h-toz, 07Eu-800C-7h-toz ve..... 07Eu-1200C-7h-toz kodlu numunelerin “Ölçüm başına düşen..... sayım – Ölçüm sayısı” grafığı.....	63
Şekil 4.18 : 800 °C ve 7 saat süreyle kalsine edilmiş katkısız ve Eu katkılı..... numunelerin XRD dataları.....	64
Şekil 4.19 : (a) Y-800C-7h-toz, (b) 03Eu-800C-7h-toz, (c) 05Eu-800C-7h-toz,..... (d) 07Eu-800C-7h-toz C-W grafikleri.....	65
Şekil 4.20 : (a) Y-800C-7h-toz, (b) 03Eu-800C-7h-toz, (c) 05Eu-800C-7h-toz,..... (d) 07Eu-800C-7h-toz UDM modeli W-H analizi.....	66
Şekil 4.21 : Y-800C-3h-toz, 03Eu-800C-3h-toz, 05Eu-800C-3h-toz ve 07Eu..... -800C-3h-toz kodlu numunelerin Raman spektrumları.....	67
Şekil 4.22 : (a) 03Eu-800C-3h-toz, (b) 05Eu-800C-3h-toz ve (c) 07Eu-800C-3h..... -toz kodlu numunelerin Tauc grafikleri.....	68
Şekil 4.23 : Y-800C-3h-toz kodlu numunenin Y3d spektrumu.....	69
Şekil 4.24 : 03EuY-800C-3h-toz kodlu numunenin (a) Y3d..... (b) Eu3d XPS spektrumu.....	70
Şekil 4.25 : 05EuY-800C-3h-toz kodlu numunenin (a) Y3d..... (b) Eu3d XPS spektrumu.....	71
Şekil 4.26 : 07EuY-800C-3h-toz kodlu numunenin (a) Y3d..... (b) Eu3d XPS spektrumu.....	72
Şekil 4.27 : 03Eu-800C-3h-toz, 05Eu-800C-3h-toz ve 07Eu-800C-3h-toz..... kodlu numunelere ait PL grafikleri.....	74
Şekil 4.28 : % 5 ve 7 Eu katkılı 800, 900 ve 1200 °C sıcaklıkta 5saat sürede..... kalsine edilmiş numunelerin PL grafikleri.....	75

Şekil 4.29 : (a) ortalama a^* (b) ortalama b^* renk uzay koordinat değerlerine..... karşılık kalsinasyon parametrelerinin bireysel etkilerini gösteren ana..... etki grafikleri.....	77
Şekil 4.30 : (a) ortalama a^* (b) ortalama b^* renk uzay koordinat değerlerine..... karşılık kalsinasyon parametrelerinin etkileşim grafikleri.....	79
Şekil 4.31 : Hesaplanan (a) a^* (b) b^* renk uzay koordinatının artık..... değerlerinin normal olasılık ve histogram grafikleri.	80
Şekil 4.32 : 05Eu-800C-3h-toz ve 05Eu-1100C-3h-toz kodlu numunelerin..... RL grafiği.....	81
Şekil 4.33 : 05Eu-400, 07Eu-400, 05Eu-400C-400 ve 07Eu-400C-400..... kodlu numunelerin XRD dataları.....	85
Şekil 4.34 : 07Eu-1510-D, 07Eu-1510-D8 ve 07Eu-1510-D11 kodlu..... numunelerin XRD dataları.....	86
Şekil 4.35 : EL deney ölçüm sisteminin şematik görünümü.	87
Şekil 4.36 : İTO, 07Eu-1510-D11, 05Eu-400C-400 ve 07Eu-400C-400..... kodlu numunelerin EL spektrumları.	88
Şekil 4.37 : Y-1000C-toz, 02Tb-1000C-toz, 01Tm-1000C-toz, 01Tb01Tm..... -1000C-toz ve 02Tb01Eu-1000C-toz kodlu numunelerin..... XRD dataları.	90
Şekil 4.38 : (a) 02Tb-800C-toz, 02Tb-900C-toz ve 02Tb-1000C-toz (b) 01Tm..... -800C-toz, 01Tm-900C-toz ve 01Tm-1000C-toz kodlu..... numunelerin XRD dataları.....	91
Şekil 4.39 : (a) Y-1000C-toz (b) 02Tb-1000C-toz (c) 01Tm-1000C-toz..... (d) 01Tb01Tm-1000C-toz (e) 02Tb01Eu-1000C-toz..... kodlunumunelerin C-W grafikleri.	92
Şekil 4.40 : (a) Y-1000C-toz (b) 02Tb-1000C-toz (c) 01Tm-1000C-toz..... (d) 01Tb01Tm-1000C-toz (e) 02Tb01Eu-1000C-toz kodlu..... numunelerin W-H grafikleri.	93
Şekil 4.41 : Y-1000C-toz kodlu numuneye ait SEM görüntüsü.....	94
Şekil 4.42 : 02Tb-1000C-toz kodlu numuneye ait SEM görüntüsü.	94
Şekil 4.43 : 01Tm-1000C-toz kodlu numuneye ait SEM görüntüsü.	94
Şekil 4.44 : 01Tb01Tm-1000C-toz kodlu numuneye ait SEM görüntüsü.....	94
Şekil 4.45 : 02Tb01Eu-1000C-toz kodlu numuneye ait SEM görüntüsü.....	95
Şekil 4.46 : Y-1000C-toz, 02Tb-1000C-toz, 01Tm-1000C-toz, 01Tb01Tm..... -1000C-toz ve 02Tb01Eu-1000C-toz kodlu numunelerin..... Raman spektrumları.....	95
Şekil 4.47 : (a) 02Tb-1000C-toz ve (b) 01Tm-1000C-toz kodlu numunelerin..... Tauc grafikleri.....	97
Şekil 4.48 : 02Tb-1000C-toz kodlu numunenin XPS geniş tarama spektrumu.....	98
Şekil 4.49 : 01Tm-1000C-toz kodlu numunenin XPS geniş tarama spektrumu.	98
Şekil 4.50 : 01Tb01Tm-1000C-toz kodlu numunenin XPS geniş tarama..... spektrumu.....	99
Şekil 4.51 : 02Tb-1000C-toz kodlu numunenin RL grafiği.	100
Şekil 4.52 : 01Tm-1000C-toz kodlu numunelerin RL grafiği.	101
Şekil 4.53 : 02Tb-400C-400 kodlu numunenin EL spektrumu.	102
Şekil 4.54 : 01Tb01Tm-400C-400 kodlu numunelerin EL spektrumları.	103
Şekil 4.55 : 02Tb01Eu-400C-400 kodlu numunenin EL spektrumu.....	104
Şekil A.1 : Farklı sıcaklık ve sürelerde kalsinasyona uğramış % 5 Er..... katkılı Y_2O_3 numunelerinin XRD dataları.....	122

Şekil A.2 : % 5 Eu katkılı Y_2O_3 numunelerinin farklı sıcaklık ve sürelerde.....	
alınmış XRD dataları.	123
Şekil A.3 : % 7 Eu katkılı Y_2O_3 numunelerinin farklı sıcaklık ve sürelerde.....	
alınmış XRD dataları.	124
Şekil B.1 : Farklı sıcaklık ve sürelerde 380 nm uyarım kaynağıyla.....	
uyarılan numunelere ait PL grafiği.	125



FARKLI LANTANİT GRUBU ELEMENTLER DOPLANARAK ELDE EDİLEN LÜMİNESANS MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bazı maddelerin uyarıldığında, sıcaklığını değiştirmeden elektromanyetik radyasyon yayması olayına lüminesans denilir. Buna göre;

- uyarıcı kaynak olarak foton kullanılıyorsa – fotolüminesans,
- uyarıcı kaynak olarak X-ışınları kullanılıyorsa – radyolüminesans,
- uyarıcı kaynak olarak elektronlar kullanılıyorsa – katodolüminesans,
- uyarıcı kaynak olarak elektrik alan kullanılıyorsa – elektrolüminesans olarak adlandırılır.

Nadir toprak elementleri ile katkılanmış lüminesans malzemeler, katod ışını tüpleri, biyolojik floresan etiketleme, alan emisyon ekranları gibi çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılabildiğinden oldukça dikkat çekmektedir. Nadir toprak elementlerini barındırabilecek çok sayıda matris malzeme vardır. Bununla birlikte, itriyum oksit (Y_2O_3), evropium, erbiyum, terbiyum ve tulyum gibi nadir toprak elementleri için umut verici bir matris malzemedir. Ayrıca, mükemmel kimyasal ve termal stabiliteye, iyi termal iletkenliğe, düşük fonon enerjisine, yüksek ergime noktasına, yüksek kırılma indisine, büyük enerji bant boşluğuna ve geniş geçirgenlik özelliklerine sahiptir.

Tüm nadir toprak iyonları, doldurulmamış bir iç 4f kabuğundan ve dış dolu $5s^2$ ve $5p^6$ kabuklarından oluşan elektronik bir yapıya sahiptir. Doldurulmamış 4f kabuğunun olması eşsiz optik, elektriksel ve manyetik özellikler kazandırır. Ayrıca, 4f elektronları, $5s^2$ ve $5p^6$ kabuklarının olmasından dolayı ortamdan etkilenmez. Dolayısıyla, konfigürasyon 4f'deki optik geçişler çevre koşullarından veya kristal elektrik alanından (Ce^{3+} hariç) fazla etkilenmez. Nadir toprak oksitler, yüksek dielektrik sabitleri, mekanik dayanım, iyi koruyucu davranış, yüksek ergime noktaları, mükemmel ısı direnç ve parlaklık gibi olağanüstü kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir.

Literatürde nadir toprak katkılı Y_2O_3 malzemeleri hakkında birçok çalışma vardır. Bu çalışmalar genellikle bu tozların üretimi ve karakterizasyonuna odaklanmıştır. Bu nanofosforların fotolüminesans (PL) davranışları üzerine birçok çalışma vardır. Ancak, ürettiğimiz tozların radyolüminesans (RL) davranışı ile ilgili sadece iki çalışma, sintilatör uygulamaları için rapor edilmiştir.

İnce filmler üzerinde yapılan çalışmalar, tozlar üzerine yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında oldukça sınırlıdır. Ayrıca, saydam elektrolüminesans (EL) ince film çalışmaları son derece sınırlı sayıdadır. Bu nedenle, bu tezde nadir toprak elementleriyle (Eu, Er, Tb, Tm) katkılı Y_2O_3 tozları sol-jel yöntemiyle üretildi. Daha

sonra XRD, SEM, UV-Vis, XPS, Raman ve fotolüminesans (PL) analizleri yapıldı. Ek olarak, üretilen tozların radyolüminesans (RL) davranışları, sintilatör uygulamaları amacıyla incelenmiştir. İnsanlar tarafından algılanan gerçek emisyon renkleri emisyon spektrumundaki karakteristik emisyon tepe noktalarından doğrudan anlaşılamadığından dolayı, PL ve RL emisyon renkleri CIELab renk uzay koordinatlarına dönüştürülmüştür. Ayrıca, proses parametrelerinin nanofosforların emisyon rengi üzerindeki etkilerini istatistiksel olarak incelemek için, ANOVA gibi istatistiksel deneysel değerlendirme tekniklerinin kullanımı kolaylaşmıştır. Üretilen ince filmler ayrıca XRD ile karakterize edilmiş ve elektrolüminesans davranışları incelenmiştir.

Tez iki aşamadan oluşmuştur. İlk aşamada, hedef malzeme olarak kullanılacak tozlar (Er, Eu, Tb, Tm ve ikili-katkılı Y_2O_3 tozları) sol-jel yöntemiyle üretildi. Bu yöntemde, çözücü olarak su, başlangıç malzemeleri olarak nitrat tuzları kullanıldı. Üretilen tozlar, soğuk izostatik preste (CIP) basıldı ve elektron demeti (e-demeti) buharlaştırma ve darbeli elektron demeti (darbeli e-demeti) buharlaştırma yöntemleri ile İTO kaplı cam üzerine ince film halinde biriktirilmiştir.

Nadir toprak katkılı Y_2O_3 tozları, XRD analizlerine göre hacim merkezli kübik (uzay grubu: $Ia-3$) yapıya sahiptir. Ayrıca, SEM analizleri tozların nanoyapılı olduğunu ortaya çıkardı. Er katkılı toz numunelerin Raman analizinde Er katkı elementine ait piklerin varlığı belirlendi. XPS analizi de Y_2O_3 matris yapısındaki Er katkı elementinin varlığını doğruladı. Radyolüminesans (RL) ölçümleri, bu tozların yeşil ve kırmızı bölgelerde güçlü emisyon gösterdiğini ortaya koydu. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça, RL emisyon rengi yeşil bölgeye kaymıştır. RL deneylerinde $Cu-K_{\alpha}$ radyasyonu (0.15406 nm) kullanılmasından dolayı, çok yüksek emisyon şiddetleri elde edildi. Bununla birlikte, Er katkılı ince film numunesinin elektrominesans ölçümlerinde emisyon gözlenmedi. Tüm bu sonuçlar Er katkılı numunelerin fotolüminesans ve elektrolüminesans uygulamaları için uygun olmadığını, ancak radyoluminesans uygulamaları için uygun olduğunu göstermektedir.

Eu katkılı toz numuneleri üzerine yapılan XPS incelemeleri, Eu katkı elementinin artmasıyla oksit yapısındaki Eu^{3+} iyonlarının, Eu^{2+} iyonlarına oranla arttığını göstermiştir. Fotolüminesans ölçümlerinde artan katkı oranı ile emisyon şiddetinde bir artış gözlenmiştir. Ek olarak, örneklerin bant aralığı değeri, katkı oranı arttıkça 3.80 eV'den 3.41 eV değerine düşmüştür. Tozların en şiddetli fotolüminesans emisyonu, C_2 alanlarından geçiş yapan elektron-dipol (ED), $^5D_0 - ^7F_2$ 'ye karşılık gelen 611 nm dalga boyunda (kırmızı emisyon) meydana geldi. Ayrıca (2J+1) ayrışmasından dolayı 614, 623 ve 631 nm'de küçük pikler açığa çıkmıştır. Bu piklerin şiddeti artan katkı oranı ve a^{*} 'yi (kırmızılık) arttıran kalsinasyon parametreleri ile artmıştır. Ek olarak, hem C_2 hem de C_{3i} bölgelerinden $^5D_0 - ^7F_1$ manyetik dipol geçişlerine (MD) karşılık gelen 587, 592 ve 601 nm'de küçük pikler açığa çıktı. Bu piklerin şiddeti artan katkı oranı ve b^{*} 'yi (sarılık) arttıran kalsinasyon parametreleri ile artmıştır. Ayrıca ANOVA analizlerine göre katkı oranı ile kalsinasyon sıcaklığı arasında istatistiksel olarak anlamlı bir etkileşim bulundu. Eu^{3+} iyonları etrafındaki simetriyi arttıran kafes gerinimi-kalsinasyon sıcaklığı ilişkisine bağlandı, bu durum MD geçişlerinde bir artışa neden oldu. Fotolüminesans ölçümlerindeki piklere ek olarak, RL ölçümlerinde ilave pikler de gözlemlendi. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça, RL emisyon rengi kırmızı bölgeye kaymıştır, çünkü $C_2/(C_2+C_{3i})$ emisyon oranı artan kristalit boyutuyla birlikte artmıştır.

e-demeti buharlaştırma yöntemiyle elde edilen Eu katkılı ince film kaplamaların elektrolüminesans ölçüm sonuçları, tozların 611 nm dalga boyunda fotolüminesans

ölçümlerindeki gibi güçlü bir pik göstermiştir. Darbeli e-demeti buharlaştırma yöntemiyle elde edilen ince filmin elektrolüminesans (EL) emisyon davranışının e-demeti buharlaştırma yönteminden daha zayıf olduğu görülmüştür.

Tb katkılı, Tm katkılı ve Tb:Tm ikili-katkılı toz örneklerinin XPS analizi, matris yapıdaki katkı elementlerinin varlığını doğruladı. RL ölçümlerinde, Tb katkılı tozların yeşil emisyon ve Tm katkılı tozların mavi emisyon sergilediği görülmüştür.

Her iki kaplama yöntemiyle elde edilen kaplamaların EL ölçümleri sırasında, dielektrik cam plaka ile kaplama arasındaki gaz molekülleri (hava) elektrik alanının etkisiyle iyonlaşmıştır. Bu durum, oksijen ve azot plazması oluşumuna neden oldu. Numuneyi 200 - 300 nm aralığında uyarabilecek plazma emisyonu gözlenmedi. Bu nedenle, plazmanın ve kaplamanın emisyon tepeleri kolayca ayırt edilebilmiştir. Böylece, numunelerin EL karakteristik emisyonlarının (Tb katkılı, Tm katkılı ve Tb:Tm ikili-katkılı) kaplamaya ait olduğu sonucuna varılmıştır.

Tb katkılı ince film numunesinin EL ölçümleri sonucunda 471, 483, 492, 523, 545 ve 585 nm dalga boylarında karakteristik emisyonlar (yeşil emisyon) gözlemlendi.

Bununla birlikte, Tb:Tm ikili katkılı ince film numunesinin EL ölçümünde mavi emisyon sergilemiştir. Her ne kadar Tm katkılı ince film zayıf mavi emisyon şiddeti sergilese de, Tb katkı elementi ile birlikte ikili-katkılı ince filmlerin mavi EL emisyon şiddetlerinin arttığı gözlemlendi.

Tb katkı elementinin karakteristik emisyonuna ek olarak, Tb:Eu ikili-katkılı ince film numunesinde EL spektrumunda 614 nm civarında ilave pikler elde edilmiştir. Eu katkı elementine ait yaklaşık 708 nm'de EL emisyonu da gözlenmiştir. Bununla birlikte, sadece Eu katkısıyla elde edilen güçlü 611 nm'deki pik, Tb ile birlikte katkılamaya yapıldığında gözlenmedi. Tb:Eu ikili katkılı ince film numunesinin EL ölçümünde beyaz emisyon sergilemiştir.



PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF LUMINESCENCE MATERIALS DOPED BY DIFFERENT LANTHANITE GROUP ELEMENTS

SUMMARY

When some substances are stimulated, phenomenon of emitting electromagnetic radiation without changing its temperature is generally called luminescence.

- if photon is used as a stimulating source – photoluminescence,
- if X-rays are used as a stimulating source – radioluminescence,
- if e-beam is used as a stimulating source – cathodoluminescence,
- if electric field is used as a stimulating source, it is called electroluminescence.

Luminescent materials doped with rare earth elements have been attracting increasing attentions as they may be used in a wide range of application areas such as cathode-ray tubes, biological fluorescence labelling, field emission displays. There are many host materials that can host rare earth elements. Amongst them, yttrium oxide (Y_2O_3) is a promising host for the rare earth elements such as europium, erbium, terbium and thulium. And also, its excellent chemical and thermal stability, good thermal conductivity, low phonon energy, high melting point, high refractive index, large energy band gap, and broad transmittance properties.

All rare earth ions have an electronic structure consisting of an unfilled inner 4f shell and outer filled $5s^2$ and $5p^6$ shells. The presence of the unfilled 4f shell gives them unique optical, electrical and magnetic properties. In addition, the 4f electrons are unaffected by the environment due to the outer filled $5s^2$ and $5p^6$ shells. Thus, the optical transitions in configuration 4f are not much affected by the environmental conditions or crystal electric field (except for Ce^{3+}). Rare earth oxides have exceptional chemical and physical properties such as high dielectric constants, mechanical strength, good protective behaviour, high melting points, excellent thermal resistance and luminescence.

There are many studies in the literature about rare earth doped Y_2O_3 materials. These studies generally focused on the production and characterization of these powders. There are many studies on the photoluminescence (PL) behaviour of these nanophosphors. In fact, only two studies on the radioluminescence (RL) behaviour of Tb and Tm doped Y_2O_3 powders were reported for the scintillation applications.

Studies on thin films are limited compared to the studies on powders. Moreover, detailed transparent electroluminescence (EL) thin film device studies were extremely limited. Therefore in this thesis, rare earth elements (Eu, Er, Tb, Tm) doped Y_2O_3 powders were produced by sol-gel method. Then XRD, SEM, UV-Vis, XPS, Raman and photoluminescence analyses were conducted. Additionally, radioluminescence behaviours of our produced powders were examined for the purpose of scintillation applications. The PL and RL emission colours were transformed to the CIE Lab colour space coordinates since the actual emission colour sensed by humans cannot be

directly understood from the characteristic emission peaks in the emission spectra. Also, this facilitated the usage of statistical experimental evaluation techniques such as ANOVA, in order to statistically investigate the effects of process parameters on the emission colour of the nanophosphors. Produced thin films were also characterized by means of XRD and electroluminescence behaviours were investigated.

The thesis consists of two stages. In the first stage, powders (Er, Eu, Tb, Tm and co-doped Y_2O_3 powders) to be used as target material were produced by sol-gel method. In this method, water was used as solvent and nitrate salts were used as starting materials. The produced powders were pressed in a cold isostatic press (CIP) and deposited as a thin film onto ITO coated glass by electron evaporation (e-beam) and pulsed electron beam (pulsed e-beam) evaporation methods.

Rare earth doped Y_2O_3 powders had body centered cubic (space group: $Ia-3$) structure according to XRD analyses. Also, SEM analyses revealed that the powders were nanostructured. In Raman analysis of Er doped powder samples, the presence of peaks belonging to the Er element was determined. XPS analysis also confirmed Er dopant element in Y_2O_3 host structure. Radioluminescence (RL) measurements revealed that these powders exhibited strong emission in the green and red regions. As calcination temperature increased, the RL emission colour shifted to the green region. Due to the usage of $\text{Cu-K}\alpha$ radiation (0.15406 nm) in radioluminescence experiments, very high emission intensities were obtained. However, no emission was observed in the electroluminescence measurements of the Er doped thin film sample. All these results show that Er doped samples are not suitable for photoluminescence and electroluminescence applications but radioluminescence applications.

XPS investigations on Eu doped powder samples showed that the ratio of Eu^{3+} ions in the oxide structure was increased compared to Eu^{2+} ions with the increase of Eu dopant element. An increase in the emission intensity with the increasing dopant rate in photoluminescence measurements was observed. In addition, band gap value of the samples decreased from 3.80 eV to 3.41 eV as the dopant rate increased. The most intense photoluminescence emission of the powders occurred at the 611 nm wavelength (red emission) corresponding to electron-dipole (ED), $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$, transitions from the C_2 sites. Also, the smaller peaks were present at 614, 623 and 631 nm due to $(2J+1)$ splitting. It was observed that their intensities increased with increasing dopant rate and calcination parameters which increased the a^* value (redness). Additionally, smaller peaks at 587, 592 and 601 nm were obtained corresponding to the $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ magnetic dipole transitions (MD) from both C_2 and C_{3i} sites. The intensities of those peaks were increased with increasing dopant rate and calcination parameters which increased b^* (yellowness). Also a statistically significant interaction between dopant rate and calcination temperature were found according to the ANOVA analyses. This was attributed to the lattice strain-calcination temperature relation which increased the symmetry around Eu^{3+} ions, this resulted in an increase in the MD transitions. In addition to the peaks in the photoluminescence measurements, additional peaks were observed in the RL measurements. As calcination temperature increased, the RL emission colour shifted to the red region since the $\text{C}_2/(\text{C}_2+\text{C}_{3i})$ emission ratio increased with increasing crystallite size.

Electroluminescence measurement results of Eu doped thin film coatings obtained by e-beam evaporation showed a strong peak at 611 nm wavelength of photoluminescence measurements of the powders. Electroluminescence (EL) emission

behaviour of the thin film obtained by pulsed e-beam evaporation method was weaker than that of the e-beam evaporation method.

XPS analysis of Tb doped, Tm doped and Tb:Tm co-doped powder samples confirmed the existence of dopant elements in the host structure. In the RL measurements, it was observed that Tb doped powders exhibited green emission and Tm doped powders showed blue emission.

During EL measurements of the coatings obtained by both coating methods, gas molecules (air) between dielectric glass plate and the coating were ionized by the electric field effect. This caused formation of oxygen and nitrogen plasma. No plasma emission to stimulate the sample in the 200 nm to 300 nm range was observed. Therefore, the emission peaks of the plasma and the coating could be easily distinguished. Thus, it was concluded that the EL characteristic emission of the samples (Tb doped, Tm doped and Tb:Tm co-doped) belonged to the coating.

As a result of the EL measurements of Tb doped thin film sample, the characteristic emissions at 471, 483, 492, 523, 545 and 585 nm wavelengths (green emission) were observed.

However, the EL measurement of the Tb:Tm co-doped thin film sample showed blue emission. Although the Tm doped thin film exhibited weak blue emission intensities, it was observed that blue EL emission intensity increased when the thin films were co-doped with Tb dopant element.

In addition to the characteristic emission of Tb dopant element, additional peaks were obtained in EL spectra around 614 nm in the Tb:Eu co-doped thin film sample. EL emission at around 708 nm belonging to Eu dopant was also observed. However, the strong 611 nm peak obtained by the doping of Eu alone was not observed when co-doped with Tb. The EL measurement of the Tb:Eu co-doped thin film sample showed white emission.



1. GİRİŞ

Nadir toprak elementleriyle katkılı lüminesans malzemeler ekranlar, katot ışın tüplerinin fosfor ekranlarında, biyolojik etiketleme, sintilatör, X-ray görüntüleme, optoelektronik uygulamalar gibi geniş kullanım alanına sahiptirler [1-4]. Nadir toprak elementlerinin katkılandırılabilmesi için Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Lu_2O_3 , Sc_2O_3 , La_2O_3 , In_2O_3 gibi birçok seskioksit matris malzeme bulunmaktadır [4-9]. Bunların arasında itriyum oksit (Y_2O_3), nadir toprak elementleriyle benzer iyonik yarıçapından dolayı evropiyum, erbiyum, terbiyum ve tulyum gibi katkı elementleri için mükemmel bir matris malzeme özelliğine sahiptir [1, 3, 10, 11]. Ayrıca, yüksek ergime sıcaklığı ($\sim 2430^\circ C$), iyi termal iletkenliği ($300 K$ 'de $13.6 W m^{-1} K^{-1}$), yüksek kırılma indisi (~ 1.935), geniş enerji bant boşluğu ($5.5 eV$), düşük fonon enerjisi ($\sim 380 cm^{-1}$), geniş geçirgenlik aralığı ($230 - 8000 nm$), yüksek korozyon direnci, mükemmel kimyasal, ısısal ve optik özellikleri, dar emisyon çizgileri ve uzun lüminesans sürelerinden dolayı mükemmel lüminesans özelliklere de sahiptir [12, 13-15]. Bu özelliklerinden dolayı katkılı Y_2O_3 tozların üzerine literatürde fotolüminesans, katodolüminesans, termolüminesans, elektrolüminesans özelliklerini inceleyen birçok sayıda çalışma mevcuttur [16-23]. Ancak, bu tozların sintilatör uygulamaları için radyolüminesans (RL) davranışlarını inceleyen çalışma literatürde oldukça sınırlıdır. Genel olarak iyodürlü veya sülfürlü sintilatör tozlara rastlanılmaktadır. Fujimoto ve diğ. [24] $Tm:Y_2O_3$ mavi ışımaya, Rubesova ve diğ. [25] $Tb:Y_2O_3$ yeşil ışımaya sergileyen sintilatör tozların RL özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada farklı renklerde ışımaya gösteren sintilatör tozların RL çalışmaları yapılmış, CIELab renk uzay koordinatları belirlenmiştir.

Lüminesans özellik gösteren tozlar ya boya şekline getirilerek ya da film şeklinde kaplama haline dönüştürülerek kalın ve opak filmler halinde üretilip, fotolüminesans (PL), katodolüminesans (CL) ve elektrolüminesans (EL) özelliklerini inceleyen oldukça fazla çalışma mevcuttur [21, 22, 26-28]. Literatürde mevcut EL kaplamalar üzerine yapılan çalışmalarda cam opak haldedir. Ancak, saydam camın renklenmesi üzerine sadece elektrokromik kaplamalarla yapılan çalışmalar mevcuttur. Elektrokromik camlar kimyasal temelli olduklarından dolayı kolay bozunma, sıvının

sızdırması ve donması gibi problemlere sahiptir [29]. Saydam ince film elektrolüminesans kaplamaların geliştirilmesi camların elektrik alan etkisiyle renklendirilmesi uygulamalarında elektrokromik camlara alternatif olarak kullanılabilirler. Söz konusu ince filmlerin üretilmesi durumunda, hem saydam ve ışıma yapan hem de oksit temelli olmalarından dolayı uzun ömürlü EL kaplamalar üretililebilecektir.

Literatürde nadir toprak elementi katkılı Y_2O_3 ince film kaplamalarla ilgili az sayıda çalışma bulunmaktadır [11, 30, 31]. Sowa ve diğ. [30] $Eu:Y_2O_3/ZnS/Eu:Y_2O_3$ yapısına sahip katmanlı tasarımı ile kırmızı EL ışıma, Rodionov ve diğ. [31] $Eu:Y_2O_3$ ve $Sm, Eu:Y_2O_3$ EL kırmızı ışıma sergileyen filmler üretmişlerdir. Alarcon-Flores ve diğ. [11] $Tb:Y_2O_3$ and $Eu:Y_2O_3$ filmlerin PL ve CL ölçümlerini yapmış olmasına rağmen EL davranışlarını incelememişler, sadece PL ve CL ölçümleri üzerinden elektrolüminesans uygulamalar üzerine yorumlar yapmışlardır.

Bu tez kapsamında Er, Eu, Tb ve Tm katkılı Y_2O_3 tozlar sentezlenecek ve bu tozların literatürde az çalışılmış olan RL davranışları incelenecektir. Ayrıca, lüminesans özelliğine sahip katkılı Y_2O_3 tozların ışıma karakteristikleri CIELab renk uzayındaki koordinatları belirlenecektir. Toz üretimi sonrasında, bu tozlar e-demeti buharlaştırma yöntemi kullanılarak İTO kaplı cam üzerine saydam kaplamalar yapıp, bu kaplamaların AC elektrik alan altındaki elektrolüminesans davranışları karakterize edilecektir. Bu tezin asıl amacı, elektrokromik saydam malzemelere alternatif olabilecek kırmızı, yeşil, mavi ve beyaz ışıma sergileyen saydam EL ince film üretmektir.

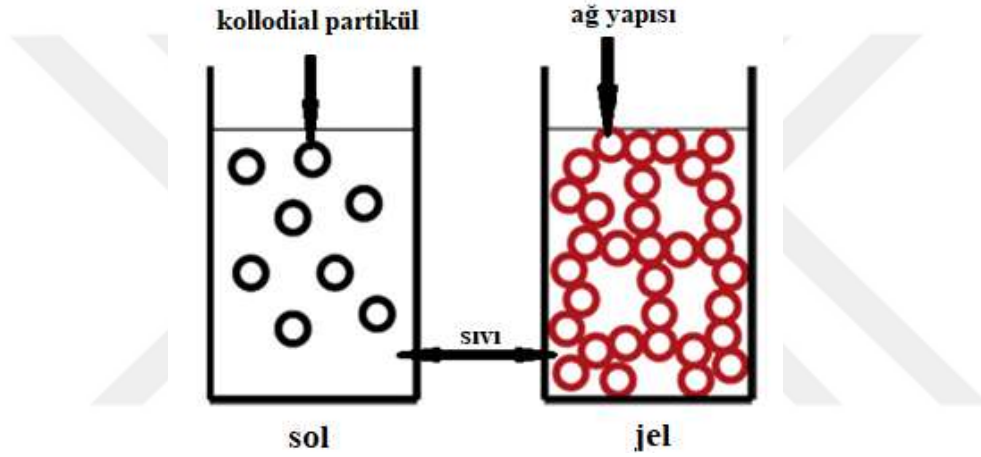
2. SOL-JEL

2.1 Sol-Jel Yöntemi

1846 yılında Fransız kimyacı M. Ebelmen silisli esterlerin nemli ortamda yavaş bir şekilde hidrolize olup, hidratlanmış silikanın ortaya çıktığını fark ederek sol-jel yöntemini ilk olarak ortaya çıkarmıştır. Ancak bu yöntem dönemin fizik bilim adamları tarafından hiç ilgi görmemiştir. 1939 yılında Geffcken yöntemi kullanarak SiO₂ film hazırlanabileceğini öne sürmüş ve 1953 yılından sonra ise yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Endüstriyel uygulamaları, yirminci yüzyılın ortalarında Schott Glaswerke tarafından camlara film şeklinde kaplama üretimi ile açığa çıkmıştır. Bununla birlikte, sol-jel bilimi geliştirilmiş ve 1981 yılında “Jels'ten ilk Uluslararası Cam ve Seramik Çalıştayı Atölye Çalıştayı” yapılmıştır. Günümüzde çok bileşenli seramiklerin ve nanofazlı malzemelerin sentezinde bu yöntem sıklıkla kullanılmaktadır. Sol-jel kimyası malzeme bilimi alanında yeni fırsatlara yol açmış olup bu alanda yoğun olarak çalışılmaktadır. Özellikle, son yıllarda hibrit organik-inorganik malzemelerin gelişmesiyle sol-jel uygulama alanı önemli ölçüde genişlemiştir [32-35].

Sol-jel, solüsyon ve jelleşme kelimelerinin kısaltılarak birleştirilmiş halidir. Sol, kolloidal çözeltinin sıvı haline jel ise kolloidal çözeltinin ya katı ya da yarı-katı durumuna verilen addır. Sol, bir akışkanda Brownian hareketi altında hareket eden 1 nm ila 1 µm arasındaki parçacıkların koloidal süspansiyonu olarak da tanımlanabilir. İlk kolloidal partiküllerin boyutu çekirdeklenmeye ve büyümeye bağlıdır ve her iki işlemde partiküllerin çökmesine neden olabilir. Kolloidler, sadece malzemelerin çözünürlüğü ile belirlenen çekirdeklenme oranı, malzeme miktarı, difüzyon hızı veya etki edebilen safsızlıkların varlığı gibi faktörlere bağlı olarak büyüme hızından daha hızlı olduğunda elde edilir. Başka bir ifadeyle açıklayacak olursak; bir çözelti (sol) içindeki mikro partiküllerin veya moleküllerin, aglomera şeklinde ve kontrollü şartlar altında üç boyutlu sürekli ağ (jel) oluşturmak üzere birbirine bağlanmasıyla sol-jel mekanizması meydana gelir. Şekil 1’de sol ve jelin gösterimi verilmiştir. Bu yöntem, malzemelerin dokusal ve yüzey özellikleri üzerinde potansiyel kontrol sahibidir. Sol-

iel yöntemi temelde metal oksit üretiminde birkaç adımdan meydana gelir ve bunlar hidroliz, kondenzasyon (yoğunlaşma) ve kurutma işlemleridir. Metal oksit oluşumu ardışık farklı adımlar içerebilir. Başlangıç malzemesi, metal hidroksit çözeltisini meydana getirmek için hızlı bir şekilde hidrolize olur, bunu takiben kondenzasyon reaksiyonu meydana gelir. Sol içerisindeki parçacıkların birbirlerine çarpması sonucunda jel meydana gelir. Daha sonra elde edilen jel kurutma işlemine tabi tutulur ve elde edilen ürün kurutma şekline bağlı olarak Xerojel veya Aerojel'e dönüşür. Sol-jel yöntemi, kullanılan çözücünün yapısına bağlı olarak sulu sol-jel (aqueous sol-gel) ve susuz sol-jel (nonaqueous sol-gel) veya hidrolitik olmayan sol-jel (nonhydrolytic sol-gel) yöntemi olmak üzere ikiye ayrılır [32-34, 36-38].



Şekil 2.1 : Sol ve jelin şematik gösterimi.

2.1.1 Sulu sol-jel (aqueous sol-gel) yöntemi

Bu yöntemde, metal oksidin oluşması için gerekli oksijen çözücü su tarafından tedarik edilir. Genellikle, metal asetatlar, nitratlar, sülfatlar ve kloritler bu yöntem için metal başlangıç malzemeleri olarak kullanılır. Bununla birlikte, alkoksitlerin suya yüksek reaksiyon afinitesinden dolayı metal alkoksitler, metal oksit nanopartiküllerinin üretiminde başlangıç malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [37, 39, 40]. Hidroliz, yoğunlaşma ve kurutma gibi önem arzeden adımlar aynı anda gerçekleştiğinden dolayı, partikül morfolojisinin kontrolü ve son ürünün tekrar üretilebilirliği açısından kontrol oldukça zorlaşır. Bu zorluklar, bulk metal oksitlerin sentezinin çoğunu etkilemez, ancak nanooksitlerin hazırlanmasını kuvvetle etkiler. Bu nedenle, sulu sol-jel yöntemi, nano ölçekli malzemelerin üretiminden ziyade bulk metal oksitlerin sentezi için önerilmektedir [37, 41]. Literatürde, bu yöntemle nanopartikül üretiminde kontrol edilebilirliğin zor olduğu söyleniyor olsada, bu tez

alışmasında, sulu sol-jel yöntemiyle nanopartikül toz üretimi yapılmış, uygun ortam şartları hazırlanarak partikül boyutu ve tekrardan üretilebilirlik üzerinde kontrol sağlanabilmiştir.

2.1.2 Susuz sol-jel (nonaqueous sol–gel) yöntemi

Bu yöntemde, metal oksit oluşumu için gerekli olan oksijen, alkoller, ketonlar, aldehitler veya metal başlangıç malzemeleri gibi çözücülerden sağlanır. Ayrıca, bu organik çözücüler oksijen sağlamasının yanısıra morfoloji, yüzey özellikleri, parçacık büyüklüğü ve elde edilen oksit malzemesinin bileşimi gibi birkaç önemli bileşeni ayarlayabilmek içinde çok yönlü bir avantaj sunmaktadır. Her ne kadar susuz sol-jel yaklaşımı sulu sol-jel yöntemi kadar popüler olmasa da; susuz sol-jel yolları, sulu sol-jel yoluna kıyasla nanooksitlerin üretimi üzerinde mükemmel bir etki gösterdiği literatürde geçmektedir [37, 42]. Ancak, alkoksitler sulu çözeltilerden hem çok daha pahalı hem de kullanımı daha zordur. Bu nedenle, susuz yöntem endüstriyel uygulamalar için uygun değildir [34].

2.2 Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Bileşenler

Sol-jel yönteminden genel olarak yukarıda bahsettiğimiz gibi; her iki yöntemde de, başlangıç malzemeleri uygun bir sıvı içerisinde, sulu yöntemde su, susuz yöntemde ise alkolde süspansiyon veya eritmeyi içerir. Daha sonra bir asit (hidroklorik asit gibi) veya bir baz (potasyum hidroksit gibi) ilavesiyle aktive edilir. Aktive başlangıç malzemeleri daha sonra bir ağ (jel) oluşturmak için reaksiyona girer. Bazı durumlarda, elde edilen solüsyonun karıştırılması esnasında belirli sıcaklıklara ihtiyaç duyulabilir. Zamanla sıvının viskozitesi artar ve daha fazla akış göstermeyecek duruma gelir (jel). Bu yöntemde kullanılan bileşenler genel olarak başlangıç malzemeleri, çözücüler ve katalizörlerdir.

2.2.1 Başlangıç malzemeleri

Başlangıç malzemeleri, çeşitli ligandlarla çevrelenmiş bir metal veya metaloid parçacıkları içererek sol yapısını meydana getirirler. Ligandı kompleks oluşturmak için merkez metal atomuna bağlanabilen iyon veya molekül olarak tanımlayabiliriz [43, 44].

Sol-jel yönteminde, başlangıç malzemesi olarak suda veya alkolde çözünebilen herşey kullanılabilir ve genel olarak metal alkoksitler ve metal tuzları olmak üzere iki grupta incelenebilirler [45, 46]:

- a) Metal alkoksitler: Metal katyonunun alkolün hidroksil grubundan bir hidrojenin ayrılmasıyla meydana gelen alkoksi grubunun birleşiminden oluşan metal organik bileşiklerdir. Yani, metal ya da metaloid atomları ile bileşik oluşturabilen birer organik ligandır [44]. Genel formülleri $M(OR)_x$ şeklinde olup, burada O oksijeni, M metal elementini, R herhangi bir alkali grubunu, x ise valans durumunu göstermektedir. OR grubu yüksek elektronegatifliğe sahip olmasının yanı sıra, ısı ve nem ortamlarında reaktif özellik sergiler. Bu grubun varlığı sayesinde metal alkoksitler reaksiyon vericidirler ve bu sayede yapılarında değişiklikler meydana getirilebilir. Başlangıç malzemelerinin dezavantajı ise organik gruplardan kaynaklı olarak oluşturdukları yapılar saf olmaz [45, 46]. Literatürde sıklıkla karşımıza çıkan SiO_2 'yi üretmek için başlangıç malzemesi olarak Tetrametoksisilan (TMOS) veya Tetraetoksisilan (TEOS) kullanımı metal alkoksitlere örnek olarak gösterilebilir [47].
- b) Metal tuzları: Genel formülleri M_mX_n şeklinde olup, M metal elementini, X herhangi bir anyonik grubu, m ve n ise stokiyometrik sabitleri göstermektedir. Metal tuzları, alkoksitlerin aksine saf yapılar oluşturmaya olanak sağlar [45, 46]. Metal tuzlarına örnek olarak, Y_2O_3 üretimi için başlangıç malzemesi olarak $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ nitrat tuzu kullanılmıştır [48, 49].

2.2.2 Çözücüler

Başlangıç malzemeleri farklı kimyasal özelliklere sahip olduğundan dolayı, çözücülerinde farklı ortamlardır. Örneğin, alkoksit grubu alkolde çözünebilirken suda çözünemezler. Metal tuzları, örneğin nitrat tuzları su içerisinde çözünebilmektedirler [46, 48, 49].

Metal alkoksitleri çözündürebilmek için çözücü olarak kullanılan birçok alkol çeşidi vardır. Alkol, hidroksil grubu (-OH) ile bir alkinin birleşmesi ile oluşan yapılara denmektedir. Alkollerin genel formülü $C_nH_{2n+1}OH$ şeklindedir. Alkollerin tümü, hidrokarbondaki bir veya daha fazla hidrojen atomunun bir hidroksil grubu ile değiştirildiği hidrokarbon türevleridir. (-OH), bileşiğe belirli kimyasal ve/veya fiziksel özellikler kazandıran gruptur. “n” değerine bağlı olarak alkoller n=1 ise metanol/metil

(CH₃OH), n=2 ise etanol/etil (C₂H₅OH), n=3 ise propanol (C₃H₇OH) ve n=4 ise bütanol (C₄H₉OH) şeklinde adlandırılır [32, 50].

Metal tuzlarını çözündürmek için kullanılan su, kimyasal tepkimeye doğrudan girip, moleküler yapıyı oluşturan bir bileşendir [32, 46].

2.2.3 Katalizörler

Katalizör, reaksiyonun devam edebilmesi için gereken aktivasyon enerjisini, proseste değişime uğramaksızın, azaltarak reaksiyonu teşvik eden bir malzemedir [51]. Asit ve baz katalizörler mevcuttur. Asit katalizörlere örnek verecek olursak, organik ve inorganik asitler olmak üzere kendi içerisinde sınıflandırılırlar. İnorganik asitlere örnek olarak nitrik asit, hidroklorik asit, hidroflorik asit iken organik asite örnek olarak asetik asit verilebilir. Baz katalizör olarak amonyum hidroksiti örnek verebiliriz [32, 46].

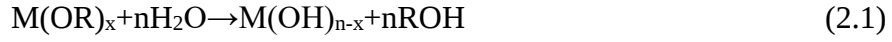
2.3 Sol-Jel Oluşum Basamakları

Sol-jel prosesi hidroliz, kondenzasyon (yoğunlaşma), jelleşme, yaşlandırma, kurutma ve ısıtma aşamalarından meydana gelmektedir.

2.3.1 Hidroliz

Sol-jel işleminin ilk basamağı olan hidroliz, metal atomuna hidroksil iyonu eklenmesiyle gerçekleşen reaksiyondur. Su molekülleri (nükleofil), alkoksitlerle reaksiyona girdiğinde hızlı bir şekilde ekzotermik reaksiyon meydana gelir ve alkoksit grubuna bir proton aktarır. Yani, hidroksil grupları (-OH), okso (-O-) ve alkoksi grupları (-OR) ile yer değiştirerek yan ürün olarak alkolün açığa çıktığı ve metal hidroksit oluşumunun meydana geldiği reaksiyondur. Burada, metal katyonla M(OH)_{n-x} bağlarının oluşumu, elektronları su molekülünün O-H bağından uzağa metal iyonunun boş yörüngelerine doğru çeker. Bu elektron transferi O-H bağlarını zayıflatır ve koordineli su moleküllerinin çözücü su moleküllerinden daha güçlü asitler gibi davranmalarını sağlar. Örneğin, silisyum temelli alkoksitlerin asidik şartlar altında, alkoksit grubu hızla protonlanır. Bunun sonucunda metal atomunun elektron yoğunluğu azalır yani elektronegatifliği artar, kısmi pozitif yüklü hale gelerek daha elektrofilik olur. Su gibi bir nükleofil atağına karşı sistem hassas hale gelir yani su

molekölü ile etkileşimi kolay gerçekleşir. Reaksiyon Denklem 2.1’de verilmiştir [34, 44, 47].



Su ve katalizör miktarına bağlı olarak, tüm (–OR) grupları (–OH) gruplarıyla yer değiştirebilir ve hidroliz tamamlanabilir [32, 44].

2.3.2 Kondenzasyon (Yoğunlaşma)

Genel olarak, iki molekülün bir yan ürün olarak H₂O gibi küçük bir molekülü açığa çıkararak daha büyük bir molekül oluşturmak üzere meydana gelen reaksiyona kondenzasyon denilmektedir. İki hidroksile edilmiş metal ürün arasındaki kondenzasyon reaksiyonları, suyun serbest bırakılması (oksolasyon) altında M-O-M bağlarına neden olurken, bir hidroksit ve bir alkoksit arasındaki reaksiyon bir alkolün salınması altında (olasyon) M-O-M bağlarına yol açar [52]. Oksolasyon reaksiyonunda yan ürün olarak su, olasyon reaksiyonunda yan ürün olarak alkol açığa çıkmaktadır. Hidroliz reaksiyonları tamamlanamadan, kondenzasyon reaksiyonları meydana gelebilir ki; bu da bu iki reaksiyonun birbirinden keskin bir şekilde ayrılmadığını gösterir [44, 53]. Oksolasyon reaksiyonu iki metal merkezli molekül arasında -O- köprüsünü oluştururken (Denklem 2.2), olasyon reaksiyonu ise iki metal merkezli moleküller arasında hidroksi köprüsünü (“ol” köprüsü) oluşturmaktadır (Denklem 2.3) [54, 55].



Her iki reaksiyonun hızını hidroliz ortamı, metal alkoksitteki alkil grubu, çözeltinin pH’sı ve konsantrasyonu, reaksiyonun süresi ve sıcaklığı, katalizörün cinsi ve miktarı ve su-alkoksit molar oranı ($R = [H_2O]/[alkoksit]$) etkilemektedir [54, 55].

2.3.3 Jelleşme

Jelleşme, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları esnasında soldeki sürekli rastgele yönlere hareket eden (Brownian hareketi) katı nanopartiküllerin birbirlerine çarpmasıyla ve bu sırada birbirlerine yapışıp, aglomera halde yüksek viskoziteli üç

boyutlu sürekli ağısı yapı oluşturmaları prensibine dayanır [34, 38]. Ayrıca, jelleşmeyi kimyasal veya fiziksel çapraz bağlanma ile üç boyutlu bir ağısı oluşumu olarak tanımlayabiliriz. Kimyasal çapraz bağlanma, kimyasal reaksiyon yoluyla polimer zincirlerinin kovalent bağlanmasıdır [56]. Oksit malzemelerin sentezi için çoğu sol-jel sisteminde, jelleşme sol parçacıkları arasında kovalent bağların oluşmasından kaynaklanmaktadır. Van der Waals kuvvetleri veya hidrojen bağları gibi diğer bağlar söz konusu olduğunda jel oluşumu tersine çevrilebilir. Bir jel ağısının yapısı büyük ölçüde sol partiküllerin boyutuna ve şekline bağlıdır [57]. Jelleşme ya fiziksel bağlanma (fiziksel jelleşme) ya da kimyasal bağlanma (kimyasal jelleşme) ile gerçekleşebilir. Fiziksel jeller, güçlü fiziksel jeller ve zayıf jeller olmak üzere ikiye ayrılır. Güçlü fiziksel jeller, polimer zincirleri arasında güçlü fiziksel bağlara sahiptir ve verilen deney koşullarında etkili bir şekilde kalıcıdır. Bu nedenle, güçlü fiziksel jeller kimyasal jeller ile benzerdir. Güçlü fiziksel bağların örnekleri, lamel (yapraksı) mikrokristaller, camsı nodüller veya çift ve üçlü helislerdir. Zayıf fiziksel jellerin ise, zincirler arasındaki geçici birleşmelerinden dolayı geri dönüşümlü bağlantıları mevcuttur. Bu birleşmelerin sınırlı ömürleri vardır, sürekli bir dağılma ve dönüşüm halindedirler. Bu bağlar hidrojen bağı içerir ve blok kopolimer miseller ve iyonik birleşimler örnek olarak verilebilir. Öte yandan, kimyasal jelleşme kovalent bağlardan oluşur ve her zaman güçlü bir jel yapısına sahiptir [58-60]. Farklı jelleşme mekanizmaları Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2 : Jelleşme mekanizmalarının sınıflandırılması ve örnekler [58, 59].

2.4 Yaşlandırma

Jelleşme basamağından sonra yaşlandırma işlemi aşamasında kondenzasyon reaksiyonları jel oluşumunu tamamlamaya devam edererek kovalent bağlanma noktaları henüz bağlanmamış bölgelerle temas kurar, aynı zamanda ileri çapraz bağlanmalar devam ederek jel büzülür. Başka bir ifadeyle, komşu M-OH veya M-OR gruplarının birbirine yaklaşmasına, ağın büzülmesine ve gözenek sıvısının atılmasına neden olacak şekilde kondenzasyon reaksiyonlarına girmesine izin vererek bu olay meydana gelir. Yani jel ağının içinde hala solün olmasından kaynaklı olarak, küçük partiküller ve polimerler arasında bağ oluşumu devam eder. Bu basamakta, fiziksel ve kimyasal değişim meydana gelmesiyle birlikte jelin yapı ve karakteristiğinde değişim meydana gelir. Daha fazla çapraz bağ oluşumu ve jelin büzülmesiyle birlikte gözenek büyüklüğündeki değişikliklerle yapısal gelişim ve gözenek duvarı dayanımlarında değişikliklerin meydana geldiği basamaktır [38, 44, 47, 57].

2.5 Kurutma

Sıvının jelden sıcaklık artışı veya basınç düşüşü ile buharlaştırılarak uzaklaştırılmasına kurutma denir. Sıvı, jel gövdesinin iç kısmından yüzeyine akar. Ağ uyumlu ise, jel deforme olur ve büzülme olayı meydana gelir. Bu büzülmenin üzerine, iç yüzeydeki OH grupları birbirlerine yaklaşır ve birbirleriyle reaksiyona girebilir ve yeni M-O-M köprüleri oluşur. Kurutma devam ettikçe, ağ giderek daha da sertleşir ve gözenek yarıçapı küçüldüğü için sıvıdaki yüzey geriliminde aynı şekilde artış meydana gelir. Özetleyecek olursak, sol-jelin en kritik basamaklarından olan kurutma işleminde gözeneklerde bulunan çözücü (sıvı) ortamdan uzaklaştırılır. Kapiler basıncın oluşmasından dolayı ağ yapısında büzülme (shrinkage) meydana gelir [32, 34, 38, 44].

2.6 Isıl İşlem

Kurutma işleminden sonra daha yüksek bir sıcaklıkta ısıl işlem prosesi gerçekleştirilir ve bu işlem esnasında kurutulmuş jelde yapı değişikliği meydana gelir. Genel olarak, eşzamanlı ağırlık kaybı ve daralma meydana gelir ki, öncelikle organiklerin (esas olarak ağırlık kaybı bu süreçte meydana geliyor) uzaklaşması, polimerizasyon (büzülme ve ağırlık kaybı) ve yapı gevşemesi (sadece büzülme meydana gelir) aşamaları meydana gelir [34, 38].

2.7 Sol-Jel Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

Sol-jel yönteminin avantajları aşağıda sıralanmıştır [32, 38, 61]:

- Yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaz (ısıl işlem hariç),
- Ucuz ve basit ekipman ihtiyacı,
- Metal alkoksitler gibi başlangıç malzemelerinden kolaylıkla arındırılarak, yüksek saflık ve stokiometriye sahip ürünler elde edilir,
- Hafif kimyasal koşullarda çalışılabilir (pH, asit ve baz kimyasallar),
- Son derece gözenekli (% 0-65) ve nanokristal malzeme sentezi elde edilir,
- Gözeneklilik, kimyasal madde ile gözenek büyüklüğü kontrolü yapılabilir,
- Sıvı başlangıç malzemelerin kullanımı, ince filmlerin, fiberlerin, karmaşık şekilli seramik malzemelerin üretimine olanak sağlar,
- Optik bileşenler için yüksek optik kalitede malzemelerin sentezlenmesi,
- Oksitlerin kristalleşme sıcaklığının altındaki proses sıcaklığı, amorf malzemelerin üretimine olanak sağlar.
- Mekanizma kolaylıkla kontrol edilebilir
- Malzemenin geometrisine bakılmaksızın kolaylıkla kaplama yapılabilir.

Bu yöntemin dezavantajları aşağıdadır [38, 62]

- Zaman alan bir prosestir,
- Neme karşı oldukça hassas olan pahalı başlangıç malzemeleri kullanılır,
- Başlangıç malzemeleri zehirli olabileceğinden çalışılırken dikkat gerektiren prosestir,
- Çözeltilerin hemen kullanılması, bekletilmemesi gerekir,
- Kaplama sırasında malzeme israfı oldukça fazla olur.

2.8 Kullanım Alanları

Sol-jel yöntemi katalizörler, seramikler, filmler, kaplamalar, kompozitler, jeller, film kaplamalar, mikro gözenekli inorganik filtreler, dielektrik ve elektronik kaplamalar, yüksek sıcaklık süper iletkenleri, pencere yalıtımı, toz üretimi ve lifler dahil olmak üzere çok sayıda malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Yüksek saflıktaki inorganik camları geleneksel yöntemlerle yüksek sıcaklıkta üretmek yerine bu yöntemle düşük sıcaklıklarda homojen olarak üretme imkanı da sağlamaktadır. Ayrıca, organik ve inorganik moleküllerin immobilizasyonu, tıbbi implantasyon alanında, ilaç taşınım

sistemlerinde, kozmetik endüstrisi, optik uygulamalar gibi birçok alanda da kullanım yeri bulmaktadır [32, 38, 47, 63, 64].



3. LÜMİNESANS (IŞIMA)

Çin, M.Ö. 1500-1000 döneminde yazılan “Shih Ching” (Book of Odes) kitabında ateş böceklerinde ve parlayan solucanlarda gözlemlenen ışımadan bahsederek lüminesans konusuna ilk kez değinmiştir [65, 66]. Aynı zamanda Hindistan’ın kutsal kitapları “Vedas” da “khadoyta” (Sanskritçe'deki parlayan solucan) kelimesi olarak da lüminesansdan bahsedilmiştir. Aristotle “De Coloribus” (renkler hakkında) adlı eserinde, akkor olmayan kökenli ışık fikrini ortaya atmış ve “Some bodies, though they are not fire, nor participate in any way of nature of fire, yet seem to produce light - Bazı bedenler ateşin doğasına herhangi bir şekilde katılmasa da ateş olmasa da, ışık üretiyor gibi görünürler” şeklinde ifade kullanarak ışıma sürecini tanımlamıştır [65, 66]. “Doğada mumlardan veya ateş odundan elde edilemeyen ışık üretebilen malzemeler ve maddeler var” şeklinde yazmaya devam ederek de ışımanın tanımını yapmıştır. Fakat, Japonların 10. yüzyılda deniz kabuğundan fosforlu boya hazırladıkları bildirildiği için ilk fosfor kullanımı Japonlara atfedilmiştir [65, 66].

Modern çağın başlangıcında lüminesans alanında elde edilen gözlemler şöyledir [65-67]:

- 1610 yılında Vincent Cascariolo: baryum sülfatın ilk kez fosfor malzeme olarak kullanılması (BaS ve ilgili bileşikler, iyi elektrolüminesans (EL) özelliklerine sahiptir. Bu fosforlar 1970, 1980 ve 1990'larda yeniden araştırılmıştır.

- 1670 yılında Henning Brandt: fosforun keşfedilmesi,

- 1700 yılında F Hoffman: CaS’ın keşfedilmesi,

- 1885 yılında W Crookes: fosforların lüminesans incelemeleri,

- 1886 yılında Lecoq de Boisbaudran: Mn aktivatörlü ışıma sistemleri (Mn katkılı EL malzemeler hala kullanılmaktadır),

- 1886 yılında Sidot: ZnS fosforlar (ZnS:Ag hala televizyonlarda mavi ışımada kullanılmaktadır),

1900’lü yıllardan beri ışıdamaya üzerine kapsamlı olarak yapılan bilimsel çalışmalardan bahsedecek olursak:

- 1904 yılında Klatt and Lenard: CaS ve ZnS fosforları (günümüzde hala kullanılmaktadır),
- 1928 yılında Lenard ve diğerleri: Fosforların sistematik çalışması,
- 1936 yılında Destriau: EL üzerine çalışmalar (ZnS:Cu, en iyi EL tozu fosforu olarak hala kullanılmakta),
- 1938 yılında Çinko silikat üzerine çalışmalar (oksit konak fosforlar),
- 1949 yılında McKeag, Ranby: Kalsiyum halo fosfat lamba fosforları (günümüzde hala bazı lambalarda kullanılmaktadır),
- 1964 Pallila and Levine: renkli Tvler için YVO₄:Eu kullanımı (nadir toprak aktivatörlerinin araştırılması),
- 1974 Inoguchi ve diğerleri: Stabil AC EL ince film,
- 1978 Vecht ve diğerleri: EL uygulamaları için alkali toprak fosforları,
- 1980' lerde RGB (Red-Green-Blue) arkadan aydınlatmalı aktif matris LCD'ler,
- 1992 Fujitsu: Yüksek parlaklıkta tam renkli plazma ekranı,
- 1993 Planar: mavi EL tiyogalat (thiogallate) üzerine çalışmalar,

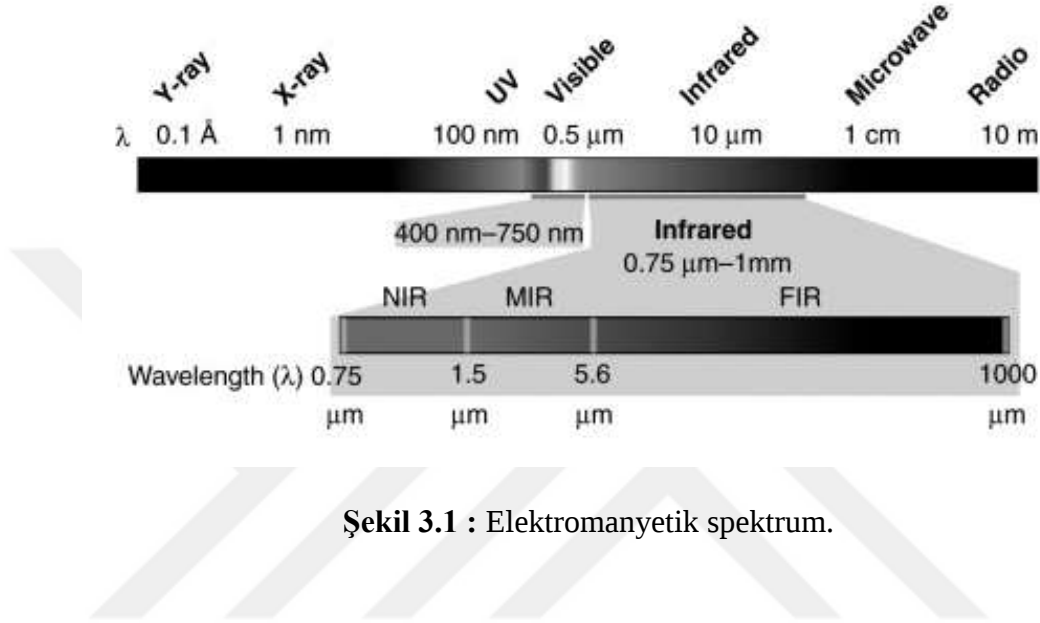
Son 70 yıldır, fosforlar ve katı hal ışımaları üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Bu çalışmalar fosforların önemli endüstriyel/teknolojik malzemeler olarak gelişmesine yol açmıştır:

- Tv ve bilgisayar ekranı monitörlerinde katod ışın tüpü (CRT),
- Radarlarda katod ışın tüpü,
- Plazma televizyonlar (fotolüminesans cihazlar),
- Mavi ışık yayan diyotlar (LED'ler) için renk dönüştürücüler (yayılan ışığı beyaza veya başka bir renge dönüştürmek için) gibi hayatımızın birçok alanında karşımıza çıkmaktadır.

3.1 Işık, İnkandesans (Akkorluk) ve Lüminesans (Işıma)

Elektromanyetik bir dalga olan ışık, çeşitli dalgaboyu ve frekansta yayılmaktadır. Fotonun (ışık parçası) enerjisi frekans ile doğru orantılı iken, dalgaboyu ile ters orantılıdır ($E=h\nu$, $\nu=c/\lambda$, E: enerji, h: planck sabiti, λ :dalga boyu, ν :frekans, c: ışık hızı). Işığın farklı frekanslarda (veya dalgaboyu) yayılmasıyla görünür bölgede insan gözünde renk algısı da farklılaşmaktadır. Görünür bölge spektrumu kırmızı, turuncu, sarı, yeşil, mavi ve mor renkleri kapsamaktadır. Bu renklerden daha kısa veya daha uzun olan dalga boyları insan gözü tarafından algılanamaz. Daha kısa dalga boylarında

ultraviyole (UV) ışık, X-ışınları ve γ -ışınları, daha uzun dalga boylarında ise kızılötesi, mikrodalgalar ve radyo dalgaları vardır. Görünür bölgede insan gözünün algılayabileceği en uzun dalga boyuna sahip olan kırmızı ışığın enerjisi en düşük olandır. Kızılötesi, görünür ve morötesi bölgelerin elektromanyetik spektrumu Şekil 3.1 ve Çizelge 3.1’de görünür bölgedeki renklerin dalgaboyu, frekans ve enerji değerleri verilmiştir [68, 69].



Şekil 3.1 : Elektromanyetik spektrum.

Çizelge 3.1 : Görünür bölgedeki renklerin dalgaboyu, frekans ve foton enerjisi değerleri [70].

Renk	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Frekans (Hz, 10^{14})
Mor	390–455	3.18–2.73	7.69–6.59
Mavi	455–492	2.73–2.52	6.59–6.10
Yeşil	492–577	2.52–2.15	6.10–5.20
Sarı	577–597	2.15–2.08	5.20–5.03
Turuncu	597–622	2.08–1.99	5.03–4.82
Kırmızı	622–780	1.99–1.59	4.82–3.84

Işığın emisyonuna neden olan akkorluk (inkandesans) ve lüminesans (ışıma) süreçleri mevcuttur. Malzemenin yüksek bir sıcaklığa kadar ısıtılmasıyla, atomların yüksek oranda uyarılmış hale gelmesinden dolayı, ısı enerjisinin ışığa dönüşerek malzemenin parlaması olayı akkorluk olarak adlandırılmaktadır. Örneğin, elektrik sobasının ısıtıcısındaki yada alevin içerisindeki metalin sıcakta kırmızı renkte parlamaya başlaması akkorluk olayıdır. Günlük hayatta kullandığımız bir ampülün ısıtıldığında

hala sıcakken beyaz renkte parlaması olayı da akkorluğa bir örnektir. Yani, sadece parlayabileceği kadar yüksek bir sıcaklığa sahip malzemede meydana gelen durumdur [71, 72]. Lüminesans ise, görünür bölgede meydana gelen bir ışık olup, malzemenin kristal yapısındaki atom, iyon veya molekülün dışarıdan verilen herhangi bir enerji ile uyarılması sonucunda uyarılmış seviyeye çıkıp, ardından temel duruma dönüşümleri esnasında iki enerji seviyesi arasında meydana gelen fark kadar bir dalga boyuna sahip foton yayması olayıdır. Bu olayda, atom, iyon veya molekülün ısısında bir değişim meydana gelmeksizin ışığın emisyonu meydana gelir ve bundan ötürü *soğuk ışık* olarak da adlandırılabilir. Lüminesansın oluşumuna kimyasal reaksiyonlar, elektrik enerjisi, atomaltı (elektron gibi) hareketleri ve kristal yapıdaki gerilmeler neden olabilir [67,71].

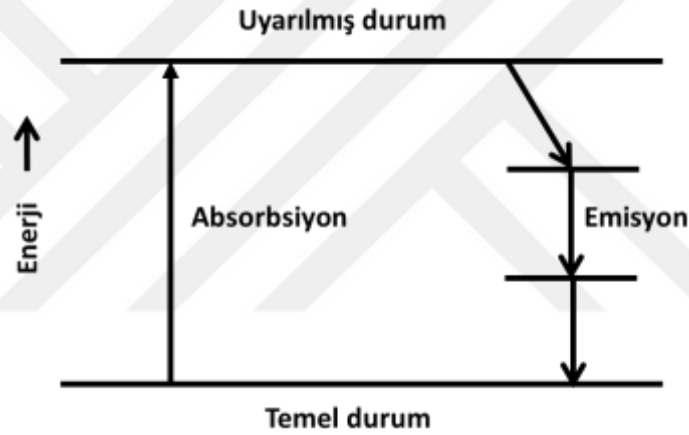
3.2 Fosforun Tanımı

Lüminesans malzeme olarak da adlandırılan fosfor veya fosfor malzemeler (veya ışık-fosforlar (luminophospor)), elektromanyetik ışımayla uyarılma veya uyarılma üzerine optik ışıma gösteren kimyasal bileşikler olarak tanımlanabilir. Çoğu inorganik fosfor, bir konakçı kristal malzeme ve aktivatör olarak adlandırılan bir veya daha fazla eklenen safsızlıklardan meydana gelir. Konak kristaline katılanmış olan aktivatörler, lüminesans merkezleri olarak işlev görürler. Konak kafes ve/veya aktivatör olarak kullanılan tüm elementlerin yanı sıra plazma elementleri de Şekil 3.2’de gösterilen “ışıklandırıcı (lighting)” elementlerin periyodik çizelgesinde verilmiştir [73].

H																		He
Li	Be																	
Na	Mg																	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Şekil 3.2 : “Işıklı (lighting)” elementlerin periyodik çizelgesi [73].

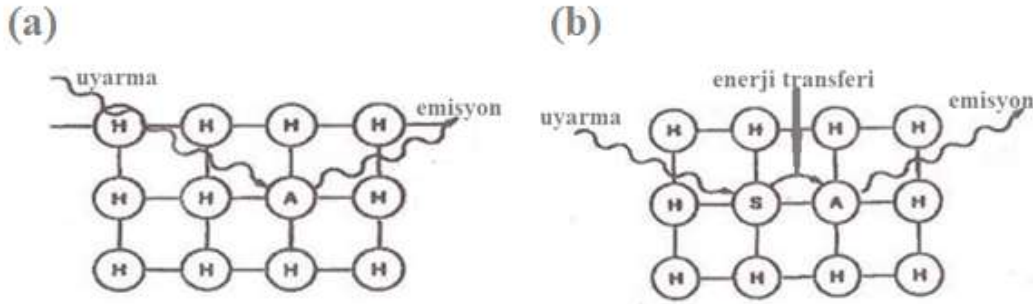
Lüminesans malzemeler, uyarma ve emisyon enerjisi arasındaki enerji farkına göre yukarı dönüşüm (up-conversion) ve aşağı dönüşüm (down-conversion) emisyonu olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Aşağı dönüşümlü bir fosfor için, tüm floresans ışık yayıcılar genellikle Stoke kanununun iyi bilinen ilkesine uyarlar; yayılan fotonun enerjisi, emilen fotonun enerjisinden daha zayıftır. Aşağı dönüşümün aksine, yukarı dönüşüm işlemi veya Anti-Stokes emisyonları, genellikle uzun dalga boylu ışığı, kısa dalga boylu, örneğin kızılötesi veya yakın kızılötesi ışığa ve ardından görünür veya UV ışığa dönüştürür. Yani, uyarma için iki veya daha fazla foton kullanılarak kızılötesi ışığı görünür ışığa dönüştürebilirler [65, 74]. “Yayılan ışığın dalga boyunun emilen ışığından daha uzun olması gerektiğini” söyleyerek 1852 yılında Sir George Stokes ilk Lüminesans Kanunu’nu ortaya atan bilim insanı olmuştur [65, 75]. Şekil 3.3’te basit bir şekilde ilk Lüminesans Kanunu görsel olarak ifade edilmiştir.



Şekil 3.3 : Stokes Kanununa uyan fosforun enerji transferi.

Fosfor, ışık, elektrik, ısı, X-ışınları, katod ışınları, mekanik enerji, kimyasal enerji vb. gibi çeşitli radyasyon enerjisini fosforun bileşimine bağlı olarak ışığa dönüştürür. Bir fosfor ana kristal (veya konak) ve az miktarda aktivatör (ler) den oluşur (*doğrudan uyarılma*). Bazı durumlarda, uyarıcı radyasyonu emebilen ve daha sonra aktivatöre transfer edebilen bir sensitizöre (duyarlılaştırıcı) de ihtiyaç duyulabilir (*dolaylı uyarılma*). İstenilen emisyonla sahip bir aktivatör, mevcut uyarma enerjisi için gerekli emilimine sahip olmadığında, uyarma enerjisini absorblayan ve ardından komşu aktivatöre aktaran bir sensitizörü dahil etmekle mümkün olabilmektedir. Örneğin, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ (lamba fosforu) fosforunun formülünde, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ konak kafesini, Mn^{2+} lüminesans merkezini (veya aktivatör) ve Sb^{3+} iyonu sensitizörü ifade

etmektedir [65, 67, 76]. Aktivatörün uyarılma ve emisyon süreci Şekil 3.4'te gösterilmektedir [77].



Şekil 3.4 : (a) Konak örgüsünde aktivatörün (A) uyarılma ve emisyon süreci (b) uyarılma ve emisyon sürecinde sensitizörün (S) rolü [65, 77].

Fosforlar, genellikle konakçı kristaller olarak işlev gören kristalin malzemelerden meydana gelir. Uyarmanın tipine ve yöntemine bağlı olarak lüminesansı,

- Fotonun (ışık parçacığı) emilmesiyle oluşan emisyonu fotolüminesans [78],
- Elektrik alan (a.c veya dc) veya elektrik akımının uygulanmasıyla oluşan emisyonu elektrolüminesans [79],
- Elektronların bombardımanı ile oluşan emisyonu katodolüminesans [80],
- Sıcaklık etkisiyle meydana gelen emisyonu termolüminesans [81],
- Mekanik etkiler altında oluşan emisyonu mekanolüminesans (tribolüminesans gibi) [82],
- Kimyasal reaksiyonla oluşan emisyonu ise kemilüminesans [83],
- Canlı organizmada biyokimyasal reaksiyonların sonucu meydana gelen emisyonu biyolüminesans [84],
- Elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelen emisyonu elektrokemilüminesans [85],
- İyonlaştırıcı radyasyonla bombardıman edilerek oluşan emisyonu radyolüminesans (X-ışınları gibi) [86],
- Ses dalgalarıyla (sıvı ortamda) meydana gelen emisyonu sonolüminesans [87]

olarak sınıflandırabiliriz.

Fosforlar, televizyon ve bilgisayar ekranları, katod ışın tüpleri, röntgen filmleri, lazerler, floresan aydınlatma sistemleri gibi birçok yerde kullanılmaktadır. Katod ışın tüpleri hemen hemen tamamen düz ekran teknolojileri ile yer değiştirmiştir [65, 74, 88]. Renkli televizyon teknolojisi John .L.Baird tarafından 1928 yılında keşfedilip,

1940 yılında Peter Goldmark tarafından geliştirilmiştir. İlk zamanlar renkli televizyon kırmızı, mavi ve yeşil olarak yayınlanmıştır [65, 89].

3.2.1 Fosfor örgüsündeki aktivatör

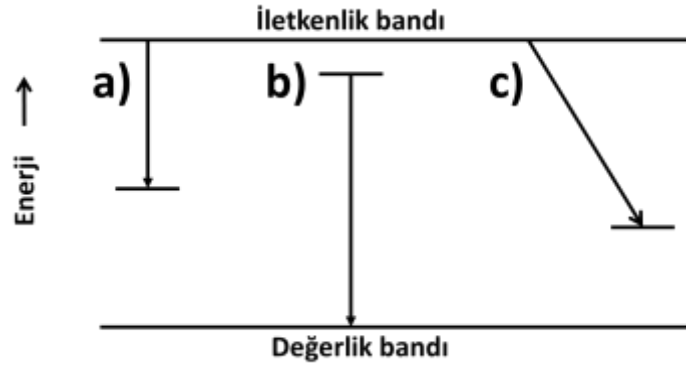
Konak örgüde bulunan safsızlık atomları (aktivatör) veya yapısal kusurlar malzemenin yasak bandında farklı enerji durumları meydana getirirler ki; bu kusurlar lüminesans merkezleri olarak adlandırılmaktadır. Geçiş metal elementleri (Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} gibi), nadir toprak elementleri (Tb^{3+} , Eu^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} gibi), ağır metaller (Pb^{2+} , Tl^{+}), elektron-boşluk merkezleri (S_2^- , O_2^- , F- merkezleri) ve dislokasyonlar gibi örgü kusurları malzemelerde bulunabilecek lüminesans merkezleridir. Örgü hataları, ya örgü içine atomların eklenmesiyle ya da atomların örgüden çıkarılmasıyla ışımayı meydana getirir. Her iki durumda, ışımayı arttırmayı amaçlayan aktivatörler olarak tanımlanabilir. Yani, bir aktivatör herhangi bir malzemeye girdiğinde, kristal stokiometrisini daha iyi veya daha kötü hale getirerek yeniden düzenlenmiş bambaşka bir malzeme oluşturur. Bu durum aynı zamanda, kristale daha fazla aktivatörü sokmak için kimyasal prosesler kullanılarak kristal veya malzeme örgüsünün yeniden düzenlenmesiyle de başarılabilir. Aktivatörün fosfor konakçı örgüsüne eklenmesinin iki farklı yöntemi vardır [65 ,90]:

- a) Fosfor başlangıç malzemesinin çökeltilmesinden önce reaksiyon çözeltisine aktivatörün eklenmesi; ardından aktivatör ve konakçı örgüsünün eşzamanlı olarak çökeltilmesiyle başarılabilir (birlikte çökeltme yöntemi (co-precipitation))
- b) Aktivatör çözeltisinin fosfor örgüsüne ilave edilmesi ve ardından kurutulmuş katı maddenin ateşlenmesi yoluyla başarılabilir.

Lüminesans emisyonu, üç genel modelle ifade edilebilir [91, 92] ve bu modeller Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Aktivatör ve sensitizör seviyelerinin yasak enerji boşluğu içindeki yeri ve ışık yayılımını oluşturan enerji geçişleri gösterilmiştir.

- a) Schon-Klasens modeli: Işığın, değerlik bandının üstünde yer alan bir alıcı (acceptor-aktivatör) seviyeli iletken bir banttıan bir elektronun ışımalı (radiative) yeniden birleşmesinden (recombination) kaynaklanan model,
- b) Lambe-Klick modeli: Işık saçan geçişi, iletken bandın altında kalan bir seviyede tuzaklanmış bir elektronla birleştiren serbest bir delik olarak temsil eden model,

- c) Prener-Williams modeli: Işık saçan emisyonu sağlamak için aktivatör ve co-aktivatörün lokalize bir birleşiminin gerekli olduğunu düşünen modeldir [92].

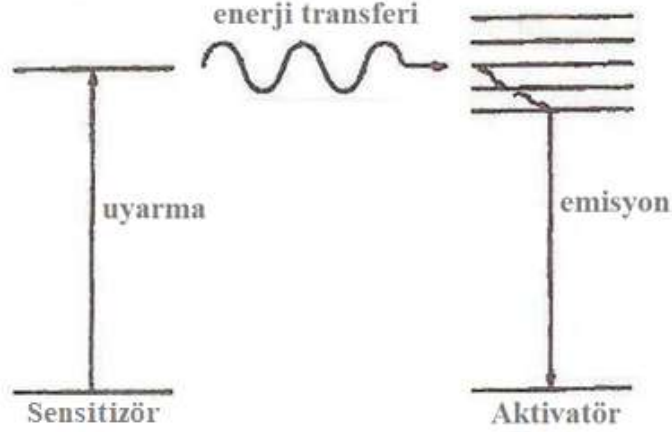


Şekil 3.5 : ZnS ışık saçan emisyonun enerji modelleri **(a)** Schon-Klasens **(b)** Lambe- Klick ve **(c)** Prener-Williams [92].

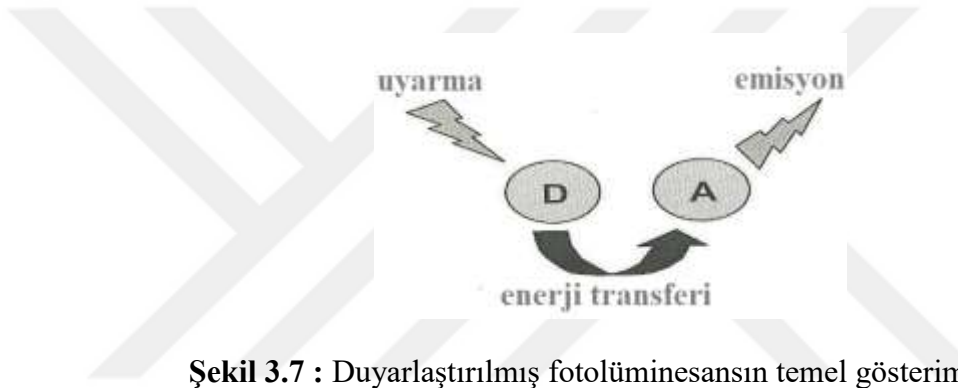
İyi bir inorganik fosfor, bir örgü (latis) ve aktivatörden meydana gelir (malzemeler yüksek saflıkta olmalıdır).

3.2.2 Fosfor örgüsüne sensitizörün girmesi

Uyarılacak ilk iyon sensitizör veya verici (S) ve enerjinin aktarıldığı iyon ise aktivatör veya alıcı (A) denmektedir [93]. Öncelikle sensitizörün tanımını yapacak olursak; duyarlaştırılmış foto ışıma, belirli bir spektral alanda kayda değer bir ışık emme kabiliyetine sahip olmayan bir safsızlık türünün (aktivatör veya alıcı), diğer safsızlık türlerinden (sensitizör veya verici) transfer edilmesiyle ve bunlardan yapılan bir absorpsiyon sonucunda bir uyarılma üzerine radyasyon yayması için yapılan bir işlemdir. Aktivatör (A) ise, foto-uyarıcı vericiden (D-sensitizör) enerji aktarımı yoluyla uyarıldıktan sonra ışık yayar [65, 94]. Sensitizör ve aktivatör arasındaki enerji transferi Şekil 3.6’da duyarlaştırılmış (sensitised) fotolüminesansın temel gösterimi Şekil 3.7’de şematik olarak ifade edilmiştir.



Şekil 3.6 : Sensitizör ve aktivatör arasındaki enerji transferinin şematik gösterimi.



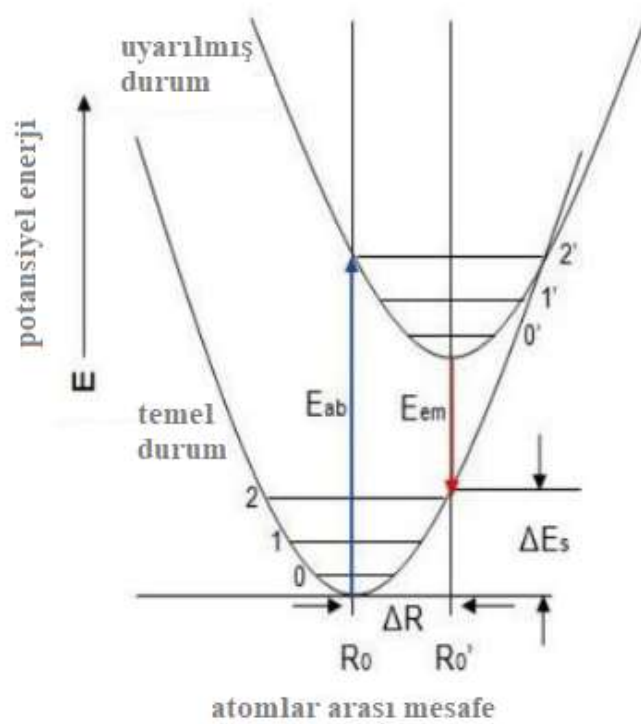
Şekil 3.7 : Duyarlaştırılmış fotolüminesansın temel gösterimi.

Uyarma ve emisyon süreçleri, harekete geçiricinin, kuantum enerjisini emerek ve uyarılmış bir duruma geçmesiyle uyarılan aktivatöre bağlıdır. İki durumun potansiyel eğrileri simetrik olmadığı için, aktivatör çıkış durumundaki yüksek titreşimli bir durumda sona erer. Başlangıçta çıkılan durumu en düşük titreşim seviyesine getirir. Sistem temel elektronik durumuna geri döndüğü zaman, enerji farkı ışık olarak açığa çıkar. Bu durumda, uyarım enerjisi emisyon enerjisinden daha yüksektir [65, 94]. Enerji aktarım süreçleri yukarıda Şekil 3.6 ve 3.7’de gösterilmiştir. Sensitizör, ilk olarak gelen radyasyonun emilmesiyle bir üst enerji durumuna uyarılır. Bu uyarma enerjisi, komşu bir aktivatörün uyarılmasıyla aktarılır, bu daha sonra ışık saçan emisyon yoluyla temel duruma geri döner, bu aktarma prosesine ışımasız enerji transferi (non-radiative energy transfer) denir. Aktivatör ve sensitizör, eşit düzeyde enerji seviyesini uyardığında bu olay gerçekleşir. Ayrıca, kafes örgüsünde yeterince yakın olmaları gerekir. Bu mesafe değeri 4 - 30 °Å arasındadır [65, 94].

3.2.3 Fosfor örgüsüne quenchers (söndürücü)'in girmesi

Kobalt, nikel ve demir gibi metallere “Quenchers” adı verilir. Normalde fosfor molü başına az miktarda 10^{-6} ila 10^{-8} g atom kullanılmaktadır. Fosforda söndürücülerin kullanılması yanıt hızını arttırabilir, fosforun parlamasını (afterglow) kısaltabilir ve fosfor lüminesansını arttırmak için aktivatöre yardımcı olabilir [65, 94].

3.3 Lüminesans Olayı



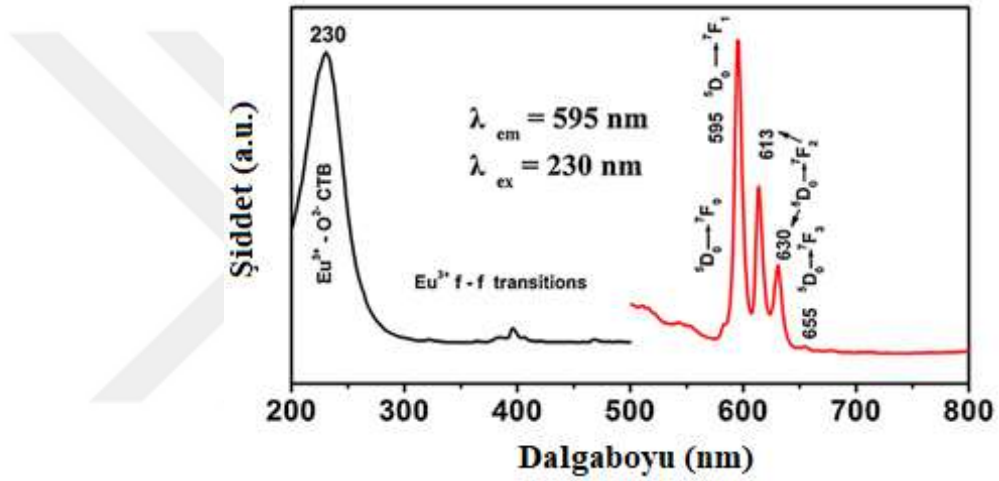
Şekil 3.8 : Konfigürasyonel koordinat modeli [73].

Konfigürasyonel koordinat modeli (configurational coordinate diagram) lüminesans olayını anlatmakta sıklıkla kullanılmaktadır (Şekil 3.8). Burada E potansiyel enerji, R lüminesans merkezi (aktivatör) ile komşu atom arasındaki mesafeyi göstermektedir. Optik geçişler konfigürasyonel koordinat diyagramında dikey olarak temsili gösterilir. Temel durum ve uyarılmış durum, parabolik potansiyel kuyuları şeklinde gösterilmiştir ki; burada en üst kısımdaki parabolik eğri uyarılmış durumu, alttaki ise temel durumu temsil etmektedir. E_{ab} enerjisini absorblayan lüminesans merkezi temel durumdan uyarılmış duruma geçer. Muhtemel optik geçişin olabilmesinden önce, uyarılmış durumun en düşük enerji noktalarında lüminesans merkezlerinde kalma eğilimindedirler. E_{ab} ve emisyon enerjisi (E_{em}) arasındaki fark ΔE_s Stokes kayması

olarak adlandırılır. Ayrıca, uyarılmış durumdaki kimyasal bağ temel durumundan farklı olduğundan, temel durumun minimum enerji noktası ile uyarılmış durum arasında bir ΔR kaymasının olduğu görülmektedir [73].

3.4 Uyarma ve Emisyon Spektrası

Fosforun dalga boyuyla tepkisinin tanımını uyarma ve emisyon spektrumlarıyla açıklayabiliriz. Spektra, konak örgüsü ve aktivatörle uyarma enerjisinin etkileşimini göstermektedir. Örnek olarak Şekil 3.9'da $\text{Eu}^{3+}:\text{LuBO}_3$ fosforun uyarma ve emisyon spektrası verilmiştir [95].

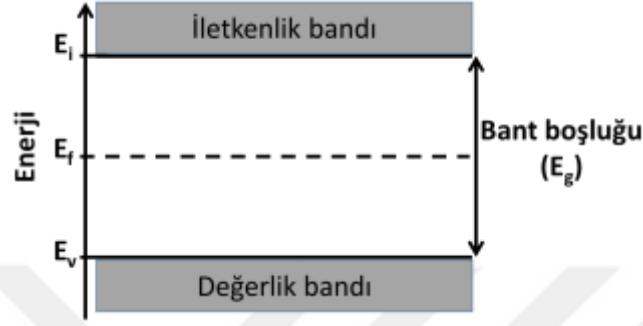


Şekil 3.9 : $\text{Eu}^{3+}:\text{LuBO}_3$ fosforun fotoluminesans uyarma ve emisyon spektrası [95].

3.5 Enerji Bant Modeli

Bohr atom modeli, çekirdek etrafında belirli enerji seviyesine sahip olan dairesel yörüngelerde belirli uzaklıklarda dönen elektronun olduğunu anlatan bir modeldir. Bu modelde, enerji seviyeleri arasındaki herhangi bir enerji değerinde atomda elektron bulunamaz. Katıda birbirine bağlı olan atomların birbirleri üzerinde belirli etkileri mevcuttur ve atomları birbirine bağlayan kuvvetler, elektronların davranışını büyük oranda etkilemektedir. Atomların birbirleriyle olan etkileşimleri, bir atomdaki her bir enerji seviyesinin oluşumuna veya ayrılmasına neden olmaktadır. İzinli enerji bantları olan değerlik bandı ve iletkenlik bandı, atomdaki elektronlara yasaklanmış bölge olan yasak bant ile birbirlerinden ayrılmışlardır. Değerlik bandı, elektronların mümkün olan en düşük enerji seviyesinde olduğu durumdur ve tamamen elektronlarla dolu olan izinli enerji bandıdır. Bu izinli bandın en yüksek enerji seviyesi E_d ile ifade edilir.

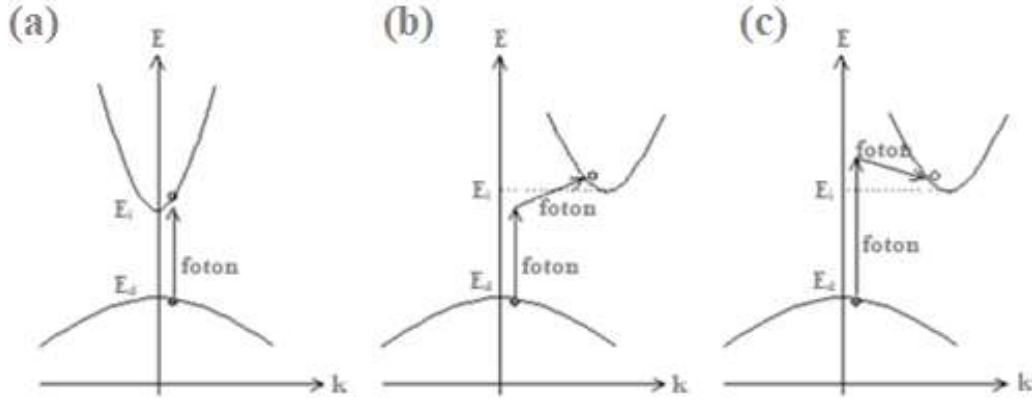
İletim bandı ise, elektronların en yüksek enerji seviyesinde olduğu izinli banttır. Bu banttaki elektronlar dış elektriksel alan etkisinde kristal içerisinde serbestçe hareket ederler. İletim bandındaki en düşük enerji seviyesi E_i ile ifade edilir. Bağ kırmak için gerekli olan enerjiye bant boşluğu enerjisi ($E_g=E_i-E_d$) denir ve bu enerjiye sahip olan elektron değerlik bandından iletim bandına geçer [96]. Şekil 3.10'da iletim bandı, değerlik bandı ve bant boşluğu basit bir şekilde şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.10 : İletim bandı, değerlik bandı ve bant boşluğunun şematik gösterimi.

Malzemeler bant boşluğunun genişliğine göre, iletken, yarı-iletken ve yalıtkan olarak sınıflandırılırlar. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki boşluk ihmal edilebilir seviyede ya da boşluk olmadığı durumda iletken, bant boşluğu 4 eV'dan düşükse yarı-iletken, bu değerden daha büyükse de yalıtkan malzeme olarak adlandırılır [96, 97]. İdeal bir malzemede yasaklı bant bölgesinde elektron bulunmaz ve bu durum yalnızca mutlak sıfırda geçerlidir. Diğer bütün sıcaklıklarda ısısal, elektronsal veya atomik dizilimdeki (kafes) hatalar kristal içerisinde mevcuttur. Isısal hatalara fonon (ısı parçacığı) denmektedir [96]. Elektronlarla ilgili meydana gelen hatalar elektron, boşluk ve eksiton (elektron+boşluk)lar tarafından üç şekilde meydana gelebilir. Noktasal hatalar (0-boyutlu), çizgisel hatalar (1-boyutlu), düzlemsel (2-boyutlu) ve hacimsel hatalar (3-boyutlu) kafes hatalarıdır. Noktasal hatalar arayer, yer alan ve boşluk (Frenkel ve Schottky) hataları, çizgisel hatalar dislokasyonlardır. Düzlemsel hatalar istif hataları, tane sınırları iken; hacimsel hatalar ise porozitelerdir [96, 97]. Kristal hataları eğer elektron veya boşluk tuzaklama özelliğine sahipse, yük taşıyıcı hata merkezi (tuzak) olarak davranır ve zıt yükü çeker. Bu hatalar yasak bant bölgesinde yarı kararlı bir enerji seviyesi oluşturur. Sistemin kararlı bir hale gelebilmesi için tuzaklanan elektronların buralardan çıkartılması gerekir ki; bu durumda sisteme dışarıdan enerji verilir. Tuzaktan çıkabilecek enerjiye sahip olan elektron iletimlik bandına geçer. Bir kere tuzaklanabilen elektron tekrar tekrar tuzaklanabilir veya tuzaktan kurtarılan bu elektron boşluk (hole)ların tuzaklandığı

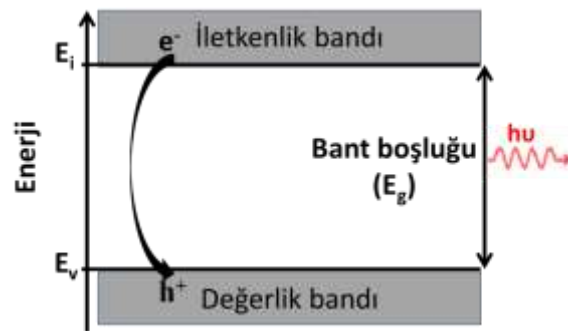
elektronları çekme özelliği olan *yeniden birleşme* merkezlerinde boşluk ile tekrar birleşebilir. Yeniden birleşme olayı ya *ışıklı* ya da *ışıkless* olarak meydana gelebilir. Işıklı yeniden birleşme merkezlerine lüminesans merkezleri denmektedir [98]. İleride yeniden birleşme mekanizmaları detaylıca anlatılacaktır. Bant boşluğundaki elektronik geçişler malzemenin optik özellikleri açısından oldukça önem arz etmektedir. Şöyle ki, kristal hataları bir elektronu tuzaklayarak karakteristik optik özelliklerine neden olan lüminesans merkezlerini oluşturabilirler. Ayrıca, lüminesans merkezleri kristalin UV veya X-ışınlarıyla uyarılmasıyla da oluşturulabilir [99]. Katılardaki bu bantlar arası boşluk (değerlik bandı-iletkenlik bandı) ya *doğrudan* (direct) ya da *dolaylı* (indirect) şekilde meydana gelmektedir. Doğrudan bant boşluğu; momentum uzayında, iletkenlik bandının minimumu ile değerlik bandının maksimum noktalarının üst üste geldiği durum iken; dolaylı bant boşluğu ise; bu iki bandın üst üste gelmeyip, kaymanın meydana geldiği durumdur. İletkenlik bandındaki en alt enerji seviyesindeki elektron ile değerlik bandındaki en üst seviyedeki boşluklar doğrudan yeniden birleşebilir, böylece momentum korunur ve bir foton (ışık parçacığı) açığa çıkabilir. Yani, yeniden birleşen elektron ve boşluğun k -dalga vektörleri aynıdır. Bu durum doğrudan bant boşluğudur. Dolaylı durumda ise; iletkenlik bandının minimum enerji seviyesi ile değerlik bandının maksimum enerji seviyeleri Brillouin bölgesinde farklı noktalardadır. Burada momentumun korunumu için foton açığa çıktığında bir de fononun soğurulması ya da emisyonu gereklidir. Bu durum bize elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesinde k -dalga vektörünün önemli oranda değiştiğini göstermektedir [100]. Dolaylı bir bant boşluğu olan malzemeyi uyarma, bu fonon gereksinimi nedeniyle doğrudan bir bant boşluğu karşısında gerçekleşmesi daha az olasıdır. Bu nedenle, yüksek absorpsiyon için doğrudan bant boşluğuna sahip malzeme, daha uzun ömürler için dolaylı bant boşluğuna sahip malzeme kullanımı tercih edilebilir [101]. Şekil 3.11'de doğrudan ve dolaylı bant boşluğunu gösteren E-k diyagramları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.11 : (a) Doğrudan bir bant aralığı yarı iletkeninde foton absorpsiyonu (b) fonon absorpsiyonu yardımlı dolaylı bir bant aralığına sahip yarı iletkeninde foton absorpsiyonu (c) fonon emisyonu yardımlı dolaylı bir bant aralığına sahip yarı iletkeninde foton absorpsiyonu [102].

3.5.1 Soğurulma (absorblama) ve yayılma (emisyon)

Değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasında bir elektron geçiş yaparsa, ya bir fotonun soğurulması ya da bir fotonun yayılması durumları gerçekleşebilir. Bu olay esnasında $(E_2 - E_1)/h = \nu$ kadarlık frekansa sahip foton açığa çıkar [103, 104]. Lüminesans ise soğurulma olayının tersi bir durumdur. Dışarıdan verilen bir uyarıcı kaynağın etkisiyle, iletkenlik bandına çıkan elektron değerlik bandına geri dönerken yeniden birleştiği (recombination) esnada etrafa elektromanyetik dalga yayılımı meydana getirir. Bu olaya yeniden birleşme mekanizması denir ve Şekil 3.12’de gösterilmiştir [105].



Şekil 3.12 : Yeniden birleşme mekanizmasının basit şematik gösterimi.

3.5.2 Yeniden birleşme ve tuzaklama

Malzemedeki serbest bir taşıyıcı için, meydana gelebilecek üç olası durum vardır; bir elektrot tarafından toplanabilir, şarj çifti ile yeniden birleştirilebilir veya tuzaklanabilir. Bir serbest taşıyıcı elektron, serbest bir taşıyıcı boşluğa ulaştığında ve

onu doldurduğunda, yeniden birleşme meydana gelir. Bu elektron daha sonra daha düşük bir enerji seviyesine düşer ve malzemenin değerlik bandına geri döner. Tuzaklama ise; şarj taşıyıcıların hareketini önlediği için yeniden birleşmeye benzer, ancak yeniden birleşmenin aksine, kalıcı bir oluşum değildir. Bir miktar termal enerji ile, taşıyıcı bir süre sonra tekrar orijinal bant içine geri gönderilir. Yeniden emisyon olasılığı genellikle tuzaklama olasılığına eşittir. Tuzaklama ve yeniden birleşme, orada gerçekleşecek olan etkileşimin türüne bağlı olarak “tuzaklama siteleri” ve “yeniden birleşme siteleri” olarak adlandırılan malzeme içindeki alanlarda gerçekleşir. Bir tuzakın özellikle kuvvetli olması durumunda, tuzaklanmış taşıyıcının zıt işaretli bir taşıyıcı ile yeniden birleşmesi olasılığı, tuzaklanan taşıyıcının tuzaktan termal olarak serbest bırakılma olasılığından daha büyük olması durumunda, bu yeniden birleşme bölgesi olacaktır ve bunun tersi durumunda ise tuzaklanma bölgesi olacaktır. Çoğu zaman, bir aydınlatma ve sıcaklık altındaki yeniden birleşme bölgesi, numunedeki termal enerji katkısındaki değişiklik nedeniyle bir diğerinde tuzaklama bölgesi olabilir. Bir elektron bir boşlukla karşılaştığında ve değerlik bandına geri düştüğünde, ışımalı yeniden birleşme malzemenin herhangi bir yerinde oluşabilir. Bununla birlikte, malzeme içerisindeki hatalardan dolayı tuzaklanma ve yeniden birleşme bölgeleri mevcuttur. Daha az hata içeren malzemeler, şarj taşıyıcıları için daha düşük bir yeniden birleşme olasılığına sahip olacak ve daha uzun bir şarj taşıyıcı ömrü olacaktır [101, 106].

Yeniden birleşme olayı temelde ışımalı (radiative) ve ışımasız (non-radiative) olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilmektedir. Işımalı yeniden birleşmede yayılan enerji ışık olarak meydana gelirken, ışımasız yeniden birleşmede ise enerji fononlara veya kristal örgü titreşimlerine gider ve malzemede ısınma meydana gelir. Lüminesans olayı katılarda yalıtkan ve yarıiletken malzemelerde meydana gelmektedir. Yalıtkan fosfor malzemelerde, değerlik bandından uyarılan bir elektron iletkenlik bandına geçemeyip uyarılmış bir duruma geçer ve buradan daha düşük enerjili uyarılmış bir seviyeye geçerken ısıma meydana gelir. Yarıiletken fosfor malzemelerde ise, yasaklı bölge nispeten daha dar olduğundan dolayı değerlik bandındaki elektron iletkenlik bandına geçebilir ve tekrar geri dönüş esnasında ısıma meydana gelir [93, 105].

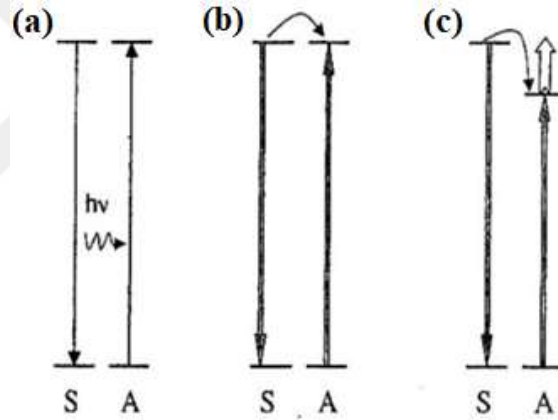
3.5.2.1 Işımalı yeniden birleşme

Sistemi fotonla uyardığımızda elektron üst seviyeye çıkar, daha sonra geri değerlik bandına dönerken yeniden birleşme meydana gelir ve bu esnada ısıma meydana gelir

ki bu olay ışımalı yeniden birleşme olarak adlandırılır. Yeniden birleşme olasılığı elektronların ve boşlukların sayısıyla doğru orantılıdır [93, 105].

3.5.2.2 Işımasız yeniden birleşme

Işımasız yeniden birleşme durumunda, enerji fonon şeklinde yani ısı olarak açığa çıkar. Işımasız olay, seviyeler arası enerji farkı çok küçük olduğu zaman meydana gelir ve ışımalı geçişlerden çok daha hızlı gerçekleşir. Değerlik bandından uyarılarak iletkenlik bandına geçen elektronun enerjisinin birden fazla fonona aktarılması ve bu fonon geçişlerinin ışımasız olarak gerçekleştiği durum *çok-fononlu ışımasız (fonon yardımlı)* durum olarak adlandırılır. Genel olarak ifade edecek olursak; iki iyon arasında, temel durum ile uyarılmış durum arasında neredeyse eşit enerjiye sahip bir etkileşimin mevcut olduğu mekanizmadır. Yeterli iyon etkileşimi olduğunda, uyarım bir iyondan diğerine aktarılır [93, 105, 107]. Işımalı ve ışımasız yeniden birleşme enerji transferleri Şekil 3.13'te verilmiştir.



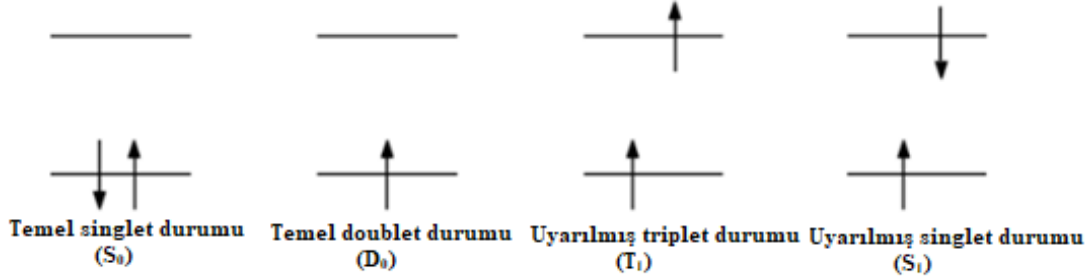
Şekil 3.13 : (a) Işımalı (b) ışımasız (c) fonon-yardımlı ışımasız enerji transferleri.

Başka şekilde ifade edecek olursak; ışımalı durumda, uyarılmış iyon foton açığa çıkarır (Şekil 3.13a). Işımasız olarak gerçekleşen enerji transfer işlemleri ise Şekil 3.13b'de ve Şekil 3.13c'de verilmiştir. Burada enerjinin transfer edildiği iyonun sensitizör (verici), enerjiyi absorblayan iyonun ise aktivatör (alıcı) olarak adlandırıldığından daha önceden bahsetmiştik. Işımasız durumda, başlangıçta uyarılmış durumdaki sensitizör ile uyarılmamış durumdaki aktivatörden meydana gelirken, son halinde ise uyarılmamış durumdaki sensitizör ve uyarılmış durumdaki aktivatörden meydana gelmektedir (Şekil 3.13b). Fonon-yardımlı ışımasız durumda, aktivatörün soğurulması ile sensitizörün yayılması arasındaki enerji farkı birden fazla fonon oluşumuyla veya soğurulmasıyla tamamlanır (Şekil 3.13c) [93, 105, 107].

3.6 Kuantum Sayıları ve Terim Sembolleri

Bir atomun yörüngesi etrafında dönen herbir elektronun kendine özgü yörüngede nerede olduğunu tanımlamak için dört tane kuantum sayısı vardır. Bunlar; n , l , m_l ve m_s 'dir. “ n ” ana kuantum sayısını, “ l ” azimutal veya açısal momentum kuantum sayısını, “ m_l ” manyetik kuantum sayısını ve “ m_s ” elektron spin kuantum sayısını ifade etmektedir. “ n ” ana kuantum sayısı elektron seviyelerini ve elektronun çekirdeğe olan uzaklığını ifade eder. Enerji seviyeleri ana kuantum sayısı ile kabuklara (K, L, M, N,...) ayrılmıştır. Bir atomda, herbir enerji seviyesinde en fazla $2n^2$ kadar elektron sayısı bulunabilir. Dolayısıyla, “ n ” elektron kabuğunun sayısını gösterir ve 1’den sonsuza kadar herhangi bir pozitif tamsayı değeri alabilir. Her kabuktaki atomik yörünge türünü “ l ” açısal momentum kuantum sayısı ile belirleriz ve $0 \leq l < n$ aralığında herhangi bir pozitif tamsayı değerini alabilir. Enerji seviyeleri, alt enerji seviyelerinden meydana gelir. Bu alt kabuklar s, p, d, f.. gibi harflerle gösterilir. Örneğin, $n=2$ olduğu durumda “ l ” değeri 0 ve 1 olur. Bu bize ana kabuğun L olduğunu ve iki tane alt kabuktan meydana geldiğini söyler. “ m_l ” manyetik kuantum sayısı yörüngelerin sayısını ve yönlenmelerini gösterir. Herbir alt kabuk bir veya daha fazla yörüngeden meydana gelmiştir ve herbir yörünge “ m_l ” ile ifade edilir. -1 ila +1 arasındaki negatif ve pozitif tamsayı değerlerini alabilirler. “ m_s ” elektron spin kuantum sayısı elektronun kendi eksen etrafında dönmesi sonucu elektronun spin açısal momentumunu gösterir ve bu dönme hareketinin her iki yönde de olabilmesinden dolayı sadece +1/2 ve -1/2 gibi değerler alabilir. Dönen yüklü bir parçacık manyetik özellik gösterir, zıt yüklenmiş iki mıknatıs oluşma durumu meydana gelir. Spinleri zıt olan elektronları taşıyan atomlar iki yöne de sapabilirler. Dolayısıyla, elektron spin kuantum sayısı manyetik özelliklerin açıklanmasında kullanılabilir. Bütün elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu elektronik duruma temel singlet durumu, tek bir elektron spinin olduğu duruma ise temel doublet durumu denir. Singlet durumu manyetik alan etkisinde elektronik enerji seviyelerinde ayrılma (splitting) meydana gelmez, doublet durumunda ise sisteme az veya çok farklı enerjilerde katkı sağlayan iki yönlenmeye sahip durum meydana gelir. Bir elektron çiftinden biri daha yüksek enerji seviyelerine uyarılırsa iki durum meydana gelir. Bunlar uyarılmış singlet ve uyarılmış triplet durumlarıdır. Uyarılmış singlet durumunda, temel durumdaki elektron ile eşleşmemiş ve zıt yönde elektronun var olması halidir. Bu durumda, elektron spinleri zıt yönde olduklarından dolayı, meydana getirdikleri manyetik alan sıfır olacağından

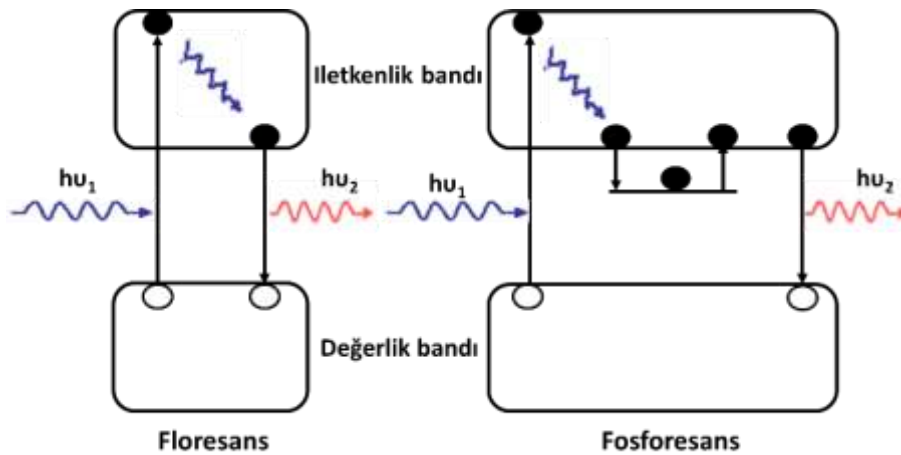
diamanyetik durum meydana gelir. Uyarılmış triplet durumunda ise; temel haldeki elektronla spinleri eşleşmemiş ve paralel durumda elektronun var olması durumudur. Bu durum, manyetik alandan etkilenir ve paramanyetik özellik gösteririr [108, 109]. Şekil 3.14’te temel ve uyarılmış durumlar şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.14 : Lüminesans uyarma durumları.

3.7 Fotolüminesans (Floresans ve Fosforesans)

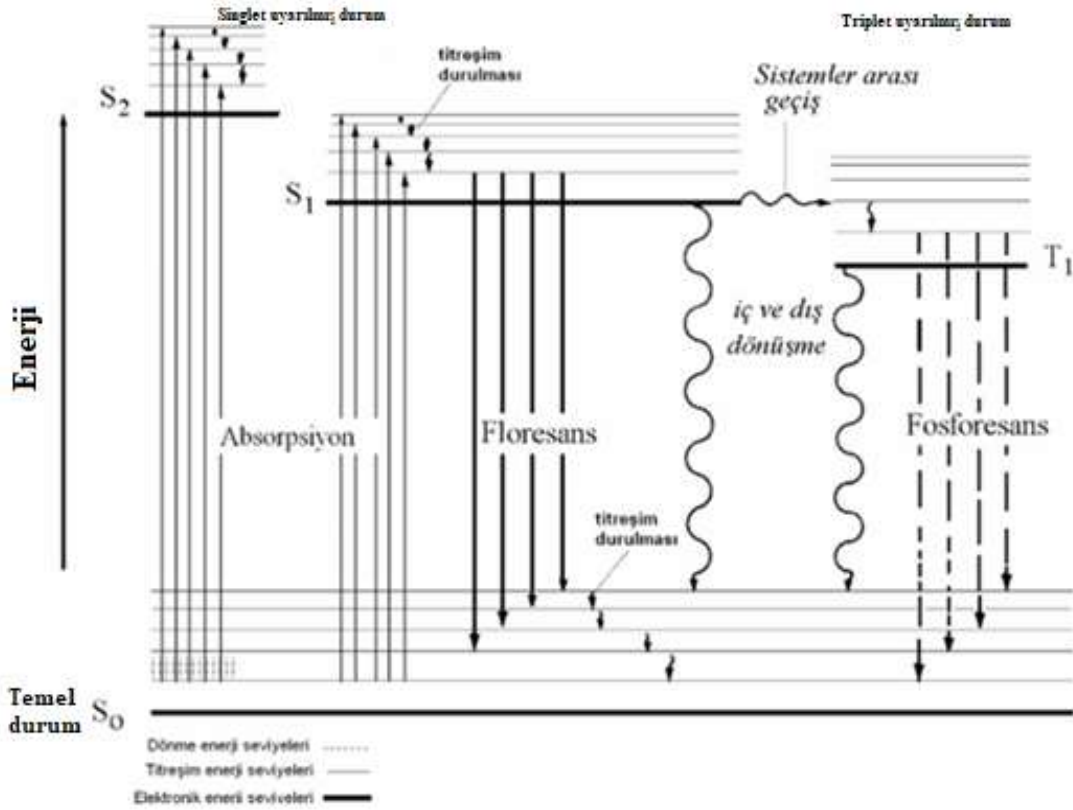
Fotolüminesans, floresans ve fosforesans olmak üzere yayımlanma ömrüne (τ) göre iki gruba ayrılmaktadır. Uyarıcı radyasyona maruz kaldığı süre boyunca malzemeden gelen ışık emisyonuna floresans, uyarılma kalktıktan sonra görsel olarak hala ışık emisyonu algılanabiliyorsa fosforesans denmektedir. Yani, lüminesansın yayımlanma ömrüne göre floresans ($\leq 10^{-8}$ sn) ve fosforesans ($> 10^{-8}$ sn) olarak adlandırılmaktadır. Örneğin, florit (CaF_2) mineralinin uyarılmasının ardından kısa bir süre sonra parlamaması durumuna floresans olayı denmektedir. Bu durum, uzun süre sonra parlamayı (long-afterglow) gösteren fosforesans (birkaç saate kadar uzayabilir) olayından kolayca ayırt edilebilir [65, 90, 96, 110]. Floresans ve fosforesansın şematik gösterimleri Şekil 3.15’te verilmiştir.



Şekil 3.15 : Floresans ve fosforesansın şematik gösterimi.

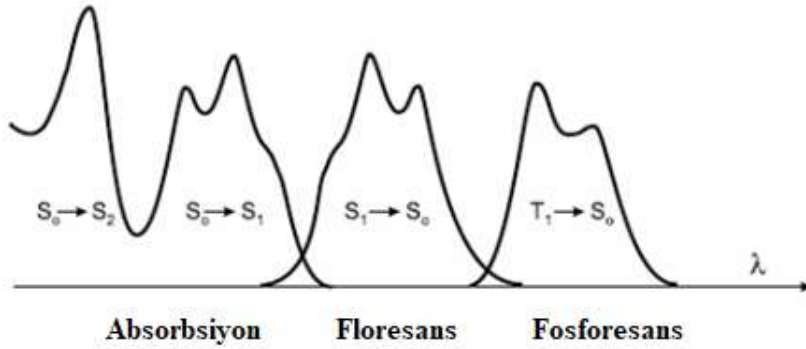
3.7.1 Perrin-Jablonski diyagramı

Moleküller arası enerji transferinin gösterildiği şematik diyagrama Perrin-Jablonski diyagramı (Şekil 3.16) denir. Yani, molekülün uyarılmasını ve bu uyarılma sonucunda hangi yollarla mekanizmanın sonlandığını gösteren diyagramlardır. İlk kez Polonyalı fizikçi Alexander Jablonski tarafından ortaya atılmış ve floresans ve fosforesans mekanizmaları bu diyagram vasıtasıyla açıklanmaya başlanmıştır. Işık ile uyarılan molekülün, birinci uyarılmış singlet elektronik durumundan ışık yayması olayına floresans, uyarılmış triplet elektronik durumundan ışıma yapması olayına da fosforesans denilmektedir. Bu diyagramlar, foton absorpsiyonu, iç dönüşüm, floresans, sistemler arası geçiş, fosforesans, gecikmiş floresans, triplet-triplet geçişleri gibi lüminesans proseslerinin gösterildiği basit, güvenilir yöntemdir. Diyagram üzerinde temel, 1. ve 2. uyarılmış singlet elektronik seviyeler sırasıyla S_0 , S_1 ve S_2 ile gösterilirken, triplet uyarılmış elektronik seviyelerde T_1 ve T_2 şeklinde gösterilmiştir. En alttaki yatay kalın çizgi S_0 durumunu gösterirken, üst taraftaki kalın yatay çizgiler ise S_1 , S_2 ve T_1 uyarılmış elektronik durumların enerji seviyelerini göstermektedir. İnce yatay çizgiler de titreşim enerji seviyelerini ifade etmektedir [108, 109, 111]. Bu diyagramda, ışıma olmaksızın titreşim durulması (vibrational relaxation- VR), iç ve dış dönüşüm (internal and external conversion), sistemler arası geçiş (intersystem crossing- ISC) ve enerji transferi (energy transfer) gibi enerji kaybına neden olan durumlar mevcuttur [111].



Şekil 3.16 : Perrin-Jablonski diyagramı [112].

Şekill 3.17’de absorpsiyon, floresans ve fosforesansın uyarma durumuna göre şematik olarak gösterimi mevcuttur.



Şekil 3.17 : Absorpsiyon, floresans ve fosforesans uyarım durumları [113].

Titreşim durulması; molekül uyarıldığında herhangi bir titreşim seviyesine geçebilir. Bu durumla gerçekleşen molekülün ortalama süresi 10^{-12} - 10^{-10} sn’dır ve bu durum normal elektronik olarak uyarılmış durumun süresinden oldukça kısadır. Daha fazla absorblama ile elektron temel durumun en düşük titreşim seviyesine döner [111, 113]. *İç dönüşüm*; aynı spin çok katlılığının iki elektronik durumu arasındaki ışısız geçiş olarak tanımlanabilir. Bu süreç, son elektronik durumun en düşük titreşim seviyesine

doğru titreşim durulması sürecini izler. Fazla olan titreşim enerjisi, uyarılmış moleküllerin, bunları çevreleyen moleküller ile çarpışmaları boyunca, bu moleküllere transfer edilebilir. Bir molekül ilk elektronik durumun en düşük titreşim seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarıldığında, titreşim durulması (eğer singlet uyarılmış durum S_1 'den yüksek olursa bir iç dönüşüm meydana gelir) 10^{-13} - 10^{-11} sn gibi bir zaman dilimiyle S_1 singlet durumunun 0 titreşim seviyesine doğru uyarılmış molekülüne geçişine sebep olur [113]. Kısaca, daha yüksek elektronik durumdan daha düşük elektronik duruma geçiş olarak tanımlanabilir.

S_1 'den S_0 'a iç dönüşüm meydana gelmesi muhtemeldir, ancak S_1 ve S_0 arası çok daha büyük enerji boşluğu olması nedeniyle S_2 'den S_1 'e dönüşümden daha az etkindir. Bu nedenle, S_1 'den S_0 'a olan iç dönüşüm foton emisyonuyla tamamlanabilir (floresans) ve foton emisyonlarından (fosforesans) triplet durumuna geçiş yapan sistemler arası ihtimal durumu gözlemlenir [113].

Sistemler arası geçiş; farklı çok katlılıkların elektronik durumlara ait iki izoenerjetik titreşim seviyeleri arasındaki ışımasız geçiştir. Örneğin, S_1 durumunun 0 titreşim seviyesindeki uyarılmış bir molekül, T_n triplet durumun izoenerjetik titreşim seviyesine hareket edebilir ve ardından titreşim durulması bunu en düşük T_1 titreşim seviyesine getirir. Sistemler arası geçiş S_1 'den (floresans ve iç dönüşüm $S_1 \rightarrow S_0$) bir başka uyarılma yolu ile rekabet edebilecek kadar hızlı (10^{-9} - 10^{-7} sn) olabilir [113].

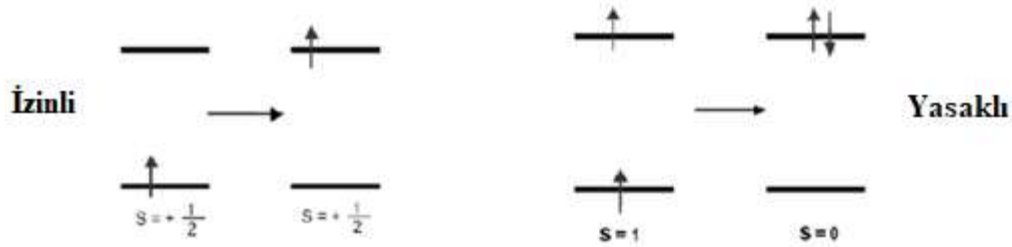
Dış dönüşüm veya çarpışma ile absorblanma; uyarılmış elektronik durumun absorblanması, uyarılmış molekül ve diğer moleküller arasındaki etkileşimi ve enerji aktarması durumu olarak tanımlanabilir. Konak malzeme içerisine katkılanırılan katkı iyonları ile konak malzemenin iyonları arasında meydana gelen etkileşim ve ardından enerji transferinin oluşması durumu örnek olarak verilebilir [114, 115].

Enerji transferi; uyarılmış durumdaki molekülün fazla olan enerjisini alıcı (acceptor) bir moleküle ışımasız aktararak, temel duruma dönmektedir. Başka bir deyişle; bu enerji transferi, bir verici (donor) molekül ile bir alıcı (acceptor) molekül arasında etkileşimin meydana gelip ve alıcıdaki bazı titreşim geçişleri, alıcıdaki karşılık gelen geçişler ile hemen hemen aynı enerjiye sahip olduklarından, alıcının absorpsiyon spektrumuyla çakışması durumudur, ışıma meydana gelmez [113].

3.8 Seçim Kuralları: LaPorte Parite (Orbital) ve Spin Seçim Kuralları

Elektronik geçişe izin verilebilmesinde bazı “seçim kuralları” vardır. Bu kurallar *spin* ve *LaPorte Parite (orbital)* olmak üzere temelde ikiye ayrılır. “*L*” toplam orbital açısal momentumunu, “*S*” toplam spin açısal momentumunu ve “*J*” toplam açısal momentumu ifade etmektedir.

$\Delta S=0$ olduğu durumda **Spin kuralı** geçerlidir. (ΔS -toplam spin açısal momentum). Bu kural, bir kompleksin spininin elektronik geçiş sırasında değişmediğini söylemektedir. Bu geçişe izin verilebilmesi için spin durumunda değişiklik olmamalıdır. Bunun nedeni elektromanyetik etkinin elektron spininin yönünü değiştirememesidir. Spin kuralına göre izinli ve yasaklı geçişin şematik gösterimi Şekil 3.18’de verilmiştir.



Şekil 3.18 : İzinli ve yasaklı geçişlerin gösterimi.

Benzer spin durumları arasında geçişin olabileceğini söyleyen bu kurala örnek olarak; İzin verilen geçiş: singlet→singlet ve triplet→triplet

Yasaklı geçiş: singlet→ triplet, triplet→ singlet ve doublet→singlet gibidir.

Özetle, bu kural izin verilen geçişlerde spinlerin dönüşlerinde bir değişiklik yapmadan kaldığı durumdur.

LaPorte Parite kuralında ise $\Delta l = \pm 1$ olduğunda, simetri merkezine sahip olan moleküllerde, bir alt kabuk içindeki geçişlerin yasak olduğunu belirtir. Simetri merkezine sahip bir molekülde, aynı paritedeki durumlar (inversion merkezine göre simetri) arasındaki geçişler yasaktır. Örnek verecek olursak; d orbitallerinden ortaya çıkan durumlar arasındaki geçişler yasaktır ($g \rightarrow g$, $u \rightarrow u$ geçişleri yasaktır; d orbitalleri inversiyona simetriktir-(parite: g (eşit - s ve d orbitalleri), u (eşit olmayan - p ve f orbitalleri)), ancak d ve p orbitallerinden kaynaklanan durumlar arasındaki geçişler izinlidir ($g \rightarrow u$, $u \rightarrow g$ geçişleri izinlidir; p orbitalleri inversiyona anti-simetriktir). Bu nedenle, oktahedral komplekslerdeki tüm d-d geçişleri Laporte kuralına göre yasaklı geçişlerdir. Laporte kuralına göre izinli geçişlere, $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$, $d \rightarrow f$ geçişleri ($\Delta l = \pm 1$) gibi örnekler verilebilirken, $s \rightarrow d$, $p \rightarrow f$ ($\Delta l = \pm 2$) ise

yasaklıdır (parite: g (eşit - s ve d orbitalleri), u (eşit olmayan – p ve f orbitalleri));bu indeksler inversiyon işlemine göre dalga fonksiyonunun (orbital, durum) simetri davranışını belirtir [116, 117].

3.9 Kristal Alan Teorisi

Kristal alan teorisi (CFT), ligandların varlığına bağlı olarak geçiş metal komplekslerinde yörüngesel ayrışması olarak açıklanabilir. Negatif yükler, metal iyonundaki orbitallerin enerjilerini etkiler. Bu durum, manyetik özelliklerin yanı sıra renkte de değişime neden olur. Bu teori Hans Bethe ve John Hasbrouck van Vleck tarafından geliştirilmiştir. Özetle, bu teoride temel olarak iyonların basit nokta yükleri olduğu varsayılmakta olup, simetrik bir şarj alanı içeren alkali metal iyonlarına uygulandığında, bağ enerjilerinin hesaplanması olayıdır [116]. Kristal alan içine konan bir iyonun f orbitallerinin kristal kafes içerisinde enerji seviyelerine ayrışmaları olarak da tanımlanabilir.

3.10 Judd-Ofelt Teorisi

Üç değerlikli nadir toprak (RE) veya lantanit iyonlarının $f \rightarrow f$ geçişi, LaPorte Parite seçim kuralına göre yasaklanmıştır, fakat; $4f$ durumları içindeki elektron-dipol geçişi, RE iyonlarının ligand alanları inversiyon simetrisi içermediğinde meydana gelmektedir (zorla elektron-dipol geçişi (forced electron-dipole transition)). Başka bir ifadeyle açıklayacak olursak; nadir topraklar, $4f$ elektronik kabuğun içindeki seviyeler arasında geçişler halinde beklenebilecek keskin spektral çizgiler sergilerler ve bu geçişler LaPorte Parite kuralı tarafından yasaklıdır. Yani; ilk ve son durumdaki elektronların açısal momentumunun cebirsel toplamının tek bir tamsayı ile değişmesi gerekmektedir. $4f$ kabuğundaki geçişler için elektron-dipole (ED) geçişi yasaktır (yasak ifadesi, aslında olasılığı düşük olan bir geçiş olabileceği anlamına gelir), ancak manyetik-dipol (MD) veya elektrikli dört kutuplu (electric quadrupole) ışımlarına izin verilir. Basitçe ifade etmek gerekirse, Judd-Ofelt teorisi, katılar ve çözeltilerdeki lantanit ve aktinit enerji geçişlerini ifade eder [118, 119].

RE içeren bir malzemenin absorpsiyon spektrumu elde edildiğinde Judd-Ofelt teorisini kullanarak böyle bir elektron-dipol geçişinin olasılığı tahmin edilebilmektedir. Bu teoride, ligand kaynaklı *elektron-dipol momentleri*, ligand alanının RE iyonu etrafındaki simetri derecesini tanımlayan tek parite ligand alanı genişleme

parametreleriyle ifade edilir. *Manyetik-dipol ışıması* bazı geçişleri hesaba katarak özel bir durumu temsil eder. *Elektrikli dört kutuplu ışıma* ise, tüm geçişleri hesaba katabilir, ancak gözlemlenen yoğunlukları hesaba katacak kadar zayıftır. Aslında sadece ED ışıması makul bir çözümdür, ancak Laporte seçim kuralı tarafından yasaktır. Bu duruma çözüm olarak; elektronik hareket katılarda kristal alan tarafından bozulur ve böylece serbest atomlar için seçim kuralları artık uygulanmaz. Bir katıdaki iyon, genellikle küçük miktarlarda olmak üzere, katı bir konakçı malzemeye gömülmüş bir safsızlık (aktivatör gibi) olarak kabul edilebilir. Bu safsızlıklar konakçı iyonlarıyla yer değiştirir ve uygun bir uyarma kaynağı tarafından uyarıldığında ışıma sergileyen optik olarak aktif merkezler meydana getirir. Genel olarak katılardan bahsederken, bir cam veya kristal ima edilir. Konak, optik olarak aktif safsızlık iyonlarının gözlemlenen spektrumunun doğasını belirlemede temel bir rol oynamaktadır. Bu genel olarak düzenli bir periyodik kafes durumunda kristal alan teorisi olarak bilinir. Genellikle katkı iyonları denilen safsızlık iyonları, optik olarak aktif merkezlerdir. Safsızlıklar, katkı maddesi iyonları, iyonun içinde doldurulmamış kabuklarla karakterize olan geçiş metali veya nadir toprak elementleri serisi iyonlarıdır [118, 119].

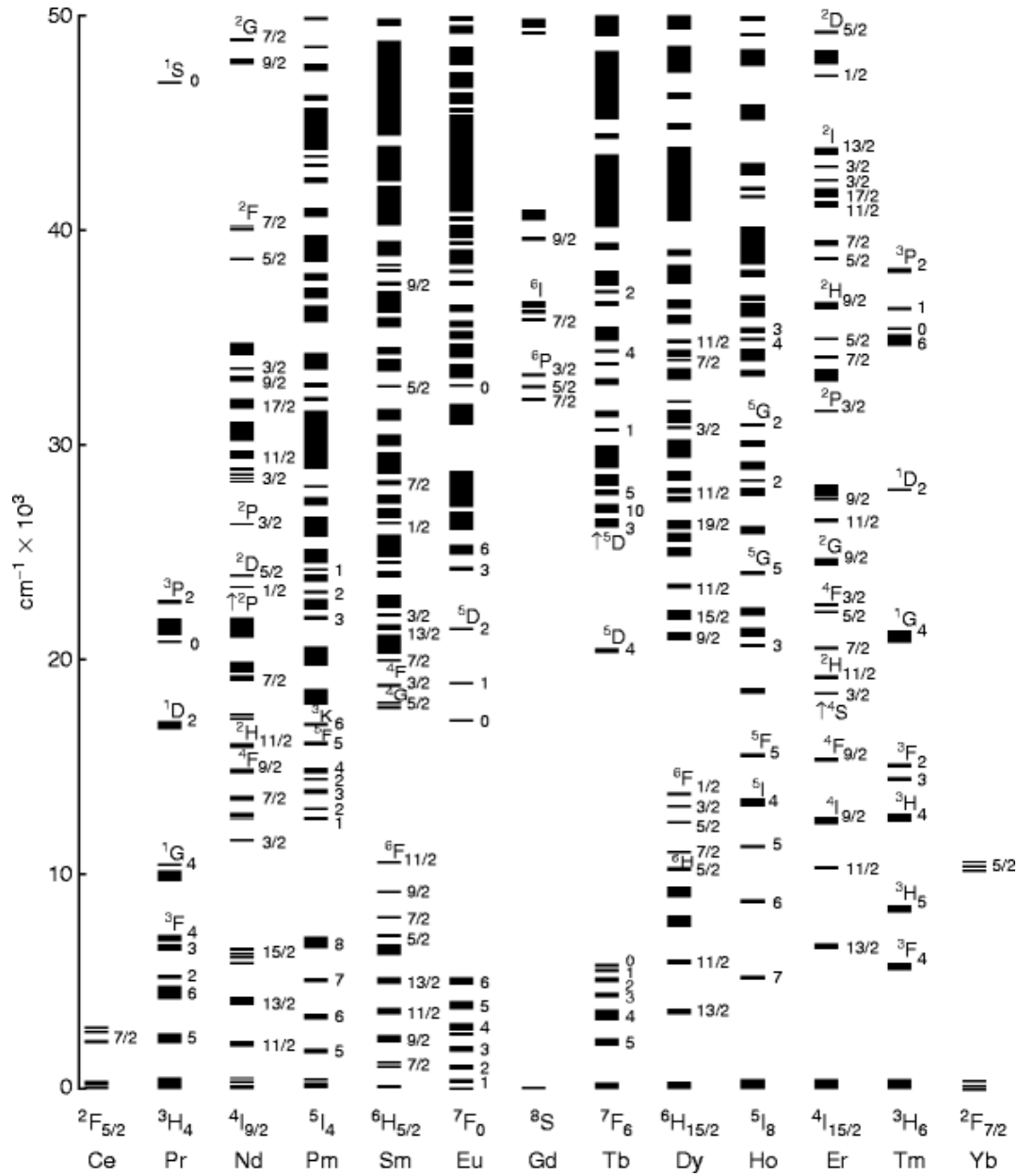
3.11 Nadir Toprak Elementleri (Lantanit)

Lantanit serisi, 57 (La) ile 71 (Lu) atom numaraları arasındaki 15 elementi kapsamaktadır. Bununla birlikte, Y (itriyum) elementi genellikle lantanit ailesinin bir üyesi olarak kabul edilir, çünkü Y^{3+} (0.0900 nm)'nin iyonik yarıçapı, benzer kimyasal özelliklere yol açan, Ho^{3+} (0.0901 nm)'ya oldukça yakındır. La^{3+} , Y^{3+} ve Lu^{3+} hariç, Ln^{3+} iyonlarının tümü lüminesandır ve emisyon çizgileri UV'den (Gd^{3+}) görünür (örneğin Eu^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+}) ve yakın-kızılötesi tüm spektrumunu kapsar. Ln^{3+} iyonlarının temel durum elektronik konfigürasyon gösterimi genel olarak $[Xe]4f^n$ şeklindedir. Tüm nadir toprak elementi iyonlarının karakteristiği, eksik doldurulmuş bir iç 4f kabuğundan ve dış dolu $5s^2$ ve $5p^6$ kabuklarından oluşan elektronik bir yapı ile karakterize edilir. Eksik doldurulmuş 4f kabuğundan dolayı eşsiz optik, elektrik ve manyetik özellikler sergiler. 4f elektronları çevreden $5s^2$ ve $5p^6$ elektronları tarafından korunur. Bu nedenle, 4f konfigürasyonundaki optik geçişler, çevresel veya kristal elektrik alanından pek etkilenmez (Ce^{3+} hariç). Gözlemlenen optik geçişler, ağırlıklı olarak, elektron-dipol geçişleriyle meydana gelmektedir [73, 120, 121].

Üç değerlikli nadir toprak iyonlarının 4f elektronlarının enerji seviyesi diyagramı, LaCl_3 kristallerinde bulunan ayrı ayrı iyonların optik spektrumları dikkate alınarak deneysel olarak belirlenen, Dieke ve diğ. (Şekil 3.19) tarafından verilmiştir. Işık yayma seviyeleri, çubukların altındaki yarım daire ile gösterilmiştir. Enerji durum çubuklarının genişliği, çok küçük olan kristal alan ayrışmasının büyüklüğünü vermektedir. Diyagram, hemen hemen bütün konak kafeslerde bulunan iyonlara uyarlanabilir, çünkü 4f elektronları çevresel elektrik alanı ile zorlukla etkileşime girer [73]. Lantanit iyonlarının taban ve ilk uyarılmış durumlarının elektronik konfigürasyonlarının gösterimi Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : Lantanit iyonlarının taban ve uyarılmış durumdaki elektronik konfigürasyonları.

Lantanit iyonu	Atom numarası	Taban durumun konfigürasyonu	Taban durumu (2S+1)	Uyarılmış durumun konfigürasyonu
La^{3+}	57	$[\text{Xe}]4f^0$	1S_0	-
Ce^{3+}	58	$[\text{Xe}]4f^1$	$^2F_{5/2}$	5d
Pr^{3+}	59	$[\text{Xe}]4f^2$	3H_4	$4f^15d$
Nd^{3+}	60	$[\text{Xe}]4f^3$	$^4I_{9/2}$	$4f^25d$
Pm^{3+}	61	$[\text{Xe}]4f^4$	5I_4	$4f^35d$
Sm^{3+}	62	$[\text{Xe}]4f^5$	$^6H_{5/2}$	$4f^45d$
Eu^{3+}	63	$[\text{Xe}]4f^6$	7F_0	$4f^55d$
Gd^{3+}	64	$[\text{Xe}]4f^7$	$^8S_{7/2}$	$4f^65d$
Tb^{3+}	65	$[\text{Xe}]4f^8$	7F_6	$4f^75d$
Dy^{3+}	66	$[\text{Xe}]4f^9$	$^6H_{15/2}$	$4f^85d$
Ho^{3+}	67	$[\text{Xe}]4f^{10}$	5I_8	$4f^95d$
Er^{3+}	68	$[\text{Xe}]4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	$4f^{10}5d$
Tm^{3+}	69	$[\text{Xe}]4f^{12}$	3H_6	$4f^{11}5d$
Yb^{3+}	70	$[\text{Xe}]4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	$4f^{12}5d$
Lu^{3+}	71	$[\text{Xe}]4f^{14}$	1S_0	$4f^{13}5d$



Şekil 3.19 : Dieke diyagramı.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve SONUÇLARIN İRDELENMESİ

Tez çalışmasında, ilk aşamada sol-jel yöntemi kullanılarak farklı nadir toprak elementi (erbiyum, evropiyum, terbiyum ve tulyum) katkılı itriyum oksit (Y_2O_3) tozları üretilip, çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle incelenmiştir. İkinci aşamada üretilen tozlar e-demeti ve darbeli e-demeti buharlaştırma yöntemleriyle çeşitli altlıklar üzerine ince film şekline dönüştürülüp, karakterize edilmiştir.

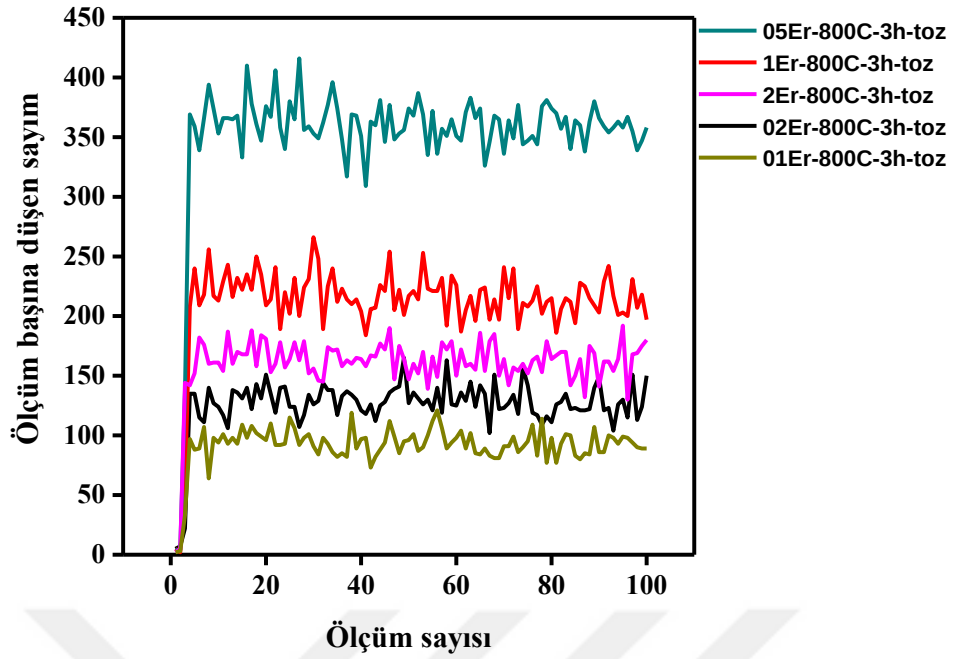
4.1 Erbiyum Katkılı Y_2O_3 Tozların Üretimi ve Karakterizasyonu

Yüksek saflıkta $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (itriyum nitrat hekzahidrat) ve $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (erbiyum nitrat pentahidrat) nitrat tuzları katkısız ve molce farklı konsantrasyonlarda erbiyum (Er) katkılı itriyum oksit (Y_2O_3) tozlarını üretmek için sol-jel reaksiyonunda başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Sol-jel reaksiyonunda çözücü olarak saf su, şelat yapıcı ajan olarak sitrik asit ($C_6H_8O_7$) ve çöktürücü ajan olarak amonyum hidroksit (NH_4OH) kullanılmıştır. Tozların üretiminde 0.1 M 300 ml'lik çözelti hazırlanmış, uygun miktarlarda nitrat tuzları ilave edilmiş ve bu çözeltiye 8 ml sitrik asit eklenerek çözeltinin pH'sı yaklaşık 1 civarına getirilip, karışım 10 dakika homojen dağılım sağlanabilsin diye manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiştir. Daha sonra 10 ml % 25'lik NH_4OH ilave edilip, çözeltinin pH'sı yaklaşık 7'ye getirilmiş ve çözelti manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılmaya devam etmiştir. Karıştırma işleminden sonra çözeltiler 1 gün bekletilmiş ve mavi banttı süzölmüştür. Süzölen jel etövde 85 °C'de kurutulmuş ve kurutulan tozlar havanda dövöldökten sonra kalsinasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Tozların deneysel parametreleri ve numune kodları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Deneysel parametreler ve numune kodları.

Numune kodu	Kalsinasyon parametreleri		Er konsantrasyonu (% mol)
	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	
Y	-	-	-
5Er	-	-	5
Y-800C-3h-toz	800	3	0
01Er-800C-3h-toz	800	3	1
02Er-800C-3h-toz	800	3	2
05Er-800C-3h-toz	800	3	5
1Er-800C-3h-toz	800	3	10
2Er-800C-3h-toz	800	3	20
05Er-800C-5h-toz	800	5	5
05Er-800C-7h-toz	800	7	5
05Er-900C-3h-toz	900	3	5
05Er-900C-5h-toz	900	5	5
05Er-1000C-3h-toz	1000	3	5
05Er-1000C-5h-toz	1000	5	5
05Er-1000C-7h-toz	1000	7	5

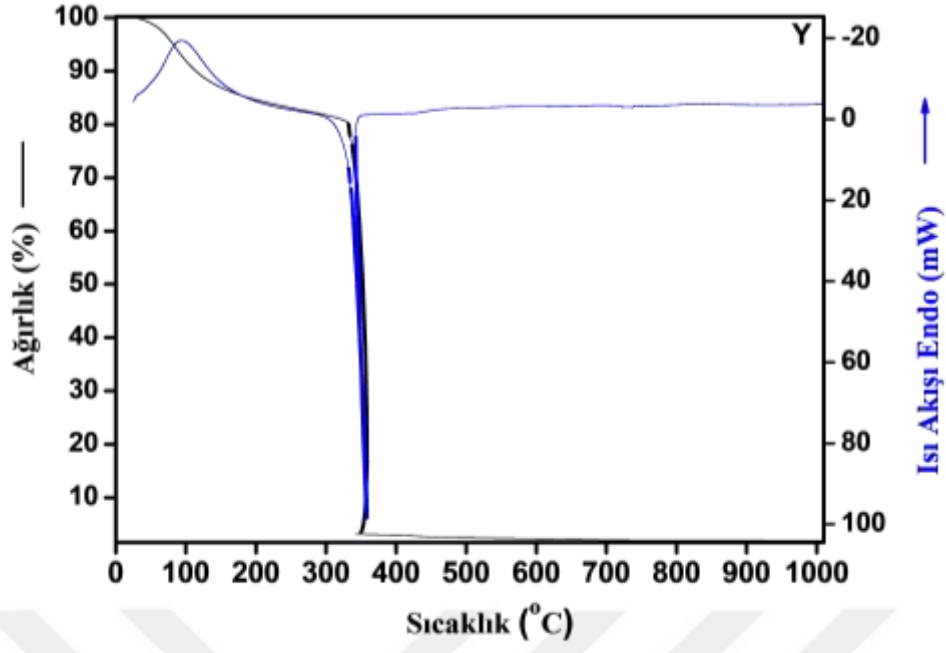
Üretilen tozlarının radyolüminesans (RL) çalışmaları, tekli foton sayıcı (single photon counters) kullanılarak çeşitli uyarma voltajlarında CuK_α X-ışını radyasyonu ile yapılarak, en iyi ışıma yapan tozun hangisi olduğuna karar verilmiş ve Şekil 4.1’de “ölçüm başına düşen sayım – ölçüm sayısı” grafiği verilmiştir. Sonuçların ışığı altında en iyi sonucun % 5 Er katkılı toza ait olduğu belirlenince bu katkı oranındaki tozun üzerine yoğunlaşmıştır. Farklı sıcaklık ve sürelerde ısıtılma işlemine tabi tutulmuş % 5 Er katkılı Y_2O_3 tozların üzerine çalışmalara devam edilmiştir.



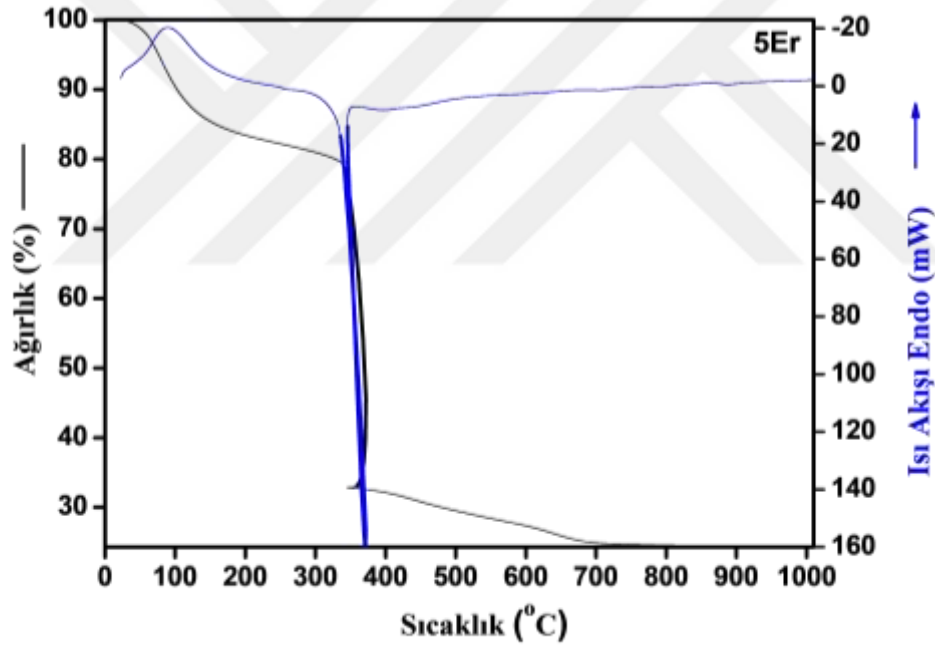
Şekil 4.1 : 800 °C ve 3 saat sürede kalsine edilmiş farklı Er konsantrasyonlarında katkılı Y_2O_3 tozlarının “Ölçüm başına düşen sayım – Ölçüm sayısı” grafiği.

4.1.1 DTA-TG (Diferansiyel Termal Analiz - Termogravimetrik Analiz) Analizi

Katkısız ve % 5 Er katkılı tozların kalsinasyon sıcaklıklarını belirlemek için termal analizler yapılmıştır. Y ve 5Er kodlu numunelerin DTA-TG analizi eğrileri Şekil 4.2’de verilmiştir. Her numune için, 400 °C’nin altında hem endotermik hem de ekzotermik pik gözlenmiştir. Yaklaşık 110 °C civarındaki geniş endotermik pik bağlı su moleküllerinin ortamdan uzaklaştığını göstermektedir. Yaklaşık 380 °C’deki ekzotermik pik ise kübik Y_2O_3 fazının kristalleşmesinden kaynaklıdır. Grafiklerden, Y kodlu numune için kalsinasyon sıcaklığının en az 650 °C, 5Er kodlu numune için ise 750 °C civarında olduğu belirlenmiştir.



(a)



(b)

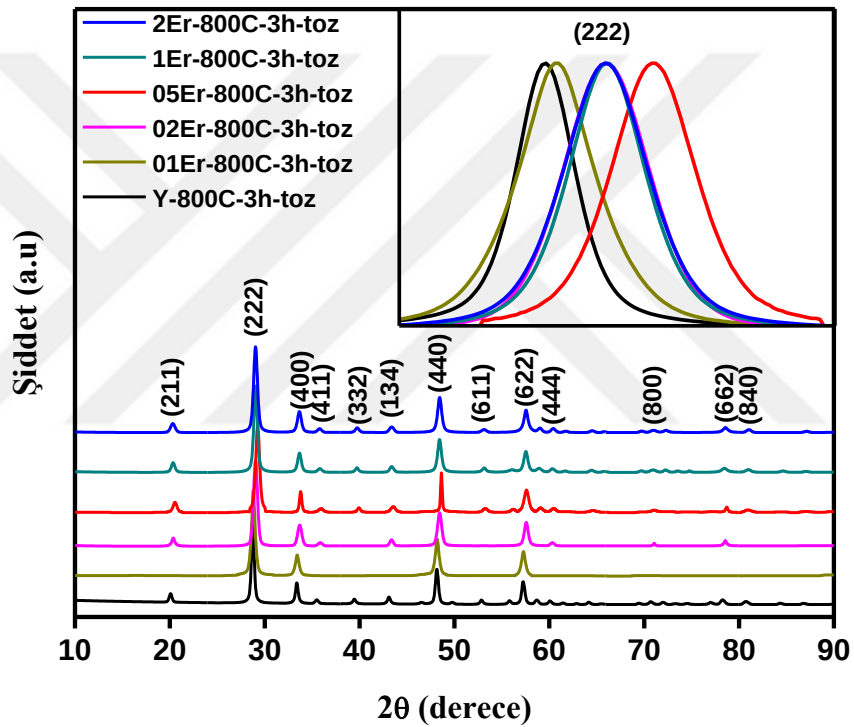
Şekil 4.2 : (a) Y (b) 5Er kodlu numunelerin DTA-TG grafikleri.

4.1.2 X-ışınları difraksiyonu analizi

Numunelerin faz ve kristal yapılarını belirlemek için XRD tekniği ile Philips PW3710 XPert Pro XRD model cihazı kullanılarak karakterizasyon yapılmıştır. Analizler monokromatik Cu K α radyasyonu (40 kV, 40 mA) kullanılarak 0.02° adım aralığında 2 θ =10-90° difraksiyon açılarında 1 adım/dakika tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Bütün XRD dataları en yüksek pik şiddeti baz alınarak normalize edilmiştir. 800 °C

sıcaklıkta 3 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulan tozların XRD dataları Şekil 4.3'te verilmiştir.

Bütün tozların, hacim merkezli kübik kristal yapılı Y_2O_3 fazına (uzay grubu $Ia-3$) ait olduğu belirlenmiştir (JCPDS kart numarası: 00-025-1200). Grafikte yaklaşık $2\theta=29^\circ$ 'deki (222) düzlemine ait piklerin büyütülmüş hali Şekil 4.3'ün içerisinde verilmiştir. Erbiyum katkılı tozlarına ait (222) düzlemindeki piklerin katkısız toza göre yüksek difraksiyon açılarına kaydığı gözlenmiştir. Bunun nedeninin, Er^{3+} (0.0881 nm)'nın iyonik yarıçapının Y^{3+} (0.0892 nm)'ninkinden nispeten daha küçük olduğundan dolayı Er iyonu Y_2O_3 kafesine girdiğinde büzülmenin meydana gelmesine bağlanmıştır [122].



Şekil 4.3 : 800 °C ve 3 saat süreyle kalsine edilmiş katkısız ve Er katkılı numunelerin XRD dataları.

Katkı miktarının ve kalsinasyon parametrelerinin (sıcaklık ve süre) “kafes parametresi (a)” ve “kristalit boyutu (D)” üzerine etkisini incelemek için, XRD grafikleri kullanılarak tüm tozların Cohen-Wagner (C-W) metoduyla “a” değerleri ve Williamson-Hall (W-H) metoduyla “D” değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.2’de verilmiştir.

C-W [123] metodunda; X-ışını piklerinin hangi faza ve düzleme ait olduğu belirlenip, kübik yapılar için her bir düzleme karşılık gelen pik pozisyonları belirlenip, aşağıdaki denklemler vasıtasıyla kafes parametresi (a, Å) değeri hesaplanır.

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad d = \lambda/2 * \sin \theta \quad (4.1)$$

d: (hkl) düzlemler arası mesafe, λ : X-ışını dalga boyu, θ : difraksiyon açısıdır. Yukarıdaki formüllerden hesaplanan a^{hkl} değerleri, a^{hkl} eksenine karşılık gelen $f(\theta^{hkl})=\cos(\theta^{hkl})*\sin(\theta^{hkl})$ 'ya karşılık çizilen grafiğin, $f(\theta)=0$ olması durumundaki değer “a” değeri olarak hesaplanmaktadır.

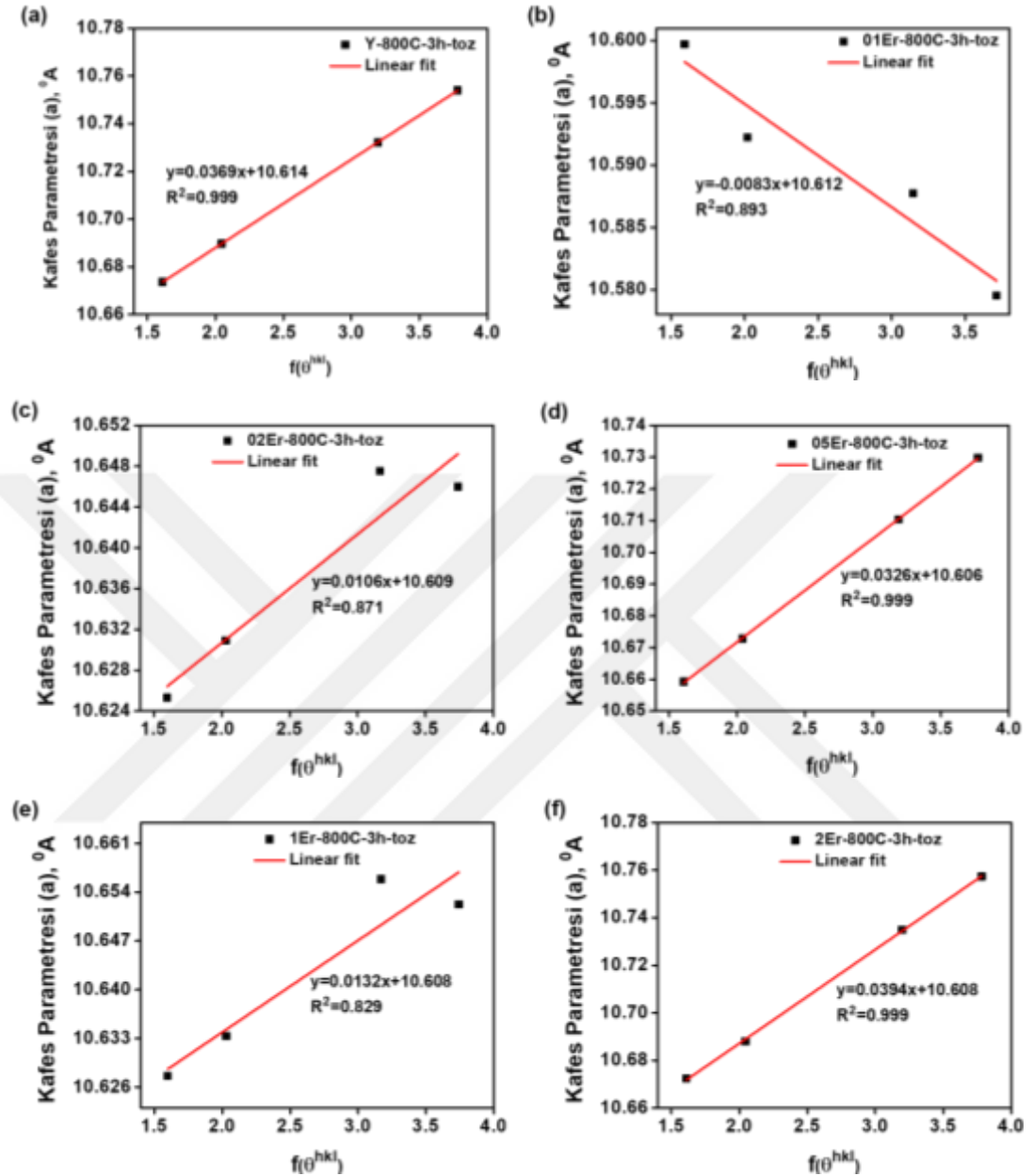
Çizelge 4.2 : Numunelerin kafes parametresi ve kristalit boyutu değerleri.

Numune kodu	Kafes parametresi (a, Å)	Kristalit boyutu (D, nm)
Y-800C-3h-toz	10.614	26
01Er-800C-3h-toz	10.612	20
02Er-800C-3h-toz	10.609	14
1Er-800C-3h-toz	10.608	17
2Er-800C-3h-toz	10.608	18
05Er-800C-3h-toz	10.606	15
05Er-800C-5h-toz	10.604	20
05Er-800C-7h-toz	10.604	22
05Er-900C-3h-toz	10.602	16
05Er-900C-5h-toz	10.601	21
05Er-900C-7h-toz	10.601	23
05Er-1000C-3h-toz	10.607	30
05Er-1000C-5h-toz	10.606	31
05Er-1000C-7h-toz	10.604	33
05Er-1100C-3h-toz	10.601	44

Örneğin, Y-800C-3h-toz, 01Er-800C-3h-toz, 02Er-800C-3h-toz, 05Er-800C-3h-toz, 1Er-800C-3h-toz ve 2Er-800C-3h-toz kodlu numunelerin C-W metodu kullanılarak hesaplanan “a” değerleri Şekil 4.4’te verilmiştir.

% 1 Er katkılı tozda kafes parametresi değerinde değişim gözlenmezken, % 5 Er katkılı tozda önemli bir değişim meydana gelmiştir. Katkısız tozun kafes parametre değeri 10.614 Å iken, % 5 Er katkılılandırılmış tozda bu değerin 10.606 Å değerine düştüğü görülmüştür. Şekil A.1’de farklı sıcaklık ve sürelerde kalsinasyona uğramış

numunelerin XRD dataları verilmiştir. Aynı sıcaklık için sürenin artışıyla birlikte pikde nispeten yüksek açılı tarafa doğru kayma gözlenmiştir (Şekil A.1).



Şekil 4.4 : (a) Y-800C-3h-toz ve (b) 01Er-800C-3h-toz, (c) 02Er-800C-3h-toz, (d) 05Er-800C-3h-toz, (e) 1Er-800C-3h-toz (f) 2Er-800C-3h-toz kodlu numunelerin C-W analizi.

Kafes gerinimi ve kristalit boyutu, XRD difraksiyon deseninde tepe genişlemesine neden olabilmektedir. Kristalit boyutu ve gerinim etkisinin difraksiyon grafiğinde ayırt edilmesi gerekir ki her iki etki de bağımsızdır ve Williamsan-Hall (W-H) grafiği yardımıyla ayırt edilebilmektedir. Bu değerleri ölçmek için öncelikle cihaz kaynaklı olan genişlemeyi elimine etmeliyiz. Bunun için standart silisyum numune X-ışını

difraksiyon verisi kullanılmış ve cihaz genişlemesi ortadan kaldırılmıştır (Denklem 4.2).

$$(\beta_{hkl})^2 = (\beta_{hkl})_{ölçülen}^2 + (\beta_{hkl})_{cihaz}^2 \quad (4.2)$$

Burada β_{hkl} yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) değeridir. Bu değer (β_{hkl}) hem kristalit boyutu hem de kafes geriniminin toplamını ifade etmektedir ki bu durum Denklem 4.3'te gösterilmiştir.

$$\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_s \quad (4.3)$$

W-H analizinde, kafes geriniminin kristalografik doğrultuda uniform olarak dağıldığı varsayılır ve Denklem 4.4 elde edilir. Bu model uniform deformasyon modeli (UDM) olarak adlandırılır.

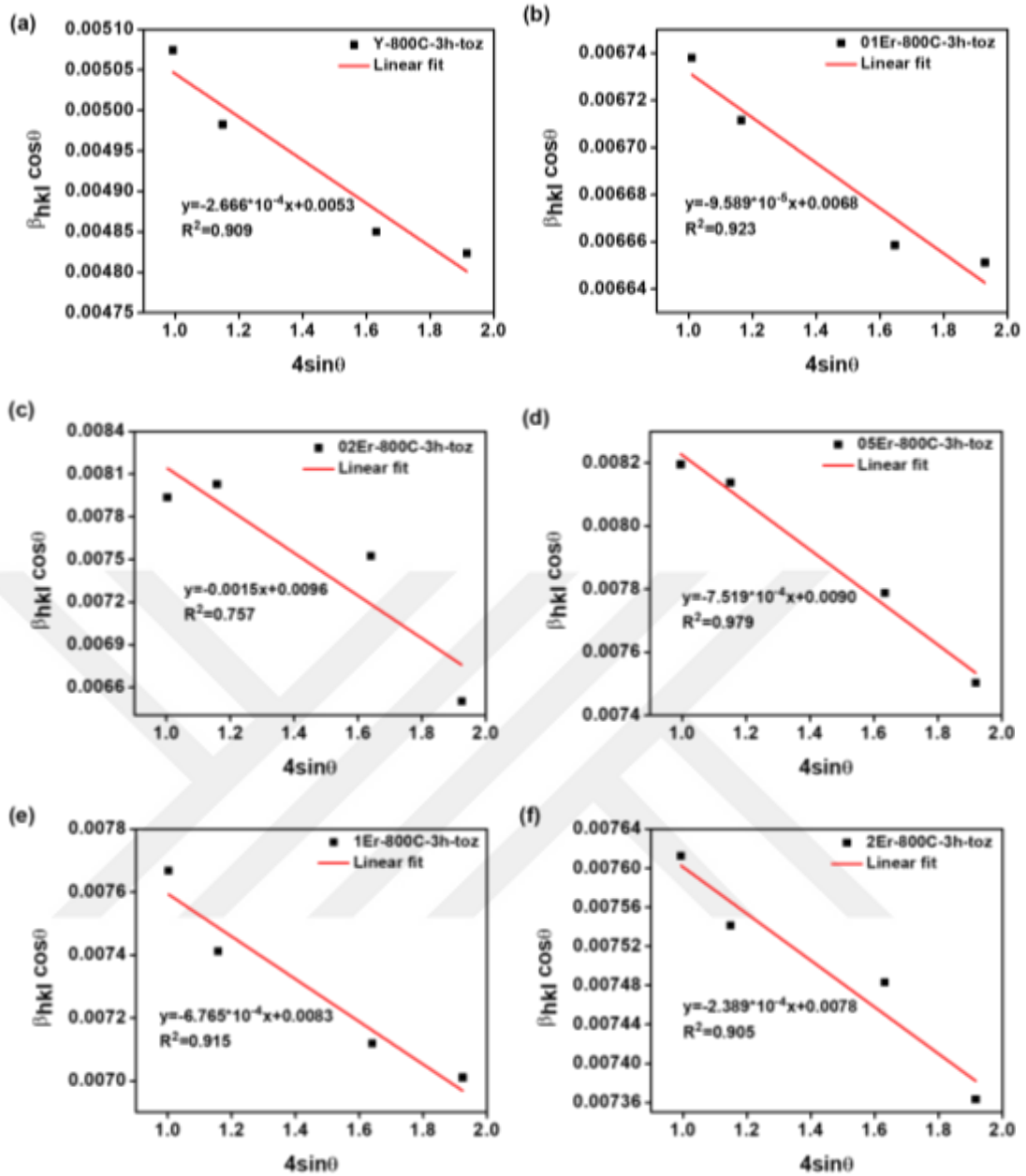
$$\beta_{hkl} = \left(\frac{K\lambda}{D \cos\theta} \right) + 4\varepsilon \tan\theta \quad (4.4)$$

Denklem 4.4 tekrardan düzenlenirse, Denklem 4.5'i elde ederiz.

$$\beta_{hkl} \cos\theta = \left(\frac{K\lambda}{D} \right) + 4\varepsilon \sin\theta \quad (4.5)$$

Denklemde “D” kristalit boyutu, “ ε ” ise kafes gerinimini belirtmektedir. Denklem 4.4 grafiğe dönüştürüldüğünde (örneğin Şekil 4.5), kristalit boyutu değeri y ekseninin kesişiminden, kafes gerinimi değeri ise doğrunun eğiminden bulunur [124-126].

Y-800C-3h-toz, 01Er-800C-3h-toz, 02Er-800C-3h-toz, 05Er-800C-3h-toz, 1Er-800C-3h-toz ve 2Er-800C-3h-toz kodlu numunelerin UDM modeli W-H analizi grafikleri Şekil 4.5'te verilmiştir.

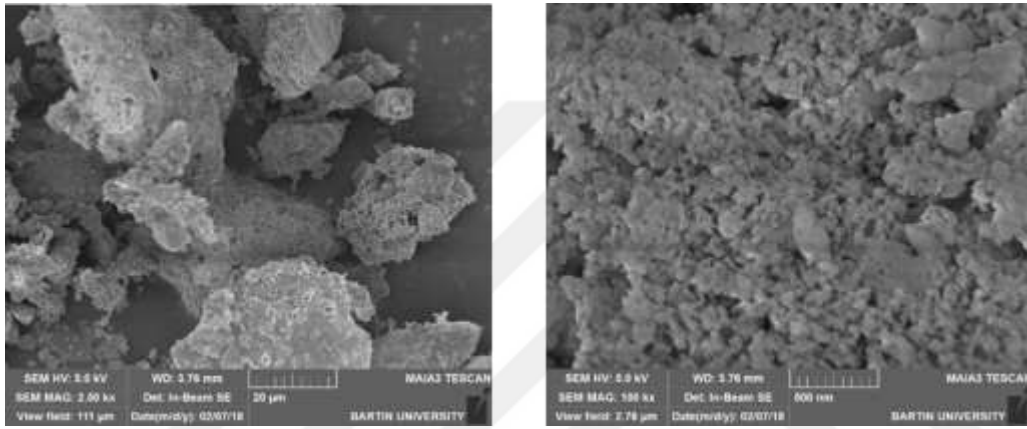


Şekil 4.5 : (a) Y-800C-3h-toz ve (b) 01Er-800C-3h-toz, (c) 02Er-800C-3h-toz, (d) 05Er-800C-3h-toz, (e) 1Er-800C-3h-toz (f) 2Er-800C-3h-toz kodlu numunelerin UDM modeli W-H analizi.

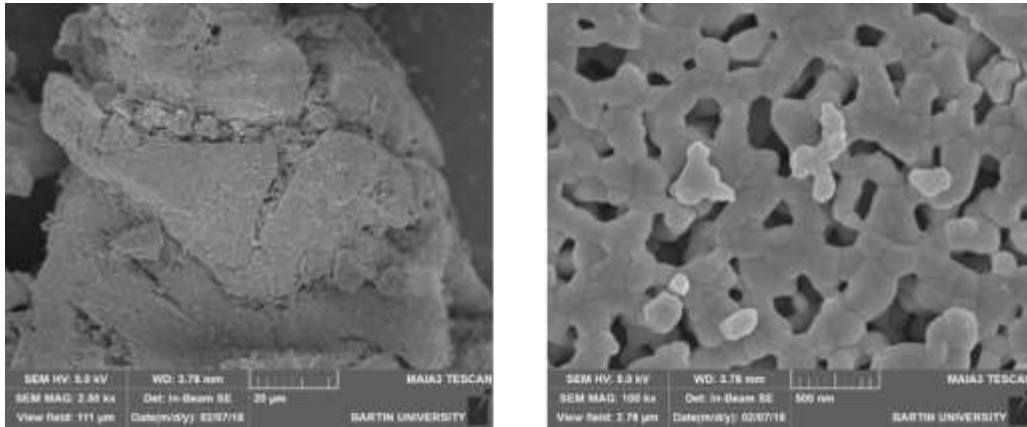
Erbiyum katkı elementinin ilavesiyle birlikte, genel olarak hem “a” hem de “D” değerlerinde düşme meydana geldiği gözlenmiştir. Bunun sebebi Y^{3+} ’nın iyonik yarıçapından nispeten daha küçük iyonik yarıçapa sahip Er^{3+} elementinin yer değiştirmesine bağlanmıştır [122]. 1000 °C ısıtma işlem sıcaklığına ulaşıldığında “D” değerinde ani artış meydana geldiği gözlenmiştir. Bu durum SEM analizi ile doğrulanmıştır.

4.1.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri

Şekil 4.6 ve 4.7’de Y-800C-3h-toz ve 05Er-1000C-5h-toz kodlu numunelere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Morfolojik incelemelerin ışığında Y-800C-3h-toz kodlu numunenin süngerimsi parçalar halinde aglomera şeklinde yapıya sahip nanotoz olduğu görülmüştür. 1000 °C sıcaklığa çıkıldığında sinterleme olayından dolayı partiküller arasında boyun verme olayının meydana geldiği görülmektedir (Şekil 4.7). Bu olay bize, 1000 °C sıcaklığa ulaşıldığında kristalit boyutundaki ani artışın sebebini açıklamaktadır. Hesaplanan kristalit boyutu değerlerinin SEM ile uyumlu olduğu görülmüştür.



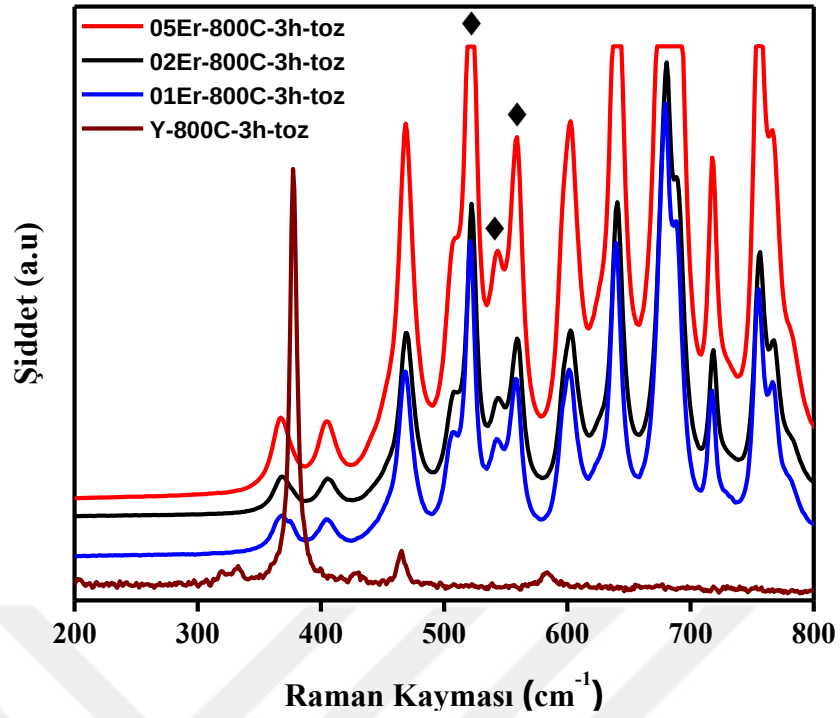
Şekil 4.6 : Y-800C-3h-toz kodlu numuneye ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.7 : 05Er-1000C-3h-toz kodlu numuneye ait SEM görüntüsü.

4.1.4 Raman analizleri

Raman analizleri, 632.81 nm He-Ne lazer uyarım kaynaklı Horiba HR800 UV mikro-Raman spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Er katkı elementinin yapı içerisindeki varlığını doğrulamak için Raman analizi yapılmış ve Şekil 4.8’de katkısız ve katkılı Y_2O_3 tozlarının spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.8 : Y-800C-3h-toz, 01Er-800C-3h-toz, 02Er-800C-3h-toz ve 05Er-800C-3h-toz kodlu numunelerin Raman spektrumları.

Literatürde 375 cm^{-1} 'deki pikin kübik Y_2O_3 kafesine ait olduğu geçmektedir [127]. Katkısız tozumuzun ana pikinin 375 cm^{-1} 'de olduğu gözlenmiştir ki, bu durum ürettiğimiz tozun kübik Y_2O_3 yapısına ait olduğunu doğrulamaktadır. Literatürden alınmış ve Şekil 4.8'deki tozlara ait Raman piklerinin listesi Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Şekil 4.8'deki grafikten ve literatürden alınmış Raman pikleri [127-133].

Şekil 4.8'deki Raman pikleri (cm^{-1})	Referans pikler	Şekil 4.8'deki Raman pikleri (cm^{-1})	Referans pikler
317	318	563	563
331	333	602	603
375	378	640	640
406	401	681	682
430	429	589	589
469	468	719	719
523	523	756	757
546	546	769	769
560	564		

Osipov ve diğ. [132] 521 - 523 cm⁻¹ and 538 - 564 cm⁻¹ aralığındaki Raman piklerinin Er katkı elementinden kaynaklı olduğunu bildirmişlerdir. Buradan ilerleyerek 523, 546 and 560 cm⁻¹'de gözlemlediğimiz piklerin Er katkı elementinden kaynaklı olduğunu (grafikte ◆ ile işaretlenmiş) göstermektedir. Ayrıca, katkı miktarının artmasıyla birlikte Er elementinden kaynaklı açığa çıkan piklerin şiddetinde artış olduğu görülmüştür.

4.1.5 UV-Vis analizi ve Tauc metoduyla bant boşluğunun hesaplanması

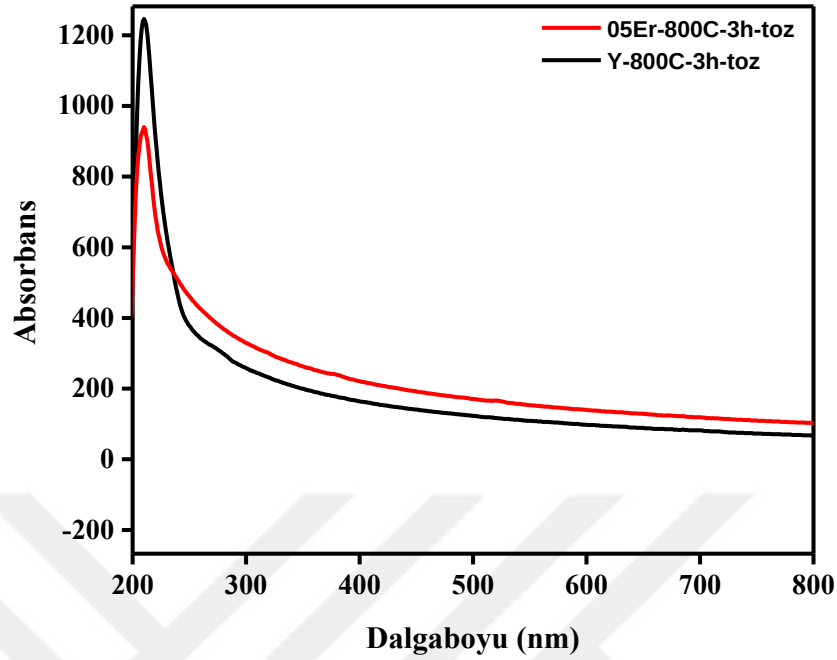
Amorf germanyumun optik ve elektronik özelliklerini araştırırken, Tauc ve diğ. [134, 135] enerjiye göre uygun bir şekilde çizilen optik absorbans verilerini kullanarak bant boşluğunu belirlemek için bir yöntem önerip, kanıtlamıştır. Daha sonra, Davis ve Mott amorf yarı iletkenler üzerindeki yaptıkları çalışmada yöntemi daha da geliştirmişlerdir [134, 136, 137]. Optik absorpsiyonun foton enerjisi ve bant boşluğu arasındaki farka bağlı olduğunu gösterip, Denklem 4.5'teki formülü kullanarak bant boşluğunu hesaplamışlardır.

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (4.5)$$

Denklemde “h” Plank sabiti, “v” fotonun frekansı, “α” absorpsiyon katsayısı, “E_g” bant boşluğu ve “A” orantı sabitini ifade etmektedir. Üssün değeri, elektronik geçişin doğasına, izin verilip verilmeyeceğini veya yasaklanıp doğrudan veya dolaylı olup olmadığını ifade eder. n=1/2 ise doğrudan izinli geçiş; n=3/2 ise doğrudan yasaklı geçiş; n=2 ise dolaylı izinli geçiş ve n=3 ise dolaylı yasaklı geçiş olduğunu gösterir. UV-Vis absorpsiyon spektrasından “α” absorpsiyon katsayısı hesaplanır. Ardından, (αhν)² ve (αhν) değerleri bulunup, grafiğe dökülür. X-eksenini sıfırda kestiği değer “E_g” olarak belirlenir.

Düşük foton enerjilerinde absorpsiyon sıfıra yaklaşır ve bu durumda malzeme saydam olur. Bant aralığı değerinin yakınında absorblama güçlenir ve grafikte bir doğrusallık bölgesi gösterir. Bu lineer bölge, bant aralığı değerini bulmak için X eksenini kesişimine ekstrapolasyon yapmak için kullanılır ve X-eksenini sıfırda kestiği değer bize bant boşluğu değerini verir. Daha yüksek enerjilerde, soğurma olayı doymuş hale gelir ve eğri yine doğrusallıktan sapma gösterir.

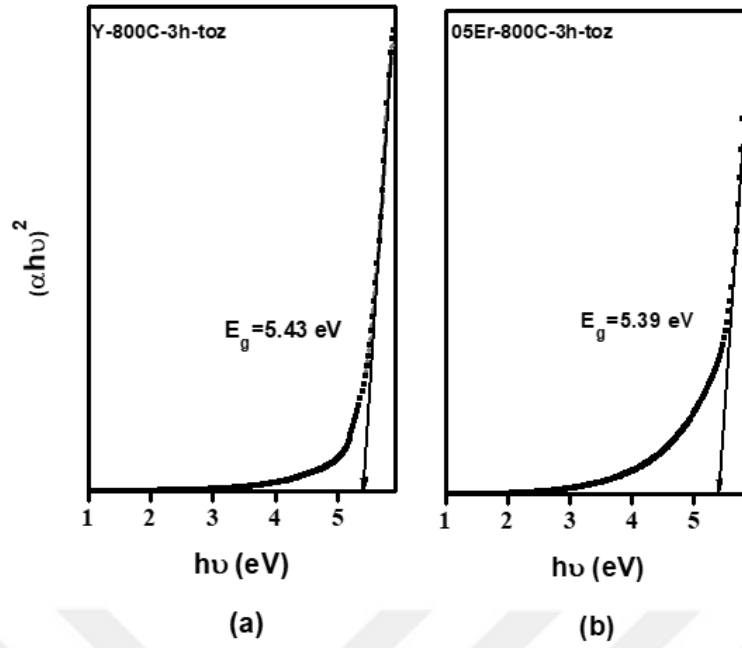
Y-800C-3h-toz ve 05Er-800C-3h-toz kodlu numunelere ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları Şekil 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.9 : Y-800C-3h-toz ve 05Er-800C-3h-toz kodlu numunelerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

Şekil 4.9’deki UV-Vis absorpsiyon dataları kullanılarak, bant boşluğu hesaplamaları Tauc metoduyla yapılmıştır. Tozlarımız doğrudan izinli geçişe sahip olduğundan dolayı $n=1/2$ alınarak hesaplama yapılmıştır. Şekil 4.10’da Y-800C-3h-toz ve 05Er-800C-3h-toz kodlu numunelere ait $(\alpha h\nu)^2$ karşılık $(\alpha h\nu)$ grafikler çizilmiş ve “ E_g ” değerleri grafik içerisinde verilmiştir.

Katkısız tozun bant boşluğu değeri 5.43 eV iken, katkılandırma yapıldığında bu değerin nispeten düştüğü gözlenmiştir. Bant boşluğu değerinin katkılama ile düşmesi yarı iletkenlerde iyi bilinen genel bir olgudur. Şöyle ki; verici (donör) katkı elementi, iletken bant kenarının yanındaki bant boşluğunda enerji seviyeleri ve alıcı (acceptor) katkı elementi ise değerlik bant kenarının yanındaki enerji seviyelerini meydana getirir. Katkı maddesi konsantrasyonundaki artışla beraber, bu katkılandırıcıların yoğunluk durumları artar ve bir durum sürekliliği oluşur. Dolayısıyla, bant boşluğu katkı konsantrasyonundaki artışla azalma gösterir [138, 139]. Absorpsiyon dalgaboyu değerleri Y-800C-3h-toz kodlu numune için 228 nm, 05Er-800C-3h-toz kodlu numune için ise 230 nm olarak bulunmuştur.



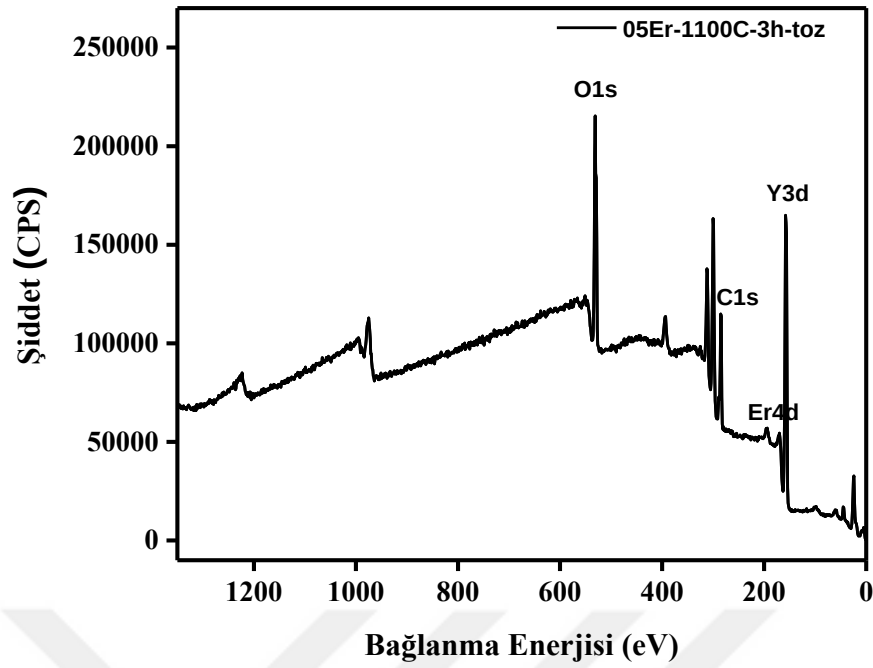
Şekil 4.10 : (a) Y-800C-3h-toz (b) 05Er-800C-3h-toz kodlu numunelerin Tauc grafikleri.

4.1.6 X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)

05Er-1100C-3h-toz kodlu numunedeki elementlerin elektronik seviyeleri ve kimyasal durumları hakkında fikir sahibi olabilmek için XPS ile inceleme yapılmıştır. Şekil 4.11 05Er-1100C-3h-toz kodlu numunenin XPS geniş tarama spektrumunu göstermektedir. Yalıtkan numunedeki yüzey şarj etkilerini telafi edebilmek için, tüm bağlanma enerjileri, 284.80 eV'deki C1s referans pikiyle kalibre edilmiştir.

Çizelge 4.4 : Elementlerin pik pozisyonları.

Elementler	Pik pozisyonu (eV)	Doğrulanmış pik pozisyonu (eV)
C1s	285.42	284.80
O1s	532.33	531.71
Y3d	157.22	156.60
Er4d	170.03	169.41



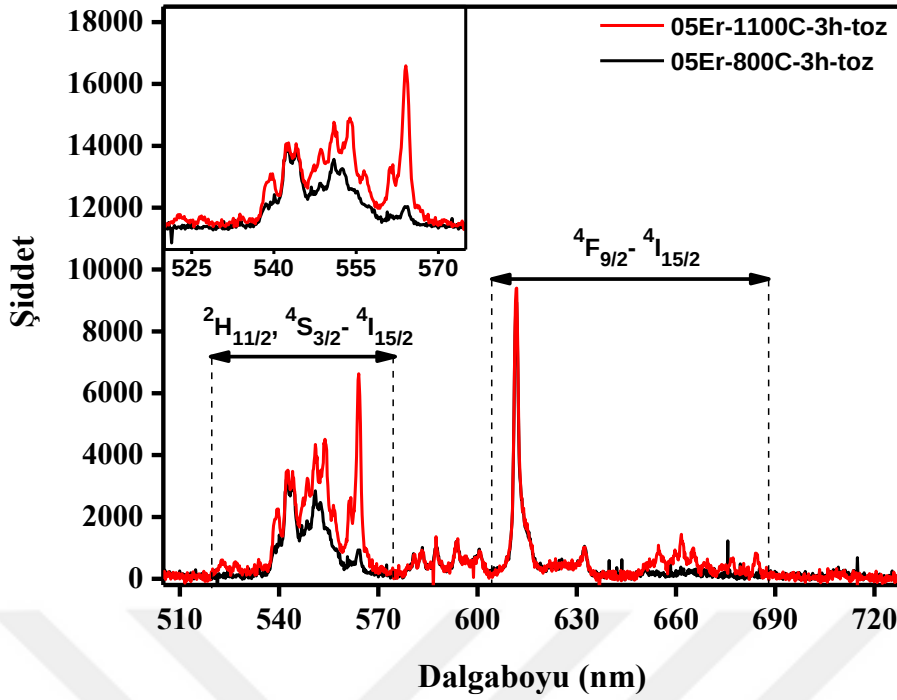
Şekil 4.11 : 05Er-1100C-3h-toz kodlu numunenin XPS geniş tarama spektrumu.

Şekil 4.11’de 169.41 eV bağlanma enerjisinde Er4d XPS piki görülmektedir [120, 138]. Çizelge 4.4’te elementlerin pik pozisyonları listelenmiştir.

4.1.7 Radyölüminesans (RL) ölçümleri

05Er-800C-3h-toz ve 05Er-1100C-3h-toz kodlu numunelerin X-ışınlarıyla uyarılarak alınan RL ölçümleri Şekil 4.12’de verilmiştir. $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ - $^4I_{15/2}$ (yeşil emisyon) geçişine ait 510-575 nm ve $^4F_{9/2}$ - $^4I_{15/2}$ (kırmızı emisyon) geçişlerine ait 605-686 nm dalgaboyu aralığındaki emisyon pikleri görülmüştür [140]. Ayrıca, 581, 583, 587, 593 and 601 nm dalga boylarında emisyon piklerinin varlığına rastlanılmıştır. Bu piklerin, X-ışınlarıyla uyarım yapıldığında Er^{3+} ’nın üst seviyelerinden emisyon olabileceğinden kaynaklı olabileceği düşünülmüştür [141].

Sıcaklığın artışıyla birlikte, 515-534 nm ve 645-690 nm dalgaboyu aralığındaki piklerin açığa çıktığı ve 535-575 nm dalgaboyu aralığındaki emisyon piklerinin şiddetlerinde artış gözlenmiştir. Fakat, 578-641 nm dalgaboyu aralığındaki emisyon piklerinin şiddetinde sıcaklıkla herhangi bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.12 : 05Er-800C-3h-toz ve 05Er-1100C-3h-toz kodlu numunelerin RL grafiği.

Numunelerin ölçülen RL spektrumları, CIE (The Commission Internationale de l'Eclairage -2006) renk eşleştirme dönüştürme prosedürleri kullanılarak CIELab renk uzay koordinatına dönüştürülmüştür [142]. Her bir numune için, a^* , b^* değerleri D65 referans beyaz noktası (6,504 K renk sıcaklığı) kullanılarak MATLAB programı ile hesaplanmıştır. CIELab renk uzayında a^* : yeşil ile ($-a^*$) kırmızı ($+a^*$) arasındaki farkı ve b^* : mavi ile ($-b^*$) sarı ($+b^*$) arasındaki farkı ifade etmektedir.

Çizelge 4.5 : CIELab renk uzay koordinat değerleri.

Numune kodu	CIELab renk uzay koodinat değerleri		
	L^*	a^*	b^*
05Er-800C-3h-toz	76.2104	4.7453	127.1529
05Er-1100C-3h-toz	78.4051	-14.8900	131.1054

Çizelge 4.5'te 05Er-800C-3h-toz ve 05Er-1100C-3h-toz kodlu numunelere ait RL grafiğinden hesaplanmış olan L^* , a^* ve b^* değerleri verilmiştir. Bu değerlerin ışığında, 05Er-800C-3h-toz kodlu tozun 2,882 K, 05Er-1100C-3h-toz kodlu numunenin ise 3,506 K renk sıcaklığında olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte a^*

değerinin (-) olması rengin kırmızıdan yeşil bölgeye geçişin olduğunu, sıcaklığın artmasıyla birlikte rengin yeşile kaydığı görülmüştür.

4.2 Erbiyum Katkılı ve Katkısız Y_2O_3 İnce Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Üretilen tozlar soğuk izostatik preste 180 ton da basılıp, pelet haline getirilerek hedef malzeme olarak kullanılmıştır. e-demeti buharlaştırma yöntemiyle peletler ince film halinde buharlaştırılarak Si wafer, Cornening ve ITO kaplı cam üzerine film halinde biriktirilmiştir. İnce filmlerin XRD yöntemiyle faz analizleri ve SEM yardımıyla morfolojik incelemeleri yapılmıştır. Proses parametreleri ve numune kodları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Cornening cam üzerine biriktirilen ince filmlerin amorf yapıda oldukları gözlenmiş ve kristalin yapı elde etmek için 300 °C'de 8 saat ısıtılma tabi tutulmuşlardır. Si wafer üzerine yapılan ince film kaplamalar kristaliniteyi arttırmak amacıyla 1050 °C'de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuştur. Cam üzerine biriktirilip, 300 °C'de 8 saat ısıtılma tabi tutulan numunenin iyi kristalin olmadığı gözlenmiş ve 400 °C'de 8 saat ısıtılma tabi tutulduğunda piklerin belirgin bir şekilde açığa çıktığı gözlenmiştir. Filmler için ideal ısıtılma parametreleri 400 °C sıcaklık ve 8 saat ısıtılma süresi olarak belirlenmiştir. Numunelerin XRD dataları Şekil 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.6 : Proses parametreleri ve numune kodları.

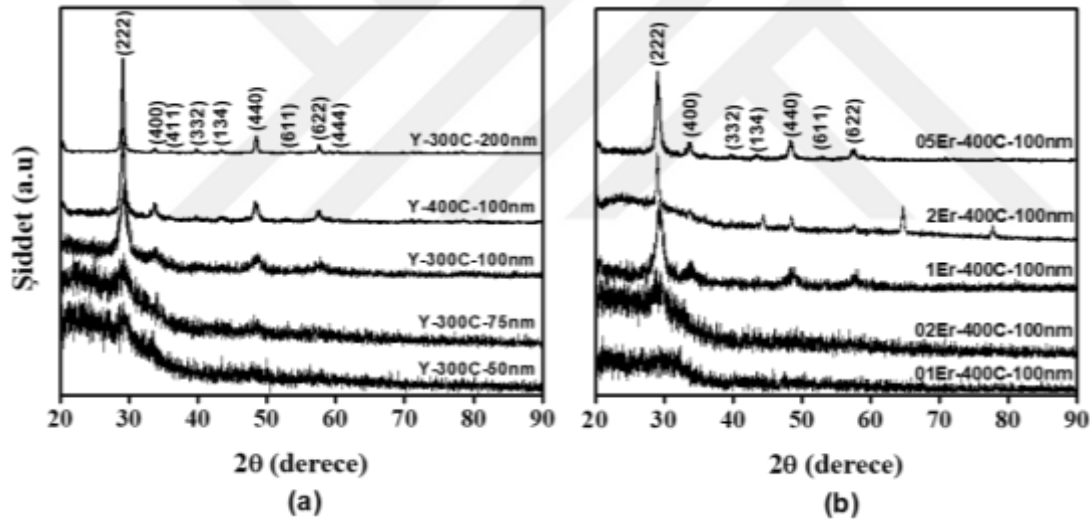
Numune kodu	Proses parametreleri			Altık malzeme	Er konsantrasyonu (% mol)	Isıl işlem parametreleri	
	P _{vakum odası} (Pa, x10 ⁻⁴)	Ort. kap. hızı (Å/sn)	Kalınlık (nm)			Sıcaklık (°C)	Süre (saat)
Y-1050C-50nm	7.4 ⁴	2.5	50	Si-wafer	0	1050	1
Y-1050C-75nm	7.6	2.5	75	Si-wafer	0	1050	1
Y-1050C-100nm	7.4	2.5	100	Si-wafer	0	1050	1
Y-1050C-200nm	8.1	2.5	200	Si-wafer	0	1050	1
Y-1050C-250nm	8.1	2.5	250	Si-wafer	0	1050	1
01Er-1050C-100nm	8.4	2.5	111	Si-wafer	1	1050	1
02Er-1050C-100nm	8.4	2.5	95	Si-wafer	2	1050	1
1Er-1050C-100nm	8.4	2.5	100	Si-wafer	10	1050	1
2Er-1050C-100nm	8.4	2.5	114	Si-wafer	20	1050	1
Y-cam-100nm	7.4	2.5	100	Cam	0	-	-
Y-300C-50nm	7.4	2.5	50	Cam	0	300	8

Çizelge 4.6 (devam): Proses parametreleri ve numune kodları.

Numune kodu	Proses parametreleri			Altlık malzeme	Er konsantrasyonu (% mol)	Isıl işlem parametreleri	
	P _{vakum odası} (Pa, x10 ⁻⁴)	Ort. kap. hızı (Å/sn)	Kalınlık (nm)			Sıcaklık (°C)	Süre (saat)
Y-300C-75nm	7.6	2.5	75	Cam	0	300	8
Y-300C-100nm	7.4	2.5	100	Cam	0	300	8
Y-300C-100nm	7.4	2.5	100	Cam	0	300	8
Y-400C-100nm	7.4	2.5	100	Cam	0	400	8
Y-300C-200nm	8.1	2.5	200	Cam	0	300	8
Y-300C-250nm	8.1	2.5	250	Cam	0	300	8
01Er-400C-100nm	8.4	2.5	111	Cam	1	400	8
02Er-300C-100nm	8.4	2.5	95	Cam	2	300	8
02Er-400C-100nm	8.4	2.5	95	Cam	2	400	8
1Er-400C-100nm	8.4	2.5	100	Cam	10	400	8
2Er-400C-100nm	8.4	2.5	114	Cam	20	400	8

4.2.1 X-ışınları difraksiyonu analizi (XRD)

Şekil 4.13'te cam üzerine biriktirilmiş ince filmlerin XRD dataları verilmiştir. Şekil 4.13a'da görüldüğü gibi katkısız Y_2O_3 filmlerin 100 nm kaplama kalınlığının altında amorf yapı sergilediği gözlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığının 400 °C'ye çıkartıldığında kristalinitenin iyileştiği görülmektedir. Katkısız ve katkılı ince filmlerin 400 °C sıcaklık 8 saat süre ısıtılma parametrelerinde en iyi kristalinitenin 05Er-400C-100nm kodlu numunede ardından 2Er-400C-100nm, 1Er-400C-100nm kodlu numunelerinde kristalin özellik sergiledikleri görülmüştür. Ancak, 01Er-400C-100nm kodlu numunenin amorf yapı sergilediği, 02Er-400C-100nm kodlu numunenin nispeten kristalin yapıya dönme eğiliminde olduğu görülmüştür (Şekil 4.13b). Bu sonuçların ışığında, 01Er-400C-100nm kodlu numunenin diğer numunelerden farklı bir yapı sergilediği görülmüştür. Kristalin fazların hacim merkezli kübik Y_2O_3 yapısına ait oldukları belirlenmiştir.

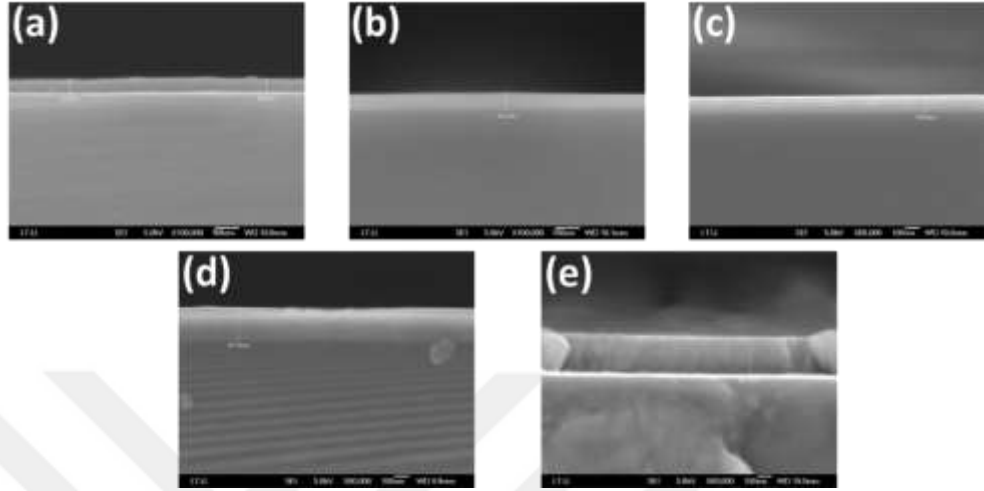


Şekil 4.13 : (a) Y-300C-50nm, Y-300C-75nm, Y-300C-100nm, Y-400C-100nm ve Y-300C-200nm (b) 01Er-400C-100nm, 02Er-400C-100nm, 1Er-400C-100nm, 2Er-400C-100nm ve 05Er-400C-100nm kodlu numunelerin XRD dataları.

4.2.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımı spektrometresi (EDS) incelemeleri

Corning veya İTO cam üzerine biriktirilmiş numunelerin kesitinden kaplama kalınlığını incelemek zor olacağından (kaplamanın kesme esnasında tabakadan ayrılması, kesme problemleri gibi), Si-wafer altlık üzerine biriktirmiş olduğumuz kaplamalarımızın kesitinden SEM analizi ile kaplama kalınlığı ölçülmüştür. Altlık üzerinde biriktirilen filmler nanokristalin davranış göstermesinden dolayı, çeşitli

sıcaklıklarda ısıtılma işlemine tabi tutuldular ve optimum 1050 °C sıcaklıkta 1 saat ısıtılma işlemine tabi tutulduklarında beklenen pikleri verdiler. Wafer altlık malzeme üzerine biriktirilen katkısız Y_2O_3 ince film kaplamaların SEM görüntüleri ve kalınlık değerleri Şekil 4.14’te verilmiştir.



Şekil 4.14 : (a) Y-1050C-50nm (b) Y-1050C-75nm (c) Y-1050C-100nm (d) Y-1050C-200nm ve (e) Y-1050C-250nm kodlu numunelerin SEM görüntüleri.

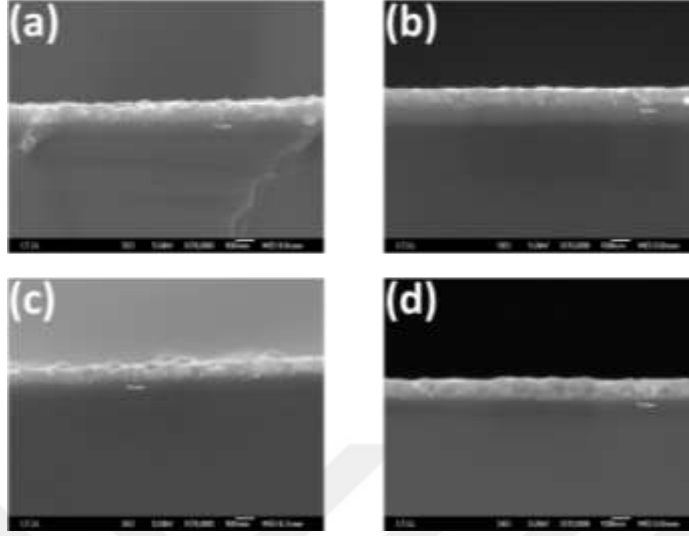
Şekil 4.15’te Er katkılı Y_2O_3 ince filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Katkısız Y_2O_3 ince film numunelerin enine kesitine bakıldığında morfolojinin düz ve pürüzsüz (featureless) yapıda olduğu gözlenirken, Er katkılılandırıldığında ise büyüme morfolojisinin düz yapıdan eşeksenli büyümeye dönüştüğü Şekil 4.15’te belirgin bir şekilde görülmektedir.

EDS analizi yapılarak yapı içerisinde Er katkı elementinin varlığı doğrulanmıştır. EDS analizi sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 : 1050° C, 1 saat ısıtılma işlemi görmüş Si-wafer üzerine biriktirilen filmlerin EDS analizi sonuçları.

Numune kodu	Kaplama öncesi tozun	Kaplama sonrası katkı
	katkı miktarı değeri (ortalama % mol)	miktarı değeri (ortalama % mol)
01Er-1050C-100nm	1	-
02Er-1050C-100nm	2	-
1Er-1050C-100nm	10	10.73
2Er-1050C-100nm	20	12.57

EDS sonuçlarından kaplama öncesi katkı miktarlarıyla kaplama sonrasının aynı olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca, %1 ve 2 Er oranları düşük olduğu için EDS analizi ile okunamamıştır.



Şekil 4.15 : (a) 01Er-1050C-100nm (b) 02Er-1050C-100nm (c) 1Er-1050C-100nm ve (d) 2Er-1050C-100nm kodlu numunelerin SEM görüntüleri.

4.3 Evropiyum Katkılı Y_2O_3 Tozların Üretimi ve Karakterizasyonu

Yüksek saflıkta $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ve $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ nitrat tuzları katkısız ve molce % 3, 5, 7 evropiyum (Eu) katkılı itriyum oksit (Y_2O_3) tozlarını üretmek için sol-jel reaksiyonunda başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Sol-jel reaksiyonunda çözücü olarak saf su, şelat yapıcı ajan olarak sitrik asit ($C_6H_8O_7$) ve çöktürücü ajan olarak amonyum hidroksit (NH_4OH) kullanılmıştır. 0.1 M 300 ml'lik çözelti hazırlanmış, uygun miktarlarda nitrat tuzları ilave edilmiş ve bu çözeltiye 8 ml sitrik asit eklenerek çözeltinin pH'sı yaklaşık 1 olacak şekilde ayarlanmış. Homojen dağılım sağlanabilsin diye karışım 10 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiştir. Daha sonra 10 ml % 25'lik NH_4OH ilave edilip, çözeltinin pH'sı yaklaşık 7'ye getirilmiş ve çözelti manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılmaya devam etmiştir. Karıştırma işleminden sonra çözeltiler 1 gün bekletilmiş ve mavi banttan süzülmüştür. Süzülen jel etüvde 85 °C'de kurutulmuş ve kurutulan tozlar havanda dövüldükten sonra kalsinasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Deney parametreleri ve numune kodları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

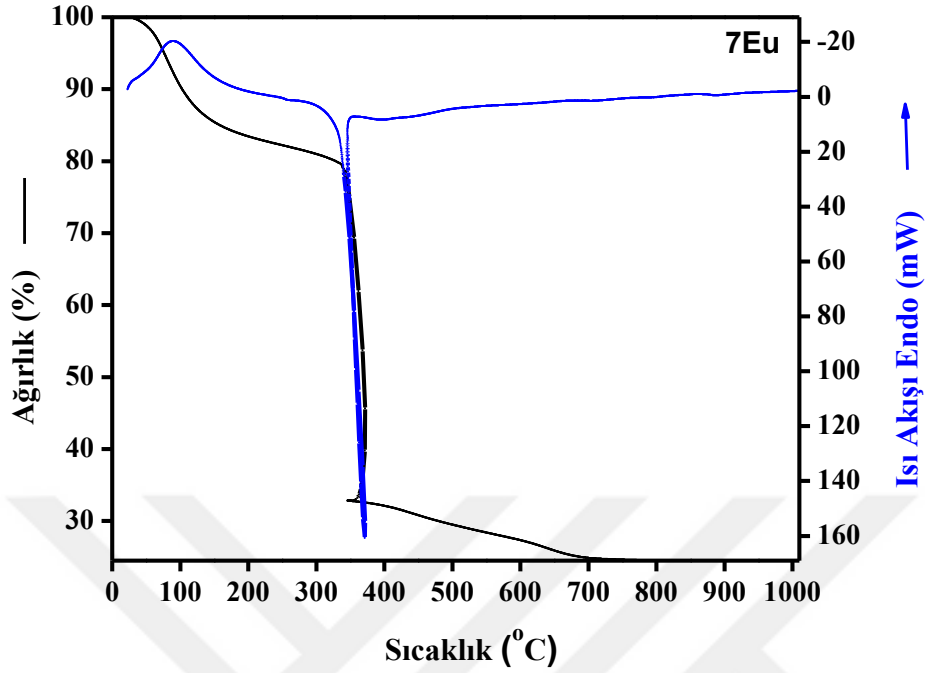
Çizelge 4.8 : Deneysel parametreler ve numune kodları.

Numune kodu	Kalsinasyon Parametreleri		Eu konsantrasyonu
	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	(% mol)
7Eu	-	-	7
Y-800C-7h-toz	800	7	0
03Eu-800C-7h-toz	800	7	3
05Eu-800C-3h-toz	800	3	5
05Eu-800C-5h-toz	800	5	5
05Eu-800C-7h-toz	800	7	5
05Eu-900C-5h-toz	900	5	5
05Eu-900C-7h-toz	900	7	5
05Eu-1000C-7h-toz	1000	7	5
05Eu-1200C-3h-toz	1200	3	5
05Eu-1200C-5h-toz	1200	5	5
05Eu-1200C-7h-toz	1200	7	5
07Eu-800C-3h-toz	800	3	7
07Eu-800C-5h-toz	800	5	7
07Eu-800C-7h-toz	800	7	7
07Eu-900C-5h-toz	900	5	7
07Eu-900C-7h-toz	900	7	7
07Eu-1000C-7h-toz	1000	7	7
07Eu-1200C-3h-toz	1200	3	7
07Eu-1200C-5h-toz	1200	5	7
07Eu-1200C-7h-toz	1200	7	7

4.3.1 DTA-TG (Diferansiyel Termal Analiz - Termogravimetrik Analiz) analizi

Kalsinasyon sıcaklıklarını belirlemek için % 7 Eu katkılı tozun termal analizi yapılmıştır. 7Eu kodlu numunenin DTA-TG grafiği Şekil 4.16’da verilmiş, 400 °C’nin altında yaklaşık 110 °C civarındaki geniş endotermik pik gözlenmiş ve bu pikin bağlı su moleküllerinin ortamdan uzaklaştığı sıcaklığa ait olduğu bilinmektedir. Yaklaşık 380 °C civarında gözlenen ekzotermik pik Y_2O_3 kübik fazının kristalleşmesinden dolayı açığa çıkmıştır. Ağırlık kaybı yaklaşık 700 °C sıcaklığına kadar devam ettiği

için, kalsinasyon işlemleri 800 °C sıcaklığından başlayarak 900, 1000 ve 1200 °C sıcaklıklarda yapılmıştır.

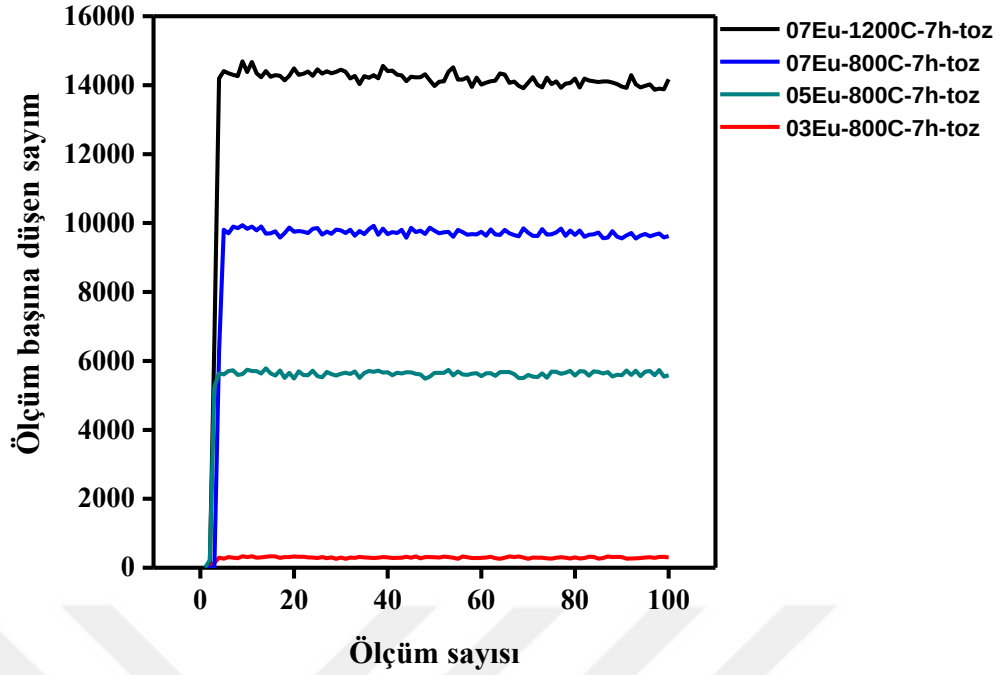


Şekil 4.16 : 7Eu kodlu numunenin DTA-TG grafiği.

4.3.2 Kalsine edilmiş tozlara uygulanan radyolüminesans çalışmaları

Üretilen tozlarının radyolüminesans (RL) çalışmaları, tekli foton sayıcı (single photon counters) kullanılarak CuK_α X-ışını radyasyonu ile yapılmış ve Şekil 4.17’de “ölçüm başına düşen sayım – ölçüm sayısı” grafiği verilmiştir.

Bu sonuçların ışığında % 3 Eu katkılı tozun % 5 ve % 7 katkılı tozlara oranla neredeyse kıyaslanamayacak kadar foton sayısının az olduğu gözlenmiştir. Bu yüzden, % 5 ve 7 Eu katkılı tozlar üzerine çalışmalara devam edilmiştir. Katkı miktarının artmasıyla birlikte piklerin şiddetinde artma gözlenmiştir. Ayrıca, kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte foton sayısında da artış olduğu görülmüştür.

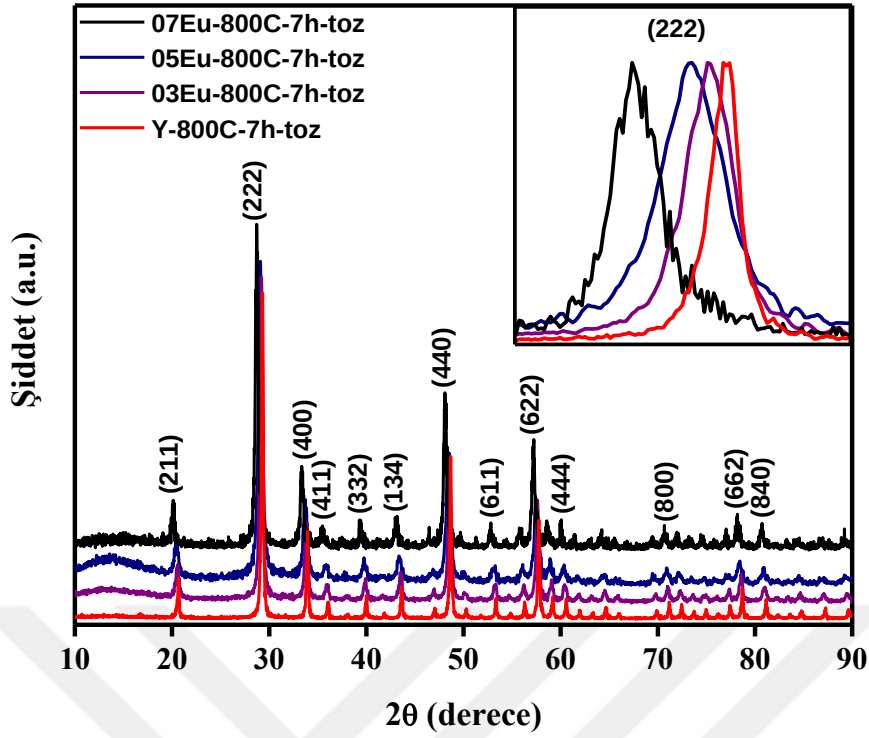


Şekil 4.17 : 03Eu-800C-7h-toz, 05Eu-800C-7h-toz, 07Eu-800C-7h-toz ve 07Eu-1200C-7h-toz kodlu numunelerin “Ölçüm başına düşen sayım – Ölçüm sayısı” grafiği.

4.3.3 X-ışınları difraksiyonu analizi

Er katkılı tozların XRD incelemesinde kullanılan parametrelerin aynısı Eu katkılı tozların incelenmesinde de kullanılmıştır. Katkısız ve Eu katkılı Y_2O_3 tozların XRD verileri Şekil 4.18’de görülmektedir. Üretilen tozların, hacim merkezli kübik kristal yapılı Y_2O_3 fazına (uzay grubu $Ia-3$) ait olduğu belirlenmiş ve empürite ya da farklı faz yapısına rastlanılmamıştır. Evropiyum katkılı tozların (222) düzlemine ait pikinin katkısız toza göre daha düşük difraksiyon açlarına kaydığı gözlenmiştir. Eu^{3+} (0.0940 nm)’nın iyonik yarıçapının Y^{3+} ’nın iyonik yarıçapından nispeten daha büyük olduğundan dolayı Eu iyonu Y_2O_3 kafesine girdiğinde kafeste büyüme meydana gelmiştir [143, 144]. Katkı miktarının artmasıyla birlikte piklerde sol tarafa yani düşük açılı bölgeye doğru kaymanın meydana geldiği görülmüştür.

Şekil A.2 ve A.3’de % 5 ve % 7 Eu katkılı tozların farklı sıcaklık ve sürelerde alınmış XRD dataları verilmiştir. Hesaplanan “a” ve “D” değerleri Çizelge 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.18 : 800 °C ve 7 saat süreyle kalsine edilmiş katkısız ve Eu katkılı numunelerin XRD dataları.

Katkı miktarının artmasıyla birlikte “a” değerlerinde nispeten artış, “D” değerlerinde ise düşme meydana geldiği; aynı katkı miktarındaki gruplarda sıcaklığın artmasıyla birlikte ise “a” değerinde düşme, “D” değerinde artış olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, sürenin etkisinin “D” üzerine daha etkili olduğu görülmüştür.

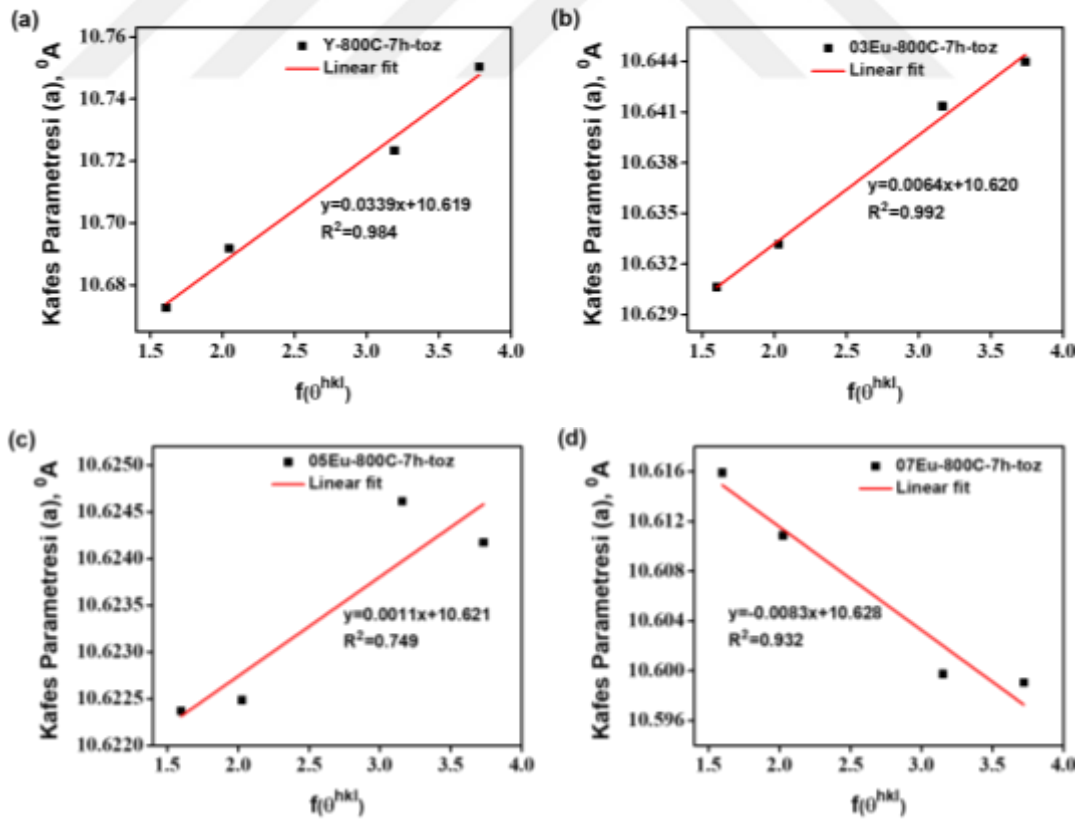
Çizelge 4.9 : Numunelerin kafes parametresi ve kristalit boyutu değerleri.

Numune kodu	Kafes parametresi (a, Å)	Kristalit boyutu (D, nm)
Y-800C-7h-toz	10.619	27
03Eu-800C-7h-toz	10.620	20
05Eu-800C-3h-toz	10.621	15
05Eu-800C-5h-toz	10.622	16
05Eu-800C-7h-toz	10.621	18
05Eu-900C-5h-toz	10.619	18
05Eu-900C-7h-toz	10.617	20
05Eu-1000C-7h-toz	10.616	26
05Eu-1100C-3h-toz	10.616	28
05Eu-1200C-3h-toz	10.615	47
05Eu-1200C-5h-toz	10.615	55

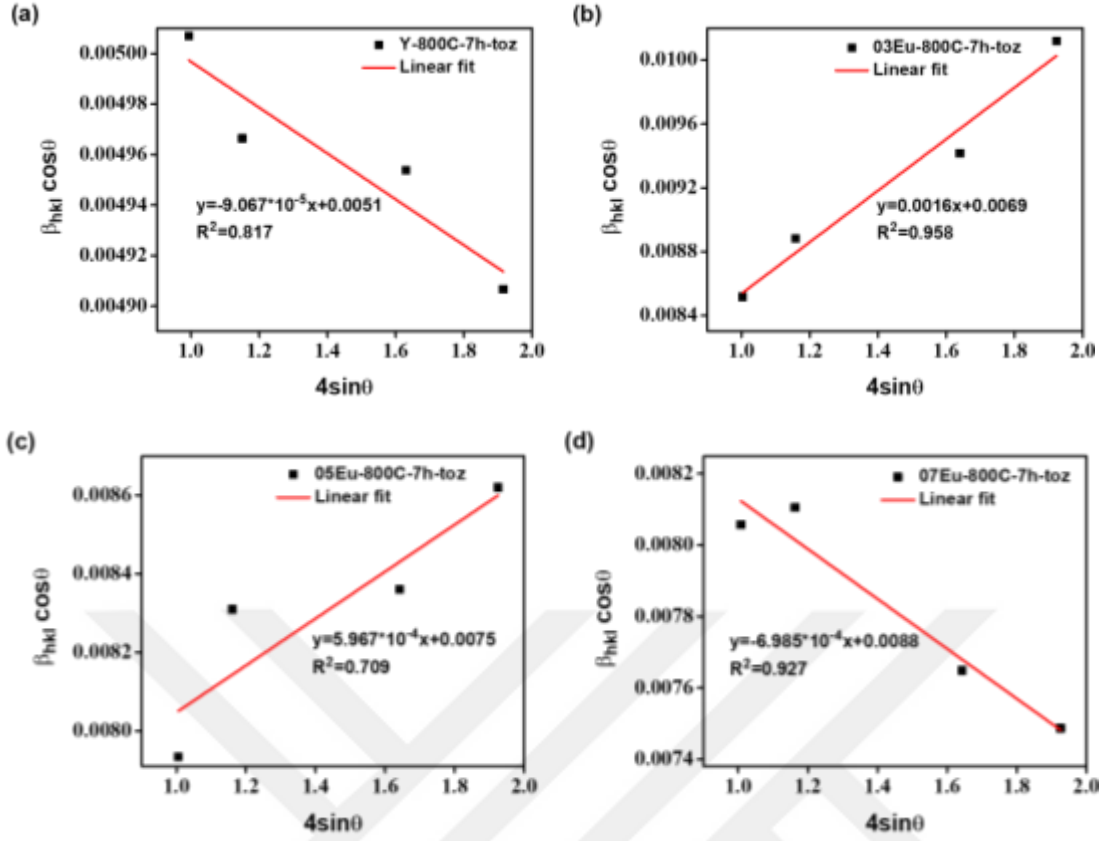
Çizelge 4.9 (devam): Numunelerin kafes parametresi ve kristalit boyutu değerleri.

Numune kodu	Kafes parametresi (a, Å)	Kristalit boyutu (D, nm)
05Eu-1200C-7h-toz	10.615	114
07Eu-800C-3h-toz	10.632	13
07Eu-800C-5h-toz	10.632	14
07Eu-800C-7h-toz	10.628	16
07Eu-900C-5h-toz	10.627	18
07Eu-900C-7h-toz	10.624	19
07Eu-1000C-7h-toz	10.623	25
07Eu-1200C-3h-toz	10.622	44
07Eu-1200C-5h-toz	10.623	46
07Eu-1200C-7h-toz	10.622	106

Şekil 4.19’da Y-800C-7h-toz, 03Eu-800C-7h-toz, 05Eu-800C-7h-toz ve 07Eu-800C-7h-toz kodlu numunelerin C-W metodu kullanılarak hesaplanan “a” değerleri verilmiştir.



Şekil 4.19 : (a) Y-800C-7h-toz, (b) 03Eu-800C-7h-toz, (c) 05Eu-800C-7h-toz, (d) 07Eu-800C-7h-toz C-W grafikleri.



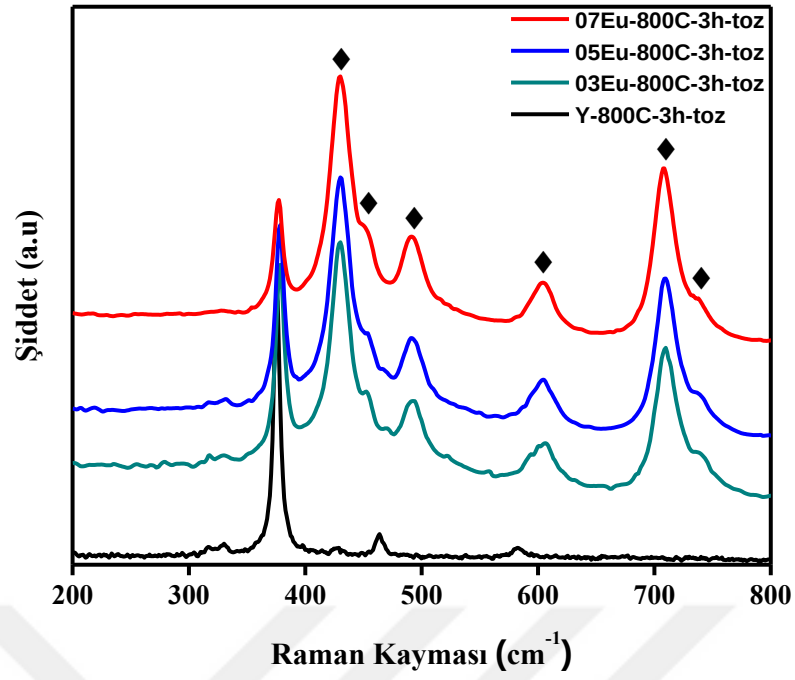
Şekil 4.20 : (a) Y-800C-7h-toz, (b) 03Eu-800C-7h-toz, (c) 05Eu-800C-7h-toz, (d) 07Eu-800C-7h-toz UDM modeli W-H analizi.

Şekil 4.20’de Y-800C-7h-toz, 03Eu-800C-7h-toz, 05Eu-800C-7h-toz ve 07Eu-800C-7h-toz kodlu numenelerin W-H metodu kullanılarak hesaplanan “D” değerlerinin grafikleri verilmiştir.

4.3.4 Raman analizleri

Eu katkı elementinin yapı içerisindeki varlığını doğrulamak için Raman analizi yapılmış ve Şekil 4.21’de katkısız ve Eu katkılı Y₂O₃ tozlarının spektrumları verilmiştir.

Eu katkı elementine ait Raman pikleri grafikte “◆” ile işaretlenmiştir. Bu pikler Y₂O₃ yapısına Eu elementinin girdiğini doğrulamaktadır. Literatürde 375 cm⁻¹’deki pikin kübik Y₂O₃ yapıya ait olduğunu bir önceki bölümde söylemiştik. Bu pikin yanısıra 430, 451, 491, 604, 708 and 741 cm⁻¹ Raman kaymasında meydana gelen pikler yapı içerisine Eu elementinin girdiğini göstermektedir [131, 145]. Ayrıca, 375 cm⁻¹’deki pik ile 430 cm⁻¹’deki pikin oranına bakıldığında, Eu katkı elementinin artmasıyla birlikte bu oranın düştüğü gözlemlenmiştir ki, bu durum bize Eu elementinden kaynaklı pikin daha da baskınlaştığını göstermektedir.



Şekil 4.21 : Y-800C-3h-toz, 03Eu-800C-3h-toz, 05Eu-800C-3h-toz ve 07Eu-800C-3h-toz kodlu numunelerin Raman spektrumları.

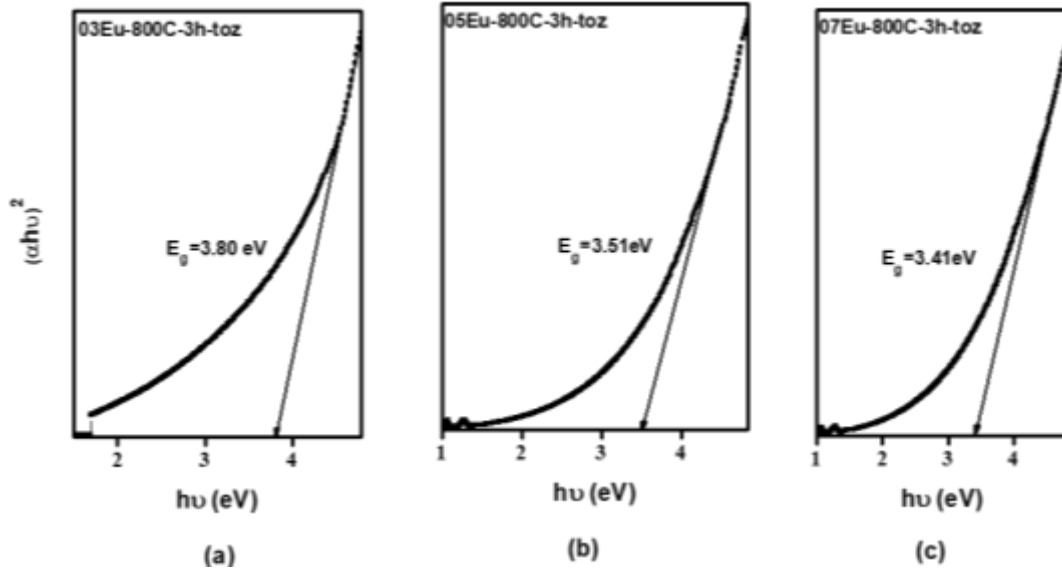
Şekil 4.21'deki tozlara ait Raman piklerinin listesi Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10 : Y-800C-3h ve 07EuY-800C-3h kodlu numunelerin Raman pikleri.

Raman kayması (cm ⁻¹)	
Y-800C-3h-toz	07Eu-800C-3h-toz
317	378
331	430
375	451
469	491
589	604
803	708
	741

4.3.5 UV-Vis analizi ve Tauc metoduyla bant boşluğunun hesaplanması

Eu katkılı tozların UV-Vis spektrumlarından Tauc metodu kullanılarak hesaplanmış olan bant aralığı değerleri Şekil 4.22'de verilmiştir.



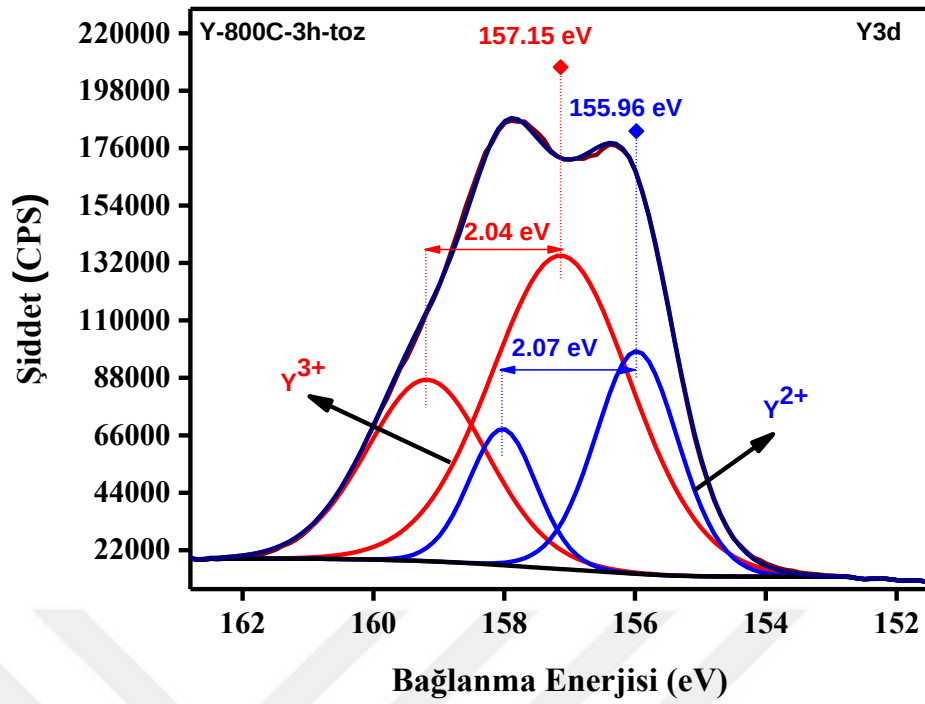
Şekil 4.22 : (a) 03Eu-800C-3h-toz, (b) 05Eu-800C-3h-toz ve (c) 07Eu-800C-3h-toz kodlu numunelerin Tauc grafikleri.

Beklenildiği gibi katkılandırmayla birlikte bant boşluğu değerinde düşme gözlenmiştir. Bunun sebebi Er katkılı tozun bant boşluğu hesaplanması kısmında açıklanmıştır.

Enerji bant boşluğu hesaplanmasından bulunan absorbsiyon dalgaboyu değerleri 03Eu-800C-3h-toz kodlu numune için 326 nm (3.80 eV), 05Eu-800C-3h-toz kodlu numune için 353 nm (3.51 eV) ve 07Eu-800C-3h-toz kodlu numune için ise 364 nm (3.41 eV)'dir. Ayrıca, katkılı tozlarda kızılötesi bölgeye ait absorbsiyon piklerinin varlığına da rastlanılmıştır.

4.3.6 X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Y-800C-3h-toz, 03Eu-800C-3h-toz, 05Eu-800C-3h-toz ve 07Eu-800C-3h-toz kodlu numunelerin Y3d ve Eu3d XPS spektrumları Şekil 4.23, 24, 25 ve 26'da verilmiştir. Çizelge 4.11'de $\text{Eu}^{3+}/(\text{Eu}^{2+}+\text{Eu}^{3+})$ konsantrasyon oranları listelenmiş ve tüm spektrumların bağlanma enerjisi (BE) kalibrasyonları 284.80 eV'deki C1s referans piki baz alınarak yapılmıştır.



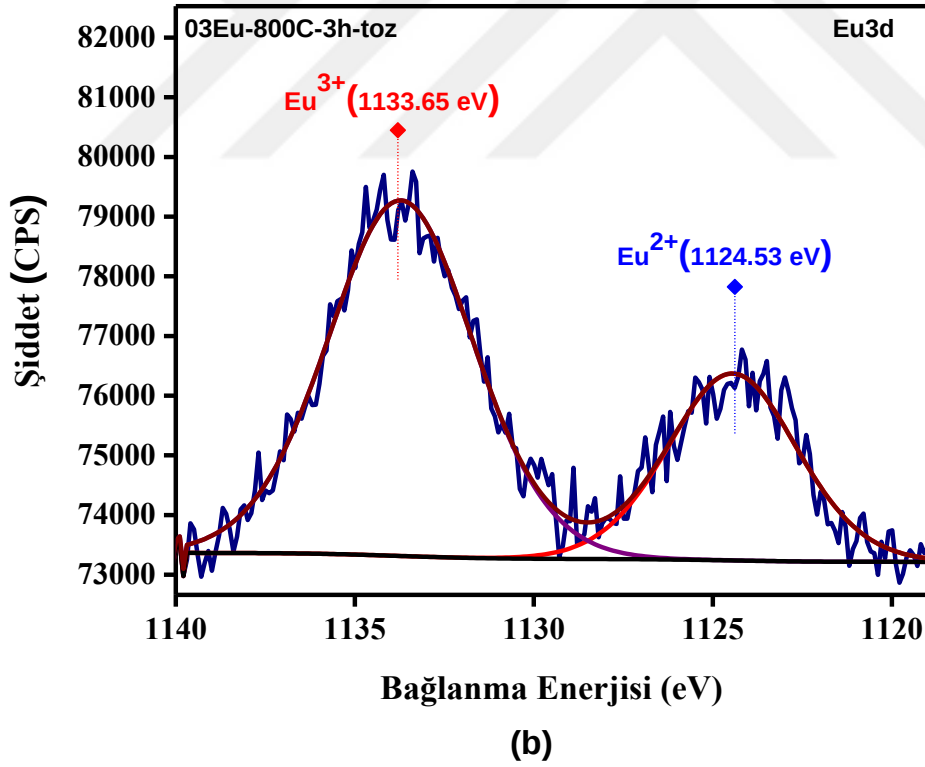
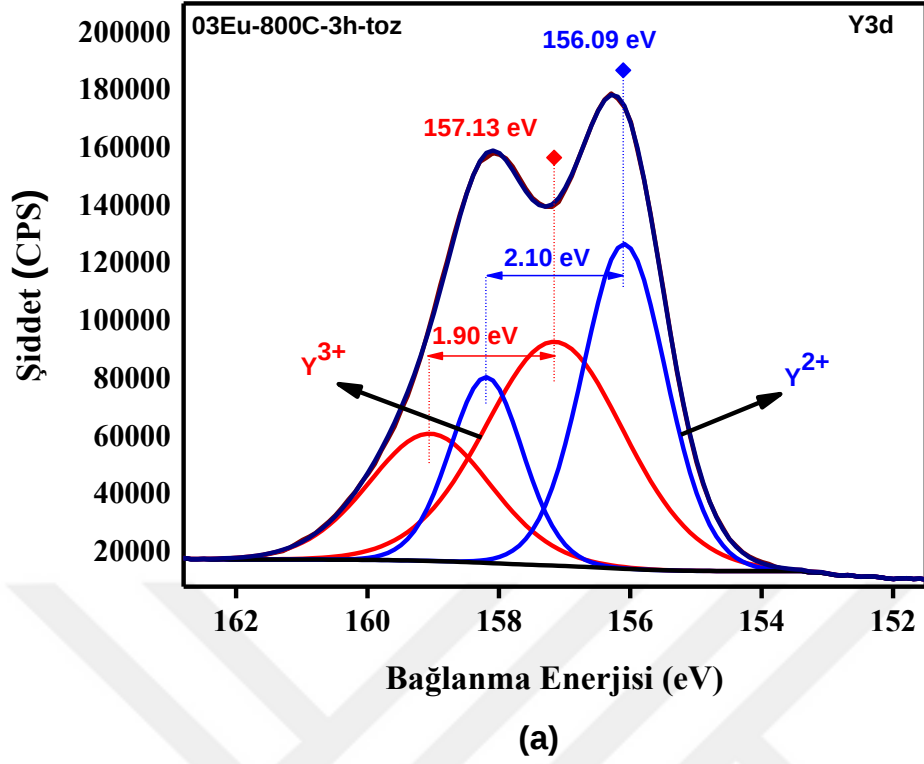
Şekil 4.23 : Y-800C-3h-toz kodlu numunenin Y3d spektrumu.

Y₂O₃ ve (Y, Eu)₂O₃ tozların Lorentzian–Gaussian’a göre pik ayrıştırılmaları yapılmış XPS spektrumlarındaki piklerin BE değerleri Çizelge 4.11’de verilmiştir.

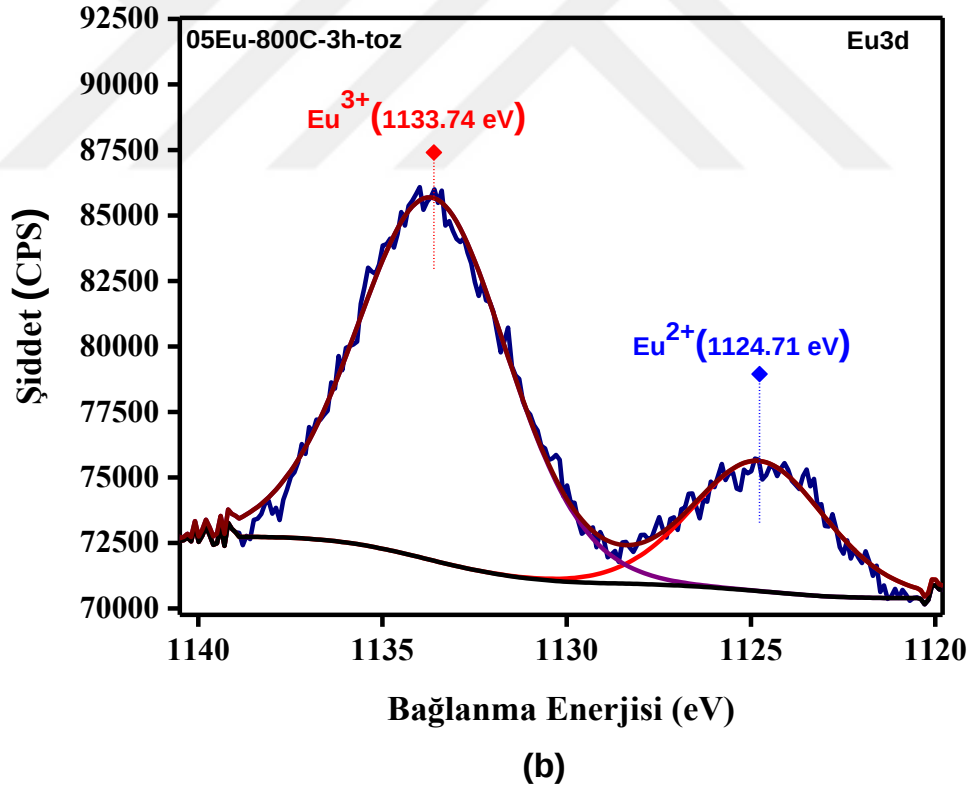
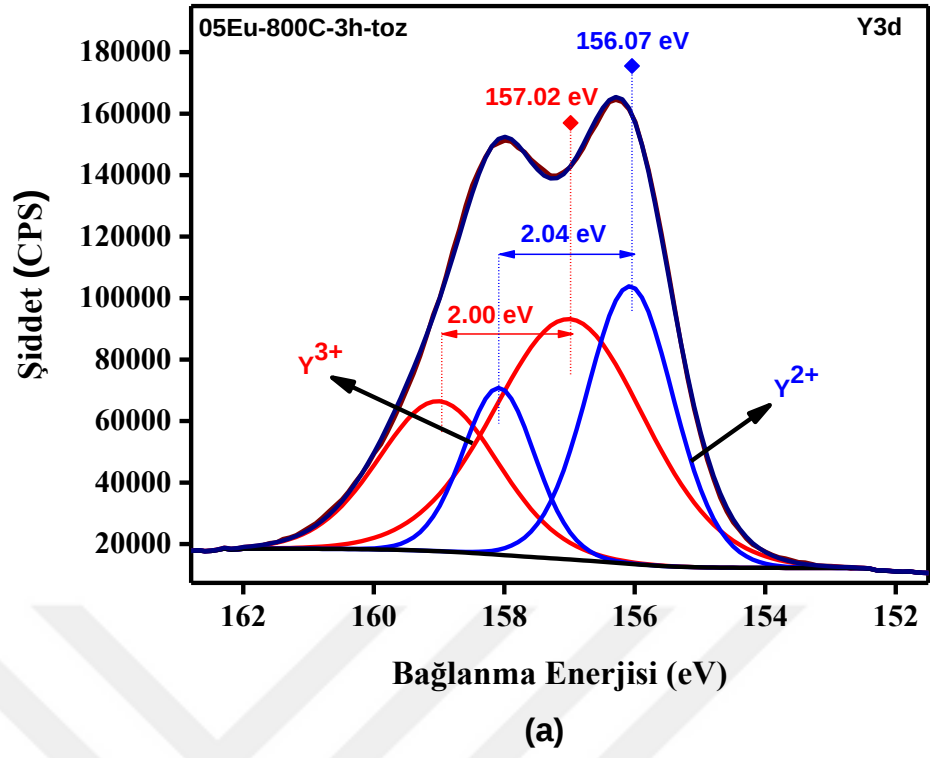
Literatürde Y₂O₃ için Y 3d_{5/2} elektronlarının bağ enerjisi (BE) 156.8 eV ve Eu₂O₃ için Eu 3d_{5/2} elektronlarının bağ enerjisi 1135.6 eV olduğu bildirilmiştir [131, 146, 147]. Şekil 4.23’te verilen, katkısız tozun Y3d XPS spektrumunun pik ayrıştırılmalarının yapılması sonucunda, 155.96 ve 157.15 eV BE değerlerinde iki adet Y3d_{5/2} piki olduğu bulunmuştur.

Oksitlerdeki oksijen içeriğinin azalması XPS piklerinin düşük BE’ye doğru kaymasına neden olduğu bilinmektedir [148].

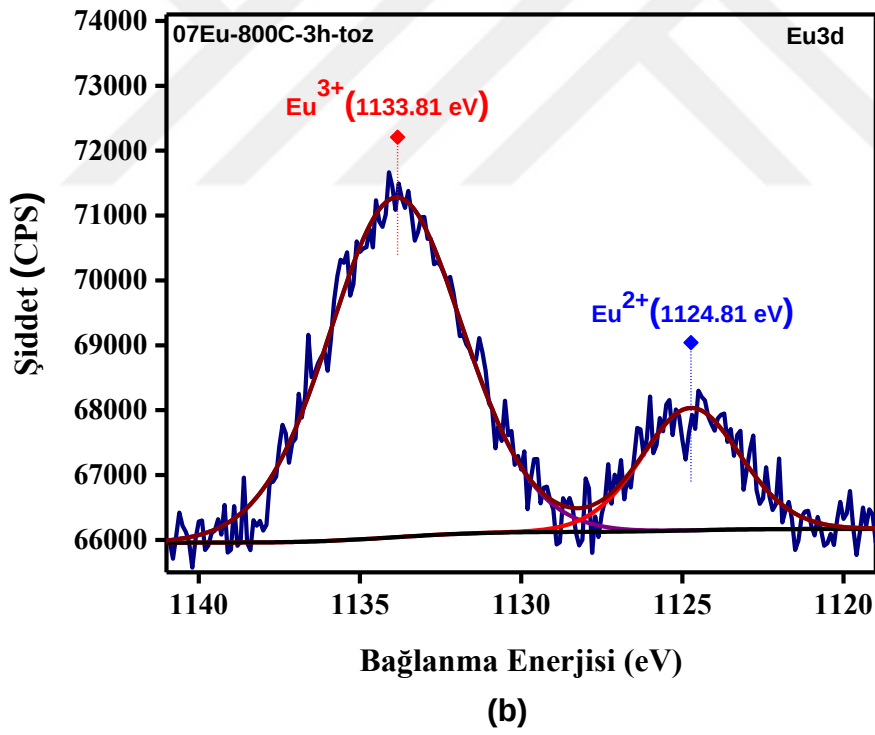
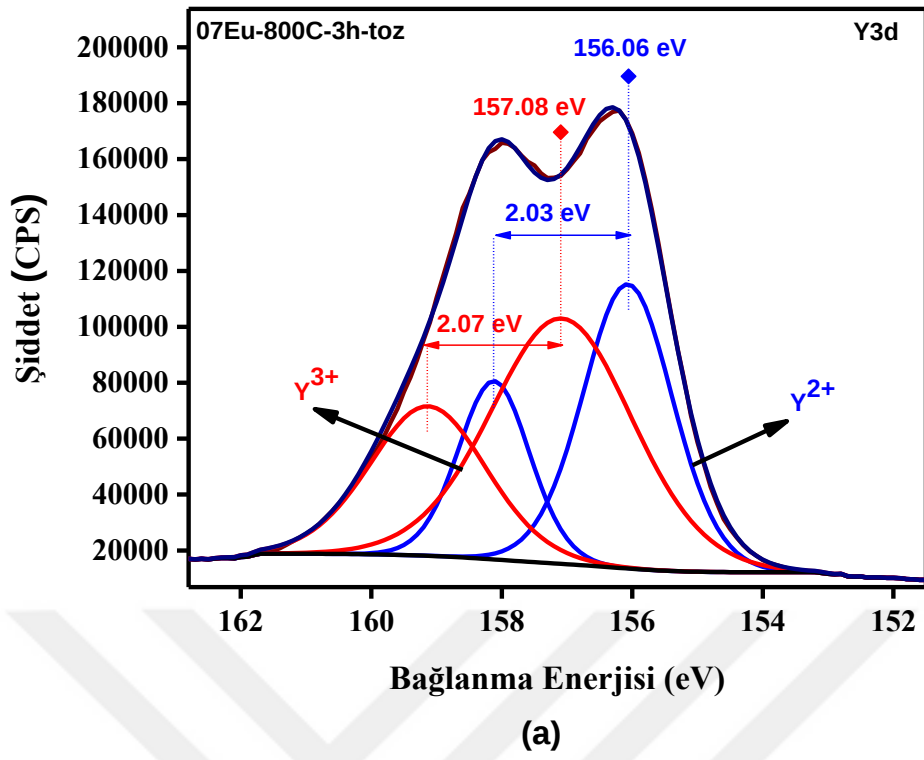
Düşük bağlanma enerjili XPS pikleri ilgili elementin 2+ değerlikli iyonunun ve yüksek bağlanma enerjili pikler ise 3+ değerlikli iyonun varlığını göstermektedir. Buna bağlı olarak XPS pik çözümlemeleri Çizelge 4.11’de detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 4.24 : 03EuY-800C-3h-toz kodlu numunenin (a) Y3d (b) Eu3d XPS spektrumu.



Şekil 4.25 : 05EuY-800C-3h-toz kodlu numunenin (a) Y3d (b) Eu3d XPS spektrumu.



Şekil 4.26 : 07EuY-800C-3h-toz kodlu numunenin (a) Y3d (b) Eu3d XPS spektrumu.

Çizelge 4.11 : Y_2O_3 and $(Eu,Y)_2O_3$ tozların bağlanma enerjileri.

Sample	Binding Energies (eV)					
	Eu^{3+}	Eu^{2+}	Y^{3+}		Y^{2+}	
	Eu 3d _{5/2}		Y 3d _{3/2}	Y 3d _{5/2}	Y 3d _{3/2}	Y 3d _{5/2}
Y-800C-3h-toz	-	-	159.19	157.15	158.03	155.96
03EuY-800C-3h-toz	1133.65	1124.53	159.03	157.13	158.19	156.09
05EuY-800C-3h-toz	1133.74	1124.71	159.02	157.02	158.11	156.07
07EuY-800C-3h-toz	1133.81	1124.81	159.15	157.08	158.09	156.06

Çizelge 4.12’de verilen Eu^{3+} ve Eu^{2+} oranları, Y_2O_3 ’e eklenen Eu katkı miktarının artmasıyla beraber, yapı içerisinde stokiometrik Eu_2O_3 (Eu^{3+}) miktarının arttığını göstermektedir. Eu^{3+} iyonları ışımayla ilişkilidir. Katkı miktarının artmasıyla birlikte, yapı içerisinde Eu^{3+} iyonlarındaki oranca artış ışımayı arttırmıştır ki, bu durum PL sonuçlarında da benzer durumu göstermiştir.

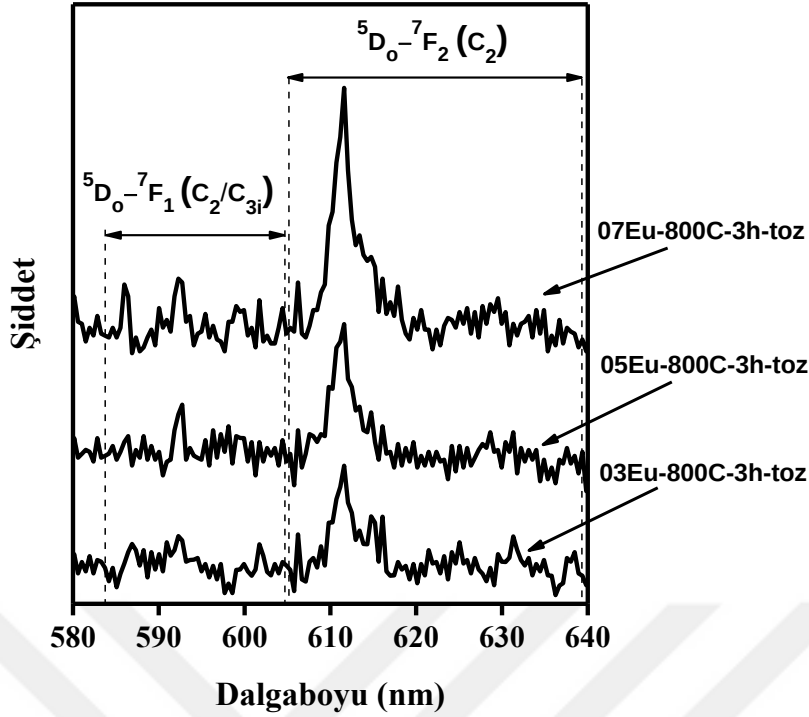
Çizelge 4.12 : Eu katkılı tozların $Eu^{3+}/(Eu^{2+}+Eu^{3+})$ konsantrasyon oranı.

Numune kodu	$Eu^{3+}/(Eu^{2+}+Eu^{3+})$ konsantrasyon oranı
03EuY-800C-3h-toz	68.62
05EuY-800C-3h-toz	76.23
07EuY-800C-3h-toz	79.27

4.3.7 Fotoluminesans (PL) ölçümleri

Fotoluminesans (PL) emisyon ölçümleri 380 nm dalgaboyuna sahip uyarıcı kaynak kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.27’de 800 °C sıcaklıkta 3 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş tozların emisyon dalgaboyu grafikleri (PL) verilmiştir.

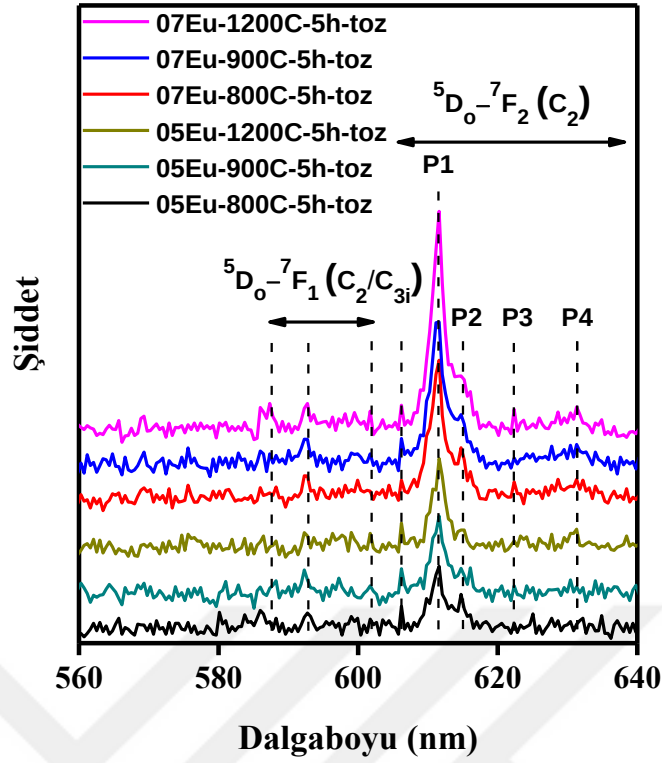
Bu sonuçların ışığında % 3 katkılı tozun istenilen kırmızı ışımanın şiddetinin oldukça düşük olduğu anlaşılmıştır. Eu katkılanırılmış Y_2O_3 tozları için katkı miktarının en az % 5 katkı oranında olması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, katkı miktarının artmasıyla birlikte, ışıma şiddetinde artış gözlenmiştir.



Şekil 4.27 : 03Eu-800C-3h-toz, 05Eu-800C-3h-toz ve 07Eu-800C-3h-toz kodlu numunelere ait PL grafikleri.

Farklı sıcaklık ve sürelerde 380 nm uyarım kaynağıyla uyarılan tozların yaydığı emisyon dalgaboyu grafikleri Şekil B.1’de verilmiştir. Katkı miktarının ışıma şiddeti üzerine olan etkisinin kalsinasyon sıcaklığı ve süresinden daha fazla olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.28’de verilen ışıma spektrumunda en baskın emisyon pikinin 611 nm (P1) dalga boyunda olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra 614 nm (P2) dalga boyu civarında ${}^5D_0-{}^7F_2 - C_2$ elektron-dipol geçişine ((2J+1) ayrışmasından dolayı) sahip geniş ve küçük bir pik gözlenmiştir. Ayrıca 587, 592, 601 nm’ de manyetik-dipol geçişine ait (${}^5D_0-{}^7F_1 - C_2$ ve/veya C_{3i}) ve 606 nm’de elektron-dipol geçişine sahip emisyon pikleri de gözlenmiştir. Bununla beraber, (2J+1) ayrışmasından dolayı 623 nm (P3) ve 631 nm (P4)’de elektron-dipol geçişleri (${}^5D_0-{}^7F_2 - C_2$) meydana gelmiştir [131, 149, 150].



Şekil 4.28 : % 5 ve 7 Eu katkılı 800, 900 ve 1200 °C sıcaklıkta 5saat sürede kalsine edilmiş numunelerin PL grafikleri.

Numunelerin ölçülen PL spektrumları, CIELab renk uzay koordinatına dönüştürülmüştür ve hesaplanan CIELab renk uzayı koordinat değerleri Çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.13 : CIELab renk uzay koordinat değerleri.

Numune kodu	CIELab renk uzay koodinat değerleri	
	a*	b*
05Eu-800C-5h-toz	12.919	9.212
07Eu-800C-5h-toz	22.170	10.794
05Eu-800C-7h-toz	11.847	12.592
07Eu-800C-7h-toz	26.510	12.068
05Eu-900C-5h-toz	12.262	8.734
07Eu-900C-5h-toz	22.705	10.263
05Eu-900C-7h-toz	13.307	12.897
07Eu-900C-7h-toz	22.919	15.824
05Eu-1200C-5h-toz	15.527	10.401
07Eu-1200C-5h-toz	23.818	18.927

Çizelge 4.13 (devam): CIELab renk uzay koordinat değerleri.

Numune kodu	CIELab renk uzay koodinat değerleri	
	a*	b*
05Eu-1200C-7h-toz	18.380	14.749
07Eu-1200C-7h-toz	30.595	21.613

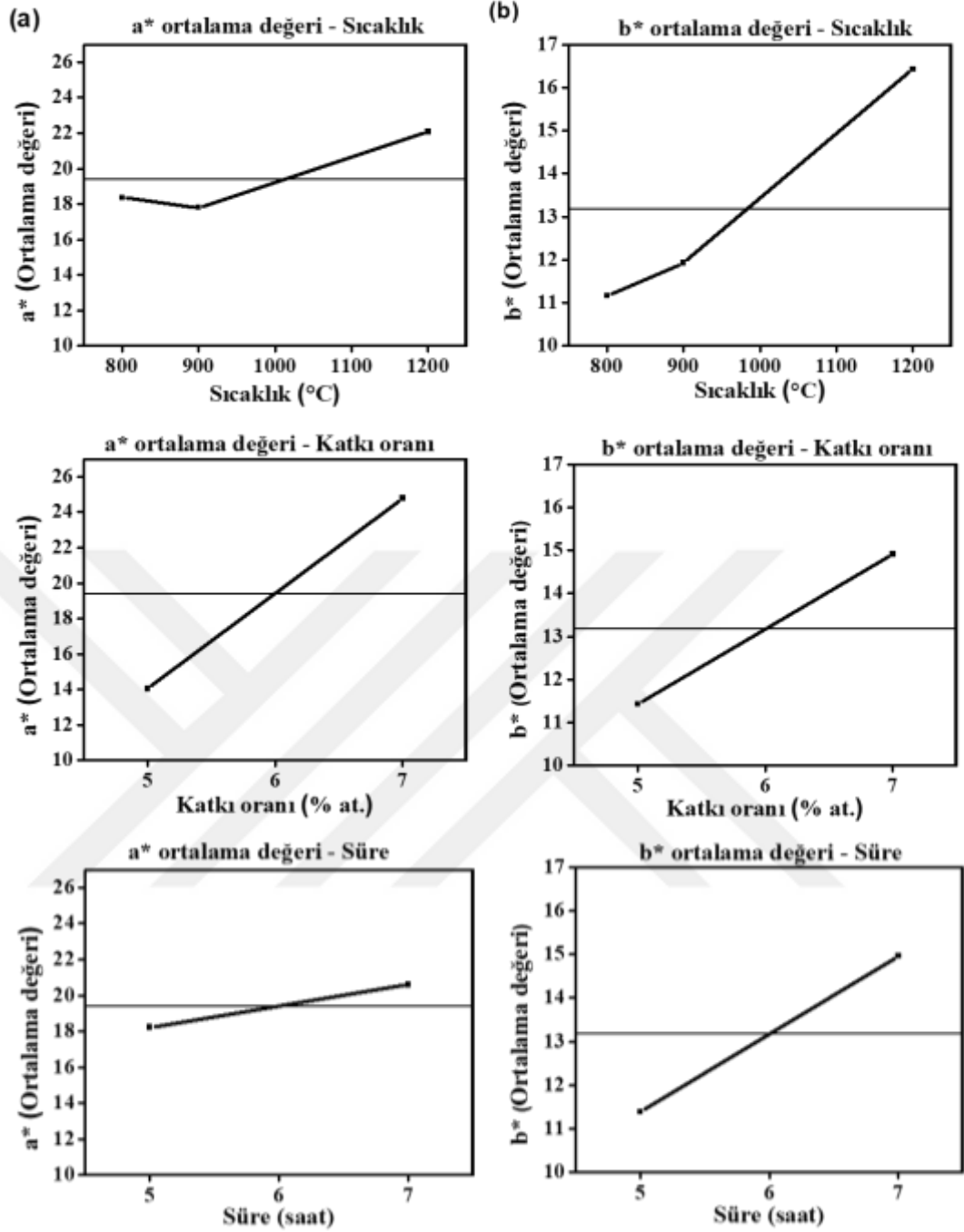
Hesaplanan CIELab renk değerleri kullanılarak, Minitab® programı yardımıyla ANOVA analizi yapılmış ve istatistiksel olarak emisyon renkleri üzerine kalsinasyon sıcaklığı, süresi ve katkı oranının etkileri incelenmiştir. Toz üretim sürecindeki bağımsız parametreler; kalsinasyon sıcaklığı (3 seviye), katkı oranı (2 seviye) ve süre (2 seviye)' dir (Çizelge 4.14). Karışık seviyeli genel tam faktöriyel tasarımı kullanılmıştır. Havadaki nem veya odanın sıcaklığı gibi değişkenlerin olmadığı kabul edilmiştir. Çıktı değişkenleri ise a* ve b* renk uzayı koordinat değerleridir.

Çizelge 4.14 : İstatistiksel deney tasarımında kullanılan işlem değişkenleri için seviyeler.

Bağımsız değişkenler	Seviye
Sıcaklık – T (°C)	800, 900, 1200
Süre – t (saat)	5, 7
Katkı oranı – d (% at.)	5, 7

Parametrelerin etki seviyeleri, ANOVA analizi kullanılarak % 95 güven düzeyinde incelenmiştir. Bireysel etkileri ve parametreler arasındaki olası etkileşimleri incelemek için ana etki ve etkileşim grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.29 ve 4.30). Olası etkileşimlerin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadıklarını anlamak için başka bir ANOVA analizi yapılmıştır (Çizelge 4.15).

Şekil 4.29a ve b'de verilen ana etki grafikleri, üretim parametrelerinin ortalama a* ve ortalama b* CIELab renk uzayı koordinat değerleri üzerindeki bireysel etkilerini (individual effects) göstermektedir.



Şekil 4.29 : (a) ortalama a* (b) ortalama b* renk uzay koordinat değerlerine karşılık kalsinasyon parametrelerinin bireysel etkilerini gösteren ana etki grafikleri.

Şekil 4.29’da 800-900 °C arasında, sıcaklığın hem a* hem de b* değerleri üzerinde bir etkisinin olmadığı gözlemlenirken, sıcaklık 900 °C’nin üzerine çıktığında, hem a* hem de b* değerlerinde keskin bir artış gözlenmiştir. Ortalama a* üzerine katkı oranının kalsinasyon sıcaklığı ve süresinden çok daha fazla etkin olduğu, ortalama b* üzerine ise nispeten daha az etkili olduğu görülmüştür. Katkı oranının a* üzerindeki bu dikkate

değer etkisi, hem C₂ hem de C_{3i} bölgelerinde (elektron-dipol geçişleri - ⁵D₀ - ⁷F₂, P1) artan dopant konsantrasyonu ile ilişkili olduğu düşünülmüştür [151].

% 7 Eu katkılı tozlarda P2, P3 ve P4 emisyon tepe noktalarının yoğunluğunun artması (Şekil 4.28), katkı oranının a* (kırmızı) üzerinde güçlü bir etkisi olduğunu göstermiştir. Literatürde, P2, P3 ve P4 emisyon tepe noktalarının kristal alan bölünmesi nedeniyle ortaya çıktığı ve katkı iyonları C₂ alanlarını işgal ettiğinde kırmızılığı arttırdığı bildirilmiştir [149].

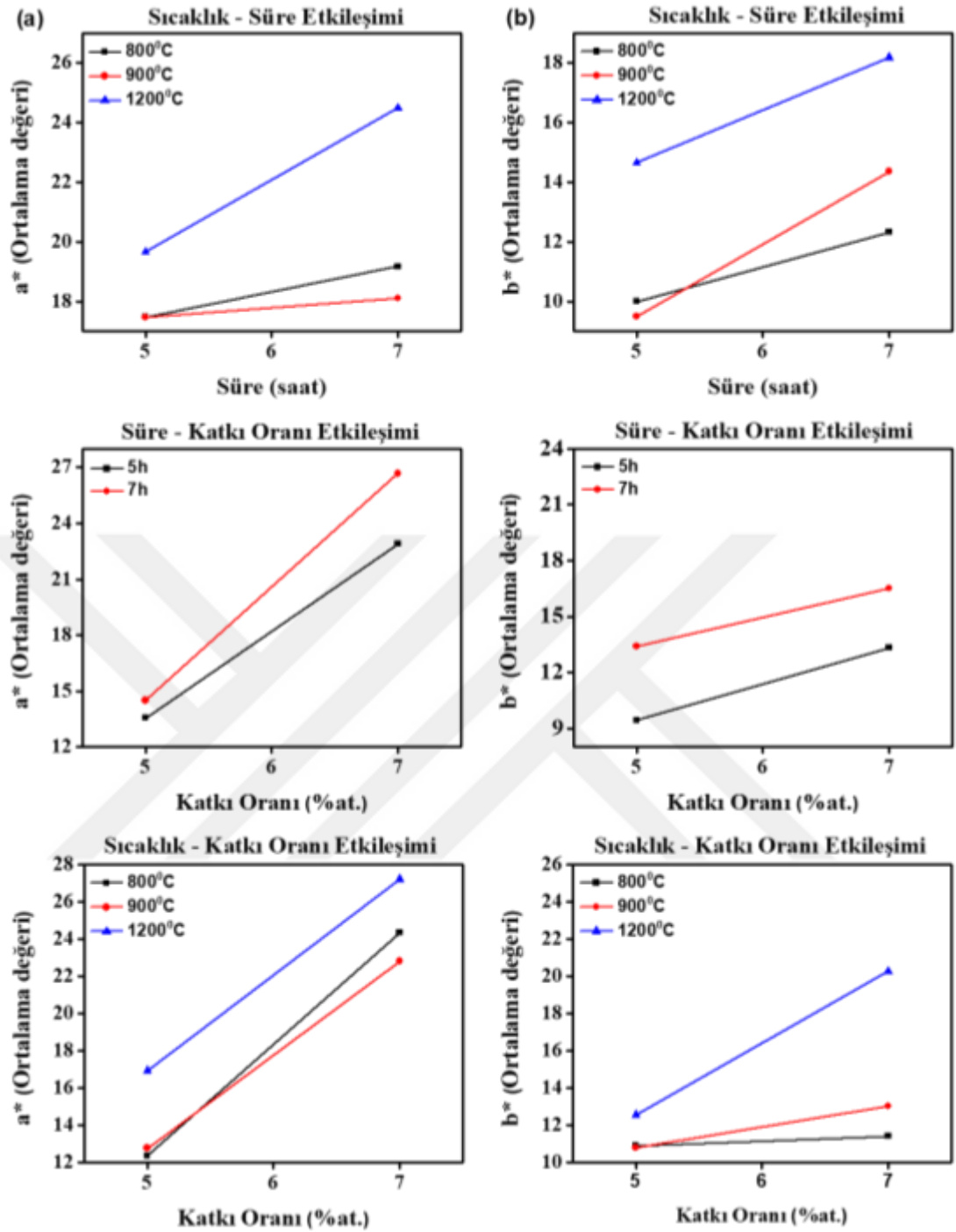
Katkı oranına benzer şekilde, kalsinasyon sıcaklığının, 1200 °C'de kalsine edilen numune için a* üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Numunelerin kristalit boyutları yüksek sıcaklıkta belirgin şekilde daha büyük boyutlara ulaşmıştır (Çizelge 4.9). Emisyonu engelleyen, kusur kaynaklı ışımaya sönmelenmesi etkisi kristal büyümesi nedeniyle azalır [81]. Ayrıca, kristal büyümesi C_{3i} bölgelerinin etrafındaki simetriyi arttırdığından, elektron-dipol geçişlerinin, b*(sarı) artışından sorumlu olan manyetik-dipol geçişlerine dönüşümü meydana gelebilmektedir.

Parametreler arasındaki olası etkileşimler Şekil 4.30 'da verilmiştir. Şekil 4.30b' de b* için sıcaklık ile katkı oranı arasında kuvvetli bir etkileşim olduğu görülmektedir. Sıcaklığın b* üzerine etkisi katkı oranına bağlı ve katkı oranı arttıkça bu etki güçlenmektedir. Bu etkileşimin önemini istatistiksel olarak incelemek için “T*d” terimi ANOVA analizine dahil edilmiştir.

Çizelge 4.15'de verilen P değerleri, katkı oranının, sıcaklık ve süre parametrelerinin a* üzerinde % 95 güven düzeyinde anlamlı olduğunu göstermiştir (tüm P değerleri 0.05'e eşit veya daha küçüktür). Ayrıca, katkı oranının a* üzerindeki en önemli parametre olduğu bulunmuştur (R²=% 94.62 ve % R²-adj=% 91.54).

Diğer taraftan, tüm parametrelerin b* üzerine % 95 güven düzeyinde etkili olduğu gözlenmiştir (R²=% 96.81 ve R²-adj=% 92.99). Katkı oranının, kalsinasyon sıcaklığının ve sürenin bireysel etkilerinin b* üzerine eşit derecede anlamlı olduğu (P=0.002), sıcaklık-dopant oranı etkileşiminin “T*d” daha az önem arz ettiği sonucuna ulaşılmıştır (P=0.011).

Artan katkı oranı ve azalan kristalit boyutu daha fazla kafes gerinimi meydana getirdiğinden dolayı, kalsinasyon sıcaklığı, C_{3i} bölgelerinin etrafındaki simetriyi arttırarak, b* üzerine daha etkili hale gelmiştir. Ayrıca, manyetik-dipol geçişleri ile ilişkili olan 587 nm'deki pik, yalnızca 1200° C sıcaklıkta kalsine edilmiş % 7 Eu katkılı tozda açığa çıkmıştır. Parametreler arasında a* için anlamlı bir etkileşimin olmadığı gözlenmiştir.



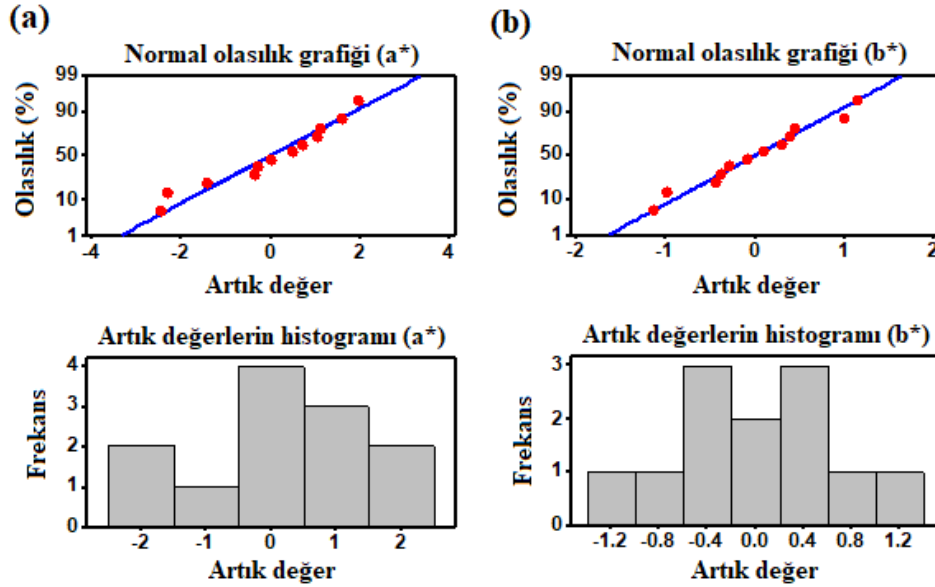
Şekil 4.30 : (a) ortalama a* (b) ortalama b* renk uzay koordinat değerlerine karşılık kalsinasyon parametrelerinin etkileşim grafikleri.

Deneysel verilerin normalize olduğu ve aykırı değerlerin mevcut olmadığı Şekil 4.31'den görülmektedir. Ayrıca, hem a* hem de b* artık değerinin normal dağıldığı görülmüştür ve yüksek R^2 ve R^2 -adj değerleri, hesaplanan renk koordinat alanı değerlerinin istatistiksel modellerle iyi bir şekilde uyum sağladığını göstermiştir.

Çizelge 4.15 : Hesaplanan CIELab renk uzay koordinat değerleri üzerine üretim parametrelerinin etkileri için ANOVA analizi sonuçları.

a*					
Etken	DF	Seq SS	Adj MS	F	P
T	2	43.30	21.65	6.55	0.025
t	1	16.70	16.70	5.06	0.059
d	1	346.42	346.42	104.88	0.000
Hata	7	23.12	3.30		
Toplam	11	429.54			

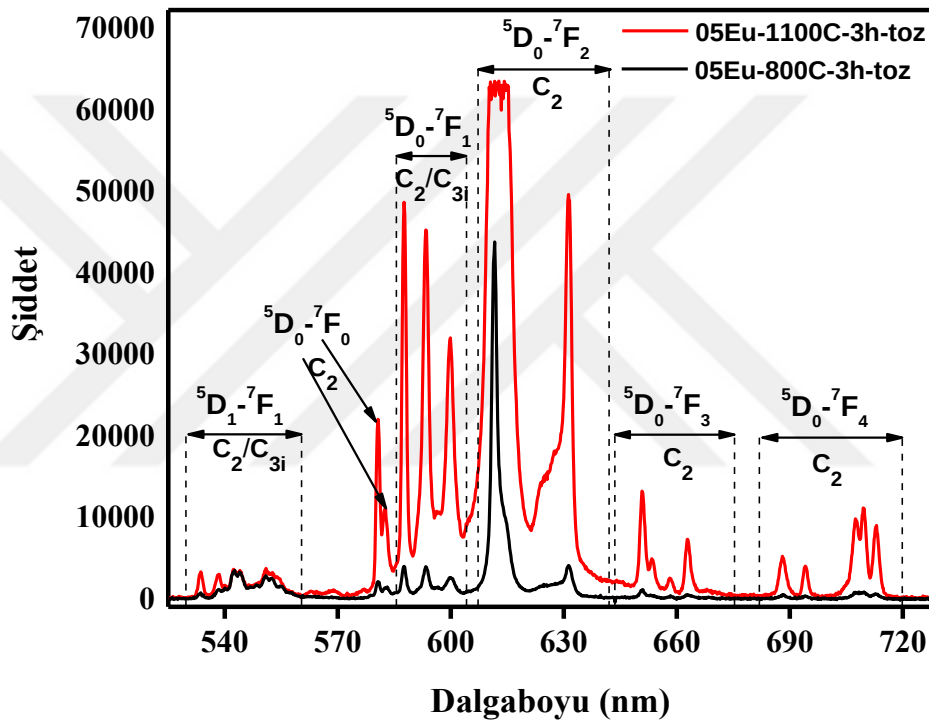
b*					
Etken	DF	Seq SS	Adj MS	F	P
T	2	64.521	32.260	29.31	0.002
t	1	38.210	38.210	34.71	0.002
d	1	36.420	36.420	33.08	0.002
T*d	2	28.042	14.021	12.74	0.011
Hata	5	5.504	5.504	1.101	
Toplam	11	172.698			



Şekil 4.31 : Hesaplanan (a) a^* (b) b^* renk uzay koordinatının artık değerlerinin normal olasılık ve histogram grafikleri.

4.3.8 Radyolüminesans (RL) ölçümleri

Şekil 4.32’deki RL grafiğinde görülen, 530-560 nm, 577-584 nm, 585-604 nm, 606-642 nm, 642-675 nm ve 680-720 nm dalgaboyu aralığındaki emisyon pikleri sırasıyla $^5D_1-^7F_1$, $^5D_0-^7F_0$, $^5D_0-^7F_1$, $^5D_0-^7F_2$, $^5D_0-^7F_3$, $^5D_0-^7F_4$ geçişlerine aittir [81, 131, 149, 151]. Sıcaklığın artışıyla birlikte, 533, 538 nm dalga boylarında ve 577-652 nm dalgaboyu aralığındaki emisyon piklerinin şiddetlerinde artış olduğu, 652-720 nm dalgaboyu aralığında ise $^5D_0-^7F_4$ geçişine ait piklerin açığa çıktığı gözlenmiştir. Bununla beraber, 542, 543 ve 551 nm dalgaboyundaki emisyon piklerinin şiddetinde sıcaklıkla birlikte değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.32 : 05Eu-800C-3h-toz ve 05Eu-1100C-3h-toz kodlu numunelerin RL grafiği.

Çizelge 4.16 : CIELab renk uzay koordinat değerleri.

Numune kodu	CIELab renk uzay koodinat değerleri		
	L*	a*	b*
05Eu-800C-3h-toz	69.6800	58.7467	119.2195
05Eu-1100C-3h-toz	67.3743	76.2296	115.8555

Çizelge 4.16’da 05Eu-800C-3h-toz ve 05Eu-1100C-3h-toz kodlu numunelere ait RL grafiğinden hesaplanmış olan L*, a* ve b* değerleri verilmiştir. Bu değerlerin ışığında, 05Eu-800C-3h-toz kodlu numunenin 1,713 K ve 05Eu-1100C-3h-toz kodlu

numunenin ise 1,966 K renk sıcaklığında olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık arttığında a^* değerinin (+) olarak arttığı yani kırmızıya doğru kaydığı görülmüştür. Bu durum, rengin kırmızıya daha fazla yaklaştığını göstermektedir. Yani kalsinasyon sıcaklığı arttıkça, RL emisyon rengi kırmızı bölgeye kaymıştır, çünkü $C_2/(C_2+C_{3i})$ emisyon oranı artan kristalit boyutuyla birlikte artmıştır.

4.4 Evropiyum Katkılı Y_2O_3 İnce Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

e-demeti buharlaştırma yöntemiyle İTO kaplı cam üzerine peletler haline getirilmiş % 5 ve % 7 Eu katkılı tozlar buharlaştırılarak ince film şeklinde biriktirilmiştir. Kristalinitenin artması için, numunelere 400 °C sıcaklıkta 8 saat süreyle ısıtıl işlem yapılmıştır.

Yüksek vakum ortamında üretilen filmlerde stokiometrik olarak oksijen fakirleşmesi söz konusu olabileceğinden dolayı, oksijen gazının kullanılabildiği darbeli e-demeti buharlaştırma yöntemi ile İTO üzerine % 7 Eu katkılı Y_2O_3 toz ince film şeklinde biriktirilmiştir.

İTO üzerine hem e-demeti buharlaştırma hem de darbeli e-demeti buharlaştırma yöntemi ile biriktirilen ince filmlerin proses parametreleri ve numune kodları Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.17 : Proses parametreleri ve numune kodları.

Proses parametreleri (elektron demeti)			Dielektrik Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃	Elektrot-Ag	Eu konsantrasyonu (% mol)	Isıl işlem parametreleri		Numune kodu
P _{vakum odası} (Pa, x10 ⁻⁴)	Ort. kap. hızı (°A/sn)	Kalınlık (nm)				Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	
7.8	2.7	50	Y ₂ O ₃	Ag	5	400	8	Y-05Eu400-Y
		400						
		50	Y ₂ O ₃					
		20						
7.4	2.5	50	Y ₂ O ₃	Ag	7	400	8	Y-07Eu400-Y
		400						
		50	Y ₂ O ₃					
		20						
8.4	2.8	50	Al ₂ O ₃	Ag	5	400	8	A-05Eu400-A
		400						
		50	Al ₂ O ₃					
		20						
8.1	2.6	50	Al ₂ O ₃	Ag	7	400	8	A-07Eu400-A
		400						
		50	Al ₂ O ₃					
		20						
8.3	2.5	50	Y ₂ O ₃	Ag	5	400	8	Y-05Eu400
		400						
		20						
8.4	2.5	50	Y ₂ O ₃	Ag	7	400	8	Y-07Eu400
		400						
		20						

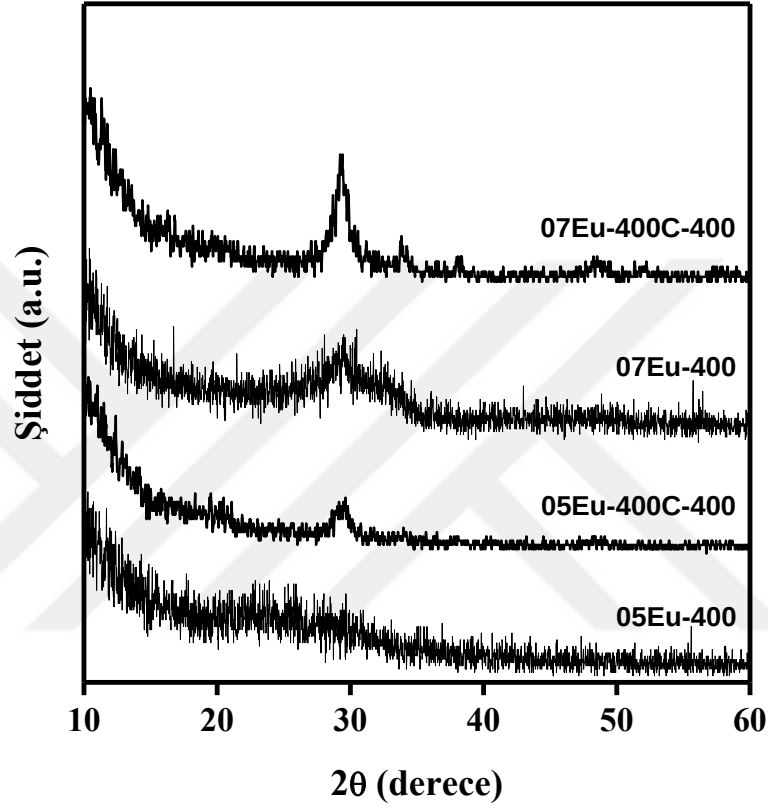
Çizelge 4.17 (devam): Proses parametreleri ve numune kodları.

Proses parametreleri (elektron demeti)			Dielektrik Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃	Elektrot-Ag	Eu konsantrasyonu (% mol)	Isıl işlem parametreleri		Numune kodu
P _{vakum odası} (Pa, x10 ⁻⁴)	Ort. kap. hızı (°A/sn)	Kalınlık (nm)				Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	
8.4	2.4	50	Al ₂ O ₃	Ag	5	400	8	Al-05Eu400
		400						
		20						
8.2	2.5	50	Y ₂ O ₃	Ag	7	400	8	Al-07Eu400
		400						
		20						
7.4	2.6	400	-	-	5	-	-	05Eu-400
7.8	2.5		-	-	7	-	-	07Eu-400
7.4	2.6		-	-	5	400	8	05Eu-400C-400
7.8	2.5		-	-	7			07Eu-400C-400

Proses parametreleri (darbeli-elektron demeti)			Dielektrik Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃	Elektrot-Ag	Eu konsantrasyonu (% mol)	Isıl işlem parametreleri		Numune kodu
P _{ort} (Pa)	Voltaj (kV) /Frekans (Hz)	Darbe sayısı				Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	
1.4	15/10	10000	-	-	7	-	-	07Eu-1510 -D
1.4	15/10	10000	-	-	7	400	8	07Eu-1510-D8
1.4	15/10	10000	-	-	7	400	11	07Eu-1510-D11

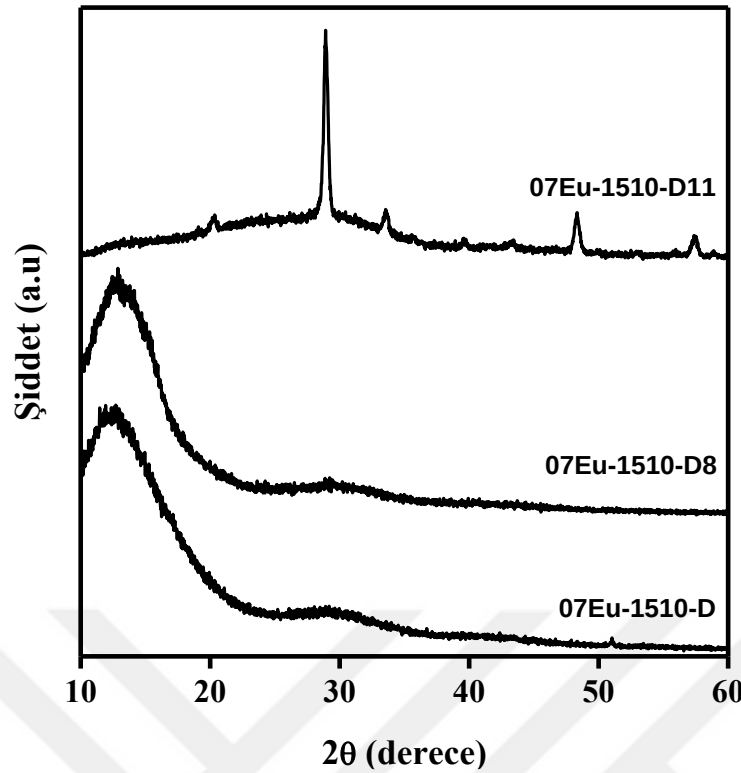
4.4.1 X-ışınları difraksiyonu analizi (XRD)

İTO cam üzerine biriktirilen numunelerin XRD analizi ile faz yapıları incelenmiştir. Şekil 4.33'te e-demeti buharlaştırma yöntemiyle üretilen numunelerin XRD dataları verilmiştir. 400 °C sıcaklıkta 8 saat ısıtılma işlemi gören numunelerin kristallenmeye başladığı görülmüştür.



Şekil 4.33 : 05Eu-400, 07Eu-400, 05Eu-400C-400 ve 07Eu-400C-400 kodlu numunelerin XRD dataları.

Şekil 4.34'te darbeli e-demeti buharlaştırma yöntemiyle üretilen numunelerin XRD dataları verilmiştir. Bu yöntemle üretilen ince filmler 400 °C sıcaklıkta 8 saat süreyle ısıtılma işlemi tabi tutulduklarında bu süresinin yetersiz olduğunu XRD datalarından görmekteyiz (Şekil 4.34). Isıl işlem süresi 11 saate arttırıldığında, numunenin kristalinitesinde artış gözlenmiş ve hacim merkezli kübik Y_2O_3 yapısına ait olduğu XRD karakterizasyonu ile belirlenmiştir.



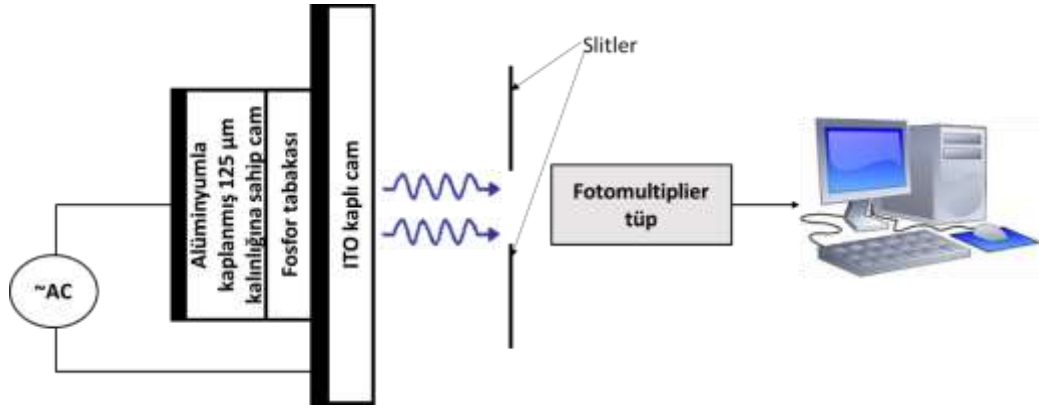
Şekil 4.34 : 07Eu-1510-D, 07Eu-1510-D8 ve 07Eu-1510-D11 kodlu numunelerin XRD dataları.

4.4.2 İnce filmlerin elektrolüminesans (EL) incelemeleri

Elektrolüminesans ölçümleri 1000-1000 nm slit açıklığı, 1 nm adım aralığı, 300-800 nm dalgaboyu aralığı taranarak İstanbul Üniversitesi Fizik Bölümü'nde gerçekleştirildi. Elektrolüminesans ışıma ölçümlerinde numuneler üzerine uygulanan elektrik alanı alternatif akım (AC) güç kaynağı kullanılarak oluşturuldu.

EL ölçümlerinde ön deneylerde yaptığımızda dielektrik katmanı film şeklinde atıp, üzerine elektrot olarak Ag/Al attık. İnce filmdeki süreksizliklerden kaynaklı olarak sızmalar meydana gelerek kısa devre problemi meydana geldi. Bunun yanısıra ayrı bir şekilde dielektriği mekanik olarak temas ettirerek denemeler yapıldı. Bunların içerisinde en ideal 125 µm mikroskop camı üzerine Al kaplayarak mekanik temas yaptırarak EL ölçüm alınan deney sistemi oldu.

Elektrolüminesans ölçümler için Şekil 4.35'te görülen deney ölçüm sistemi kullanıldı. Burada elektrot katmanı mekanik olarak birleştirilmiş ve böylece Ag/Al'den kaynaklı olan kısa devre probleminin önüne geçilmiştir.



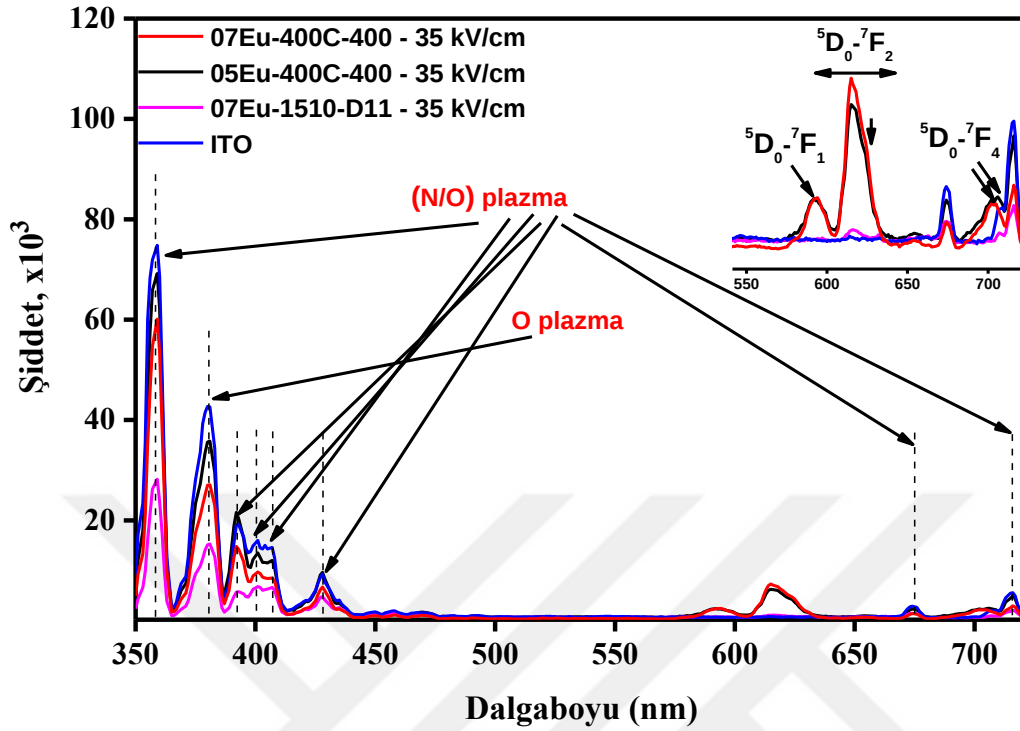
Şekil 4.35 : EL deney ölçüm sisteminin şematik görünümü.

Şekil 4.35’te görüldüğü üzere, EL ölçüm sistemi iki ayrı parçadan oluşmaktadır. 125 µm mikroskop camı üzerine Al kaplanmış kısım ve İTO kaplı cam üzerine fosfor tabakasının ince film halinde biriktirilmiş kısmından oluşmaktadır. Bu iki ayrı parça birbirlerine mekanik olarak temas ettirilip, farklı RMS değerlerinde EL ölçümleri alınmış, RMS değerleri de elektrik alan değerlerine çevirilmiştir.

07Eu-1510-D11, 05Eu-400C-400 ve 07Eu-400C-400 kodlu numunelerin EL spektrumları 35 kV/cm’lik elektrik alan altında alınmış ve veriler Şekil 4.36’da gösterilmiştir. Darbeli e-demeti buharlaştırma metoduyla üretilen % 7 Eu katkılı ince film numunenin EL ışıma şiddetinin e-demeti buharlaştırma yöntemine göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Darbeli e-demeti buharlaştırma yöntemiyle üretilen ince film numunenin renginde hafif sararma meydana geldiği görülmüştür. Bu yüzden dolayı, kırmızı EL emisyon, film tarafından absorblanmış ve düşük şiddette ışıma alınmıştır. Ayrıca, % 5 Eu katkılı ince filmin EL spektrumunun % 7 Eu katkılı ince filminkine göre nispeten daha düşük olduğu da gözlenmiştir.

Ancak, her iki kaplama yöntemiyle elde edilen kaplamaların EL ölçümleri esnasında, dielektrik cam plaka ile kaplama arasındaki gaz molekülleri (hava) elektrik alanın etkisiyle iyonlaşmıştır. Bu durum, oksijen ve azot plazması oluşumuna neden olmuştur. Oksijen ve azottan kaynaklı meydana gelen plazma pikleri Micro-Pack Spectra programı yardımıyla belirlenmiştir. Şekil 4.36’da EL ışımasından kaynaklı pikler ve plazma pikleri ayırt edilerek gösterilmiştir. Ancak, 350 nm civarındaki plazma piki filmimizi uyarmaktadır. Yani, burada almış olduğumuz kırmızı EL emisyonu spektrumunda, hem filmin kendisinden hem de plazmanın etkisinden kaynaklıdır. İlerideki çalışmalarda numunelerimizin EL spektrumlarında sadece filminden kaynaklı EL emisyon almış olduğumuzu göreceğiz. Grafik üzerinde

belirtildiği gibi ışmanın $^5D_0 - ^7F_1$, $^5D_0 - ^7F_2$ ve $^5D_0 - ^7F_4$ geçişlerine ait olan kırmızı renk emisyonu olduğu görülmüştür.



Şekil 4.36 : İTO, 07Eu-1510-D11, 05Eu-400C-400 ve 07Eu-400C-400 kodlu numunelerin EL spektrumları.

4.5 Tb, Tm Katkılı ve İkili-Katkılı Y_2O_3 Tozların Üretimi ve Karakterizasyonu

Yüksek saflıkta $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (itriyum nitrat heksahidrat), $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (terbiyum nitrat heksahidrat) ve $Tm(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (tulyum nitrat pentahidrat) nitrat tuzları kullanılarak çeşitli katkı miktarlarında sol-jel yöntemiyle toz üretimi yapılmıştır. Katkısız ve molce % 0.5, 1 ve 2 Tb katkılı Y_2O_3 ve molce % 0.5, 1 ve 2 Tm katkılı toz üretimleri için, 0.1 M 50 ml'lik çözelti hazırlanmıştır. Çeşitli miktarlarda ikili-katkılı tozlar da aynı koşullarda, molce % 0.5, 1 ve 2 Tb - molce Tm % 1 ve molce % 2 Tb ve % 0.5, 1 ve 2 Eu ikili-katkılı Y_2O_3 tozları üretilmiştir. Öncelikle saf su içerisine uygun miktarlarda nitrat tuzu konmuş ve 10 dakika manyetik karıştırıcıda tuzun su içerisinde çözünüp, homojen dağılması sağlanmıştır. Ardından çözeltiye 4 ml $(NH_4)_2CO_3$ ilave edilerek yaklaşık olarak çözelti pH'sı 5'e getirilmiştir. Çözelti manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra çözeltiler 1 gün bekletilmiş ve mavi banttı süzölmüştür. Süzölen jel etüvde 85 °C'de kurutulmuş ve kurutulan tozlar havanda dövöldükten sonra çeşitli sıcaklıklarda 5 saat süreyle kalsinasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Numunelerin kodları Çizelge 4.18'de

verilmiştir. X-ışınlarına maruz bıraktığımızda % 2 Tb ve % 1 Tm katkılı Y_2O_3 tozlardan gözle görülebilir ışıma meydana geldiği gözlenirken, diğer katkı oranlarında ışıma görülmemiştir. İkili-katkılı Y_2O_3 tozlardan ise 005Tb01Tm-1000C-toz ve 02Tb005Eu-1000C-toz kodlu tozlardan zayıf ışıma, diğer ikili-katkılı tozlardan daha şiddetli ışıma meydana geldiği gözlenmiştir. En yüksek ışıma şiddetine sahip 01Tb01Tm-1000C-toz ve 02Tb01Eu-1000C-toz kodlu numuneler incelenmek üzere seçilmişlerdir.

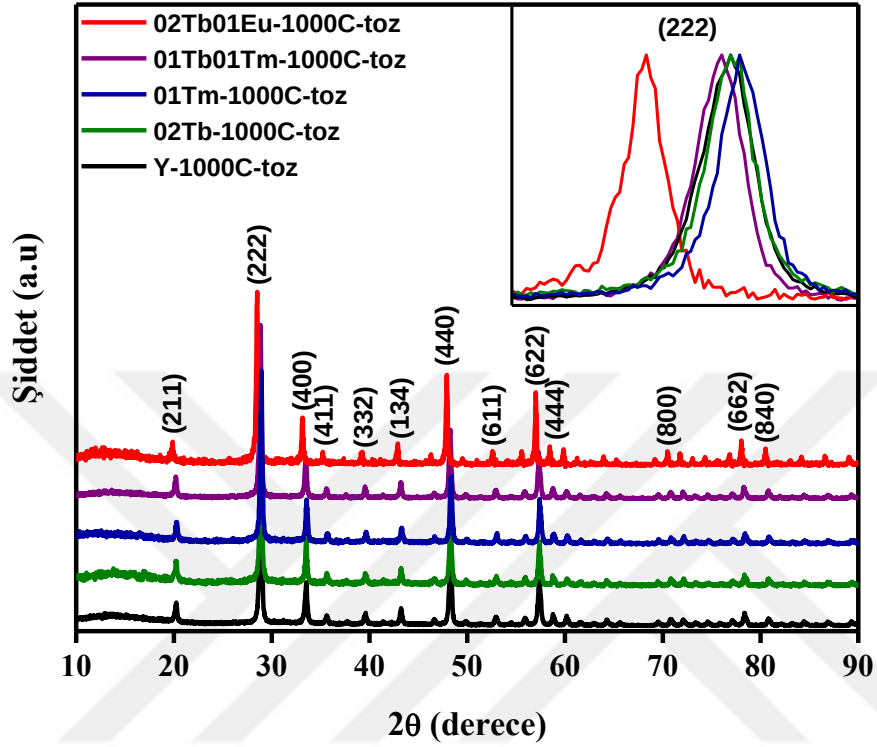
Çizelge 4.18 : Deneysel parametreler ve numune kodları.

Numune kodu	Sıcaklık (°C)	Katkı çeşiti /konsantrasyonu (% mol)
Y-1000-toz	1000	0
005Tb-1000C-toz	1000	Tb (0.5)
01Tb-1000C-toz	1000	Tb (1)
02Tb-800C-toz	800	Tb (2)
02Tb-900C-toz	900	Tb (2)
02Tb-1000C-toz	1000	Tb (2)
005Tm-1000C-toz	1000	Tm (0.5)
02Tm-1000C-toz	1000	Tm (2)
01Tm-800C-toz	800	Tm (1)
01Tm-900C-toz	900	Tm (1)
01Tm-1000C-toz	1000	Tm (1)
005Tb01Tm-1000C-toz	1000	Tb (0.5), Tm (1)
01Tb01Tm-1000C-toz	1000	Tb (1), Tm (1)
02Tb01Tm-1000C-toz	1000	Tb (2), Tm (1)
02Tb005Eu-1000C-toz	1000	Tb (2), Eu (0.5)
02Tb01Eu-1000C-toz	1000	Tb (2), Eu (1)
02Tb02Eu-1000C-toz	1000	Tb (2), Eu (2)

4.5.1 X-ışınları difraksiyonu analizi

Üretilen tozların hacim merkezli kübik kristal yapıya (uzay grubu $Ia-3$) ait olduğu XRD karakterizasyonu ile belirlenmiştir. 1000 °C sıcaklıkta 5 saat ısıtılma işlemi görmüş katkısız ve katkılı Y_2O_3 tozların XRD verileri Şekil 4.37’de verilmiştir. En fazla

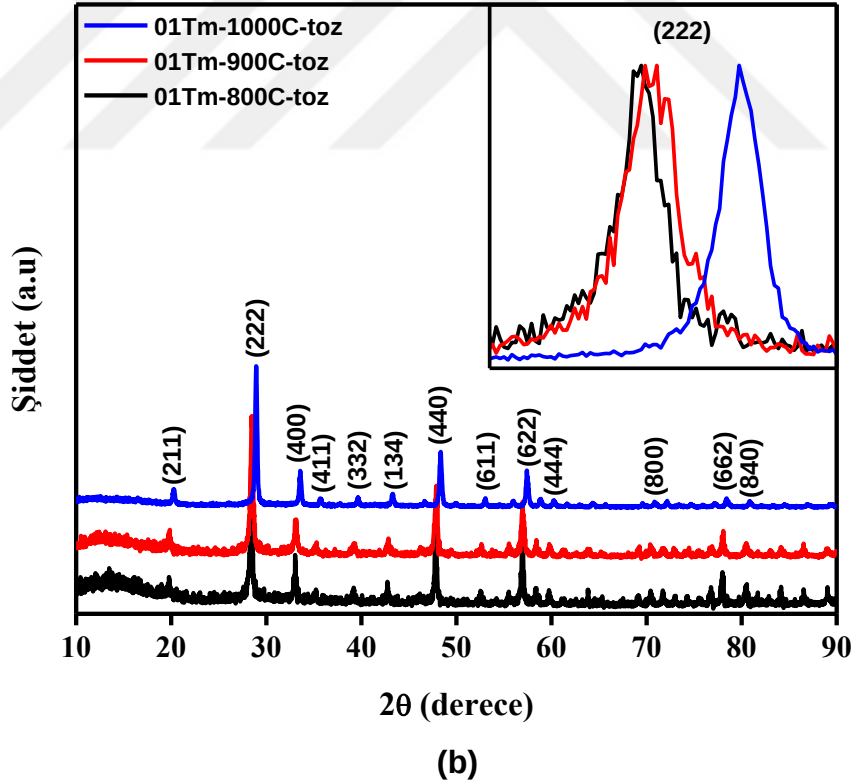
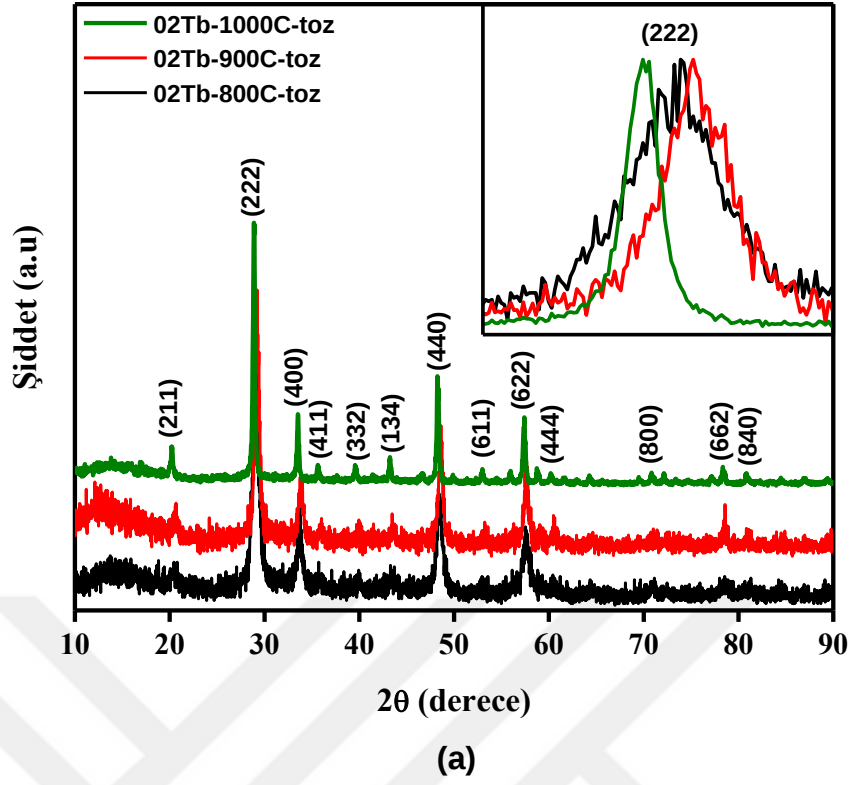
kaymanın 02Tb01Eu-1000C-toz kodlu numunede meydana geldiği görülmektedir. XRD datalarından faydalanılarak “a” ve “D” değerleri hesaplanıp, Çizelge 4.19’da verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Tb ve Tm katkılı tozların XRD dataları Şekil 4.38’de verilmiş olup, sıcaklıkla birlikte piklerde bir miktar kayma gözlenmiştir.



Şekil 4.37 : Y-1000C-toz, 02Tb-1000C-toz, 01Tm-1000C-toz, 01Tb01Tm-1000C-toz ve 02Tb01Eu-1000C-toz kodlu numunelerin XRD dataları.

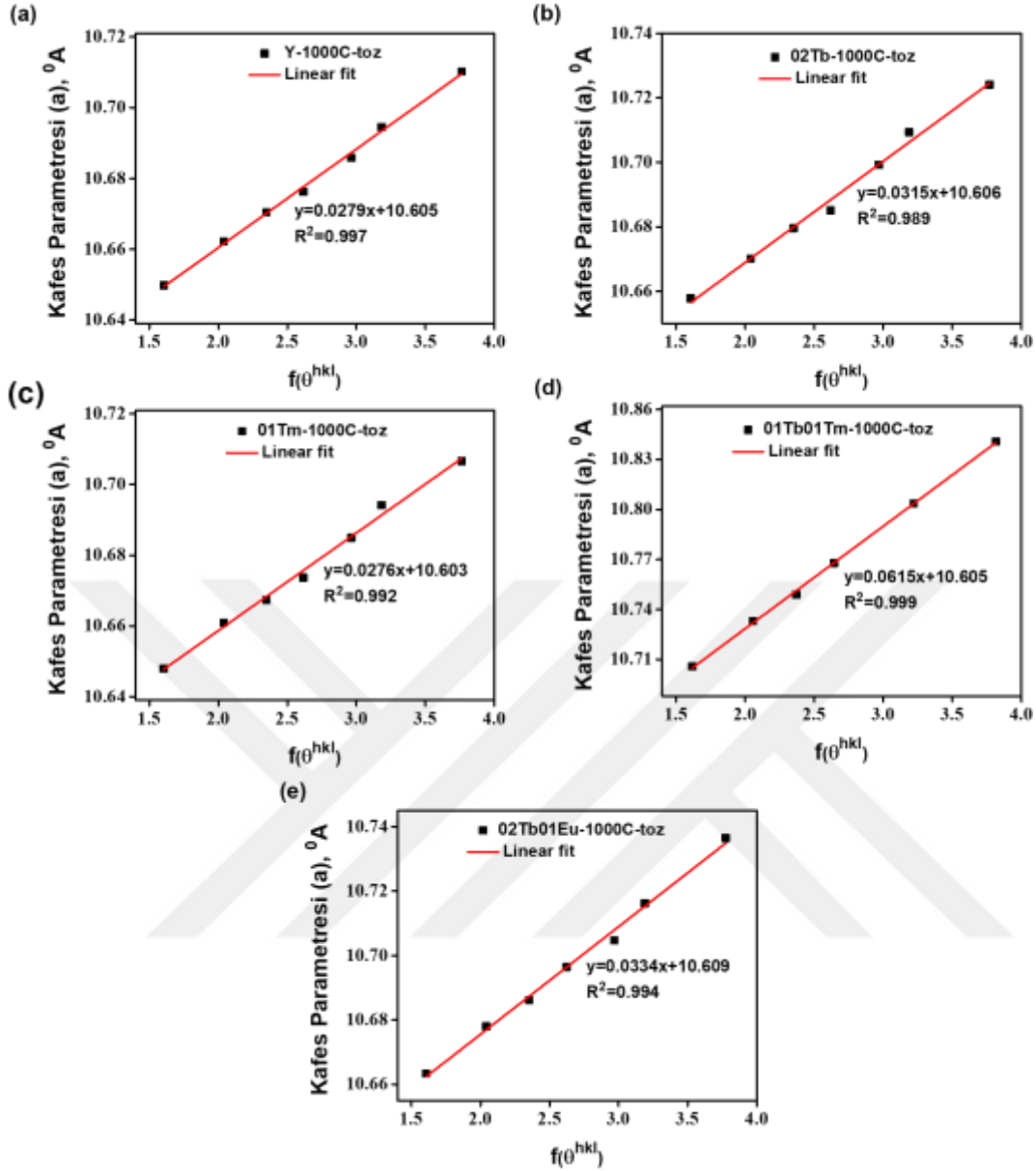
Çizelge 4.19 : Numunelerin kafes parametresi ve kristalit boyutu değerleri.

Numune kodu	Kafes parametresi (a, Å)	Kristalit boyutu (D, nm)
Y-1000C-toz	10.605	29
02Tb-800C-toz	10.604	29
02Tb-900C-toz	10.603	30
02Tb-1000C-toz	10.606	33
01Tm-800C-toz	10.609	24
01Tm-900C-toz	10.608	25
01Tm-1000C-toz	10.603	28
01Tb01Tm-1000C-toz	10.605	30
02Tb01Eu-1000C-toz	10.609	36



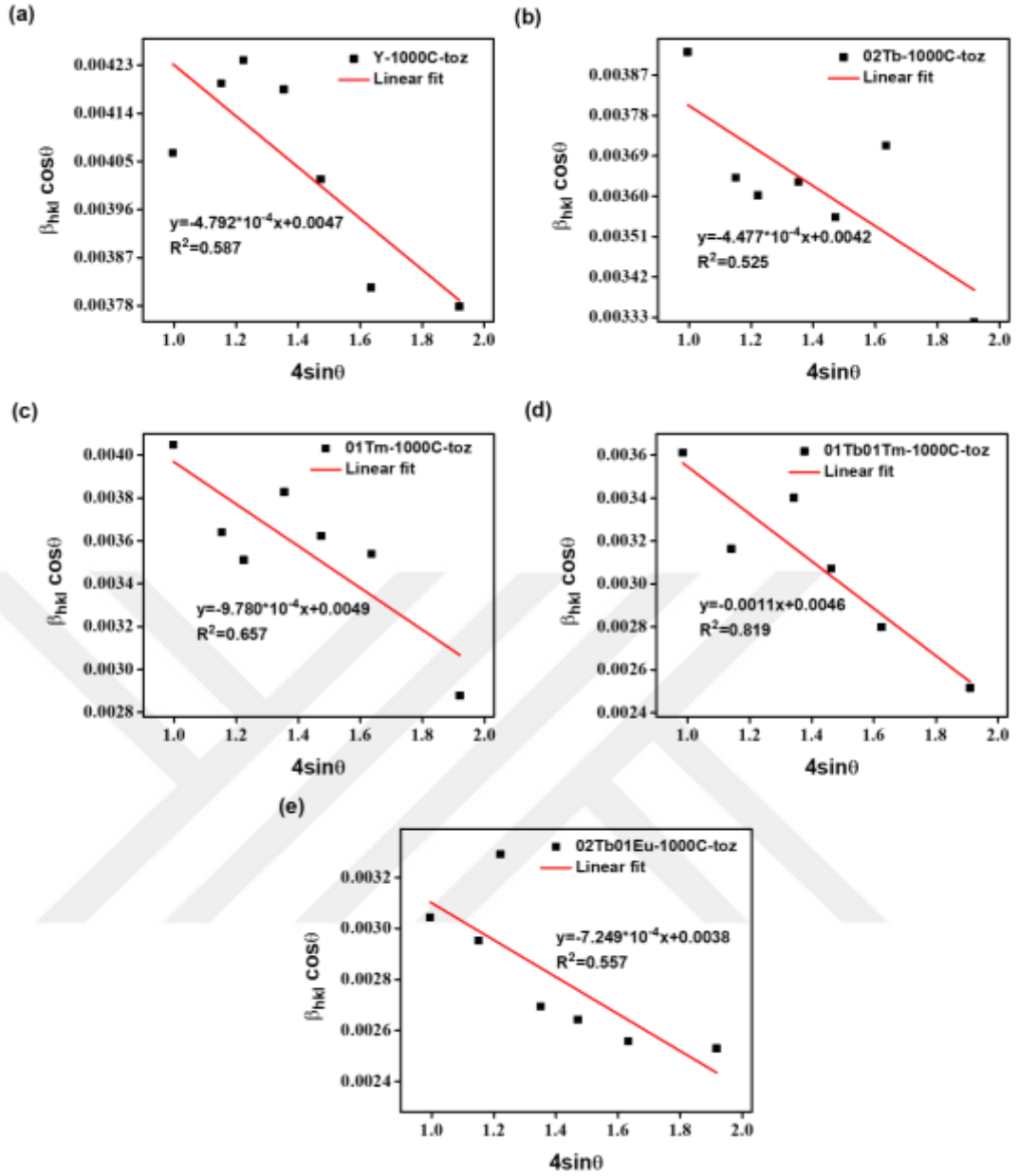
Şekil 4.38 : (a) 02Tb-800C-toz, 02Tb-900C-toz ve 02Tb-1000C-toz (b) 01Tm-800C-toz, 01Tm-900C-toz ve 01Tm-1000C-toz kodlu numunelerin XRD dataları.

Şekil 4.39’da “a” değerlerinin hesaplandığı C-W grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.39 : (a) Y-1000C-toz (b) 02Tb-1000C-toz (c) 01Tm-1000C-toz (d) 01Tb01Tm-1000C-toz (e) 02Tb01Eu-1000C-toz kodlu numunelerin C-W grafikleri.

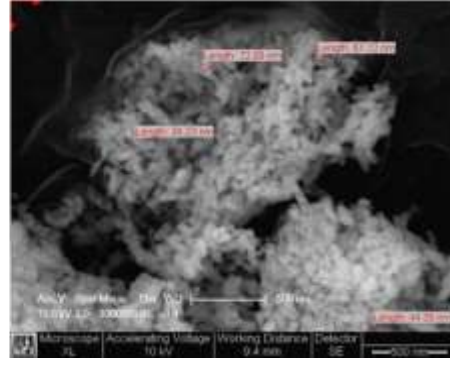
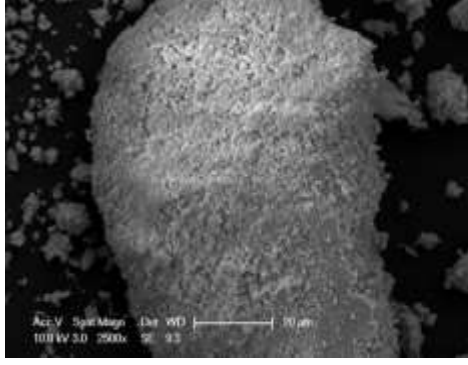
Şekil 4.40’da W-H grafikleri verilmiştir. Katkı miktarının cinsine bağlı olarak “D” değerlerinde artma ya da düşme görülmüştür. Ayrıca, sıcaklığın artmasıyla birlikte “D” değerlerinde artış gözlenmiştir ki bu durum, kristal büyümesinden dolayı meydana gelmiştir [152-154].



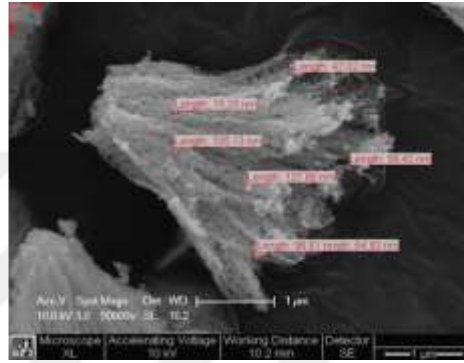
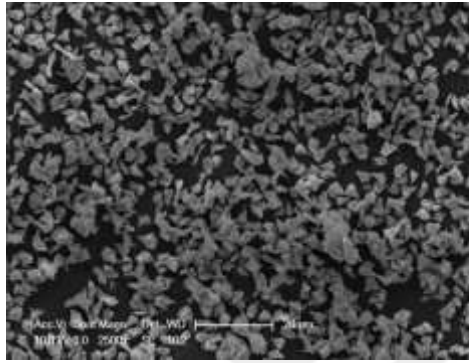
Şekil 4.40 : (a) Y-1000C-toz (b) 02Tb-1000C-toz (c) 01Tm-1000C-toz (d) 01Tb01Tm-1000C-toz (e) 02Tb01Eu-1000C-toz kodlu numunelerin W-H grafikleri.

4.5.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri

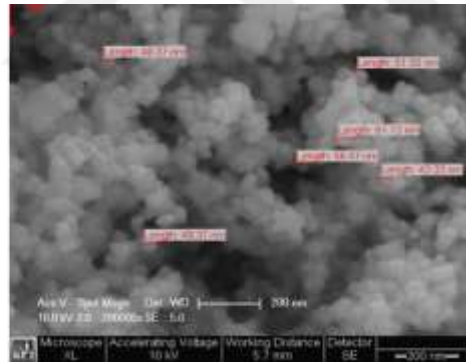
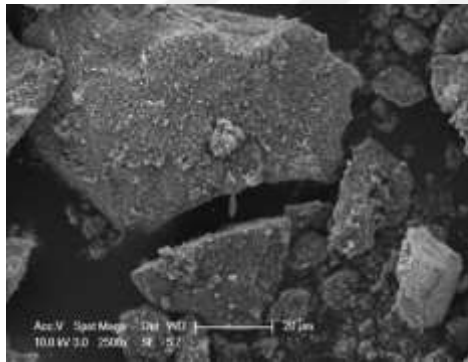
Şekil 4.41, 4.42, 4.43, 4.44 ve 4.45'te Y-1000C-toz, 02Tb-1000C-toz, 01Tm-1000C-toz, 01Tb01Tm-1000C-toz ve 02Tb01Eu-1000C-toz kodlu numunelere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Morfolojik incelemelerin ışığında Y-1000C-toz, 01Tm-1000C-toz, 01Tb01Tm-1000C-toz ve 02Tb01Eu-1000C-toz kodlu numunelerin düzenli nanotanelerin aglomera şeklinde yapıya sahip olduğu görülürken, 02Tb-1000C-toz kodlu numunenin üzüm salkımı benzeri yapraksı bir morfolojiye sahip olduğu gözlenmiştir.



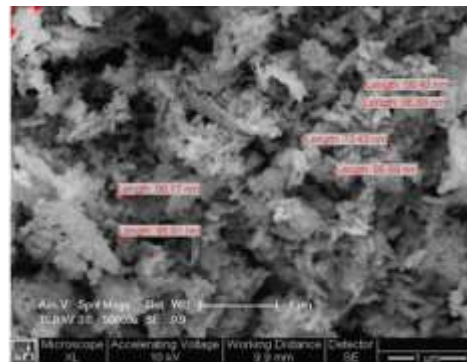
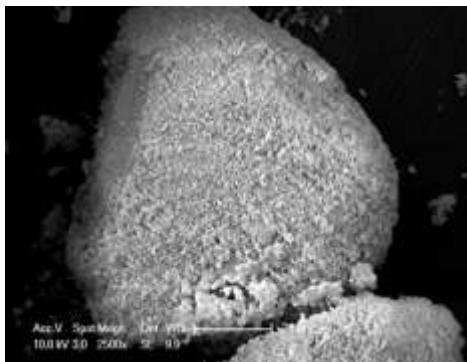
Şekil 4.41 : Y-1000C-toz kodlu numuneye ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.42 : 02Tb-1000C-toz kodlu numuneye ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.43 : 01Tm-1000C-toz kodlu numuneye ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.44 : 01Tb01Tm-1000C-toz kodlu numuneye ait SEM görüntüsü.

Çizelge 4.20 : Y-1000C-toz, 02Tb-1000C-toz, 01Tm-1000C-toz, 01Tb01Tm-1000C-toz ve 02Tb01Eu-1000C-toz kodlu numunelerin Raman pikleri (* Eu katkı elementine ait).

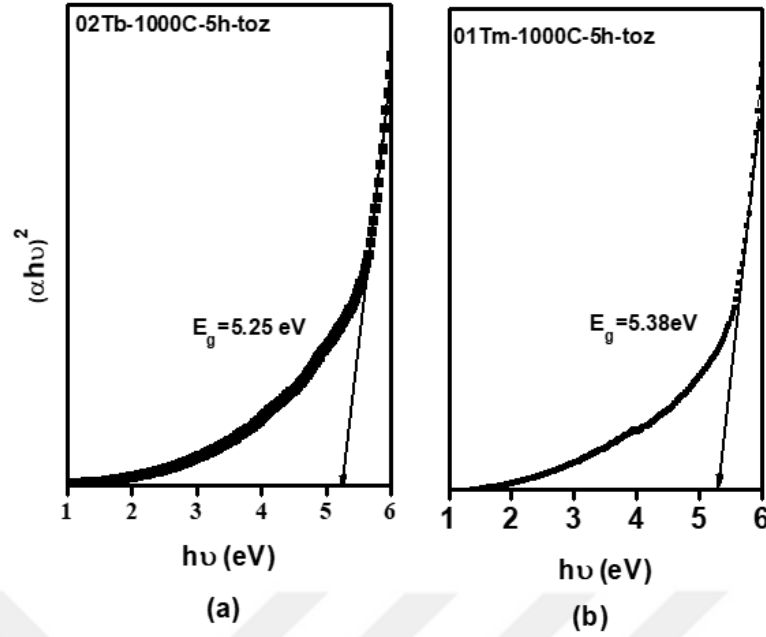
Raman kayması (cm ⁻¹)				
Y-1000C-toz		02Tb-1000C-toz	01Tm-1000C-toz	
322	600	327	323	598
335	644	336	335	688
383	684	384	383	
418	694	476	408	
473	724	601	475	
527	762			
	781			

Raman kayması (cm ⁻¹)		
01Tb01Tm-1000C-toz	02Tb01Eu-1000C-toz	
325	336	476
338	382	496*
384	435*	606
476	443*	715*
600	457	

4.5.4 UV-Vis analizi ve Tauc metoduyla bant boşluğunun hesaplanması

02Tb-1000C-toz ve 01Tm-1000C-toz kodlu numunelerin UV-Vis spektrumlarından Tauc metodu kullanılarak hesaplanmış olan bant boşluğu değerleri Şekil 4.47’de verilmiştir.

02Tb-1000C-toz kodlu numunenin bant boşluğu değerinin 5.25 eV iken, 01Tm-1000C-toz kodlu numunenin bant boşluğu değerinin ise 5.38 eV olduğu bulunmuştur. Bu tozların uyarılabilmesi için UV bir kaynağa ihtiyaç duyulduğunu bant boşluğu değerlerinden görmekteyiz.



Şekil 4.47 : (a) 02Tb-1000C-toz ve (b) 01Tm-1000C-toz kodlu numunelerin Tauc grafikleri.

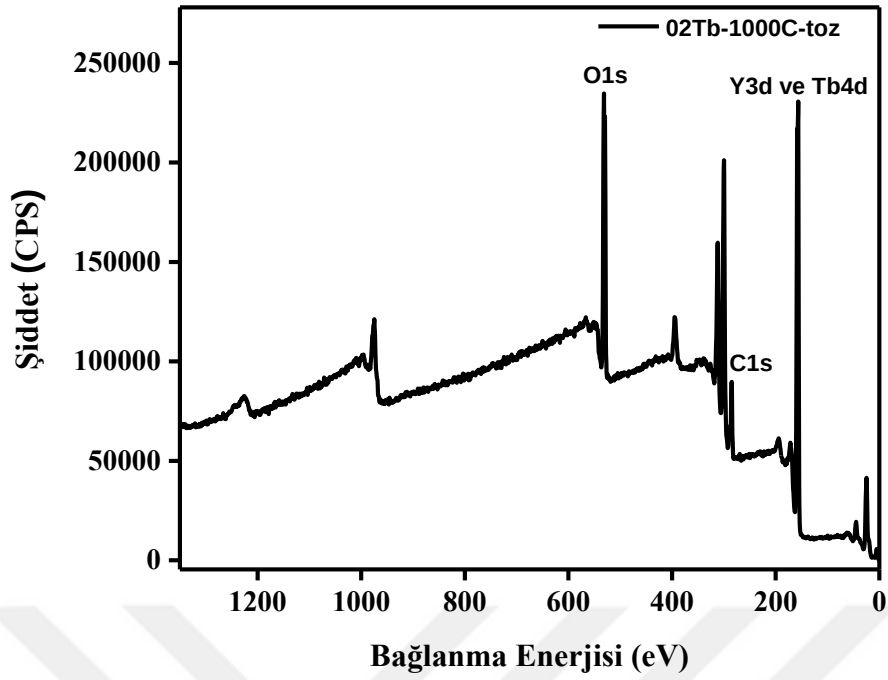
4.5.5 X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Şekil 4.48, 4.49 ve 4.50’de numunelerin XPS geniş spektrumları verilmiş ve tüm bağlanma enerjileri, 284.80 eV’deki C1s referans pikiyle kalibre edilmiştir. Pik pozisyonları 02Tb-1000C-toz kodlu numune için Çizelge 4.21’de, 01Tm-1000C-toz kodlu numune için Çizelge 4.22’de ve 01Tb01Tm-1000C-toz kodlu numune için Çizelge 4.23’te listelenmiştir.

Şekil 4.48’de 158.37 eV bağlanma enerjisine sahip Tb4d XPS piki görülmektedir. Raman analizinde Y₂O₃ kafesinin içerisinde varlığını kanıtlayamadığımız Tb katkı elementininin yapı içerisine girdiğini XPS analiziyle kanıtlamış olduk. Numune içerisindeki diğer bileşenlere ait XPS piklerinin bağlanma enerjileri Çizelge 4.21’de verilmiştir.

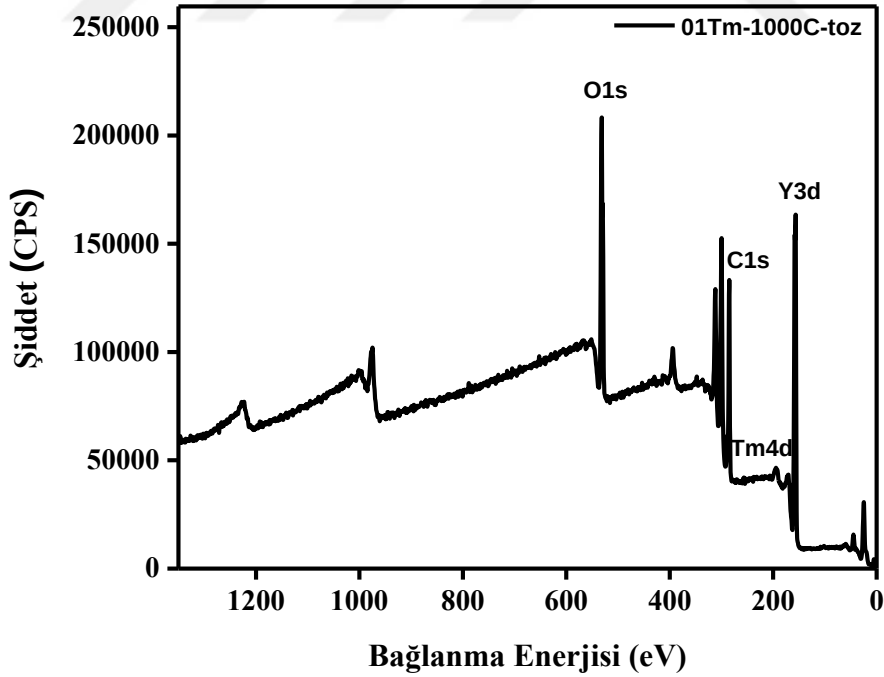
Çizelge 4.21 : Elementlerin pik pozisyonları.

Elementler	Pik pozisyonu (eV)	Doğrulanmış pik pozisyonu (eV)
C1s	284.27	284.80
O1s	531.09	531.62
Y3d	156.14	156.67
Tb4d	157.84	158.37



Şekil 4.48 : 02Tb-1000C-toz kodlu numunenin XPS geniş tarama spektrumu.

Şekil 4.49'daki 170.97 eV bağlanma enerjisindeki Tm4d XPS piki görülmektedir [120]. Yapı içerisindeki diğer bileşenlere ait XPS piklerinin bağlanma enerjileri Çizelge 4.22'de listelenmiştir.

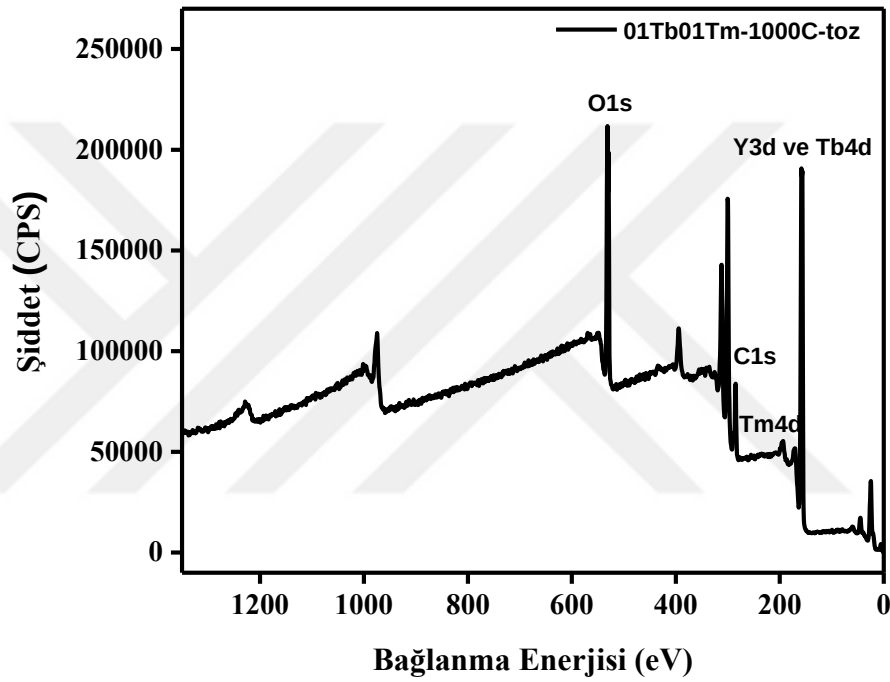


Şekil 4.49 : 01Tm-1000C-toz kodlu numunenin XPS geniş tarama spektrumu.

Çizelge 4.22 : Elementlerin pik pozisyonları.

Elementler	Pik pozisyonu (eV)	Doğrulanmış pik pozisyonu (eV)
C1s	284.28	284.80
O1s	531.07	531.59
Y3d	156.17	156.69
Tm4d	170.45	170.97

Şekil 4.50'deki 170.70 eV bağlanma enerjisindeki Tm4d, 158.34 eV bağlanma enerjisindeki Tb4d XPS piklerine aittir.



Şekil 4.50 : 01Tb01Tm-1000C-toz kodlu numunenin XPS geniş tarama spektrumu.

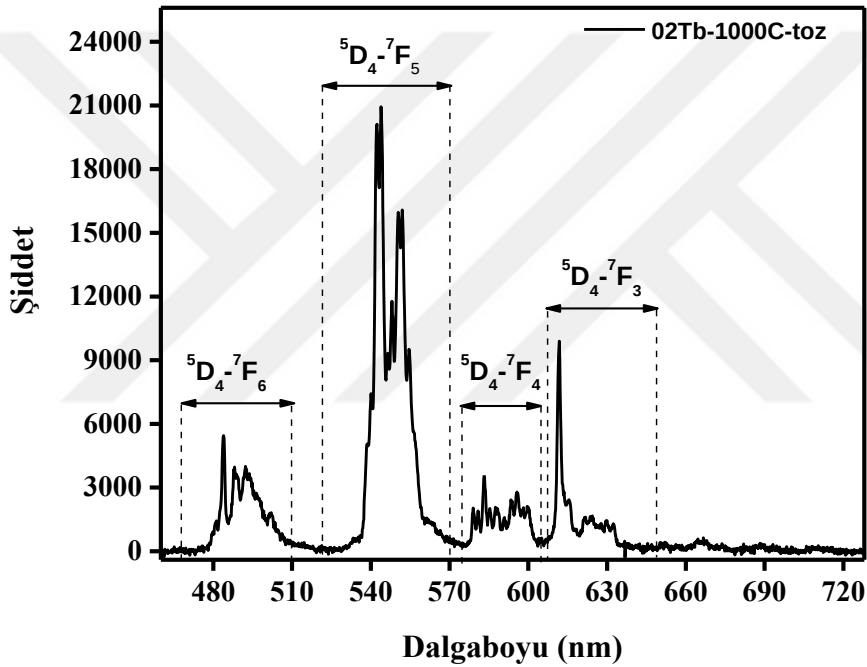
XPS sonuçlarının ışığında Tb, Tm katkılı ve Tb:Tm ikili-katkılı Y_2O_3 tozların üretiminin başarıyla gerçekleştirildiği doğrulanmış ve Tb:Tm ikili-katkılı toza ait XPS datasının bağlanma enerjileri Çizelge 4.23'te liste halinde verilmiştir.

Çizelge 4.23 : Elementlerin pik pozisyonları.

Elementler	Pik pozisyonu (eV)	Doğrulanmış pik pozisyonu (eV)
C1s	284.30	284.80
O1s	531.08	531.58
Y3d	156.16	156.66
Tm4d	170.20	170.70
Tb4d	157.84	158.34

4.5.6 Radyölüminesans (RL) ölçümleri

% 2 Tb katkılı Y_2O_3 tozun Şekil 4.51’de RL grafiği verilmiş ve 475-640 nm dalgaboyu aralığında yeşil ışığa sergilediği görülmektedir. 475-510, 520-570, 575-605 ve 610-640 nm dalgaboyu aralığındaki emisyon pikleri sırasıyla $^5D_4-^7F_6$, $^5D_4-^7F_5$, $^5D_4-^7F_4$ ve $^5D_4-^7F_3$ geçişlerine aittir [23, 88, 156, 157]. $^5D_4-^7F_5$ geçişine ait 544 nm’deki yeşil emisyon yayan en güçlü piktir. Ayrıca, 484, 488, 492, 542, 546, 548, 550, 552, 555, 579, 581, 583, 585, 587, 588, 591, 594, 596, 597, 599, 612, 615, 621 and 632 nm’de emisyon pikleri de görülmüştür. 484, 544, 583, 612 nm dalgaboyları etrafındaki bu emisyon piklerinin ayrışmasının sebebinin, Tb^{3+} ’nın üst seviyelerinden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir [141].



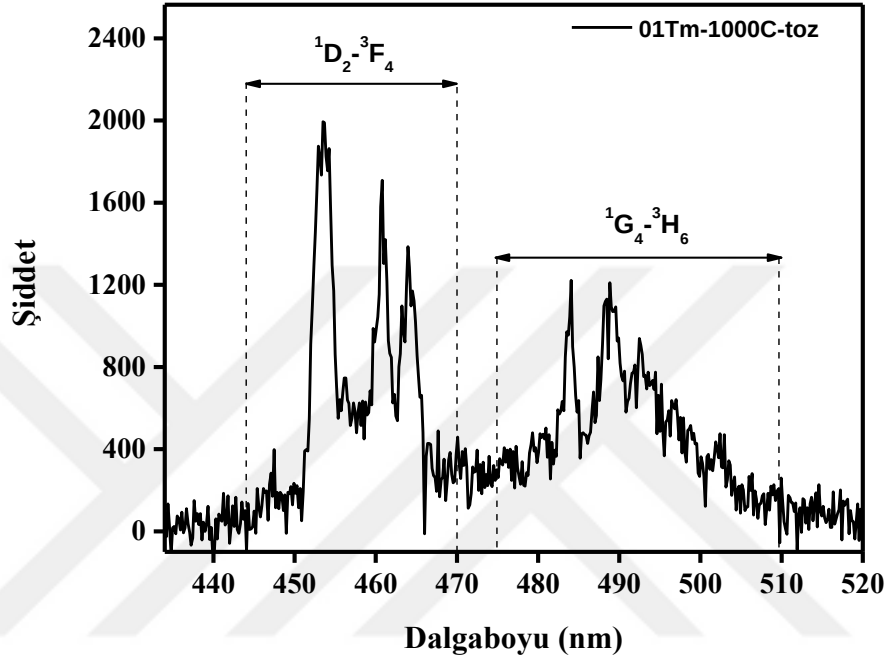
Şekil 4.51 : 02Tb-1000C-toz kodlu numunenin RL grafiği.

Şekil 4.52’deki RL grafiğinde, % 1 Tm katkılı tozun 440-470 nm ve 475-510 nm dalgaboyu aralığındaki emisyon pikleri sırasıyla $^1D_2-^3F_4$ ve $^1G_4-^3H_6$ geçişlerine aittir [18, 120].

Çizelge 4.24 : CIELab renk uzay koordinat değerleri.

Numune kodu	CIELab renk uzay koodinat değerleri		
	L*	a*	b*
02Tb-1000C-toz	80.3922	-47.5020	95.8737
01Tm-1000C-toz	44.1501	-16.2652	-73.0378

Çizelge 4.24'te 02Tb-1000C-toz ve 01Tm-1000C-toz kodlu numunelere ait RL grafiklerinden hesaplanmış olan L^* , a^* ve b^* değerleri verilmiştir. Bu değerlerin ışığında, 02Tb-1000C-toz kodlu tozun 4,740 K, 01Tm-1000C-toz kodlu numunenin ise 7,207 K renk sıcaklığında olduğu belirlenmiştir. RL ölçümleri sonucunda, 02Tb-1000C-toz kodlu tozun yeşil ışımaya, 01Tm-1000C-toz kodlu tozun mavi ışımaya yaydığı görülmüştür.



Şekil 4.52 : 01Tm-1000C-toz kodlu numunelerin RL grafiği.

4.5.7 Tb, Tm ve ikili-katkılı Y_2O_3 ince filmlerin üretimi ve karakterizasyonu

Elektron demetiyle buharlaştırma yöntemiyle İTO kaplı cam üzerine peletler ince film halinde çeşitli katkılı tozlar buharlaştırılarak biriktirilmiştir. Numunelere 400 °C sıcaklıkta 8 saat süreyle ısıtılma işlemi yapılmıştır. Elde edilen ince filmlerin proses parametreleri ve numune kodları Çizelge 4.25'te verilmiştir.

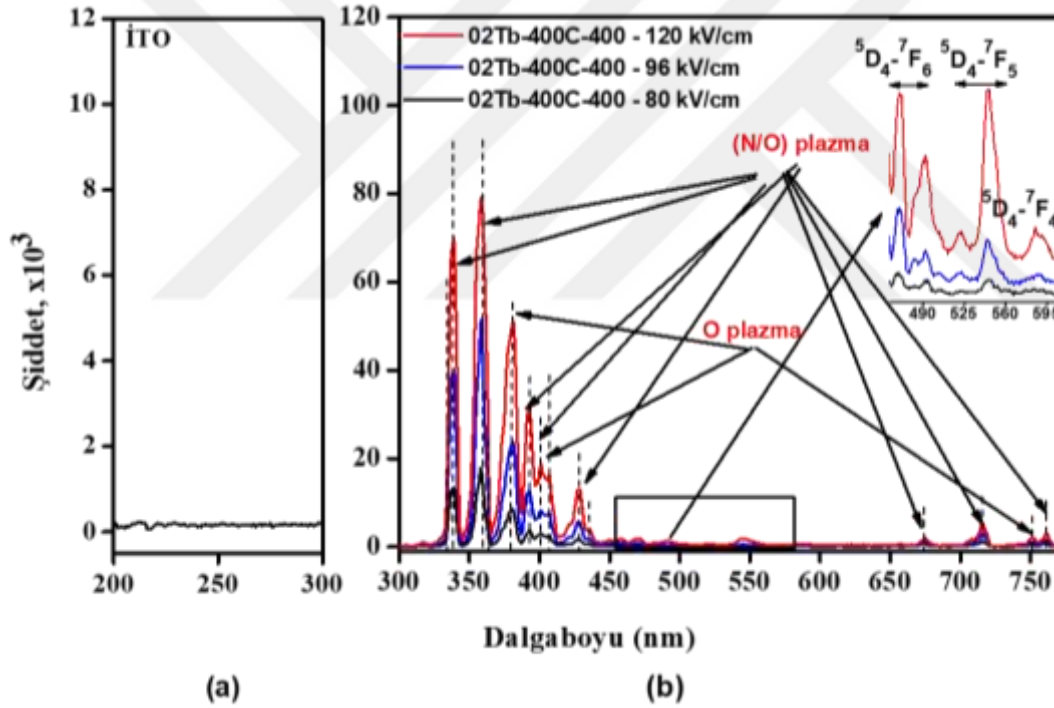
Çizelge 4.25 : Proses parametreleri ve numune kodları.

Numune kodu	Proses parametreleri		Katkı çeşiti /konsantrasyonu (% mol)
	Vakum odası basıncı (Pa, $\times 10^{-4}$)	Ort. kap. hızı (°A/sn)	
02Tb-400C-400	7.4	2.6	Tb (2)
01Tm-400C-400	7.1	2.8	Tm (1)
02Tb01Eu-400C-400	7.4	2.6	Tb (2), Eu (1)
01Tb01Tm-400C-400	7.2	2.8	Tb (1), Tm (1)

*400 nm film kalınlığına sahip numuneler 400°C, 8 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuşlardır.

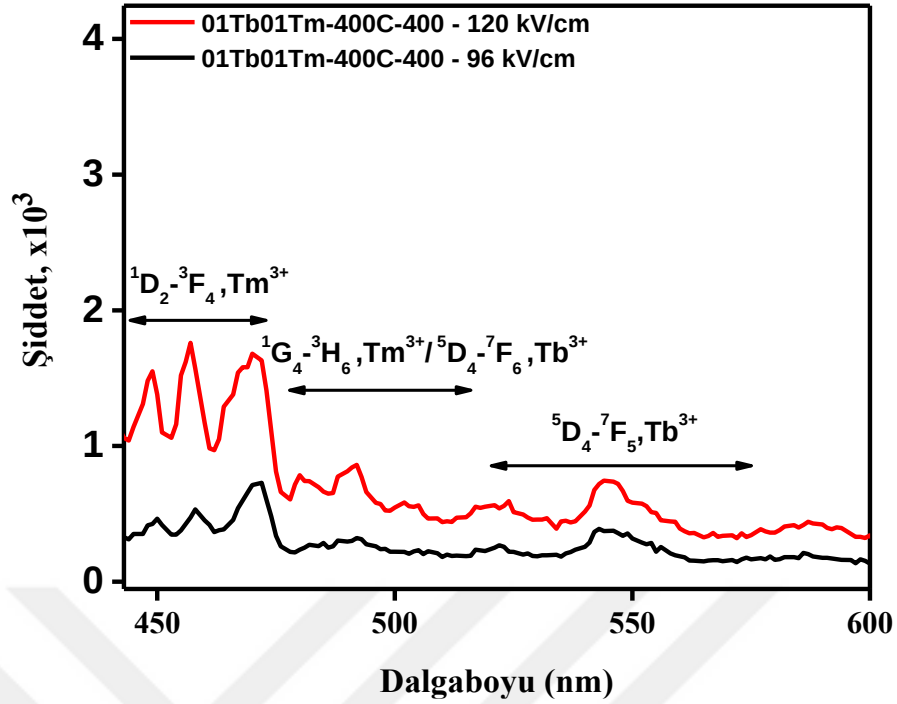
4.5.8 İnce filmlerin elektrolüminesans (EL) incelemeleri

02Tb-400C-400, 01Tm-400C-400, 02Tb01Eu-400C-400 ve 01Tb01Tm-400C-400 kodlu numunelerin EL spektrumları alınmış ve Şekil 4.53, 54 ve 55’te verilmiştir. Ölçümler esnasında İTO’dan kaynaklı UV bölgeden numuneyi uyaracak herhangi bir ışımanın meydana gelip, gelmediğini öğrenmek için, kaplama yapılmamış İTO kaplı camın 200 - 300 nm dalgaboyu aralığında ölçümü alınmış, bu aralıktan numunemizi uyarmabilecek herhangi bir ışımanın meydana gelmediği görülmüştür (Şekil 4.53a). Böylece, EL spektrumunda plazmadan kaynaklı UV ışımanın numunemizi uyarmadığını kanıtlamış olduk. Burada alınan EL ışımaların hepsi ince filminden kaynaklıdır. İTO’dan kaynaklı açığa çıkan oksijen ve azot plazma pikleri Micro-Pack Spectra programı yardımıyla belirlenmiştir.



Şekil 4.53 : 02Tb-400C-400 kodlu numunenin EL spektrumu.

Şekil 4.53b’de 02Tb-400C-400 kodlu numunede elektrik alanının artmasıyla birlikte piklerin şiddetinde artış gözlenmiştir. Grafik üzerinde plazmaya ve numuneye ait pikler belirtilmiştir. Numuneler, $^5D_4 - ^7F_j$ ($j=4, 5$ ve 6) geçişlerine ait yeşil EL ışıma göstermiştir.

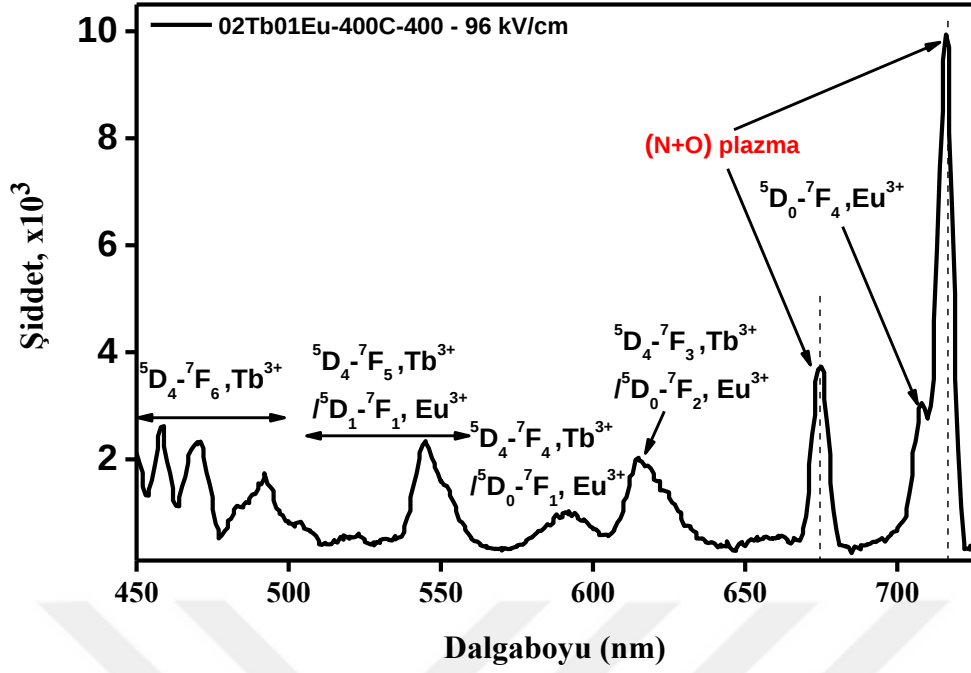


Şekil 4.54 : 01Tb01Tm-400C-400 kodlu numunelerin EL spektrumları.

01Tm-400C-400 kodlu numuneden zayıf mavi EL ışıma gözlenmiştir. Mavi ışımının şiddetini arttırmak için sensitizör olarak Tb katkı elementi ilave edilerek ikili-katkılı ince film üretilmiş ve EL spektrumu alınmıştır.

Şekil 4.54’te 01Tb01Tm-400C-400 kodlu numunenin çeşitli elektrik alan değerlerinde EL spektrumları verilmiş, Tb ve Tm katkı elementlerinden kaynaklı olarak meydana çıkan EL pikleri işaretlenmiştir. Tb’den kaynaklı $^5D_4 - ^7F_j$ ($j=5$ ve 6) geçişine, Tm’den kaynaklı $^1D_2 - ^3F_4$ ve $^1G_4 - ^3H_6$ geçişlerine ait yeşil ve mavi bölgelerden ışımlar meydana gelmiştir. 01Tb01Tm-400C-400 kodlu numuneden mavi EL ışıma alınmıştır ve elektrik alanın artmasıyla birlikte ışıma şiddetinde beklenildiği gibi artış meydana gelmiştir.

01Tm-400C-400 kodlu numunenin yaydığı zayıf mavi EL ışıma sensitizör olarak ilave edilen Tb katkı elementinin sayesinde iyileştirilmiş ve daha şiddetli mavi EL ışıma sergilemiştir.



Şekil 4.55 : 02Tb01Eu-400C-400 kodlu numunenin EL spektrumu.

Şekil 4.55'te 02Tb01Eu-400C-400 kodlu numuneden kırmızı, yeşil ve mavi bölgelerden ışımlar alınmış ve numunenin beyaz EL ışımaya sergilediği görülmüştür. 02Tb01Eu-400C-400 kodlu numuneye ait Eu'dan kaynaklı ışımaya meydana getiren $^5D_0 - ^7F_j$ ($j=1, 2$ ve 4) ve $^5D_1 - ^7F_1$ geçişlerine, Tb katkı elementinden kaynaklı olarak $^5D_4 - ^7F_j$ ($j=3, 4, 5$ ve 6) geçişlerine ait kırmızı, yeşil ve mavi bölgelerden ışımların meydana geldiği görülmüştür.

5. SONUÇLAR

Katkısız ve Er katkılı tozlara kalsinasyon sıcaklıklarını belirlemek için yapılan DTA-TG analizleri sonucunda katkısız toz için gerekli sıcaklığın 650°C civarında iken katkılı toz için 750°C civarında olduğu belirlenmiştir. Raman analizleri yapıldığında 523, 546 and 560 cm^{-1} Raman kaymasındaki piklerin Er katkı elementinden kaynaklı olduğu görülmüştür. XPS analizinden, 169.41 eV bağlanma enerjisinde Er'ya ait Er4d XPS piki görülmüş ve toz içerisine Er elementinin girdiği doğrulanmıştır. RL analizlerinde yapılmış ve 510-575 nm ve 605-686 nm dalgaboyu aralığındaki emisyon piklerinin sırasıyla $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$ (yeşil emisyon) ve $^4\text{F}_{9/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$ (kırmızı emisyon) geçişlerine ait ışımların meydana geldiği gözlenmiştir. RL datalarından CIELab L*, a* ve b* renk uzay koordinat değerleri hesaplanmış, 05Er-800C-3h-toz kodlu numunenin 2,882 K ve 05Er-1100C-3h-toz kodlu numunenin 3,506 K renk sıcaklığında olduğu görülmüştür. Sıcaklığın artmasıyla birlikte, rengin yeşile kaydığı görülmüştür. Er katkılı ince film EL numuneden ışıma gözlenmemiştir.

Eu katkılı tozun kalsinasyon sıcaklığının 700°C civarında olduğu DTA-TG analizinden belirlenmiştir. Raman analizleri sonucunda 430, 451, 491, 604, 708 and 741 cm^{-1} Raman kaymasında meydana gelen piklerin Eu elementinden kaynaklı olduğu belirlenmiştir. Tauc metoduyla hesaplanan bant boşluğu değerinin katkılamayla 3.41 eV değerine kadar düştüğü görülmüştür. XPS analizleri sonucunda yapı içerisine Eu elementinin girdiği doğrulanmış ve katkı miktarının artmasıyla birlikte Eu^{3+} iyon oranının Eu^{2+} iyonlarına kıyasla arttığı gözlemlenmiştir. PL analizleri sonucunda katkı miktarının artmasıyla birlikte de ışıma şiddetlerinde artış görülmüş ve en baskın pikin $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ geçişine ait 611 nm (kırmızı emisyon) dalgaboyunda meydana geldiği gözlenmiştir. PL ölçümünde (2J+1) ayrışmasından dolayı 614 nm (P2), 623 nm (P3) ve 631 nm (P4)' de geçişler meydana gelmiştir. RL ölçümlerde 530-560 nm, 577-584 nm, 585-604 nm, 606-642 nm, 642-675 nm ve 680-720 nm dalgaboyu aralığındaki emisyonların sırasıyla $^5\text{D}_1$ - $^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_4$ geçişlerine ait olduğu saptanmıştır. CIELab L*, a* ve b* renk uzay koordinat değerleri hesaplanmış ve 05Eu-800C-3h-toz kodlu numunenin

1,713 K ve 05Eu-1100C-3h-toz kodlu numunenin ise 1,966 K renk sıcaklığında oldukları belirlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte, rengin kırmızıya kaydığı görülmüştür.

Eu katkılı Y_2O_3 tozları hem e-demeti buharlaştırma hem de darbeli e-demeti buharlaştırma yöntemleriyle İTO kaplı cam üzerine ince film halinde biriktirilmiştir. İnce filmlerin EL ölçümleri alınmıştır. $^5D_0-^7F_1$ geçişine ait 592 nm, $^5D_0-^7F_2$ geçişine ait 611 nm ve $^5D_0-^7F_4$ geçişine ait 703 ve 706 nm dalgaboylarında emisyon pikleri görülmüştür. Darbeli e-demeti buharlaştırma yöntemiyle elde edilen filmlerin EL ışıma davranışları ise e-demetiyle elde edilen kaplamalara göre daha zayıf emisyon yaydıkları görülmüştür. Numuneler kırmızı EL ışıma göstermişlerdir.

Tb ve Tm elementlerinin yapı içerisinde varlıklarını doğrulamak için XPS analizi yapılmış, 158.37 eV bağlanma enerjisine sahip Tb4d XPS piki ve 170.97 eV bağlanma enerjisindeki Tm4d XPS sinyalleri tespit edilerek, yapı içerisine girdikleri belirlenmiştir. Bu tozların RL ölçümleri alınmıştır. Tb katkılı tozun 475-640 nm dalgaboyu aralığında yeşil RL ışıma yaydığı bulunmuştur. Bu tozda, 475-510, 520-570, 575-605 ve 610-640 nm dalgaboyu aralığındaki emisyon piklerinin sırasıyla $^5D_4-^7F_6$, $^5D_4-^7F_5$, $^5D_4-^7F_4$ ve $^5D_4-^7F_3$ geçişlerine ait ışımaların olduğu görülmüştür. Tm katkılı tozda ise 440-470 nm ve 475-510 nm dalgaboyu aralığında sırasıyla $^1D_2-^3F_4$ ve $^1G_4-^3H_6$ geçişlerine ait ışımaların meydana geldiği belirlenmiştir. Tm katkılı tozun mavi RL ışıma sergilediği bulunmuştur.

Tb katkılı ve Tm katkılı ince filmlerin EL ölçümleri alınmıştır. Tb katkılı ince filmde $^5D_4 - ^7F_j$ ($j=4, 5$ ve 6) geçişlerinin meydana geldiği ve numunenin yeşil EL ışıma gösterdiği belirlenirken, Tm katkılı filmde zayıf mavi EL ışıma alınmıştır.

Tb:Tm ikili-katkılı ince filmin EL spektrası alınmış ve Tb'den kaynaklı olarak $^5D_4 - ^7F_j$ ($j=5$ ve 6) geçişlerine, Tm'den kaynaklı olarak $^1D_2 - ^3F_4$ ve $^1G_4 - ^3H_6$ geçişlerine ait yeşil ve mavi bölgelerden ışımalar yaymıştır. Numunenin mavi EL ışıma sergilediği bulunmuştur.

Tb:Eu ikili katkılı ince film numunenin EL spektrasından kırmızı, yeşil ve mavi bölgelerden ışımaların meydana geldiği görülmüştür. Eu'dan kaynaklı ışıma meydana getiren $^5D_0 - ^7F_j$ ($j=1, 2$ ve 4) ve $^5D_1 - ^7F_1$ geçişlerine ve Tb katkı elementinden kaynaklı olarak $^5D_4 - ^7F_j$ ($j=3, 4, 5$ ve 6) geçişlerine ait kırmızı, yeşil ve mavi bölgelerden

ışımaların meydana geldiği görülmüştür. Numunenin beyaz EL ışıma sergilediği bulunmuştur.





KAYNAKLAR

- [1] Engelsen, D. D., Fern, G. R., Ireland, T. G., Harris, P. G., Hobson, P. R., Lipman, A., Silver, J. (2016). Ultraviolet and blue cathodoluminescence from cubic Y_2O_3 and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ generated in a transmission electron microscope, *J Mater Chem C*, 4, 7026-7034.
- [2] Wang, H., Uehara, M., Nakamura, H., Miyazaki, M. ve Maeda, H. (2005). Synthesis of well-dispersed $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ nanocrystals and self-assembled nanodisks using a simple non-hydrolytic route, *Adv. Mater.*, 17, 2506-2509.
- [3] Singh, V., Rai, V. K., Ledoux-Rak, I., Watanabe, S., Rao, T. K. G., Chubaci, J. F. D, Ivanova, S. (2009). NIR to visible up-conversion, infrared luminescence, thermoluminescence and defect centres in $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$ phosphor, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, 065104.
- [4] Santos, S. C., Jr, O. R. ve Campos, L. L. (2017). Bio-prototyping of europium-yttria based rods for radiation dosimetry, *Mater. Chem. Phys.*, 199, 557-566.
- [5] Choi, J., Tseng, T. K., Davidson, M. ve Holloway, P. H. (2011). Enhanced photoluminescence from $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocores with a Y_2O_3 thin shell, *J. Mater. Chem.*, 21, 3113-3118.
- [6] Uehara, H., Tokita, S., Kawanaka, J., Konishi, D., Murakami, M., Shimizu, S. ve Yasuhara, R. (2018). Optimization of laser emission at 28 μm by $\text{Er}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ ceramics, *Opt. Express*, 26, 3497.
- [7] Jinqiu, Y., Lei, C., Huaqiang, H., Shihong, Y., Yunsheng, H. ve Hao W. (2014). Raman spectra of RE_2O_3 (RE = Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y): laser-excited luminescence and trace impurity analysis, *J. Rare Earths*, 32, 1-4.
- [8] Dordevic, V., Antic, Z., Nikolic, M. G. ve Dramicanin, M. D. (2013). The concentration quenching of photoluminescence in Eu^{3+} -doped La_2O_3 , *J. Res. Phys.*, 37, 47-54.
- [9] Gupta, B. K., Haranath, D., Saini, S., Singh, V. N. ve Shanker, V. (2010). Synthesis and characterization of ultra-fine $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors for luminescent security ink applications, *Nanotechnology*, 055607.
- [10] Engelsen, D. D., Fern, G. R., Ireland, T. G. ve Silver, Jack. (2018). Cathodoluminescence of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ln}^{3+}$ (Ln = Tb, Er and Tm) and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ nanocrystalline particles at 200 keV, *RSC Adv.*, 8, 396-405.

- [11] Alarcon-Flores, G., García-Hipolito, M., Aguilar-Frutis, M., Carmona-Tellez, S., Martinez-Martinez, R., Campos-Arias, Falcony, C. (2015). Synthesis and fabrication of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ thin films for electroluminescent applications: Optical and structural characteristics, *Mater Chem Phys.*, 150, 34-42.
- [12] Salhi, R. ve Deschanvres, J. L. (2016). Efficient upconversion in Er^{3+} doped $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$ thin film deposited by aerosol UV-assisted MOCVD process, *J. Lumin.*, 170, 231-239.
- [13] Khachatourian, A. M., Golestani-Fard, F., Sarpoolaky, H., Vogt, C., Vasileva, E., Mensi, Toprak, M.S. (2016). Microwave synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors: A study on the influence of dopant concentration and calcination temperature on structural and photoluminescence properties, *J. Lumin.*, 169, 1-8.
- [14] Sung-Ik P., Seong-II K., Soo K. C. ve Young-Hwan K. (2016). Fabrication and characterization of Bi-doped Y_2O_3 phosphor thin films by RF magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 600, 83-89.
- [15] Yanmin, Q. ve Hai, G. (2009). Upconversion properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$ films prepared by sol-gel method, *J. Rare Earths*, 27, 406-410.
- [16] Ishak, I. ve Daud, A. (2006). Rare Earth doped $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{RE}^{3+}$ (RE=Eu, Tm and Tb) powder phosphors prepared by microwave heating technique, 517, 227-231.
- [17] Anh, T., Benalloul, P., Barthou, C., Giang, L. T., Vu, N. ve Minh, L. (2007). Luminescence, energy transfer, and upconversion mechanisms of Y_2O_3 nanomaterials doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , and Yb^{3+} ions,” *J. Nanomater.*, 48247.
- [18] Ishiwada, N., Ueda, T. ve Yokomori, T. (2011). Characteristics of rare earth (RE=Eu, Tb, Tm) -doped Y_2O_3 phosphors for thermometry, *J. Lumin.*, 26, 381-389.
- [19] Som, S. ve Sharma, S. K. (2012). $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codoped Y_2O_3 nanophosphors: Rietveld refinement, bandgap and photoluminescence optimization, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 45, 415102.
- [20] Adam, J., Metzger, W., Koch, M., Rogin, P., Coenen, T., Atchison, J. ve König, P. (2017). Light emission intensities of luminescent $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ particles of various sizes, *Nanomaterials*, 7, 1-17.
- [21] Gupta, A., Brahme, N. ve Bisen, D. P. (2015). Photoluminescence and electroluminescence of Eu doped Y_2O_3 , *Phys. Procedia*, 76, 16-24.
- [22] Gupta, A., Brahme, N. ve Bisen, D. P. (2014). Electroluminescence and photoluminescence of rare earth (Eu, Tb) doped Y_2O_3 nanophosphor, *J. Lumin.*, 155, 112-118.
- [23] Gupta, A., Brahme, N. ve Bisen, D. P. (2014). Photoluminescence and electroluminescence of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ nanophosphor, *International Journal of Luminescence and its applications*, 4, 24-29.
- [24] Fujimoto, Y., Yanagida, T., Yokota, Y., Ikesue, A. ve Yoshikawa, A. (2011). Evaluation of characterization of rare-earth doped sesquioxide ceramic scintillators, *Opt. Mater. (Amst).*, 34, 448-451.

- [25] Rubesova, K., Thor, T., Jakes, V., Mikolasova, D., Maixner, J., Jankovsky, O., Nikl, M. (2018). Lanthanide-doped Y_2O_3 - the photoluminescent and radioluminescent properties of sol-gel prepared samples, *Ceram. - Silikaty*, 62, 411-417.
- [26] Rao, R. P. (1996). Growth and characterization of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor films by sol-gel process, *Solid State Commun.*, 99, 439-443.
- [27] Yi, S. S., Bae, J. S., Moon, B. K., Jeong, J. H., Park, J. C., ve Kim, I. W. (2002). Enhanced luminescence of pulsed-laser-deposited $Y_2O_3:Eu^{3+}$ thin-film phosphors by Li doping, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 3344-3346.
- [28] Jones, S. L., Kumar, D., Singh, Rajiv K. ve Holloway, P. H. (1997). Luminescence of pulsed laser deposited Eu doped yttrium oxide films, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 404-406.
- [29] Rauh, R. D. (1999). Electrochromic windows : an overview, *Electrochim. Acta*, 44, 3165-3176.
- [30] Sowa, K., Tanabe, M., Furukawa, S., Nakanishi, Y. ve Hatanaka, Y. (1992). Related content characteristics of $Y_2O_3:Eu/ZnS/Y_2O_3:Eu$ red light emitting electroluminescent devices, *J. Appl. Phys.*, 31, 3598-3602.
- [31] Rodionov, V., Shmidko, I., Zolotovskiy, A. ve Kruchinin, S. (2013). Electroluminescence of $Y_2O_3:Eu$ and $Y_2O_3:Sm$ films, *Materials Science-Poland*, 31, 232-239.
- [32] Esem, K. (2017). *Sol-jel yöntemi ile ZrO_2 ince film üretimi ve yapısal olarak incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [33] Kasapoğlu, A.E. (2014). *Sol- jel spin kaplama metodu ile büyütülen ZnO ve $ZnO:Fe$ ince filmlerin yapısal ve yüzey özellikleri* (Yüksek Lisans Tezi). Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [34] Heming, W. (2003). *Sol-gel studies of the $Yb_2O_3-Al_2O_3$ system and alumina garnets with ytterbium* (Doctoral dissertation). Sheffield Hallam Üniversitesi, UK.
- [35] Livage, J. (2001). Inorganic materials, sol-gel synthesis of, *Encyclopedia of Materials Science and Technology*, 4105-4107.
- [36] Demirkıran, N. (2009). *Sensör amaçlı sol-jel kaplamaların hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi* (Doktora Tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [37] Rao, B. G., Mukherjee, D. ve Reddy, B. M. (2017). Chapter 1 - Novel approaches for preparation of nanoparticles.
- [38] Payrer, E. (2015). *Light up-conversion in rare earth doped thin films. synthesis, characterization, luminescence and prospects for solar cell application* (Doctoral dissertation). Université de Grenoble, France.
- [39] Bradley, D.C., Mehrotra, R.C., Rothwell, I.P. ve Singh, A. (2001). Alkoxo and aryloxo derivatives of metals, *Academic Academic Press*, London.
- [40] Turova, N.Y. ve Turevskaya, E.P. (2002). The chemistry of metal alkoxides. *Kluwer Academic Publishers*, Boston.

- [41] **Niederberger, M.** (2007). Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles, *Acc. Chem. Res.*, 40, 793-800.
- [42] **Song, Q. ve Zhang, Z.J.** (2004). Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 6164-6168.
- [43] **Şam E.D.** (2001). *Camların sol-jel yöntemiyle silika (SiO₂) kaplanması*, (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [44] **Cin, Z.** (2015). *Düşük sıcaklıkta sol - gel yöntemiyle elde edilmiş çinko oksit (ZnO) kaplanmış tekstil malzemelerinin üretimi ve karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [45] **Sönmezoğlu S.** (2010). *Nano tanecikli TiO₂ ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optiksel özelliklerinin incelenmesi* (Doktora Tezi). Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- [46] **Toygun, Ş., Köneçoğlu, G. ve Kalpaklı, Y.** (2013). General principles of sol-gel, *Journal of Engineering and Natural Sciences Sigma*, 31, 456-476.
- [47] **Demirel, Ö.** (2009). *Matriks yardımcı lazer desorpsiyon/iyonlaşmalı kütle spektrometrisinde yapılacak proteolitik parçalanma temelli proteomik çalışmaları için, enzim immobilize edilmiş sol-jel yüzeylerin geliştirilmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [48] **Unal, F., Kaya, F., Gurmen, S., Kazmanlı, K. ve Urgan M.** (2018). The effect of calcination temperature, time and dopant rate on crystallite size of doped Y₂O₃ nanopowders. *International Metallurgy and Materials Congress*, İstanbul-Türkiye.
- [49] **Unal, F., Kaya, F. ve Kazmanlı, K.** (2019). Effects of dopant rate and calcination parameters on photoluminescence emission of Y₂O₃:Eu³⁺ phosphors: A statistical approach.. *Ceram. Int.*, 45, 17818-17825.
- [50] **What are alcohols?** (2018). <https://sites.google.com/site/chemistryolp/what-are-alcohols>
- [51] **Plante, A. F., Stone, M. M. ve McGill, W. B.** (2015). *The metabolic physiology of soil microorganisms*. USA
- [52] **Niederberger, M. ve Pinna, N.** (2009). Chapter 2:Aqueous and nonaqueous sol-gel chemistry, *Springer, London*, 7-18.
- [53] **Dash S., Mishra S., Patel S. ve Mishra B. K.** (2008). Organically Modified silica synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 140, 77-94.
- [54] **Brinker C.J. ve Scherer G.W.** (1989). Sol-jel science, *Academic Press*, NY USA.
- [55] **Pierre A.C.** (1998). Introduction to sol-jel processing, *Kluwer Academic Publishers*.
- [56] **Mulder, M.** (2000). Membrane preparation-phase inversion membranes, *Encyclopedia of Separation Science*, 3331-3346.

- [57] **Schuber, U.** (2015). Part one sol – gel chemistry and methods, *The Sol–Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications*, 1-27.
- [58] **Gulrez, S. K. H., Al-Assaf, S. ve Phillips, G. O.** (2011). Hydrogels: methods of preparation, characterisation and applications, *Prog. Mol. Environ. Bioeng. - From Anal. Model. to Technol. Appl.*, 5-150.
- [59] **Redaelli, F., Sorbona, M. ve Rossi, F.** (2017). Synthesis and processing of hydrogels for medical applications, *Bioresorbable Polymers for Biomedical Applications*, 205-228.
- [60] **Segarra-Maset, M.D., Nebot, V.J., Miravet, J.F. ve Escuder, B.** (2013). Control of molecular gelation by chemical stimuli, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 7086-7098.
- [61] **Öztürk, H.Y.** (2010). *Co-katkılı TiO₂ İnce filmlerin yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [62] **Öztürk, A.** (2008) *Katkısız SiO₂-TiO₂ ince filmlerin elde edilmesi ve optik özelliklerinin incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli
- [63] **Young, S.K.** (2002). Overview of sol-gel science and technology, *Army Research Laboratory*.
- [64] **Emil, E.** (2017). *Y₂O₃ ve Yb⁺³:Y₂O₃ partiküllerinin üretimi ve karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [65] **Saltoun, Y.K.** (2013). *An Investigation of the synthesis and properties of nanocrystalline Y₂O₃:Eu³⁺(Prepared using micelle - based precursors)*(Doctoral dissertation). Brunel Üniversitesi, London.
- [66] **Blasse, G, Grabmaier B.C.** (1994). Luminescent materials: A general introduction to luminescent materials, *Springer*, 10-31.
- [67] **Valeur, B. ve Berberan-Santos, M.N.** (2011). A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory, *J. Chem. Educ.*, 88, 731-738.
- [68] **Dyer, J.** (2011). Infrared functional textiles, *Functional textiles for Improved Performance Protection and Health*, 184-197.
- [69] **Malacara, D.** (2011). *Color Vision and colorimetry: theory and applications*, 2nd ed., SPIE Press, Bellingham.
- [70] **Solé, J. G., Bausá, L.E. ve Jaque, D.** (2005). An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids, *John Wiley & Sons Ltd*, England.
- [71] **Vishwakarma, K., Ramrakhiani, M., K.V. ve Chandra, B. P.** (2007). Luminescence and it's application, *International Journal of Nanotechnology and Applications*, 1, 29-34.
- [72] **Jimenez, A.M. ve Navasa, M.J.** (2007). Chapter 1- detection of explosives of chemiluminescence, *Counterterrorist Detection Techniques of Explosives*, 1-39.

- [73] **Bin, L.** (2015). *Development of highly transparent Y_2O_3 -based ceramics via advanced powder processing technique* (Doctoral dissertation). Tsukuba Üniversitesi, Japan.
- [74] **Liu, R.S.** (2016). Phosphors, up conversion nanoparticles, quantum dots, and their applications, *Springer*, Singapore.
- [75] **Goldberg, P.** (1966). Luminescence of inorganic solids, *Academic Press*, New York.
- [76] **Nazarov, M. ve Young, N. D.** (2011). New generation of europium and terbium activated phosphors from syntheses to applications. *Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.*, 451, Singapore.
- [77] **Rose, J. A.** (2004). *Studies of luminescent materials including Novel preparation of phosphors* (Doctoral dissertation). Greenwich Üniversitesi, London.
- [78] **Mukherjee, S., Sudarsan, V., Vatsa, R. K., Godbole, S. V., Kadam, R. M., Bhatta, U. M. ve Tyagi, A. K.** (2008). Effect of structure, particle size and relative concentration of Eu^{3+} and Tb^{3+} ions on the luminescence properties of Eu^{3+} co-doped $Y_2O_3:Tb$ nanoparticles, *Nanotechnology*, 19, 325704.
- [79] **Minami, T., Kobayashi, Y., Miyata, T. ve Yamazaki, M.** (2003). High-luminance thin-film electroluminescent devices using $Y_2O_3:Mn$ phosphor, *Thin Solid Films*, 443, 91-96.
- [80] **Thi, D., Dung, K., Fukushima, S., Furukawa, T., Niioka, H., Sannomiya, Miyake, J.** (2016). Multispectral emissions of lanthanide-doped gadolinium oxide nanophosphors for cathodoluminescence and near-infrared upconversion / downconversion imaging, *Nanomaterials*, 6, 1-17.
- [81] **Krishna, R. H., Nagabhushana, B. M., Nagabhushana, H., Murthy, N. S., Sharma, S. C., Shivakumara, C. ve Chakradhar, R.P.S.** (2013). Effect of calcination temperature on structural, photoluminescence, and thermoluminescence properties of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanophosphor, *J. Phys. Chem. C*, 117, 1915-1924.
- [82] **Brahme, N., Gupta, A., Bisen, D.P., Kher, R.S. ve Dhoble, S.J.** (2012). Thermoluminescence and mechanoluminescence of Eu doped Y_2O_3 nanophosphors, *Phys. Procedia*, 29, 97-103.
- [83] **Yanxia, N., Wenjie, Z., Ningbo, L., Zhiwu, L. ve Xinhua, X.** (2018). Chemiluminescence-triggered fluorophore release: Approach for in vivo fluorescence imaging of hydrogen peroxide, *Sensors Actuators B Chem.*, 281, 296-302.
- [84] **Teranishi, K.** (2017). Inhibition of bioluminescence in the living gills of the luminous fungus *Mycena chlorophos* by trans-4-aminocinnamic acid, *Biochem Biophys Res Commun.*, 488, 335-339.
- [85] **Quin, X., Xu, X., Lu, J. ve Zhu, Y.** (2019). Highly efficient electrochemiluminescence of quinoline and isoquinoline in aqueous solution, *Electrochem Commun.*, 101, 19-22.

- [86] **Jacobsohn, L. G., Bennett, B. L., Muenchausen, R. E., Smith, J. F. ve Cooke, D. W.** (2006). Optical and structural characterization of nanostructured $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}$, *Proc. SPIE*, 6321, 63210J-63210J-9.
- [87] **Pflieger, R., Gravier, L., Guillot, G., Ashokkumar, M. ve Nikitenkoa, S. I.** (2018). Inverse effects of the gas feed positioning on sonochemistry and sonoluminescence, *Ultrason Sonochem.*, 46, 10-17.
- [88] **Liu, Z., Yu, L., Wang, Q., Tao, Y., ve Yang, H.** (2011). Effect of Eu, Tb codoping on the luminescent properties of Y_2O_3 nanorods, *J. Lumin.*, 131, 12–16.
- [89] **Abramson, A.** (2003). The history of television, 1942-2000, *McFarland & Company*, London.
- [90] **Vij, D.R.** (1998). Luminescence of solids, *Plenum Press*, New York.
- [91] **Ray, B.** (1969). II-IV compounds, *Pergamon Press Edinburgh*, 92-93.
- [92] **Vecht, A.** (2001). Talk notes from course on luminescence emission and display, SID.
- [93] **Melgaard, S. D.** (2001). Energy Transfer Upconversion Processes, *NLO Final Proj.*, 1-5.
- [94] **Deluca, J.A.** (1980). Insert of quenchers into a phosphor lattice, *Journal Chem. Education*, 57, 541-545.
- [95] **Gao, Y., Yang, F., Han, W., Fang, Q. ve Xu, Z.** (2014). Quasi-spherical LuBO_3 nanoparticles: Synthesis, formation, and luminescence properties, *Mater. Res. Bull.*, 51, 13-18.
- [96] **Thomsen, K.J.** (2004). *Optically Stimulated luminescence techniques in retrospective dosimetry using single grains of quartz extracted from unheated material* (Doctoral dissertation). Roskilde, Denmark.
- [97] **Askeland, D.R.** (2010). The science and engineering of materials, 6th edition. USA.
- [98] **Vandenbergh, D.** 2004. *Investigation of the optically stimulated luminescence dating method for application to young geological sediments* (Doctoral dissertation). Universiteit Gent, Hollanda
- [99] **Kuzmany, H.** (2009). Solid-State spectroscopy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [100] **Fox, M.** (2001). Optical properties of solids, Oxford University Press.
- [101] **Lenahan, F. D.** (2016). Photoconductivity and minority carrier lifetime in tin sulfide and gallium arsenide semiconductors for photovoltaics, *Massachusetts Institute of Technology*, Boston.
- [102] **Zeghbroech, B.V.** (2011). Principles of semiconductor devices, <https://ecee.colorado.edu/~bart/book/>
- [103] **Wilson, J. ve Hawkes, J. F. B.** (2000). Optoelectronics, *Değişim yayınları*, Adapazarı.

- [104] **Çetin, A.** (2007). *Farklı metalik iyonlarla bombalanan ZnO örneklerinin fiziksel ve yapısal özelliklerinin nükleer, lüminesans ve diğer teknikler kullanılarak incelenmesi* (Doktora Tezi), Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [105] **Şahiner, E.** (2015). *Aleosismolojik çalışmalarda TL/OSL ve ESR yöntemlerinin kullanılması: Kütahta-Simav ve Kuzey Anadolu fay hattı* (Doktora Tezi), Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [106] **Bube, R. H.** (1960). Photoconductivity of solids. New York: Wiley.
- [107] **Örücü, H.** (2010). *Krom katkılanmış oksit kristallerin spektroskopisi* (Doktora Tezi), Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [108] **Melhuish, W. H.** (1984). Molecular luminescence spectroscopy, *Pure and Applied Chemistry*, 56, 231-245.
- [109] **Valeur, B.** (2002). Molecular fluorescence, principles and application, Wiley VCH, 8-11.
- [110] **Luff, B.J.** (1989). *Cathodoluminescence of oxides* (Doctoral dissertation). Sussex Üniversitesi, UK.
- [111] **Goldys, E. M.** (2009). Fluorescence applications in biotechnology and life sciences, Wiley-Blackwell.
- [112] **İlhan, M.** (2013). *Mekanokimyasal sentez yöntemiyle BaTa₂O₆ üretimi, Fe giderimi, lüminesans ve termodinamik özellikler* (Doktora Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [113] **Valuer, B. ve Berberan-Santos, M.N** (2012). Molecular fluorescence:principles and applicaitons. Wiley-VCH.
- [114] **Zhou, Y., Lü, M., Qiu, Z., Zhang, A., Ma, Q., Zhang, Yang, Z.** (2007). Photoluminescence characteristics of pure and Dy- doped ZnNb₂O₆ nanoparticles prepared by a combustion method, *Journal of Physical. Chemistry C*, 111, 10190-10193.
- [115] **Huang, C. L. ve Chiang, K. H.** (2008). Improved high-q microwave dielectric material using B₂O₃-doped MgNb₂O₆ ceramics”, *Materials Science and Engineering A*, 474, 243-246.
- [116] **Rob, J. ve Moore, E.A.** (2004). Metal ligad bonding. <https://doi.org/10.1039/9781847559456>.
- [117] **Manku, G.S.** (1980). Theoretical principles of inorganic chemistry, *Tata McGraw-Hill*, Delhi.
- [118] **Walsh, B. M.** (2006). Judd-Ofelt theory: principles and practices, *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, 403-433.
- [119] **Judd-Ofelt Analysis of RE-M Nanoclusters**, Chapter 7. 111–134. https://waseda.repo.nii.ac.jp/?action=repository_action_common_download&item_id=21229&item_no=1&attribute_id=20&file_no=11.
- [120] **Huang, H.** (2005). *Synthesis and characterization of lanthanide doped nanophosphors* (Doctoral dissertation). National University of Singapore.

- [121] **Bünzli, J. C. G. ve Eliseeva, S. V.** (2013). Intriguing aspects of lanthanide luminescence, *R. Soc. Chem. DOI: 10.1039/C2SC2xxx*
- [122] **Perrella, R.V., Santos, D. P., Poirier, G. Y., Góes, M. S., Ribeiro, S. J.L., Schiavon, M. A. ve Ferrari, J. L.** (2014). Er³⁺-doped Y₂O₃ obtained by polymeric precursor: Synthesis, structure and upconversion emission properties, *J. Lumin.*, 149, 333-340.
- [123] **Adler, R. P. I., Otte, H. M. ve Wagner, C. N. J.** (1970). Determination of dislocation density and stacking fault probability from X-ray powder pattern peak profiles, *Metall. Trans.*, 1, 2375-2382,
- [124] **Mote, V., Purushotham, Y. ve Dole, B.** (2012). Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *J. Theor. Appl. Phys.*, 6, 2-9.
- [125] **Irfan, H., Racik, M. K., ve Anand, S.** (2018). Microstructural evaluation of CoAl₂O₄ nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods, *J. Asian Ceram. Soc.*, 6, 54-62.
- [126] **Srinivasan, R., Yogamalar, R. ve Bose, A. C.** (2010). Structural and optical studies of yttrium oxide nanoparticles synthesized by co-precipitation method, *Mater. Res. Bull.*, 45, 1165-1170.
- [127] **Silver, J., Martinez-Rubio, M., Ireland, T., Fern, G. ve Withnall, R.** (2001). The effect of particle morphology and crystallite size on the upconversion luminescence properties of erbium and ytterbium co-doped yttrium oxide phosphors, *J. Phys. Chem. B*, 105, 948-953.
- [128] **Van, T. T., Bargar, J. P. ve Chang, J. R.** (2006). Er coordination in Y₂O₃ thin films studied by extended X-ray absorption fine structure, *J. Appl. Phys.*, 100, 023115.
- [129] **Meza-Rocha, A. N., Huerta, E. F., Caldiño, U., Carmona-Téllez, S., Bettinelli, M., Speghini, Falcony, C.** (2015). Dependence of the up-conversion emission of Li⁺ co-doped Y₂O₃:Er³⁺ films with dopant concentration, *J. Lumin.*, 167, 352-359.
- [130] **Li, D., Jiang, M., Cueff, S., Dodson, C. M., Karaveli, S. ve Zia, R.** (2014). Quantifying and controlling the magnetic dipole contribution to 1.5-μm light emission in erbium-doped yttrium oxide, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 89, 1-5.
- [131] **Kumar, Y., Pal, M., Herrera, M. ve Mathew, X.** (2016). Effect of Eu ion incorporation on the emission behavior of Y₂O₃ nanophosphors: A detailed study of structural and optical properties, *Opt. Mater. (Amst.)*, 60, 159-168.
- [132] **Osipov, V. V., Solomonov, V. I., Spirina, A. V., Vovkotrub, E. G. ve Strekalovskii, V. N.** (2014). Raman scattering and luminescence of yttria nanopowders and ceramics, *Opt. Spectrosc.*, 116, 946-955.
- [133] **Yashima, M., Lee, J., Kakihana, M. ve Yoshimura, M.** (1997). Raman spectral characterization of existing phases in the Y₂O₃-Nb₂O₅ system, *J. Phys. Chem. Solids*, 58, 1593-1597.

- [134] **Viezbicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E. ve Birnie, D. P.** (2015). Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system, *Phys. Status Solidi Basic Res.*, 252, 1700-1710.
- [135] **Tauc, J., Grigorovici, R. ve Vancu, A.** (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Status Solidi*, 15, 627-637.
- [136] **Davis, E. A. ve Mott, N. F.** (1970). Conduction in non-crystalline systems V: Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors, *Philos. Mag.*, 22, 903.
- [137] **Mott, N. F. ve Davis, E. A.** (1979). Electronic processes in non- crystalline materials, Clarendon Press, Oxford, New York.
- [138] **Kumar, V., Som, S., Kumar, V., Ntwaeaborwa, O. M., Coetsee, E., Swart, H. C.** (2014). Tunable and white emission from ZnO:Tb³⁺ nanophosphors for solid state lighting applications, *Chem. Eng. J.*, 255, 541-552.
- [139] **Kumar, J. B. P., Ramgopal, G., Vidya, Y. S., Anantharaju, K. S., Prasad, B. D., Sharma, Nagabhushana, H.** (2015). Bio-inspired synthesis of Y₂O₃: Eu³⁺ red nanophosphor for eco-friendly photocatalysis, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 141, 149-160.
- [140] **Agrawal, S. ve Dubey, V.** (2014). Down conversion luminescence behavior of Er and Yb doped Y₂O₃ phosphor, *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, 7, 601–606.
- [141] **Tikhomirov, V. K., Adamo, G., Nikolaenko, A. E., Rodriguez, V. D., Gredin, P., Mortier, M., Moshchalkov, V. V.** (2010). Cathodo- and photoluminescence in Yb³⁺-Er³⁺ co-doped PbF₂ nanoparticles, *Opt. Express*, 18, 8836-8846.
- [142] **CIE** (2005). *Fundamental chromaticity diagram with physiological axes-part1*.
- [143] **Jayaramaiah, J. R., Lakshminarasappa, B. N. ve Nagabhushana, K. R.** (2015). Luminescence performance of europium-doped yttrium oxide thin films, *J. Lumin.*, 157, 63-68.
- [144] **Bordun, O. M., I. . Bordun, I. O. ve Kukharskyy, I.Y.** (2017). Cathodoluminescence of Y₂O₃: Eu thin films obtained by RF sputtering, *J. Appl. Spectrosc.*, 84, 249-254.
- [145] **Allieri, B., Depero, L. E., Marino, A., Sangaletti, L., Caporaso, L., Speghini, A. ve Bettinelli, M.** (2000). Growth and microstructural analysis of nanosized Y₂O₃ doped with rare-earths, *Mater. Chem. Phys.*, 66, 64-171.
- [146] **Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. ve Bomben, K. D.** (1992). Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation.
- [147] **Jadhav, A.P., Pawar, A., Kim, C. W., Cha, H.G., Pal, U. ve Kang, Y. S.** (2009). Effect of different additives on the size control and emission properties of Y₂O₃:Eu³⁺ nanoparticles prepared through the coprecipitation method, *J. Phys. Chem. C*, 113, 16652-16657.

- [148] **Oktay, S., Kahraman, Z., Urgan, M. ve Kazmanli, K.** (2015). XPS investigations of tribolayers formed on TiN and (Ti,Re)N coatings, *Appl. Surf. Sci.*, 328, 255-261.
- [149] **Phan, T. L., Chung, D. N., Thang, P. D., Huyen, P. T., Manh, T. V., Ho, T. A., Yu, S. C.** (2015). Crystal Structure and photoluminescence properties of Eu-doped Y_2O_3 nanoparticles prepared by mechanical milling, *Mater. Trans.*, 56, 1412-1415.
- [150] **Gajovic, A., Tomasic, N., Djerdj, I., Su, D.S. ve Furic, K.** (2008). Influence of mechanochemical processing to luminescence properties in Y_2O_3 powder, *J Alloy Compd.*, 456, 313-319.
- [151] **Konrad, A., Fries, T., Gahn, A., Kummer, F., Herr, U., Tidecks R. ve Samwer, K.** (1999). Chemical vapor synthesis and luminescence properties of nanocrystalline cubic $Y_2O_3:Eu$, *J. Appl. Phys.*, 86, 3129-3133.
- [152] **Babitha, K. K., Sreedevi, A., Priyanka, K. P., Sabu, B. ve Varghese, T.** (2015). Structural characterization and optical studies of CeO_2 nanoparticles synthesized by chemical precipitation, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 53, 596-603.
- [153] **Pandu, R., Yadav, K. L., Kumar, A., Reddy, P. R. ve Gupta, A. V.** (2010). Effect of sintering temperature on structural and electrical properties of $BiFeO_3$ multiferroics, *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, 17, 481-485.
- [154] **Kumar, D., Singh, M. ve Singh, A. K.** (2018). Crystallite size effect on lattice strain and crystal structure of $Ba_{1/4}Sr_{3/4}MnO_3$ layered perovskite manganite, *AIP Conf. Proc.*, 1953, 030185.
- [155] **Cui, J. ve Hope, G. A.** (2015). Raman and fluorescence spectroscopy of CeO_2 , Er_2O_3 , Nd_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , La_2O_3 , and Tb_4O_7 , *J. Spectrosc.*, 940172.
- [156] **Park, J., Back, N. G., Kwak, M., Jun, B., Choi, B. Moon, Kim, J.** (2007). Synthesis and properties of luminescent $Y_2O_3:Tb^{3+}$ (5, 8, 12 wt.%) nanocrystals, *Mater. Sci. Eng. C*, 27, 998-1001.
- [157] **Krebs, J. K. ve Barninger, Z. J.** (2010). Decay dynamics of Eu^{3+}/Tb^{3+} in solution-processed Y_2O_3 , *J. Lumin.*, 130, 1305-1307.



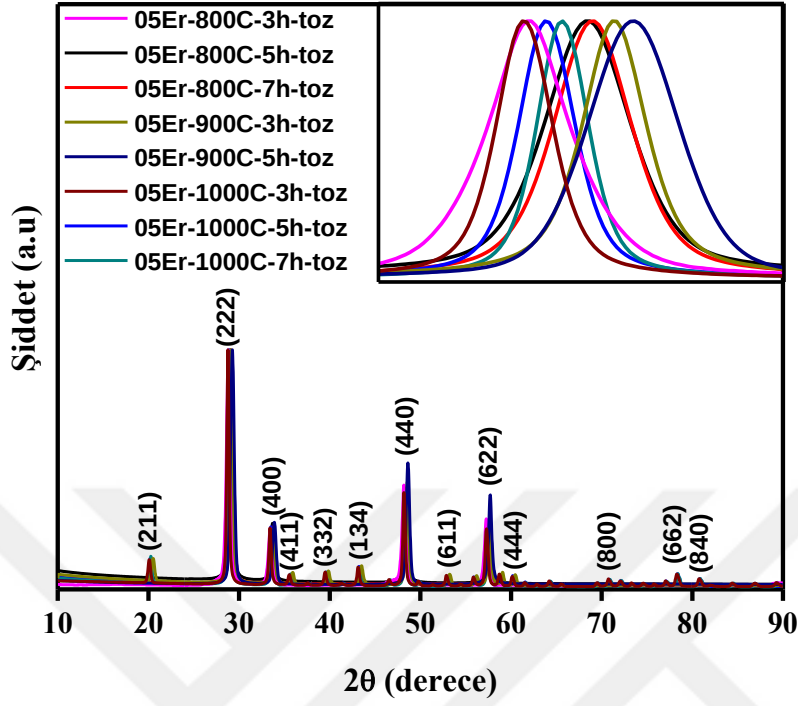
EKLER

EK A: Katkılı Y_2O_3 numunelerinin XRD dataları.

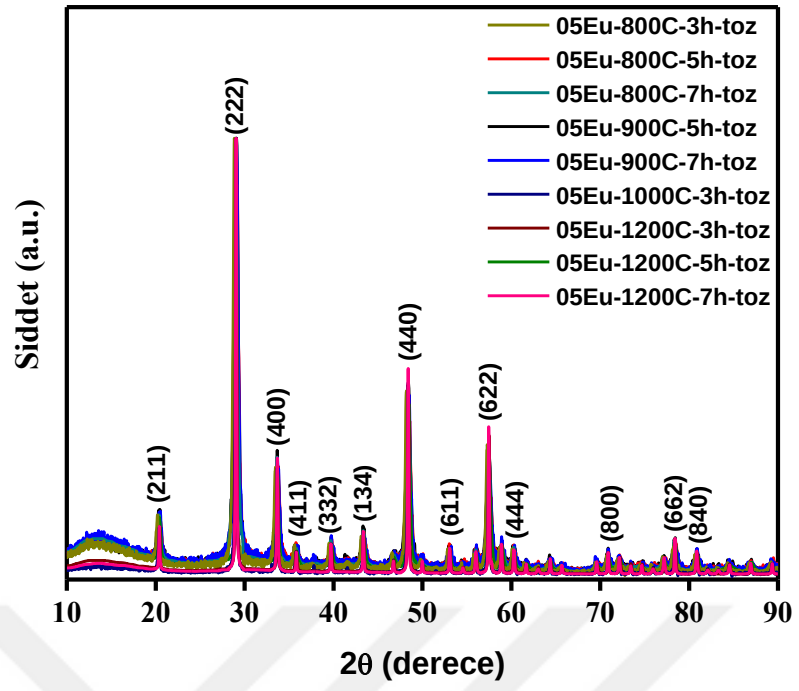
EK B: 380 nm uyarım kaynağıyla uyarılan numunelere ait PL grafiğı.



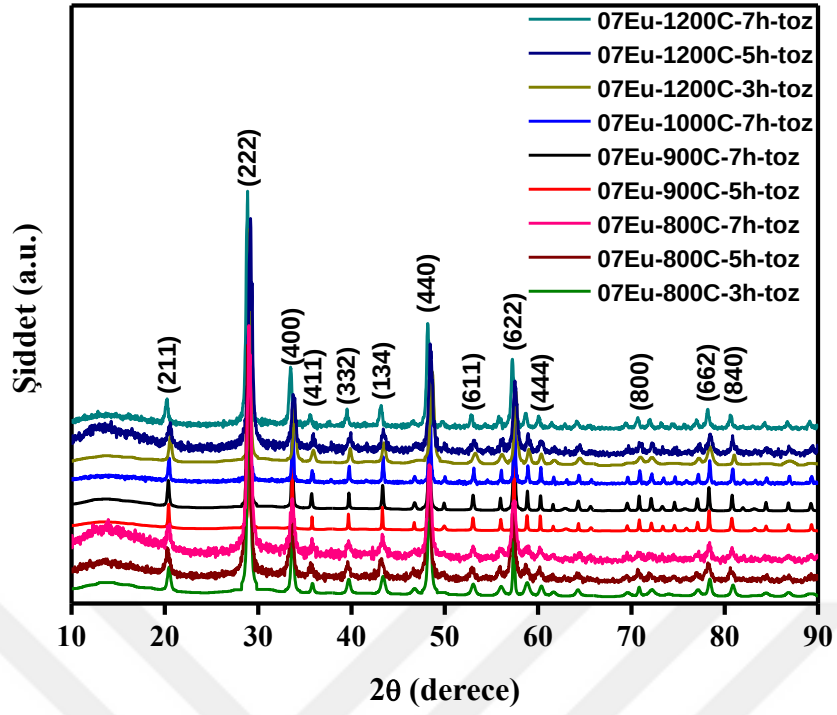
EK A: Katkılı Y_2O_3 numunelerinin XRD dataları.



Şekil A.1: Farklı sıcaklık ve sürelerde kalsinasyona uğramış % 5 Er katkılı Y_2O_3 numunelerinin XRD dataları.

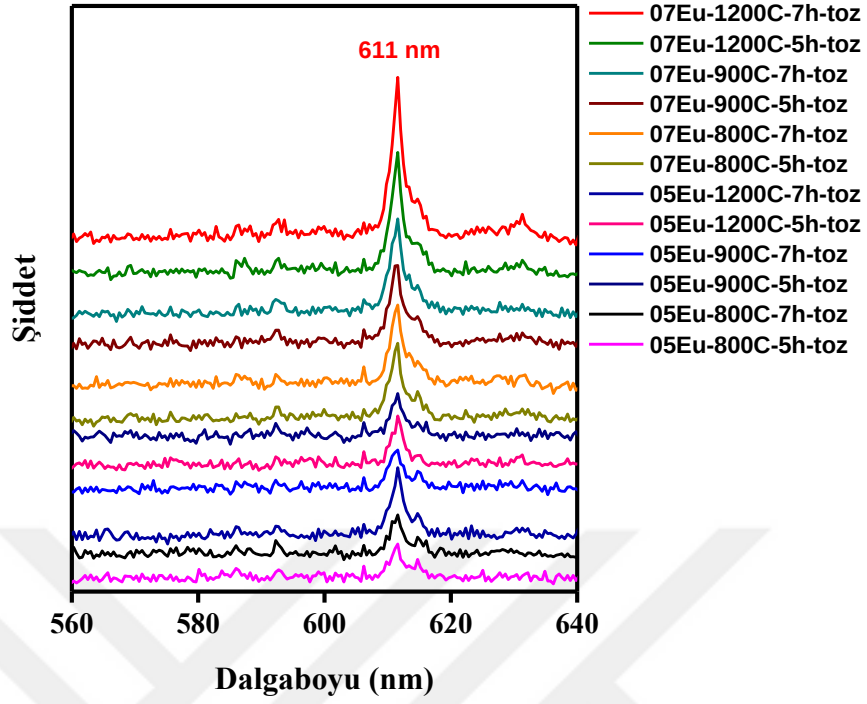


Şekil A.2: % 5 Eu katkılı Y₂O₃ numunelerinin farklı sıcaklık ve sürelerde alınmış XRD dataları.



Şekil A.3: % 7 Eu katkılı Y_2O_3 numunelerinin farklı sıcaklık ve sürelerde alınmış XRD dataları.

EK B: 380 nm uyarım kaynağıyla uyarılan numunelere ait PL grafiği.



Şekil B.1: Farklı sıcaklık ve sürelerde 380 nm uyarım kaynağıyla uyarılan numunelere ait PL grafiği.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Fatma Ünal
Doğum Tarihi ve Yeri : 1987-Bafra
E-posta : fatmaunal@hitit.edu.tr, unalfat@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2010, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek lisans** : 2013, Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2010-2011 Hitit Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalıştı.
- 2011-2013 Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalıştı.
- 2013-2018 İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalıştı.
- 2018-devam Hitit Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Unal, F., Kaya, F., Kazmanli, K.** 2019. Effects of Dopant Rate and Calcination Parameters on Photoluminescence Emission of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ Phosphors: A Statistical Approach. *Ceramics International*, 45(14), 17818-17825.

- **Unal, F.,** Kazmanli, K. 2019. Production of Un-Doped and Er-Doped Y_2O_3 Thin Films by Electron Beam Evaporation Method. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, basım aşamasında.
- **Unal, F.,** Gurmen, S., Kazmanli, K., Urgan, M. Optical Properties of Y_2O_3 and Er-Doped Y_2O_3 Thin Films. *European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2017)*, September 17-22, 2017 Selanik, Yunanistan.
- **Unal, F.,** Gurmen, S., Kazmanli, K., Urgan, M. Investigation of Photoluminescence Properties of Eu-Doped Y_2O_3 Powders. *2nd International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC'17)*, October 11-13, 2017 Kapadokya, Nevşehir.
- **Unal, F.,** Kazmanli, K., Urgan, M. XPS Studies of Eu-Doped Yttrium Oxide Powders. *The Internatinonal Conference on Materials Science, Mechanical and Automotive Engineerings and Technology (IMSMATEC'18)*, April 10-12, 2018 Çeşme, İzmir.
- **Unal, F.,** Kazmanli, K., Urgan, M. Microstructural Investigation of Eu-Doped Y_2O_3 Powders. *The Internatinonal Conference on Materials Science, Mechanical and Automotive Engineerings and Technology (IMSMATEC'18)*, April 10-12, 2018 Çeşme, İzmir.
- **Unal, F.,** Kaya, F., Gurmen, S., Kazmanli, K., Urgan, M. The Effect of Calcination Temperature, Time and Dopant Rate on Crystallite Size of Doped Y_2O_3 Nanopowders. *19th International Metallurgy and Materials Congress (IMMC2018)*, October 25-27, 2018 İstanbul, Türkiye.
- **Unal, F.,** Emil, E., Gurmen, S., Kazmanli, K., Urgan, M. Microstructural Investigation of Nanostructured Er-Doped Yttrium Oxide Powders. *19th International Metallurgy and Materials Congress (IMMC2018)*, October 25-27, 2018 İstanbul, Türkiye.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Unal, F.,** Topuz, A. 2014. Mechanical Properties of Boron-Treated Ferritic GGG40.3 Ductile Cast Iron. *Materials Testing*, 56 (6), 483-485.
- **Unal, F.,** Topuz, A. 2016. Growth Kinetics of Boride Layers Formed on GGG40.3 Ductile Iron. *Materials Testing*, 58 (5), 418-421.
- **Unal, F.,** Topuz, A. Boriding of Ferritic GGG40.3 Ductile Iron. *2nd International Surface Treatment Symposium (ISTS2014)*, June 25-27, 2014 İstanbul, Türkiye.
- **Unal, F.,** Topuz, A. The Effect of Powder Size on Boronizing of Ductile Iron. *1st International Conference on Materials Design and Applications (MDA2016)*, June 30 - July 1, 2016 Porto, Portekiz.
- **Unal, F.,** Emil, E., Gurmen, S., Kazmanli, K., Urgan, M. Characterization of Yb^{3+} Doped Y_2O_3 Thin Films Prepared by Electron Beam Evaporation Method. *European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2017)*, September 17-22, 2017 Selanik, Yunanistan.
- Emil, E., **Unal, F.,** Kazmanli, K., Gurmen, S. Cathodoluminescence Studies and Characterization of Yb Doped Y_2O_3 Particles Synthesized by Wet Chemical Method. *19th International Metallurgy and Materials Congress (IMMC2018)*, October 25-27, 2018 İstanbul, Türkiye.

- **Unal, F.,** Topuz, A. The Effect of Powder Size on Wear and Friction Behavior of Borided Ductile Iron. *The Internatinonal Conference on Materials Science, Mechanical and Automotive Engineerings and Technology (IMSMATEC'19)*, June 21-23, 2019 Kapadokya, Nevşehir.

