T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
KATIHAL FİZİĞİ BİLİM DALI

NADİR TOPRAK İYONLARIYLA KATKILANDIRILMIŞ $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ FOSFORLARININ SOL-JEL METODU İLE SENTEZİ, YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Berk AYDIN

DANIŞMAN
Prof. Dr. Ahmet ÇETİN

II. DANIŞMAN
Öğr. Gör. Dr. İlker Çetin KESKİN



MANİSA-2021

Berk AYDIN	**NADİR TOPRAK İYONLARIYLA KATKILANDIRILMIŞ $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ FOSFORLARININ SOL-JEL METODU İLE SENTEZİ, YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**	**2021**

TEZ ONAYI

Berk AYDIN tarafından hazırlanan **"Nadir Toprak İyonlarıyla Katlandırılmış $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ Fosforlarının Sol-Jel Metodu ile Sentezi, Yapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi"** adlı tez çalışması 03/12/2021 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Katıhal Fiziği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman **Prof. Dr. Ahmet ÇETİN**
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi **Prof. Dr. Rana KİBAR**
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi **Dr. Öğr. Üyesi Murat TÜREMİŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Berk AYDIN

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ III
ŞEKİLLER DİZİNİ IV
TEŞEKKÜR VI
ÖZET VII
ABSTRACT VIII
1. GİRİŞ 1
1.1. Literatür Özeti 2
2.1. Atomların Genel Yapısı 5
2.2. Atomların Kısımları 5
2.2.1. Çekirdek (Merkez) 5
2.2.2. Katmanlar 6
2.2.3. Enerji Seviyeleri 7
2.3. Kimyasal Bağların Yapısı 10
2.3.1. İyonik Bağ 10
2.3.2. Kovalent Bağ 11
2.3.2.1 Apolar Kovalent Bağ 11
2.3.2.2. Polar Kovalent Bağ 12
2.3.2.3. Wan Der Waals Bağları 12
3.1. Lüminesansın Genel Özellikleri 14
3.2. Lüminesans Çeşitleri 15
3.2.1. Fotolüminesans (PL) 15
3.2.2. Kemilüminesans 16
3.2.3. Termolüminesans (TL) 17
3.2.4. Radyolüminesans (RL) 18
3.2.5. Katodolüminesans (CL) 19
3.2.6. Optiksel Uyartımlı Lüminesans (OSL) 19
3.2.7. Elektrolüminesans (EL) 19
3.2.8. Biyolüminesans 20
3.2.9. Lyolüminesans 21
3.2.10. Tribolüminesans 21
3.2.11. Piezolüminesans 21
3.2.12. Sonolüminesans 21
3.2.13.Kristalolüminesans 22
4.FOSFORLAR VE SENTEZLENME YÖNTEMLERİ 22

4.1. Fosforların Tanımı 22
4.2. Fosforların Uygulamada Pratiği 24
4.3. Fosforların Birleşme Metotları 24
4.3.1. Katıhal Sentez Yöntemi 24
4.3.1.1. Toz Oluşturma 25
4.3.1.2. Kalsinasyon İşlemi 26
4.3.1.3. Sentez Sonlanması 27
4.3.2. Mikrodalga Sentezi 27
4.3.3. Islak Sentez Yöntemleri 28
4.3.3.1. Yardımcı ile Çökelme Yöntemi 28
4.3.3.2. Sol-Jel Metodu 28
4.3.3.3. Hidrotermal Sentez Yöntemi 29
4.3.3.4. Solvotermal Metodu 30
4.3.3.5. Kolloid Kimyasal Yöntemi 31
4.3.3.6. Tutuşma Yöntemi 31
4.3.3.7. Püskürtme Proliz Metodu 32
5. MATERYAL VE YÖNTEMLER 33
5.1. Nadir Toprak İyonlarıyla Katkılandırılmış $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ Fosforların Hazırlanması 33
5.2. Isıl İşlem Süreci 34
5.3 Analizin Detaylandırılması 34
5.3.1 TG/DTA Analizi 35
5.3.2. XRD Analizi 35
5.3.3. Optik Soğurma Analizleri 36
5.3.4. Lüminesans Analizleri 38
5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Metodu ve Görüntüleri 39
6. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 47
6.1. Parçacık Morfolojisi ve Kristal Yapısı Analizleri 47
6.2. Radyolüminesans Spektrumlarının Analizleri 48
6.3. Termolüminesans Spektrumlarının Analizleri 51
7. SONUÇ VE ÖNERİLER 54
KAYNAKLAR 56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltma	Açıklaması
PL	Fotolüminesans
RL	Radyolüminesans
TL	Termolüminesans
EL	Elektrolüminesans
CL	Katodolüminesans
CRT	Katot Işın Tüpü
AKB	Atomik Kütle Birimi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
NTE	Nadir Toprak Elementleri
FEG-SEM	Alan Emisyon Tabancası-Taramalı Elektron Mikroskopu
TG	Termo-Gravimetri
UV	Mor ve Ötesi
VUV	Vakum Mor ve Ötesi
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Bohr Atom Modeli 7
Şekil 2.2. Elektron Yörüngeleri 8
Şekil 2.3. S ve P Kabuklarına Ait Yörüngesel Davranışlar 8
Şekil 2.4. S orbitali 2 elektron alır, P orbitali 6 elektron alır,D orbitali 10 elektron alır, F orbitali 14 elektron alır. ($1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^6$ $5s^2$ $4d^{10}$ $5p^6$ $6s^2$…) 10
Şekil 2.5. Na elementi ve Cl ametaline ait İyonik Bağ Oluşumu ….....11
Şekil 2.6. İki Oksijenin Oluşturduğu Kovalent Bağ 12
Şekil 2.7. Su (H_2O) Molekülü 12
Şekil 2.8. İletken, Yarı İletken ve Yalıtkan Maddelerin Band Genişlikleri 13
Şekil 3.1. Yasak Band Aralığıdaki Donör ve Akseptör Boşluklar 15
Şekil 3.2. Floresans ve Fosforesansa Ait Düzeyler Arası Geçişler 16
Şekil 3.3. TL Prensibi Çalışması 17
Şekil 3.4. Diyot Akım Şeması 20
Şekil 3.5. Zehirli Deniz Yosun Türü 20
Şekil 3.6. Balonların, 44kHz Ses Dalgasında 10,20,30,40 Watt Güç ile Parıldama Durumu 22
Şekil 4.1. E.M Dalga Spektrumu.....23
Şekil 4.2. Katı Hal Reaksiyonun Fosfor Sentezi 26
Şekil 4.3. Farklı Sol-Jel Ürünlerinin Gösterimi 29
Şekil 4.4. Hidrotermal Zeolit Sentezi 30
Şekil 5.1. (a)Kurutulmuş jellerin ısıl işlem rejimin gerçekleştirildiği Protherm MoS 160\2 fırın. (b) Kayık tipi alümina kroze. (c) Agat havan 34
Şekil 5.2. Seiko II 7300 TG/DTA cihazı 35
Şekil 5.3. (a) PANalytical EMPYREAN XRD cihazı. (b) Gonyometre sistemi 36
Şekil 5.4. Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR spektrofotometre cihazı 37
Şekil 5.5. Örnek odasının şematik gösterimi 37
Şekil 5.6. (a) RL analizleri için kullanılan sistem. (b) RL sisteminde örnek odası. ..39
Şekil 5.7. SEM Elektron mikroskobu 40
Şekil 5.8. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ örneğine ait 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü 41
Şekil 5.9. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ örneğine ait 20000 büyütmedeki SEM görüntüsü 41
Şekil 5.10. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ örneğine ait EDX spektrumu.....42
Şekil 5.11. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb%1) örneğine ait 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü 42
Şekil 5.12. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb%1) örneğine ait 20000 büyütmedeki SEM görüntüsü 43
Şekil 5.13. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb%1) örneğine ait EDX spektrumu 43
Şekil 5.14. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb/Sm %0.5)örneğine ait 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü 44
Şekil 5.15. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb/Sm %0.5)örneğine ait 20000 büyütmedeki SEM görüntüsü 44
Şekil 5.16. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb/Sm %0.5) örneğine ait EDX spektrumu 45
Şekil 5.17. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb/Sm %1)örneğine ait 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü 45
Şekil 5.18. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb/Sm %1) örneğine ait 15000 büyütmedeki SEM görüntüsü 46

Şekil 5.19. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb/Sm %1.5) örneğine ait 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü 46
Şekil 5.20. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb/Sm %1.5) örneğine ait 15000 büyütmedeki SEM görüntüsü 47
Şekil 6.1. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ değişik oranlarda Tb ve Sm katkılı X ışınımı grafiği ..48
Şekil 6.2. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ RL Spektrumunda Uyarılma Grafiği 49
Şekil 6.3. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ fosforunun Tb ve Sm katkılı RL Spektrumunda Uyarılma Grafiği 50
Şekil 6.4. Sm ve Tb Nadir Toprak Elementlerine Ait Enerji Diyagramı 51
Şekil 6.5. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ Fosforunun TL Spektrumu 52
Şekil 6.6. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ Fosforuna Tb ve Sm Katkısı Sonrası TL Spektrumu ...53

TEŞEKKÜR

Tez çalışmasının her aşamasında bilgi ve deneyimleri ile yanımda olduğu için Sn. Prof. Dr. Ahmet Çetin, Sn. Prof. Dr. Rana Kibar ve Sn. Öğr. Gör. Dr. İlker Çetin Keskin'e sonsuz teşekkürlerimi iletirim.

Bu süreçte yanımda olan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Berk AYDIN

Manisa, 2021

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Nadir Toprak İyonlarıyla Katlandırılmış $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ Fosforlarının Sol-Jel Metodu ile Sentezi, Yapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Berk AYDIN

Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet ÇETİN
II. Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İlker Çetin KESKİN

Yapılan çalışmada, daha önce araştırılması gerçekleştirilmemiş olan Kalsiyum Magnezyum Tungstat fosforunun çeşitli lüminesans özellikleri üzerine araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Bu araştırmalar süresince $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ fosforuna çeşitli nadir toprak iyonları katkılandırılmış olup bu iyonların $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ fosforuna etkisi incelenmiştir.

Mükemmel kristaliteye sahip ince homojen tozlar ıslak kimyasal yöntemlerle oluşturulur. Bu yöntemlerden en çok kullanılanı ise sol-gel yöntemidir. Bu yöntemle metal alkositler, metal tuzları gibi inorganik bileşiklerin çözeltileri belirli bir kimyasal süreçten geçmeleri sonucunda toz üretimi gerçekleşir. Sol-gel yöntemi ile yüksek saflıkta kristal yapılar üretilebildiği gibi kristalin içerisine dopant elementler de rahatlıkla eklenebilir.

Yapılan çalışmada Terbiyum ve Samaryum nadir toprak elementlerinin iyonları ile katkılandırılmış Kalsiyum Magnezyum Tungstat ($Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$) fosforları sol-gel yöntemi ile sentezlenmiş olup ilgili fosforların radyolüminesans cevapları (RL), termolüminesans cevapları (TL) ve X ışını kırınımı (XRD) analizleri sunulmuştur.

Araştırmalar neticesinde $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$'e ait Radyolüminesans araştırmasında 503 nm dalga boyunda maksimum değerler tespit edilmiş olup nadir toprak elementlerinin eklenmesiyle de çeşitli davranışlar gözlemlenmiştir. Ayrıca TL araştırmaları süresince daha zayıf sinyallerin verildiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kalsiyum Magnezyum Tungstat ($Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$), Radyolüminesans (RL), Termolüminesans (TL)

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Sol-Gel of $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ Phosphors Folded with Rare Earth Ions Method,

Synthesis, Investigation of Structural and Optical Properties

Berk AYDIN

Manisa Celal Bayar University
Institute of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet ÇETİN
2nd Supervisor: Instructor Dr. İlker Çetin KESKİN

In this study, researches were carried out on various luminescence properties of Calcium Magnesium Tungstate Phosphorus, which has not been investigated before. Throughout these studies, diversified rare earth ions were added to $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ phosphorus and the impact of these ions on $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ phosphorus was investigated.

Fine homogeneous powders with excellent crystallinity are formed by wet chemical methods. The most commonly used method is the sol-gel method. With this method, powder production occurs as a result of the solutions of inorganic compounds such as metal alkoxides and metal salts going through a certain chemical process. With the sol-gel method, high purity crystal structures can be produced, dopant elements can be easily added into the crystal.

In the study, Calcium Magnesium Tungstate ($Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$) phosphors doped with ions of Tb and Sm rare earth elements were synthesized by sol-gel method and radioluminescence responses (RL), thermoluminescence responses (TL) and X-ray diffraction (XRD) analyzes of related phosphors were presented.

As a result of the research, max values were detected at 503 nm wavelength in the Radioluminescence research of $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$, and different behaviours were observed with the addition of rare earth elements. In addition, it was determined that the added ions during TL studies gave weaker signals.

Key Words: Calcium Magnesium Tungstate ($Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$), Radioluminescence (RL), Thermoluminescence (TL)

1. GİRİŞ

Bu çalışmada kullanılan malzemeler ıslak kimyasal metotlardan olan sol-gel metodu ile sentezlenmiştir. Çalışmada bu teknik kullanılarak ana bileşiğimiz olan $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ fosforuna nadir toprak elementlerinden Tb (%1) katkılandırılmış olup Sm iyonu da (%0.5,%1 ve %1.5) olarak katkılandırılmıştır.

Tezin ilk bölümünde,sentezlenen fosforların artan Sm oranları ile katkılandırılmış Tb ile oluşturulan Kalsiyum Magnezyum Tungstat fosforlarının karakter özelliklerini ortaya çıkarmak için X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Katkılandırılmış olan fosforların lüminesans özelliklerinin belirlenmesi konusunda termolüminesans (TL) ve radyolüminesans (RL) spektrumları gözlemlenerek, sentezlenen bu malzemelerin lüminesans özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

Tezin ikinci bölümünde, atomların genel bağ yapılarına ait bilgiler verilmekte olup diğer yandan lüminesans çeşitleri hakkında bilgiler verilmiştir. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ fosforunun lüminesans özelliklerini incelediğimiz TL ve RL çalışmaları ile ilgili detaylı çalışma sunulacaktır.

Tezin üçüncü bölümünde, fosforların tanımı, tarihçeleri, genel durumları ve sentez yöntemleri hakkında bilgiler verilmiştir. Bu kısımda $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$'ın genel yapısana ait bilgiler mevcuttur.

Tezin dördüncü bölümünde, tez çalışmasında kullanılan Terbiyum ve Samaryum katkılı $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ fosforlarının hazırlanması, bu fosforlarının karakterizasyonunda kullanılan metotlar ve kullanılan ekipmanlar hakkında bilgiler verilmiştir.

Son bölümde ise yapılan araştırmalar derlenmiş olup elde edilen sonuçlar mevcut literatürle karşılaştırılmıştır.

1.1. Literatür Özeti

1995 yılında Çin'de Wei Shoulian ve çalışma arkadaşlarının gerçekleştirdiği araştırmalar sonucunda Tb iyonunun bir sulu çözelti içerisinde ışıldama davranışı sergilediği gözlemlenmiştir. Bu davranışın gözlemlenmesi esnasında Chemex reçinesine asetilaseton ile oluşturulan Tb^{+3} iyonu ile immobilazsyonu bir çözeltide, oda sıcaklığı koşullarında gözlemlenmiştir. Bu gözlemlerde 30 saniyelik bir tepki kullanılarak ışıldama tespit edilmiştir [1].

Beiling Yuan ve arkadaşlarının gerçekleştirildiği bazı araştırmalarda Eu^{2+} ile aktifleştirilmiş $Ba_2CaMg_2Si_6O_{17}$ fosforları, geleneksel katı hal reaksiyonu ile sentezlendi. Faz oluşumlar X ışını kırınmları ile gözlemlendi. CaMg de bulunan bu fosforlarda çeşitli mavi ışık yayan bir ışıltı tespit edildi. Çeşitli nadir toprak iyonları da katkılandırılarak (Eu^{+2}) lüminesans merkezleri ve termal sönümleme enerjileri üzerine raporlar hazırlanmıştır [2].

$Na_2CaMg(PO_4)_2:Eu^{2+}$ Mn^{2+} fosforu üzerinde Jun Zhou ve Zhiguo Xia çeşitli çalışmalar gerçekleştirmiştir. Bu çalışmalarda $Na_2CaMg(PO_4)_2$ fosforunu yüksek sıcaklıkta katıhal metodu ile sentezlemiştir. Faz ve kristal analizleri yapılmıştır. Nadir toprak iyonları olan Eu^{2+} ve Mn^{2+} iyonları ile yapılan sentezlemeler sonucunda fosforun kırmızıdan mavi renge dönüşmeye başlandığı gözlemlenmiştir. Fotolüminesans ve ömür analizlerinde iyonların dipolleri arasındaki kararlı mesafenin yaklaşık 11 Agström olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum $Na_2CaMg(PO_4)_2:Eu^{2+}$ Mn^{2+} fosforunun iyi bir termal kararlılığa sahip olduğunu göstermiş olup fosforun belirli ölçümlerde renk değişimi yaptığını göstermiştir [3].

Hintli araştırmacı Arati Duragkar ele aldığı çalışmada; $Na_2CaMg(PO_4)_2$ ve $Na_2CaMg(PO_4)_2$-$x(SO_4)_x$, europium , samaryum ve disprosyum katkılandırılarak optik özellikli olmasıyla birlikte yakıt olarak da kullanılan üre sentezi gerçekleşti. Katı hal sentezi metodu ile fosforun homjenliği oluşturulmuştur. Fosforların XRD kırınmları belirlenmiş olup SEM taramaları ve RL taramaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar ile fosforun optik sistem için ışık dönüşümlü bir fosfor olduğunu göstermiştir. Araştırmalar içerisinde RL ve UV uygulamalarının yüzeyde herhangi bir radyoaktiviteye yol açmadığı gözlemlenmiştir [4].

Sumedha Tamboli ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda $CaMg_2(SO_4)_3$ ve $CaMg_2(SO_4)_3:Dy^{3+}$ fosforlarının çeşitli molaritelerlerde nadir toprak iyonları ile sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez ile oluşan bileşikler SAM yüzey analizi ve XRD ile analizleri gerçekleştirilmiştir. $CaMg_2(SO_4)_3$: Dy^{3+} fosforunun fotolüminesans (PL) uyarımı ve emisyon spekturumları Dy iyonunun karakteristlik emisyon ve uyarılma peak değerlerini göstermiştir. Malzeme üzerine gama ışınları gönderilmiştir. Işınlanmış olan bileşiğinin TL özelikleri araştırılmıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda 129 ℃ ve 355 ℃'de $CaMg_2(S0_4)_3$: Dy^{3+} için ℃ ve iki TL tepe noktası görülmüştür. Dy^{+3} iyonunun konstrasyonu artırıldıkça TL yoğunluğu artmış olup kızdırma eğrisinin doğallığının aynı kaldığı tespit edilmiştir [5].

Jin He ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda nadir toprak iyonu olan Tb^{3+} katkılı $GdAl_3$ (BO_3) fosfor üzerinde çeşitli araştırmalar gerçekleştirilmiştir. $GdAl_3(BO_3)$ bileşiğinde katkısız ve Tb^{3+} katkılandırılarak oda sıcaklığında çeşitli bant aralıkları tespiti gerçekleştirilmiştir. Bu bant aralıklarında çeşitli yöntemlerle sentezlenen doplu fosforlarda RL çalışmalarında çeşitli lüminesanslar oluşturulmuştur [6].

Çinli araştırmacı Haidong Ju ve çalışma arkadaşlarının gerçekleştirdiği araştırmalarda; Eu^{+2} eklenmiş $Ca_{12}Al_{10.6}Si_{3.4}O_{32}Cl_{5.4}$ fosfor elde edilmiştir. Bu fosfor ile yapılan RL sonuçlarında (320-450 nm) dalga boyu aralığında peak spektrumlar verdiği görülmüştür. Farklı elementler eklenerek bunlar Si ve Cl gibi elementlerle yapılan sonuçlardaysa Eu^{+2} iyonuna göre daha kızıl bir parıldama gözlemlenmiştir. Araştırmanın sonucunda bahse konu fosforunun diyot çalışmalarında kullanılması için uygun bir bileşik olduğu görülmüştür [7].

Hans Riesen isimli bilim adamının Avustralya'da yaptığı araştırmalarda, samaryum iyonları eklenmesiyle birlikte elde edilen BaFCl: Sm^{3+} mikron altı kristalleri, etkili bir foto-uyarılabilir X-ışını depolama fosforu haline getirilmiştir. 200-500 ℃ sıcaklık aralığında tavlama sonrasında depolama fosfor özelliklerinin tavlama sıcaklığı araştırılmış ve X ışınlı birlikte çökeltilmiş BaFCl: Sm^{3+} kristalitler (~ 400 nm boyutunda), tavlandığında Sm^{2+} ve Sm^{3+} iyonlarında maksimum pik değerleri gözlemlenmiştir. 4 saat 500 ℃. Makroskopik kristal (~ 3 mm) ve bilyalı öğütülmüş

nanopowderler ile yapılan bir karşılaştırmada ise (~ 30 nm), ayrıca BaFCl: Sm sistemdeki kristal boyutundan etkilendiğini izledi. TL
Makroskopik kristalin Sm^{2+} değeri, farklı sıcaklıklarda tavlanmış mikron altı tozların TL'si ile karşılaştırılıp çeşitli sonuçlar elde edilmiştir [8].

Yaozu Wang isimli ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği araştırlmalarda, makro gözenekli terbium katkılı $Ca_{12}Al_{14}O_{32}Cl_2$ (C12A7: Tb^{3+}) monolitleri, bir sol-jel yolu ile sentezlediler. Faz ayrımı ve ışıldama performansları ve Ag^{+}'in sudaki tespiti ile birlikte C12A7: Tb^{3+} monolitlerini detaylı olarak incelemişlerdir. Hidroliz ve dimerizasyon simülasyonu C12A7 reaksiyonları sonuçlarında: Tb^{3}, Tb^{3+}'ün hidrolizi ve dimerizasyonunun Al^{3+}'ten önce olduğunu gösterir ve katkılı Tb^{3+} sistemin sol-gel geçişini etkileyecektir. Tb elemanının eklenmesi faz ayrımı ve sol-jel geçişinden elde edilen makroyapı ve makro gözenek boyutunu küçülttüğü tespit edilmiştir. C12A7 monoliti herhangi bir ısıl işlem, tek bir mayenit fazı C12A7: Tb^{3+} oluşturmadan makro yapıyı bozduğu ve Tb^{3+} iyonları Ca^{2+} iyonlarının yerini aldığı gözlemlenmiştir. C12A7'nin lüminesans yoğunluğu:% 3 Tb^{3+} monolit maksimuma ulaşır ve buna karşılık gelen makro gözenek boyutu ve gözenekliliği 0,3 mm ve% 79'dur. Elde edilen makro gözenekli C12A7: Tb^{3+} malzemesinin Ag iyonlarına karşı hassas bir yanıtı vardır ve umut verici bir floresan haline gelebildiği anlaşılmıştır [9].

Mingqi Yu ve çalışma arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmalarda: Çok fonksiyonlu malzemeler, birçok alandaki çeşitli uygulamaları nedeniyle son zamanlarda dikkat çekmiştir.
Bu çalışmada $CaWO_4$ nanokristalleri bir hidrotermal yöntemle hazırlanmıştır. Nanopartiküller, nanoteller ve mikro-boyutlu yapılar, reaksiyon sıcaklığı, Ca^{2+}, %2 oranında-O_4 kontrol edilerek elde edilmiştir. Nadir toprak iyonlarının morfoloji ve lüminesans özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Yukarı dönüşüm ve aşağı dönüşüm lüminesans davranışları $CaWO_4$'ün nadir toprak doping için mükemmel ev sahibi olduğu görülmüştür. $CaWO_4$: Er^{3+} nanotelleri, boyaya duyarlı güneş pillerinde de kullanılabileceği görülmüştür. Bu nedenle, bu çalışmada $CaWO_4$ nanokristallerinin sentezini ve gelecekteki önemli uygulamaları olan nadir toprak dopingi ile morfolojisi ve lüminesansları aydınlatma ve ekran uygulamalarında yüksek performanslı güneş enerjisi elde etmek için yeni bir strateji sağladığı görülmüştür [10].

Alman araştırmacı Adrian Mattner ve arkadaşlarının incelemelerinde, $CaWO_4$: Eu^{3+}, Sm^{3+}'dan oluşan ve kalıcılık gösteren nanoparçacıklar için hızlı ve hafif bir sentez prosedürü ile ışımalar gözlemlenmiştir. Dietilen glikolde birlikte çökeltmenin kullanılması ve daha sonra ısıtılması, gün ışıltısı göstermeyen kristalli ürün, ksa bir 30 dakikalık tavlama aşamasından sonra, artan kristallik görünür kalıcı lüminesansa yol açtığı tespit edilmiştir. Ürünün kristalliği ile ürün arasındaki korelasyonun lüminesansın kalıcılığını açıkça göstermiştir. Dop edilen Eu^{3+} iyonları nedeniyle tercih edilen kırmızı emisyon nedeniyle bu nanoparçacıkların bu araştırmada tespit edildiği gibi biyo görüntülemelerde de kullanılabileceği tespit edilmiştir [11].

2. ATOMLARIN YAPISI

2.1. Atomların Genel Yapısı

Modern kimya modern atom kuramı esas alınarak geliştirilmiştir. Atomun yapısı ve atomların bu yapıya dayalı kimyasal etkileşim sistemini öğrenmek kimya eğitimi için çok önemlidir. Atomlar tek tek tartılamaz, ölçülemez ve doğrudan incelenemezler. Bu nedenle, atomun yapısıyla ilgili kuramın geliştirilmesinde ancak dolaylı yoldan elde edilen kanıtlar kullanılmıştır. Kapalı bir kutunun kutunun içerisindeki içerisindeki cismin ne olduğunu konusunda konusunda kutuyu açmadan tahmin yürütmeye benzetilebilir.

Var olan ve bilinen kaynaklardan hareketle bilinmeyen bir hedefi basit ve anlaşılır hale getirmek için yapılan işlemler bütününe modelleme denir. Atom alışılagelmiş modelinde, hızlı bir şekilde hareket eden elektronlar tarafından çevrilmiş nötron ve protonlardan oluşan küçük bir çekirdekten oluşmaktadır.

2.2. Atomların Kısımları

2.2.1. Çekirdek (Merkez)

Atom çekirdeğinin yapısında proton ve nötronlar bulunmaktadır. Her elementin atomu kendine özgü sayıda proton sayısı içerir. Aslında proton sayıları bizim hangi atomu araştırdığımızı belirler. Bir atomdaki proton sayısına o atomun atom numarası denir. Buna karşılık elementteki nötron sayısı değişkenlik gösterebilir.

Aynı atomun sadece nötron sayıları farklıysa buna izotop adı verilir. Atomun proton ve nötron sayısı beraber kütle numarası olarak adlandırılır.

Atom çekirdeği izole bileşen parçacıkların ağırlık toplamından daha azdır. Gerçek kütle ve bileşenler arasındaki fark, kütle farkıdır. Kütle farkı, **Δ**m, Einstein denklemiyle, çekirdekteki bağ enerjisiyle ilgilidir.

$$\Delta E = \Delta m c^2 \quad (2.1)$$

Burada c ışık hızı (m), **Δ**m kütle farkı (kg)'dir. Nötron ve protonları birbirine bağlayan çekirdek güçleri güçlüdürler ve her bir çekirdek parçacığı için bağ enerjisi yaklaşık olarak $1{,}4 \times 10^{-12}$ Joule'dür.

Elementlerin Çekirdekte bulunan protonlar, atomun (o elementin) tüm kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirler. Sonuç olarak proton sayılarının farklı olması o elementlerin ayrı özelliklere sahip olduğunu göstermektedir.

2.2.2. Katmanlar

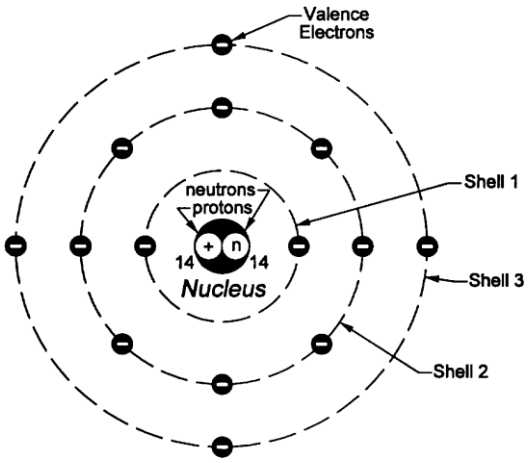
Çekirdek, hacim olarak küçük olmasına karşın, atomun tüm kütlesini oluşturur. Çekirdekte proton ve nötronlar bulunur. Elektronlar ise çekirdek çevresindeki katmanlarda bulunur. Elektronların bulunma olasılığının olduğu bölgelere elektron bulutu olarak adlandırılır.

Niels Bohr çeşitli araştırmalar yaparak ilk atom kuramını öne sürmüştür. Bohr'a göre; elektronlar sadece belirli (kuantumlu) enerji seviyelerinde veya durumdadır. Aynı zamanda hareket eden elektronun enerji yaymadığını, enerji seviyelerinde değişiklik gerçekleştiği takdirde ortaya enerji çıktığı belirlenmiştir. Değişen seviyeler farkına eşit bir kuantum ışıması (foton) yayılır.

$$E_{rad} = E_2 - E_1 = h_\gamma \quad (2.2)$$

Ayrıca Bohr'a göre atomun kararlılık seviyeleri, elektronun dairesel yörüngelerdeki hareketlerinden kaynaklanmaktadır. Elektronların (*mvr*) açısal momentumu $h/2\pi$'nin tam katlarıdır.

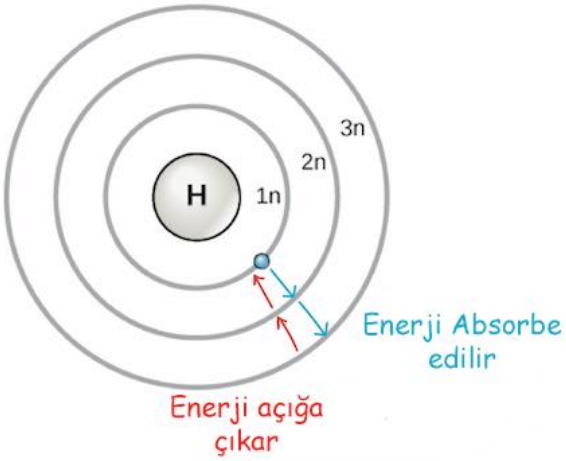
$$mvr = n \times (h/2\pi) \quad (2.3)$$



Şekil 2.1. Bohr Atom Modeli [12]

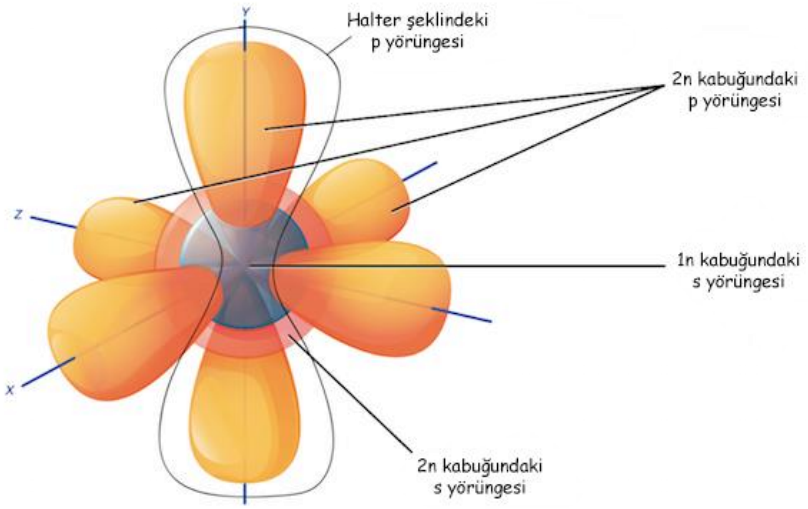
2.2.3. Enerji Seviyeleri

Bütün atomlara ait elektronlar, belirli yörüngelerde üzerinde hareket etmektedirler. Her bir elektron kabuğunun farklı enerji seviyesi bulunur: Atomun merkezine en kısa mesafede olan yörüngelerin enerjileri, çekirdeğe uzakta bulunanlara göre daha azdır. Kısacası, yörüngeler kendilerine özel bir katsayı olan "n" sembolü ile belirlenmiştir. Atomun çekirdeğine en yakında bulunan elektron "1n" adlandırılır. Elektronun yörüngeler üzeride bir yörüngeden diğerine geçebilmesi için, geçişi gerçekleşeceği yörüngeler arasındaki enerji farkına eşit olacak şekilde enerji değişimi gerçekleşmelidir. Bu enerji değişimi sonucunda enerji alınabilir veya verilebilir. Örneklendirmek gerekirse, elektron bir fotondan enerji alırsa uyarılmıştır. Bu elektron bir üst yörüngeye yerleşebilir; veya tam tersine, alt bir yörüngeye geçiş yapar. Bu şekilde bir enerji değişimi gerçekleşmiş olur. Genellikle bu enerji değişimleri ısı ve ışık biçiminde ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.2. Elektron Yörüngeleri [13]

Bohr atom modelinde, elektronların yörüngede bulunan durumlarını bir kabuk ve alt kabuklara benzetebiliriz. Bulunan kabukları s, p, d ve f harfleri ile sembolize edebiliriz. Kabuklar küre şeklinde ve yörüngelere yerleşmiştir. P alt kabukları, birbirlerine dik olacak şekilde dairesel davranış çizerler. Araştırmalarda özellikle karbon bulunan bileşiklerde s ve p yörüngeler arasında elektron etkileşimleri olduğu gözlemlenmektedir. Genellikle araştırmalar bu kabuklarda yapılmıştır fakat fazla elektron bulunan atomlarda d ve f kabuklarında da elektron davranışları oluşabilmektedir.



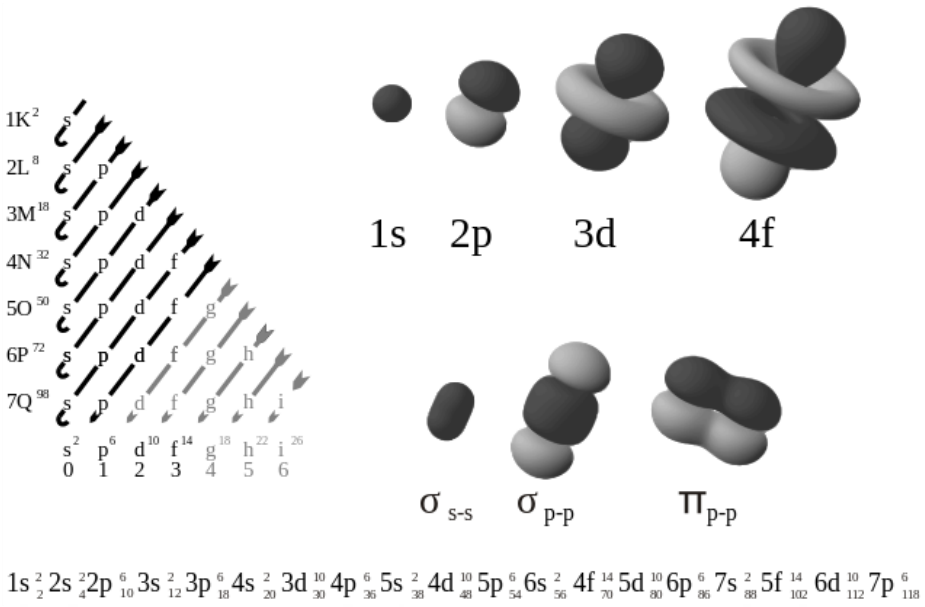
Şekil 2.3. S ve P Kabuklarına Ait Yörüngesel Davranışlar [13]

2.2.4. Atomlarda İyonizasyon

Elektronların izole atomlardan ayrılma şekli ısı veya bombardıman şeklinde gerçekleşir. Bu bombardıman elektronların hareketleridir. Atomun en dış yörüngesinde bulunan elektronu koparmak için gereken enerjiye iyonizasyon enerjisi denir. Bu durumun gerçekleşmesi için, sabit veya durgun halde bulunan atomun en dış yörüngesindeki elektronun kopması için sebep olan kinetik enerji o atomun potansiyeli olarak da bilinir. Bu potansiyel mevcut elektronun hareketi için yeterlidir. Bu enerji potansiyelinin her atom için ayrı bir değeri vardır. Aynı zamanda atoma ait bu enerjinin elektron enerjisinde de eşit olduğunu söyleyebiliriz. Örneklendirmek gerekirse bu enerji hidrojende 13.595 Volttur. Diğer yandan da protona bağlı olan elektrona ait enerji, 13.595 Volt olarak eşit olduğunu belirtebiliriz.

Soygazların diğer atomlara göre daha yüksek iyonizasyon potansiyeli barındırıyor olduklarını vurgulamak önemlidir. Bu durum potansiyel enerjinin her atom için alt kabuğu doldurmak için ne kadar elektrona sahip olduğunu göstermektedir. Diğer yandan metaller ve alkali metallerden bazıları soygazlar gibi yüksek enerjili iyonizasyon potansiyeline sahiptir. Sonuçta elektronlar kabuk değiştirme işleminde kolay bir şekilde kopacaktır.

Nötr veya iyonize olan bir atom temel olarak kimyasal ve fiziksel anlamda farklı özellikler gösterdiği belirlenmiştir.



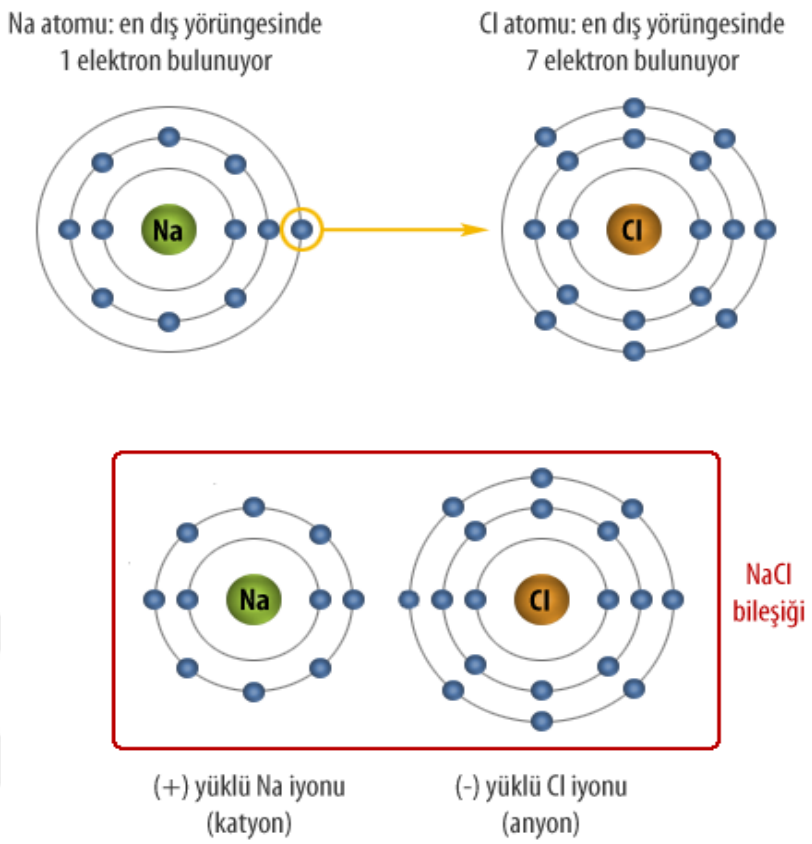
Şekil 2.4. S orbitali 2 elektron alır, P orbitali 6 elektron alır, D orbitali 10 elektron alır, F orbitali 14 elektron alır. (1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 4s2 3d10 4p6 5s2 4d10 5p6 6s2…) [14]

2.3. Kimyasal Bağların Yapısı

Atomların gerçekleştirdikleri etkileşimde, ilgili atomun en dışında bulunan yörüngesine diğer bir araya geldiği atoma ait elektronla etkileşime girme gereksinimi doğmaktadır. Bu da bir anlamda atomun hem soygaz karalılığına veya bütün orbitalini doldurmak istemesinden kaynaklanmaktadır.

2.3.1. İyonik Bağ

Malzemenin yapısında birkaç atomun bir araya geldiği durumlarda, atomlardan birisi, değerlik elektronunu, diğer atoma ait bulunan en dıştaki enerji kabuğu yörüngesini doldurarak diğer atoma verebilmektedir. Mevcut durumda bulunan atomlar en dış yörüngedeki orbitallerini doldurabilir veya boş hale getirebilir, fakat her iki atomda kararlı duruma gelmiş olacaklardır. Atomlardan elektron vererek pozitif değerlik alan atom katyon olarak değerlendirilir Aynı zamanda negatif yüklenen atomda anyon olarak belirtilir. Karşılıklarından bulunan farklı yükte bulunan iyonlar birbirleri ile etkileşime geçerek tutunur ve iyonik bağ yapısını oluştururlar.



Şekil 2.5. Na elementi ve Cl ametaline ait İyonik Bağ Oluşumu [15]

İyonik bağ ile oluşan bileşikler güçlü yapıda olup elektriği iyi iletmezler. Aynı zamanda bu özellikteki bileşikler oda sıcaklığında katı halde ve kristalize yapıda bulunurlar.

Tekrar bu bağların birbirinden ayrıştırılması istenirse elektroliz edilerek eski kararsız hallerine geri dönebilirler.

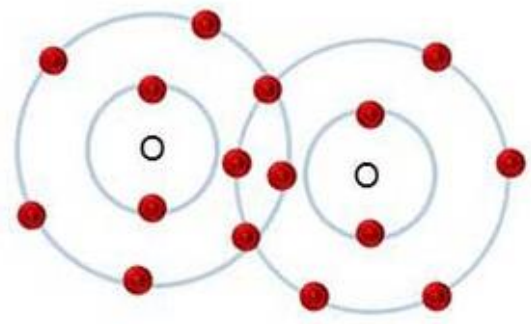
2.3.2. Kovalent Bağ

Ametal atom veya atomların, kendi elektronlarından vermesi yerine başka bir atom ile son yörüngesinde bulunan elektronlarının paylaşılmasıdır. Atom bu şekilde kararlı yapıya geçerse kovalent bağ kurmuş olacaktır.

2.3.2.1 Apolar Kovalent Bağ

Apolar bağların oluşmasında, aynı elementin birden fazla atomuyla bir araya gelmesinden meydana gelmektedir. Bu moleküllerde kullanılan elektronlar her atoma

eşit oranda yaklaşmaktadırlar. Örnek vermek gerekirse atom numarası 8 olan Oksijende, kararlı hale gelebilmek için son yörüngede bulunan elektronları paylaşırlar.



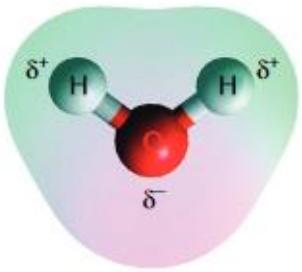
Şekil 2.6. İki Oksijenin Oluşturduğu Kovalent Bağ

2.3.2.2. Polar Kovalent Bağ

Birden fazla atom numaraları birbirinden farklı olan ametallerin son yörüngede bulunan elektronlarını birbirleri ile paylaşması sonucunda oluşur. Bu bağı oluşturan atomların elektronegatiflikleri birbirinden farklı olduğu için polarlardır.

2.3.2.3. Wan Der Waals Bağları

Wan Der Waals bağları literatürde ikinci bağlar olarak adlandırılmaktadır. Bunun sebebi Wand Der Waals olmayan bağların enerjilerinin bu bağ ile karşılaştırıldığında daha yüksek olmalarıdır. Bu bağın enerjisi molarite başına 0,1 ile 10 kj arasında değişkenlik göstermektedir. Bu enerjinin zayıf olmasına rağmen insanlık için ciddi öneme sahip bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu zayıf enerji uzun mesafede bulunan gaz moleküllerini birbirine daha kolaylıkla bağlamaktadır.



Şekil 2.7. Su (H_2O) Molekülü [16]

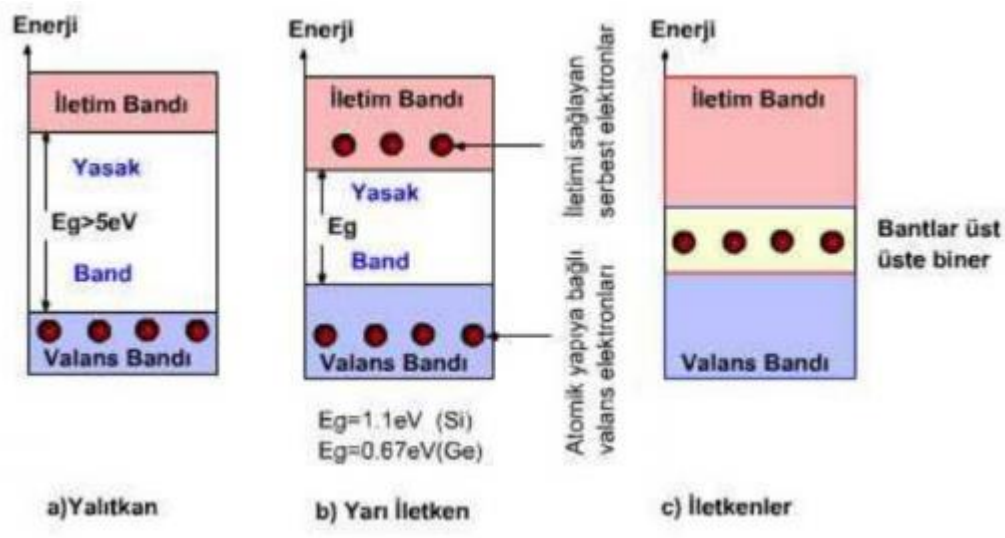
2.4. Katılarda Bant Teorisi

Katı halde bulunan maddelerin ışıma ve elektrik gibi farklı karakterizasyonların ortaya çıkmasını açıklamak için araştırmaları tamamlanan en iyi teoridir. Bu teoride elektronların yörüngelerde veya kopan bir elektronun diğer yörüngeye geçişi esnasında açığa çıkan bir enerji olduğu ortaya konulmuştur.

Dış ortam tarafından gerçekleşen bazı faktörler (X ışınları...) ile oluşturulan enerji atomu uyarılmış enerji düzeyine yükseltir. Ancak kararsız yapıdan yani uyarılmış olduğu düzeyden taban yüzeyine geri dönerken çeşitli ışıma, ısı gibi enerji oluşumu gerçekleşir.

Atomlar birbirine yaklaştıkları zaman enerji seviyeleri oluşmaktadır. En fazla elektronla dolu olan yörüngedeki bant valans bandı olarak adlandırılır. Diğer yandan da en düşük orbitaller iletim bandlarını oluşturmaktadır.

İletim ve valans bandları arasındaki mesafeler farklı moleküllerin farklı karakteristlik özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Özellikle iletken, yarıiletken ve yalıtkan maddeler arasında belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.8. İletken, Yarıiletken ve Yalıtkan Maddelerin Band Genişlikleri [17]

3. LÜMİNESANS

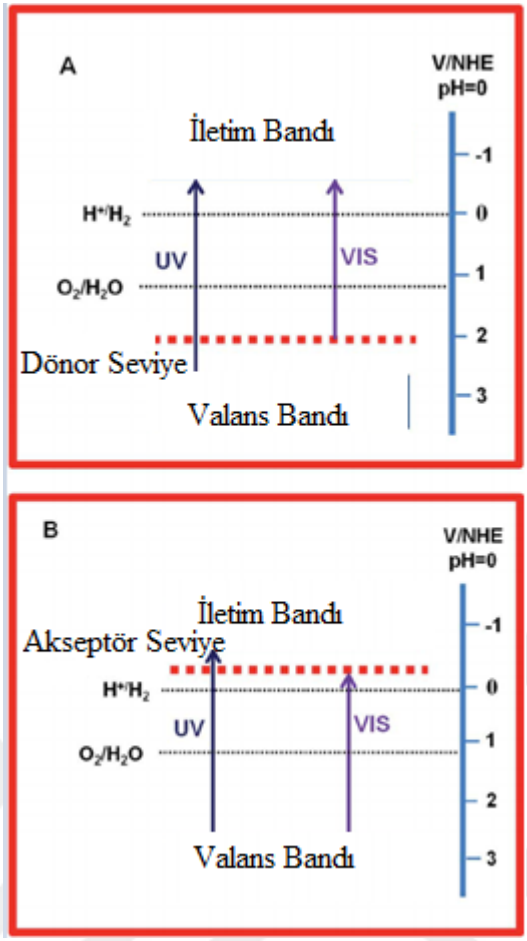
3.1. Lüminesansın Genel Özellikleri

Işıldama diğer adıyla lüminesans, maddelerde ısılarının değişimi gerçekleşmeden ışık yayması olayıdır. Bu süreçte yayılan ışık elektromanyetik ışınım olarak değerlendirilir. Ancak özellikle diğer elektromanyetik ışınımlardan ayrılmasının en temel farkı, malzemenin sıcaklığından herhangi bir değişme gerçekleşmemesidir.

Lüminesans günümüzde farklı olaylar veya yerlerde karşımıza çıkabilmektedir. Bunlar günlük hayatta rastladığımız neon, yıldırımlar, ateş böcekleri ve çeşitli lambalar gibi madde veya doğa olaylarında karşılaşmaktayız.

Lüminesansın oluşabilmesi için öncelikli olarak bazı maddelerin atomlarında dış veya çevresel faktörler tarafından uyarılmalar gerçekleşmektedir. Bu enerji oluşumunu gerçekleştiren durumlar, x ışınları, alfa, gama, mor ötesi ışınlar, elektrik gibi kaynaklardır. Bu yollarla atomların uyarılması gerçekleşir ve bu uyarılmalar sonucunda atomların en dış yörüngesinde bulunan elektronlar valans ya da değerlik elektronu olarak bir üst yörüngeye geçecektir. Fakat bir üst enerji düzeyine geçen elektronlar burada kararsız bir yapıda olacaklarından dolayı tekrardan uyarılmadan önce bulundukları yörüngede kararlı yapılarına geçeceklerdir.

Lüminesans oluşumu yarıiletkenlerin tipleri arasında farklılık içermektedir. N tipi ve P tipi olarak doğada bulunan yarıiletkenlerde elektron geçişleri arasında farklılık gözlemlenmektedir. N tipi yarıiletkenlerde uyarılan atomlarda elektron, valans bandı üzerinden iletim bandına doğru hareket gerçekleştirir. Bu hareket esnasında yasak band aralığından geçen elektron, bu yasak band aralığında mevcut donör seviyelere denke gelirse ışılmada gerçekleşir. P tipi yarıiletken özellikli atomlarda, dışarıdan gelecek uyarımlar sonucunda elektronlar iletim bandında valans bandına doğru eğilim gösterecektir. Bu durumda valans bandından ayrılan elektron, yasak band aralığında aksepör seviyelere yakalanabilir. Elektronun bu akseptör seviyelere yakalandığı durumlarda parıldama olayı gerçekleşecektir.



Şekil 3.1 Yasak Band Aralığındaki Donör ve Akseptör Boşluklar [18]

3.2. Lüminesans Çeşitleri

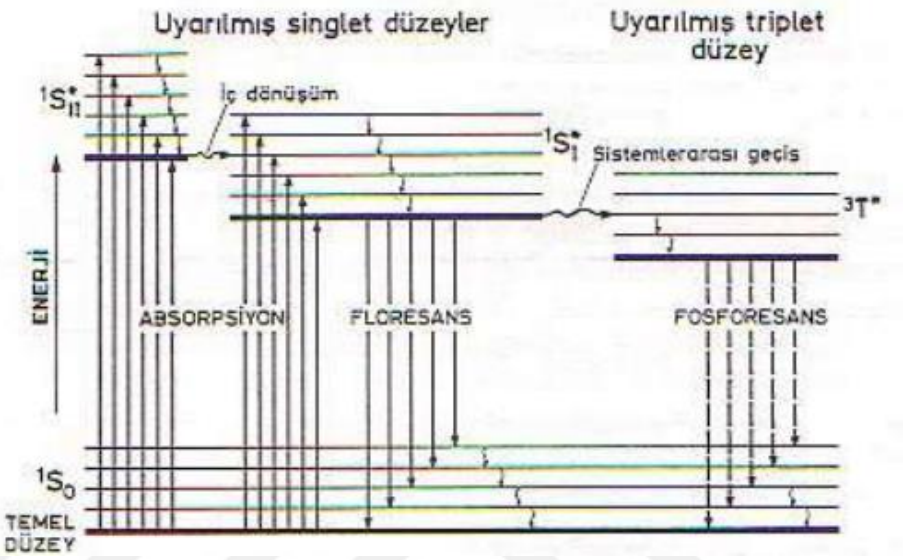
Işıldama durumu, atomun uyarılmasında kullanılan dış faktöre cinsine bağlı ve o atomun ne kadar zaman uyarıldığına bağlı olarak sınıflandırılma yapılmaktadır.

3.2.1. Fotolüminesans (PL)

Maddenin, dışarıdan doğal oluşan veya oluşturan bir ışık tarafından uyarılmasıyla kendi kendine ışık yayması olayıdır. Genellikle fotolüminesans ile optik uyartımlı parıldama birbirine benzemektedir. Optik uyartımlı lüminesansta uyarımın gerçekleşmesi olayı genellikle morötesi (UV), görünür ışık ve kızılötesi(infrared) ışık ile de gerçekleşebilir.

Uyarılmış elektron singlet sistemin temel hal olan singlet sisteme geçiş yapması olayına floresans denir. Fakat uyarılmış bir atoma ait elektron singlet bir sistemden triplet bir sisteme geçerse bu olaya fosforesans denir.

Bu iki olayın en belirgin özelliği ise uyarılmış halde bulunan elektronun uyarılma bittikten sonraki sisteme geçiş zamanıdır. Uyarılma bittikten sonra 10^{-10} - 10^{-6} s arasından elektron geçişi gerçekleşirse bu olaya floresans denir. Fakat bu geçişin süresi 10^{-6} -10^{-2} s kadar ulaşırsa bu durumda fosforensans olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 3.2. Floresans ve Fosforesansa Ait Düzeyler Arası Geçişler [19]

3.2.2. Kemilüminesans

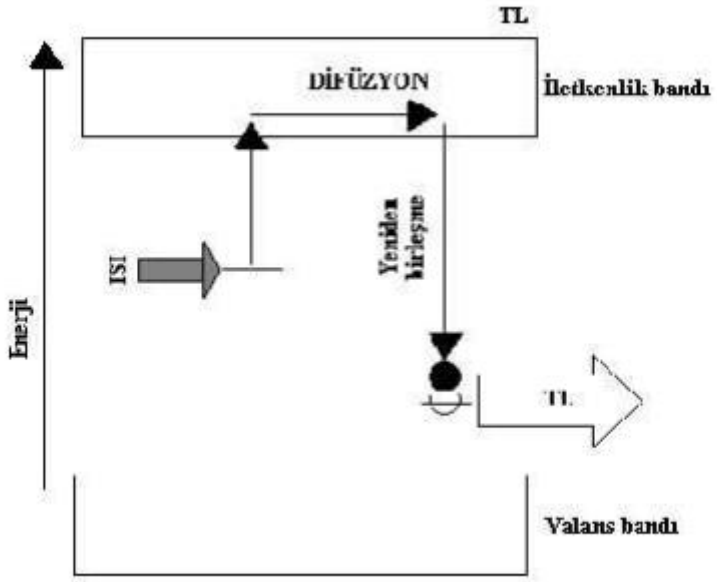
Dışarıdan gerçekleşen bir kimyasal enerji tarafından uyarılma olayıdır. Genellikle su buharı veya çözeltilerde bulunan gazlara ait bir kimyasal reaksiyon olayıdır. Ayrıca eğlence amacıyla kullanılan, karanlıkta çeşitli renkler veren çubuklarda kemilüminesans olayına örnektir.

Kemilümünesans gerçekleştiği zaman o madde de herhangi bir başka kimyasal reaksiyon görmek pek de mümkün olmadığı belirlenmiştir. Herhangi bir endotermik veya ekzotermik ısı alışverişleri dahil olmak üzere elektronlar üzerinde uyartım yapmaları için yeterli enerjilere sahip değildirler. Genellikle kimyasal ürünlerin parıldama özellikleri mevcuttur.

3.2.3. Termolüminesans (TL)

Küçük miktarda termal enerjiye maruz kalan moleküller yüksek enerjili seviyeye geçer. Bu enerjinin dışarıya salınması esnasında ortaya çıkan parıldama olayına termolüminesans denir.

Termolüminesansa sebebiyet veren üç ayrı algoritma vardır. Bunlardan ilki belirlenen bileşikler parıldama göstermediklerinden yalıtkan veya yarıiletken olmalarından kaynaklanmalıdır. Diğer yandan malzeme tepkime esnasında dışarıdan bir enerji almış olması gerekir. Son olarakta en önemlisi bu malzemelerin sıcaklık ile girdikleri etkileşimin sonucunda tekrardan lüminesans özelliğini göstermemesidir. Bunun içinde malzemenin tekrardan dışarıdan bir radyoaktif etkiye maruz kalması gerekmektedir. Sonuç olarak termolüminesans parıldama olayları arasında en geniş kapsamlısı olup gerçekleşme ilkeleri bakımından birbirlerine oldukça benzerlik göstermektedir.



Şekil 3.3. TL Prensibi Çalışması [20]

Yukarıdaki şekil 3.2.3.'de görüldüğü üzere deneyde kullanılan numuneye dışarıdan gösterilen ısı etkisi ile elektronlar enerjiye maruz bırakılmıştır. Bahse konu kristal yeteri kadar enerji alması durumunda, elektronların hareketi valans bandından iletkenlik bandına doğru doğru gerçekleşir. İletim bandına doğru hareketini gerçekleştiren elektronlar, yarı kararlı halde durumunda tuzaklara yakalanıncaya kadar

veya tekrar birleşim gösterene kadar hareketlerini devam ettirirler. Bu yarı kararlı halin temel olarak kristal yapıda bulunan kusurlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu durumda termolüminesans olayının gerçekleşebilmesi için iki durum temel olarak söz konusudur. Kristal yapı ısı ile etkileşime girdiği zaman elektronların hareketi valans bandından iletim bandına doğru gerçekleşecektir. Bu etkileşim esnasında elektronlar tuzaklanırsa, termolüminesans olayı gerçekleşene kadar elektron iletim bandındaki hareketine devam edecektir. Diğer yandan ise ısıl işlemin gerçekleşmesinin akabinde boşluk tuzakları elektronlara göre daha az kararlı bir yapıya sahip olabilir. Böyle bir durum gerçekleşirse, elektronlar tuzak boşluklarına göre daha kararlı bir yapıya gelene kadar elektronlar valans bandında dolaşmaya devam edeceklerdir. Bu iki durumu göz önüne alırsak valans bandı ile iletim bandı arası enerji aralığı elektronu tuzaklamak ve aynı zamanda TL olayının oluşabilmesi için gerçekleşmesi gereken durumu belirlemektedir. Bu band arası enerji yükü malzeme veya kristale bağlı olarak değişmekte olup karakteristik yapısını göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda kristalde harekete geçen elektron sayısı fazla olacaktır. Harekete geçen iyonlar tuzaklandığı takdirde lüminesansa sebep olacağından dolayı eğer kristal düşük sıcaklığa maruz bırakılırsa parıldama daha az şiddetli gerçekleşecektir.

3.2.4. Radyolüminesans (RL)

Lüminesans malzeme X-ışını veya gama gibi etkilere maruz bırakıldığında ortaya çıkan parıldama olayına Radyolüminesans (RL) denir. Bu olay ile katodolüminesans olayı oldukça benzemektedir. İki lüminesans olayı arasındaki temel fark ise fotonların etki ettikleri yüzey derinliğidir. Katodolüminesans olayında alfa ve beta parçaları gönderilerek parıldama oluşur. RL olayı esnasında ilgili ışınlar yüzey alanına daha fazla etki eder. Bu da bize malzemenin homojenize bir bilgi vermesini sağlamaktadır. Radyolüminesans olayında kullanılan malzemenin maruz bırakıldığı ışın süresi ve miktarı bilgi geri dönüşü açısından efektiflik sağlar. Bu durumda bize sintilasyon testlerinde fayda sağlamaktadır.

3.2.5. Katodolüminesans (CL)

Katot ışınlarına maruz kalma ile enerji açığa çıkma olayıdır. Genellikle katot ışın tüpleri (CRT) katodolüminesans olayı ile parıldama gösterirler. Bu tüplerde çoğunlukla çinko ve kadmiyum gibi fosforlar yer almaktadır.

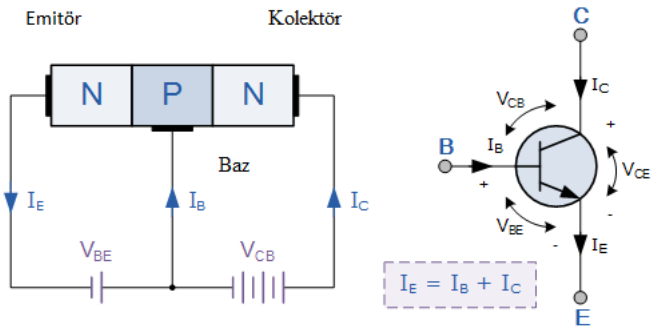
3.2.6. Optiksel Uyartımlı Lüminesans (OSL)

Yalıtkan ve yarı-iletken malzeme herhangi bir uyarım görmesinin öncesinde bir iyonize radyasyona maruz kalmış olması gerekmektedir. Daha öncesinde iyonize radyasyona maruz kalan malzeme kızılötesi veya görünebilir bir ışığa maruz kaldığında ortaya çıkan parıldama olayına optiksel uyartımlı lüminesans denir. Bu olayın gerçekleşme durumu TL'in gerçekleşme durumuna benzemekle birlikte en belirgin durumun elektronun tuzaklara yakalanma aşamasında kullanılan uyarımın sıcaklık değil ışık olmasıdır.

3.2.7. Elektrolüminesans (EL)

Elektriksel bir akım veya herhangi bir elektrik alanı sayesinde gerçekleşen uyarılma durumuna elektrolüminesans adı verilir. Havada serbest bir şekilde veya herhangi bir kapalı ortamda bulunan gazın deşarj durumu esnasında oluşan parıldama olayı olarak gerçekleşebilmektedir. Bu parıldama olayına kutup, neon ve negatif yüklü elektriksel akım olan yıldırımlar örnek verilebilir.

Elektrolüminesansın direnç üzerinde akan akım sonucu açığa çıkan ışık ile karıştırılmaması gerekmektedir. Bu akkorluk durumu ısı ve ışık üretmek için kullanılmaktadır. Fakat elektrolüminesans olayını LED'ler üzerinde görülebilmektedir. Bu durum LED yapısında bulunan diyot yapısından kaynaklanmaktadır. Npn ve pnp modeli bulunan bu diyotlar dışarıdan uygulanan bir voltaj ile birlikte elektriksel akım kolektörden emitöre doğru bir yol izlemektedir.



Şekil 3.4. Diyot Akım Şeması [21]

Günümüzde çoğu yerde kullanılan bu teknoloji birçok bilimsel alet, cihaz, TV ve ekranlarda kullanılmakta olup enerji verimliliği, görüntü kalitesi gibi açılardan efektif bir yapıya sahiptir.

3.2.8. Biyolüminesans

Biyolüminesans, bazı canlı organizmaların gerçekleştirdiği kimyasal reaksiyonlar sırasında kimyasal enerjinin ışık enerjisine dönüştürülmesi ile açığa çıkan parıldama olayıdır. Kemilüminesans olayına benzemekle birlikte arasındaki temel fark biyolüminesans olayında gerçekleşen reaksiyonun canlı bir yapıda gerçekleşmesidir. Solucanlar, ateş böceği, bakteriler ve mantarların bazıları bu parıldama özelliğini göstermektedir.



Şekil 3.5. Zehirli Deniz Yosun Türü [22]

3.2.9. Lyolüminesans

Çözelti içerisindeki kristallerin geçirdiği reaksiyonlar sonucu meydana gelen ışık saçma veya parıldama olayıdır.

3.2.10. Tribolüminesans

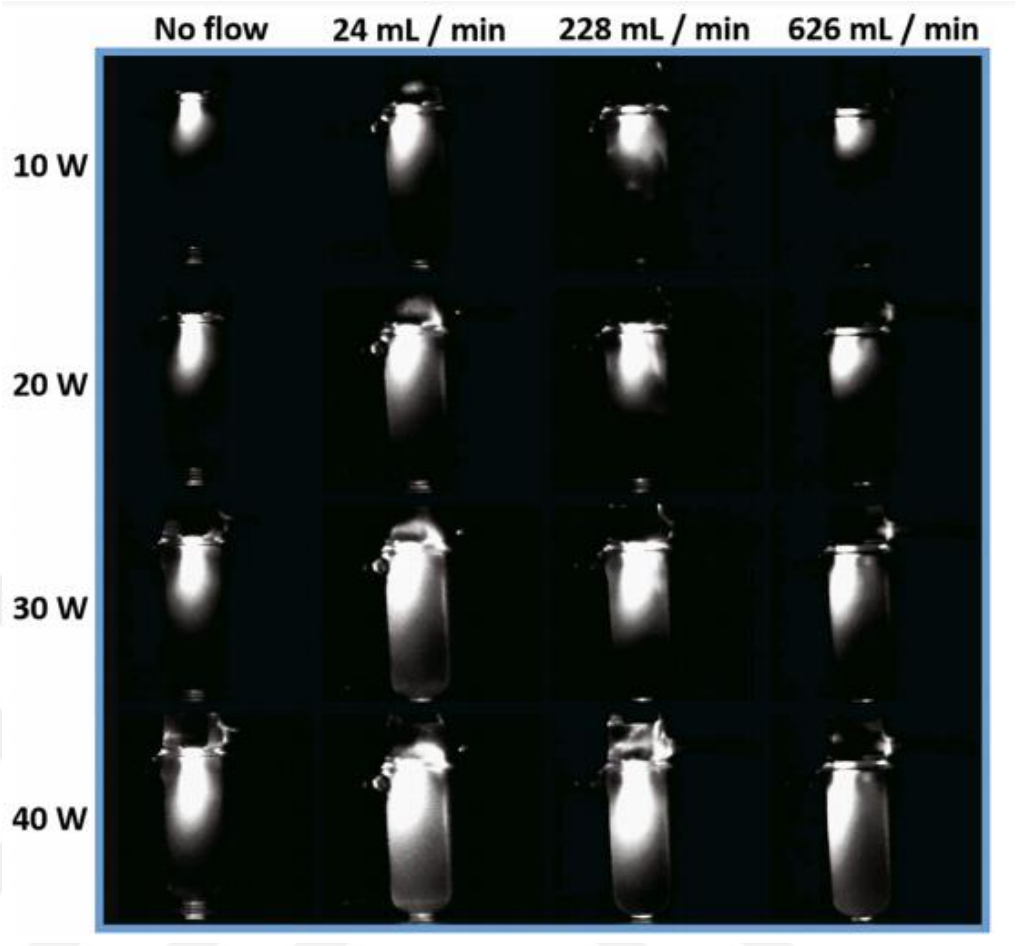
Bir kristal yapının soğurduğu enerjisini, meydana gelen mekanik darbeler ile çizilme, sürtme, vurma gibi durumlar sonucunda ortaya çıkan ışık olayına tribolüminesans veya maknolüminesans denir. Uyarılma olayı mekanik enerji sayesinde gerçekleşir. Özellikle piezoelektrik malzemelerin maruz kaldığı mekanik dayanım sonucunda krisatlin iki ucunda bir elektrik alana meydana gelmektedir. Bu ölçülebilen potansiyel fark ile ışıldama doğru orantılıdır. Diğer yandan bu lüminesans olayının sözlük anlamı Yunanca'dan gelmekte olup mekanik temas anlamına gelmektedir.

3.2.11. Piezolüminesans

Piezolüminesans, belirli katılar üzerindeki basınçla oluşturulan bir ışıma biçimidir. Bazı piezoelektrik kristaller, basınç altındayken belirli miktarda piezolüminesans yayar. NaCl, KCl, KBr ve polikristalin LiF çipleri (TLD-100) gibi ışınlanmış tuzların piezolüminesan özellikler sergilediği bulunmuştur. Ayrıca ferroelektrik polimerlerin stres uygulandığında piezolüminesans sergilediği keşfedilmiştir.

3.2.12. Sonolüminesans

Uyartım durumu genellikle ses dalgaları sayesinde gerçekleşir. Sıvı içerisinde bulunan gazlar ses dalgaları ile tuzaklanarak bir ışıldama gerçekleştirirler. Bu durum bir ses dalgasının elektriksel alan yaratarak bu enerjinin ışığa çevrilmesi olayı olarak belirtilebilir. Sono kelimesi sesden ışıklanma olarak tanımlanmaktadır. Uygulamada bu durum yeterli bir ses dalgası şiddetinin belirli bir dalga boyunda ışık açığa çıkması neden olmaktadır.



Şekil 3.6. Balonların, 44kHz Ses Dalgasında 10,20,30,40 Watt Güç ile Parıldama Durumu [23]

3.2.13.Kristalolüminesans

Farklı yapıdaki kristallerin gelişim durumlarında ortaya çıkan kırılma zamanlarında meydana gelen parıldama olayıdır. Çözeltinin kristalize yapısında meydana gelen bir durum olmasından kaynaklı tribolüminesans olarak da tanımlanmaktadır.

4.FOSFORLAR VE SENTEZLENME YÖNTEMLERİ

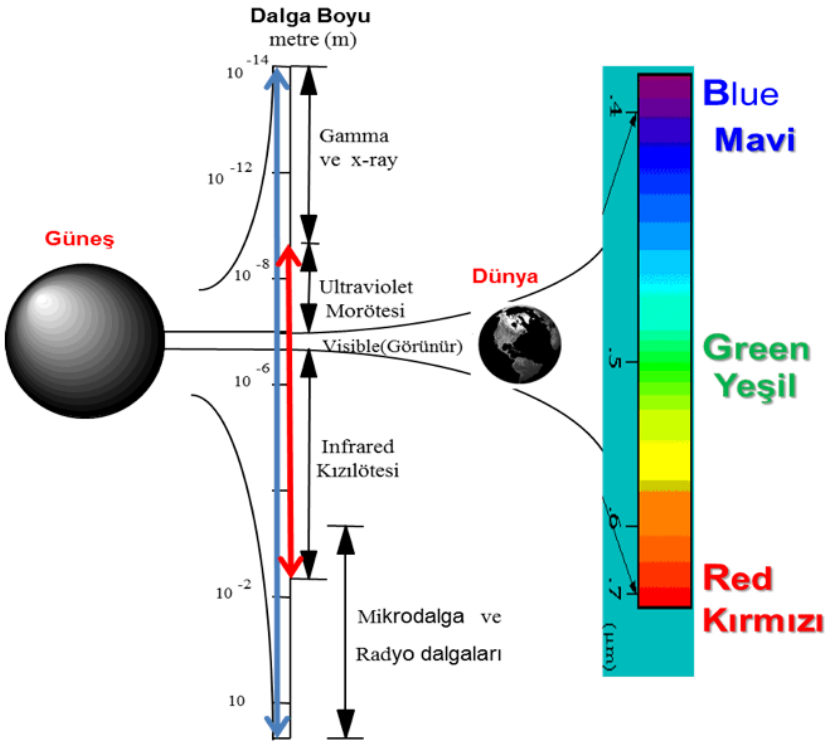
4.1. Fosforların Tanımı

Fosfor sözcüğünün anlamı 17.yüzyılın ortalarından beri gelmekte olup anlamını günümüze kadar taşımıştır. Fosforosans kelimesinde de yer aldığı gibi

parıldama veya ışık yayılması olayı olarak nitelendirilebilir. Fosfor bileşikler genelde doğada bulunan nadir toprak elementleri ile inorganik yapıların bileşimi ile meydana gelmektedir. Bu malzemeler enerji soğurup bunu enerji ışık olarak açığa çıkarabilen malzemeleridir. Fosforların safsızlıkları yüksek seviyede olup bu safsızlık oranı parıldama ile doğru orantılıdır.

Fosforlar, ekranların panellerinde, vakum tipi ekranlarda, plazma televizyon ve emisyon salan ekralar gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Bu kullanım alanlarına ek olarak çeşitli aydınlatma armatürlerinde, floresan, televizyonların katod tüpleri gibi elektronik cihazlarda ciddi derecede yer almaktadır.

İnsanın göz duyarlılığı 380 nm ve 750 nm arasında bir değere duyarlıdır. Bu duyarlılık şekil 4.1'de görüldüğü gibi 555 nm bölgesinde en efektif değere ulaşmaktadır[24]. Bu sebepten dolayı bu 555 nm değerlerinde ışık yayan ürünler ticari anlamada kullanılabilmektedir.



Şekil 4.1. Elektromanyetik Dalga Spektrumu [24]

4.2. Fosforların Uygulamada Pratiği

Fosforlar, ışık saçan yapıdadırlar. Bu parıldamalar, katot tüpleri (televizyonların ekranlarında kullanılır), çeşitli lambalar emisyon gerçekleştirerek aydınlanma ve görüntü teknolojisinde önemli rol oynamaktadır. Son yıllarda gelişen teknoloji ile birlikte özellikle ışık emici diyotların yeri oldukça geniş yer almaktadır. Bu gelişmeler doğrultusunda gün geçtikçe daha da bilime katkı vereceği düşülmektedir. Bu gelişmeleri ile birlikte fosfor yapıların yanında nadir toprak elementlerinin de katkılandırılması ile yeni ışık yayan materyaller elde edilmiştir.

Europium ve Terbiyum gibi nadir toprak elementleri eklenerek farklı yapılar oluşturulduğu gözlemlenmiştir. Bu tip ürünlere örnek vermek gerekirse floresan ampuller bu yapıdadırlar. Bu floresanlar elektrolüminesans olayına örnek verilebilir. Nadir toprak elementleri ile katkılandırılmış bu yapılar elektrik akımı ile uyarılmaktadır. Diğer yandan fosfor tozlu ekranlarda kullanılan panel UV (145-180 nm) uyarılıp elektron bombardımanı yapılmıştır[25].

Farklı uygulamalarda da fosfor yapıların pratiğini görmekteyiz. Bu uygulamalardan önemlilerinden birisi de fosfor yapıları tıp alanında değerlendirilebilmesidir. Bu alanda genellikle fosforlar X-ışınları ile detektörü ile uyarılmaktadır. Genellikle tıbbı teşhisler, bilimsel deneylerin araştırılmasında kullanılırlar. Bunlara örnek vermek gerekirse havalimanlarına girerken bavulların kontrol edilmesi, çeşitli fosfor yapıdaki jeofizik yapıların değerlendirilmeleri gerçekleştirilmektedir[26].

4.3. Fosforların Birleşme Metotları

4.3.1. Katıhal Sentez Yöntemi

Katıhal sentez yöntemi en çok kullanılan yöntemlerdendir. Bu yöntemin temelinde reaksiyon gerçekleşmeden önce homejenize bir çözelti oluşması temeline dayanmaktadır. Çözücü içerisine yerleştirilen maddeler geçirdikleri reaksiyon sonucunda yeni bir ürün meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlara sebep olan

malzemelere reaktanlar da denilmektedir. Bu reaktan malzemeler herhangi bir çözelti oluşmadan da reaksiyona girebilmektedirler.
Bu durumlarda oldukça fazla yeni ürünler meydana gelebilmektedir. Çözelti içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar ele alındığı zaman reaksiyonu sonucunda meydana gelen ürünlerin saf hale getirebilmek için çözeltiyi oluşturan sıvının ortadan kaldırılması gerekmektedir. Bu işlemi gerçekleştirmek için bypass yapılarak sadeleştirme gerçekleştirilebilir.

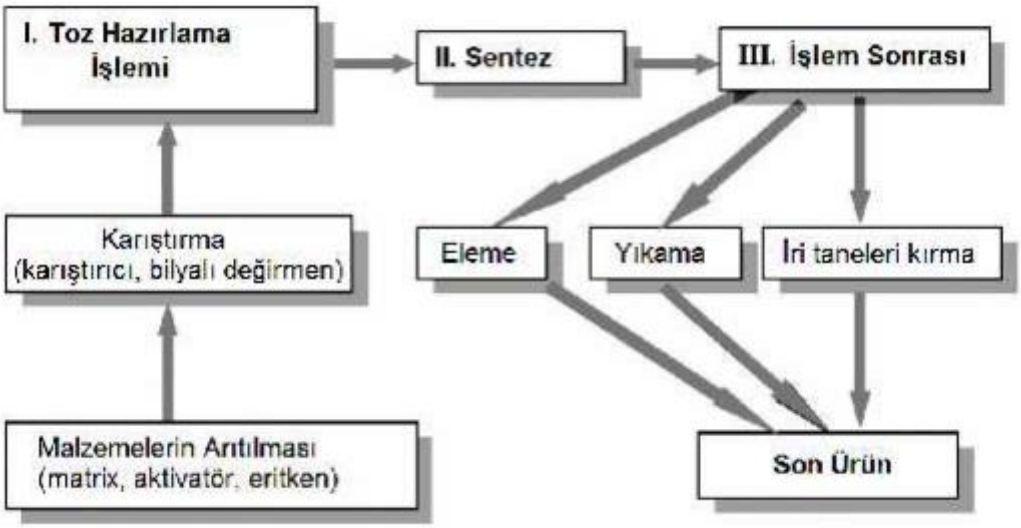
Katı hal yönteminde kullanılan malzemeler ile oluşan çözeltinin homojenize bir yapıya sahip olması beklenir. Fakat bazı reaksiyonlar sonuncunda bu hal sağlanmayabilir. Bu yüzden bu tip problemlerin oluşmaması için çözelti oluşturulmadan önce katkılandırılan ürünlerin yapısını bilmek gerekir.

Katıhal metodunun temelinde, kristal bir yapının dışarından eklenen aktivatörler ile belirli bir sıvı eklenerek bir çözelti elde edilmeye çalışılır. Daha sonra elde edilen bu çözelti belirli süre karıştırılarak uygun bir sıcaklığa gelene kadar ısıtma işlemi gerçekleştirilir. Isıtmanın temelinde ürünün saf hale getirebilmek için yapılan sinterleme metodu olarak tanımlanmaktadır. Bu sayede çözelti içerinde ayrık kalan parçalar daha kolay eleminize edilebilmektedir.

4.3.1.1. Toz Oluşturma

Çözelti oluştururken dikkat edilmesi gereken birkaç husus mevcuttur. Bunlar reaktanların bazı durumlarda olduğundan daha fazla eklenme durumlarında oluşan fosfor yapıların karakteri çok daha fazla değiştirebilmektedir. Bu sebeple katkı yaparken reaktanların doğru ve efektif miktarda eklenmesi gerekmektedir.

İyi bir fosforun hazırlanması oldukça önemlidir. Kullanılan malzemeler doğru oranlarda birbirine karıştırılıp su veya alkol gibi homojen yapıda olan sıvı eklenerek bir çözelti oluşturulur. Bu çözeltinin kuruması beklenir akabinde kurumuş olan malzeme bir şekilde toz haline getirilmektedir.



Şekil 4.2. Katı Hal Reaksiyonun Fosfor Sentezi [20]

4.3.1.2. Kalsinasyon İşlemi

Kalsinasyon işlemi temelde fırınlama ile ısıtma olayına dayanmakta olup fırınlama olarak ta tanımlanabilir. Bu işlemin amacı daha doğru bir kristal yapıyı oluşturabilmektir. Oluşturulan kristalin daha büyük olarak incelenmesi için eritken malzemeler kullanılır. Bu eritken maddeler maddeler isminde de belirtildiği üzere erime noktalarının düşük olmasında dolayı bu isimle adlandırılırlar. Bu maddelere örnek vermek gerekirse nadir toprak metalleri bu gruba dahil edilebilir.

Bu malzemeler iki tür ile tepkimelerde kullanılır. Bunların arasındaki fark uçucu olmalarından kaynaklanmaktadır. İki eritken arasındaki temel fark ise uçucu olan eritken başlangıç reaksiyonda tepkimeye girer ve buharlaşarak ilgili karışımdan ayrışır. NH_4Cl, NH_4Br bu uçucu olan eritkenlere örnek gösterilebilir. Uçucu olmayanlar ise genelde tuzlardan oluşmaktadır. Tuzlar başlangıçta tepkimeye girmez ve her zaman erimiş halde bulunurlar. Na_2MoO_4, $Na_2B_4O_7$ gibi bileşikler bu malzemelere örnek verebiliriz. Fırınlama işlemi oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir ki eriyen eritkenler ile birlikte parçacıkların fazla temasına neden olur bu sebeple daha büyük parçacıklara sebep olmalıdır.

Fosforlar üzerinde kalsinasyon işlemini değerlendirecek olursak 500 °C -1400 °C arasında fırınlama işlemi gerçekleştirilmelidir. Kalsinasyon işlemi süresince tüm

sıcaklıklarda fosforun sıcaklık kontrol cihaz ile saklanması gerekmektedir. Fosforların reaksiyonları malzemeye bağlı olarak değişmektedir. Uygun sıcaklık ve atmosfer koşulları malzemeden malzemeye farklılık gösterecektir. Oksijen yoğunluğu fazla olan fosforlar (oksitler, silikatlar vb.) oksitleyicilerde (hava, O_2), inertlerde (N_2, Ar) veya indirgen atmosferlerde (CO, H_2, NH_3 oluşturan gaz) kalsinasyon gerçekleştirebilirler. CO gazı da fosforun fırınlanması için en uygun gazlardandır.

4.3.1.3. Sentez Sonlanması

Fosforlar genelde uygun yapıda tozların oluşması için sinterleme işlemini gerçekleştirilir. Isıtılmış olan fosforların kalın bir yapıda olması yanlış bir ısıl işlem olması anlamına gelmez. Bahse konu fosforlar eğer yüksek sıcaklıklarda fırınlanırsa bu topaklanma durumu gerçekleşebilir. Toz halde çalışabilmek için iyi bir eleme ve öğütme gerçekleştirilmelidir. Sert eleme yapılmaması gerekir eğer yapılırsa bu durum fosfora zarar verebilmektedir.

Kalsinasyondan sonra eleme veya öğütme yaparken fırınlama yaparken parametreleri seçmek önem arz etmektedir. Öğütme yaparken ince taneler ile büyük geniş parçacıkların eleminasyon ile ayrılmasından sonra fosforlara işlem yapılabilir.

4.3.2. Mikrodalga Sentezi

Mikrodalgalar yardımıyla ısıtma işlemi oldukça kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında;

* Ürünün homojenitesi daha verimli olmaktadır,

* Kısa sürede belirli sıcaklığa çıkarılabildiğinde dolayı enerji verimliliği sağlamaktadır,

* Ürünün çalışmalar esnasında daha farklı mikro boyutları ile farklı özelliklerini görebilme imkanı sağlamaktadır,

gibi farklı efektiflik gösteren bir yöntemdir.

Ürünün reaksiyon gerçekleştirmede karşılaşılan problemlerden bir tanesi homojen bir yapıda olmamalarıdır. Eğer kristal yeteri kadar homojen bir yapıda olmazsa reaksiyonun gerçekleşmesi zorlaşabilir. Bu durumda kristalin sorununu

gidermek için belirli bir ıslak yöntem hazırlığı yapılarak tuzlu su çözeltileri kullanılabilir.

4.3.3. Islak Sentez Yöntemleri

4.3.3.1. Yardımcı ile Çökelme Yöntemi

Bu yöntemdeki temel amaç ürünlerin birbirleri ile karışabilen bir çözelti oluşmasını sağlamaktır. Oluşan bu çözelti sayesinde ürün karıştırılabilir çökelti hali almaktadır. Örnek olarak oksit malzemeler nitrik asit yardımıyla bir çökelti elde edilebilmesi için çözelti oluşturabilirler. Bu yöntem, çözünme gerçekleştirmeyen bileşenleri tespit edilebilmesi için kullanılır. Yardımcı yol ile bir çökelme oluşturulabilmesi için hidroksit ve sülfatlarda kullanılabilmektedir. [27]

4.3.3.2. Sol-Jel Metodu

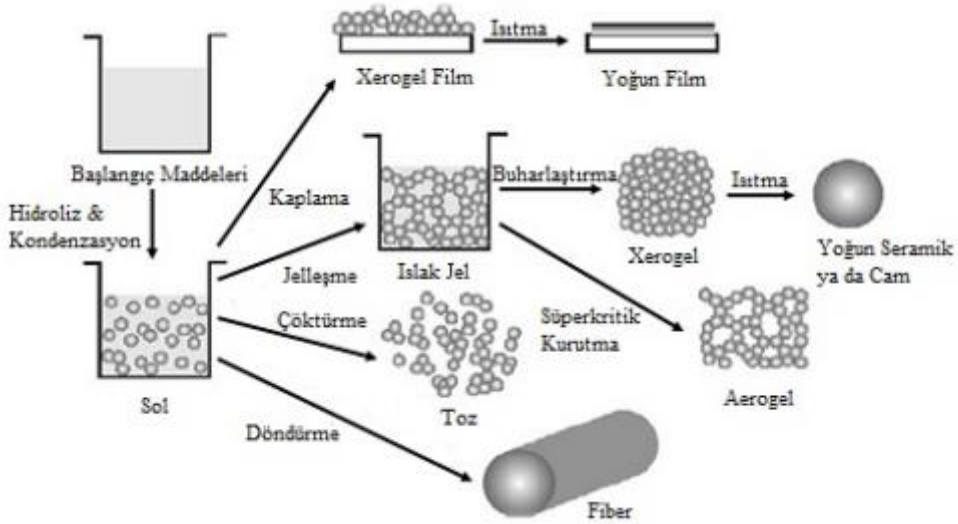
Sol-jel yöntemi ile fosforların hazırlanması ıslak bir metot olarak değerlendirilmektedir. Bu metot suyun buharlaştırılması, jel yapıya gelmesi ve ısıtılması dahil olmak üzere bir reaksiyondur.

Sol-jel yöntemi laboratuar koşullarında iyi uygulanabilen bir metottur ve bu metodun büyük ölçekli üretimler için de kullanımı giderek artmaktadır. Sol- jel yöntemi genel olarak şu temel basamaklardan oluşur:

1- Ön başlatıcının hidrolizi
2- Sol- jel aktif türlerinin alkol ya da su kondenzasyonu
3- Jelleşme
4- Yaşlanma
5- Kurutma
6- Yüksek sıcaklık işlemi

Sol-jel yöntemi diğer yöntemlere nazaran daha uygun koşullarda oluşturabilen bir prosestir. Bu sebeple birçok ürünü elde etmek için kullanılabilmektedir. Bunlara örnek vermek gerekirse fiberler, filmler ve monolitler gibi birçok farklı ürün elde

etmede kullanılabilmektedir. Aynı zamanda sol-jel metodu ile optik sensörler, katalizörler, nükleer endüstrisi ve seramik endüstrisi gibi uygulama alanlarında yer alabilmektedir.



Şekil 4.3. Farklı Sol-Jel Ürünlerinin Gösterimi [28]

Sol-jel metodunun bazı dezavantajları da vardır:

1-Kurutma zamanı uzun tutulması gerekmektedir aksi durumda kristallerde çatlama gibi problemler oluşabilmektedir.

2-Yüksek sıcaklıkta tavlama işlemi gerçekleştirildiğinden dolayı ürünlerde çeşitli yan etkiler gözlemlenebilmektedir.

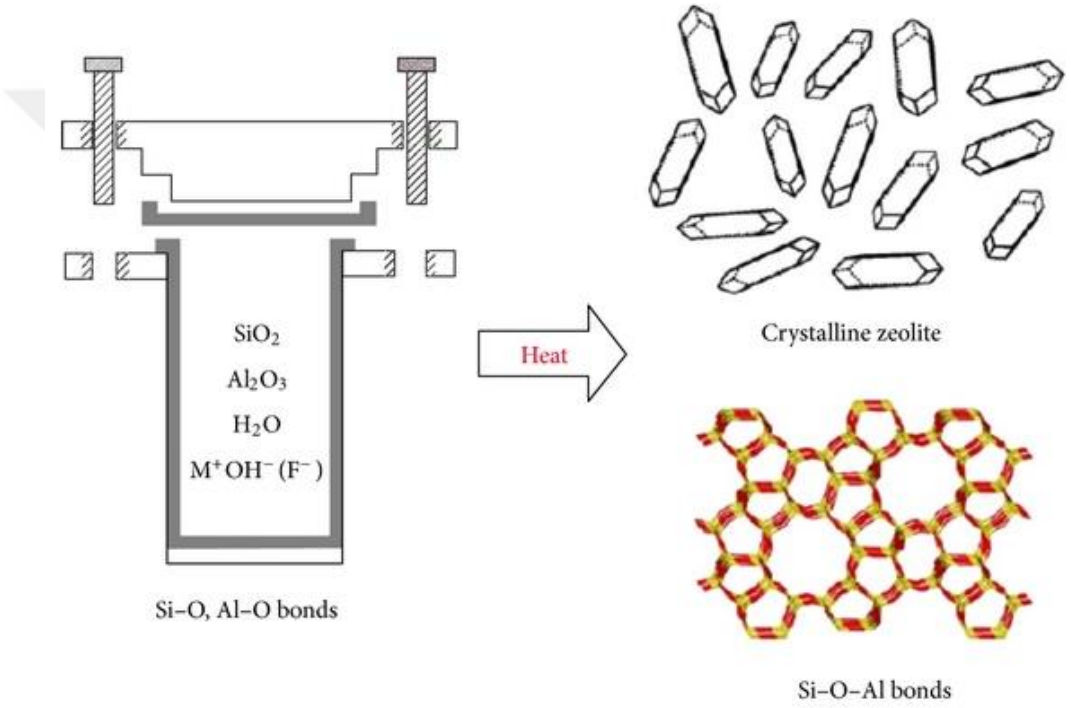
4.3.3.3. Hidrotermal Sentez Yöntemi

Hidrotermal sentez, değişik kimyasal bileşikler ve malzemelerin üretiminde kullanılan bir metottur; prosesler (fiziksel ve kimyasal), kapalı sistemde sulu çözeltide >100 ℃ sıcaklık ve >1 atm. basınçta yapılır.

Metot, pratik olarak normal koşullarda çözünmeyen substansları (bazı oksitler, silikatlar, sülfidler), su ve sulu çözeltilerin seyreltme yeteneğine dayanır; koşullar yüksek sıcaklık (500 ℃) ve yüksek basınçtır (10-80 MPa, bazan 300 MPa'a kadar).

Hidrotermal sentezin proses kinetikleri ve üretilen ürünlerin özelliklerini belirleyen temel parametreleri ortamın başlangıç pH'ı, sentez sıcaklığı ve süresi, ve sistemin basıncıdır. İşlem, yüksek sıcaklık ve yüksek basınca dayanıklı sızdırmaz çelik silindirlerde veya otoklavlarda yapılır.

Hidrotermal sentez metodunun avantajları, ergime noktası yakınında kararsız olan substansların kristallerinin sentezlenebilmesi ve yüksek kaliteli büyük kristallerin sentezlenebilmesidir. Dezavantajları ekipmanın çok pahalı olması ve büyümeleri prosesinde kristallerin izlenememesidir.



Şekil 4.4. Hidrotermal Zeolit Sentezi [29]

4.3.3.4. Solvotermal Metodu

Solvotermal metot hidrotermal yöntem ile benzerlik göstermektedir. Genellikle otoklav gibi bir paslanmaz yardımıyla gerçekleşmektedir. İki yöntem arasındaki temel fark ise başlangıç çözeltisinin susuz olmasıdır. Solvotermal yöntem ile birçok parametre kolaylıkla değiştirilebilir. Bunlar arasında şekil, boyut ve tür gibi özellikleri kolayca değiştirilebilmektedir. Bu parametrelerin kolaylıkla değiştirilebilmesi bu yöntemin tercih edilmesini artırmaktadır.

Solvotermal yöntemin bazı avantajları şunlardır:

1-Düşük maliyetli malzemeler
2-Düşük sıcaklıklarda hazırlanabilir
3-Çevre dostu bir çözücüye sahiptir.

4.3.3.5. Kolloid Kimyasal Yöntemi

Kolloid yöntem ile kimyasal olarak mikron boyutlara ulaşabilen bileşikleri üretmek için kullanılabilmektedir. Homojenize dağılmış malzemeden farklı fazlarda bileşikler elde edilebilmek için kullanılmaktadır. Kolloid kimyasında iyi yapıda nano kristaller oluşabilmektedir. Bu nano yapılar UV, X ışınları altında uyarılarak parlak yapıda kristaller elde edilebilmektedir. Mikronun altında büyüklüğe sahip tanecikler ile oluşturulan toz üretimi için yeni metotlar bulunabilir ve kontrol edilebilir. Nano parçacıklar genelde bir çözelti içinde oluşurlar ve bunların etkileşimleri genellikle Van Der Waals bağlarıyla etkileşimlerine karşı kullanılırlar. Bunlarda ilki iyonik yükler ile parçacıkların arasındaki elektrostatik kuvvet ile oluşur. Bu durum yüklerin iyonizasyonundan kaynaklanmakta olup çözücü ayrılması düşük iyonik şiddet ile elde edilebilir. İkinci durum iste birbirinden farklı olan van der Waals bağları arasındaki ihmal edilebilir düzeyde bulunan parçacıkların sterik bir destek olacak şekilde bir organik malzeme oluşturmaktadır.

Bu zamana kadar nano parçacıkların araştırılması birkaç çalışmada gerçekleşmiştir. Bu durumun en önemli nedenlerinden birisi bu yapıların son yıllarda keşfedilmiş olmasıdır. İkinci bir sebebi ise geleneksel metotlar ile hazırlanan fosforların çoğunda oluşturma işlemleri esnasında yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmasıdır. Bu tip işlemler genellikle taneciğin yapısından kaynaklı topak tozlara neden olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda kristalize olan bileşikler az miktarda da olsa bulunmaktadır.

4.3.3.6. Tutuşma Yöntemi

Tutuşma yönteminin temel çalışması mevcut malzemenin hiçbir ısıtma gerçekleştirilmeden oluşabilen bir yöntemdir. Bu metot Hindistan'da Prof. Patil laboratuvarlarında 1988 yılında ortaya çıkarılmıştır [30]. Isı açığa çıkaran bur

reaksiyonda ısı ve ışık değişimleri gözlemlenmektedir. Bu durumlarda ortaya çıkan sıcaklıktan dolayı fosfor malzemenin kristalizasyonuna sebep olmaktadır. Bir yanma reaksiyonu gerçekleştirebilmek için bulunduğu ortamda oksijen gerekmektedir. 1980'lerin sonlarına doğru kullanılmaya başlayan tutuşma metodu katı hal metodu ve sol-gel yöntemine alternatif olarak homojen, kristal oksit tuzları üretmek için araştırmalarda yer almaktadır [31].

Tutuşma yönteminin avantajları yüksek sıcaklık olmadan, mekanik bir ayrışma gerçekleştirmeden oldukça hızlı bir şekilde toz üretimi gerçekleştirebilmesidir. Bu yöntem günümüzde birçok alanda kullanılmaktadır. Bunlardan başlıca olanları elektrikte kullanılan izolatörler, sensörler ve fosforlardır. Tutuşma yöntemini diğer geleneksel metotlar ile karşılaştırdığımızda daha yüksek saflıkta ürünler, oldukça ekonomik, hızlı bir şekilde elde edilebilmektedir.

4.3.3.7. Püskürtme Proliz Metodu

Tercihen su içerisinde çözülebilen ve parlak yüzeyli malzemelerin sentezlenmesi için kullanılan yönteme püskürtme proliz yöntemi denilmektedir. Oluşturulan çözelti damlacıkları bir gaz buharı ile enjekte edilikten sonra ısıtılır. Isıtma işlemi ile çözücünün veya suyun buharlaşarak ayrışması ile sonuçlanmaktadır. Bu metotla fosfor malzemelerin buhar ile birlikte hazırlanan çok bileşenli bir malzemeye dönmesidir.

Bu metodu oluşturan sistemde damlacık oluşturma, alev başlığı, kuvarz reaktör ve üfleyici olmaktadır. Rezanatör ile oluşturulan gaz gibi oksijenin çok yoğun ortamdan az yoğuna doğru bir difüzyon alevi içerisinde damlacıklar oluşmaktadır. Çeşitli gazlar bu alevin oluşmasına sebep olmaktadır. Bunlara örnek verirsek propan ve oksiyen difüzyon alevi oluşturabilmektedir.

Çözelti yardımıyla üretilen damlacıklar taşıyıcı gazlar yardımıyla alevi besler. Oluşan bu difüzyon alevi içinde bulunan tozların bulunma süreleri taşıyıcı olan gazlar oranları yardımıyla kontrol edilip değiştirilebilmektedir. Tozların genel morfolojik yapılarını SEM metodu kullanılarak gözlemlenebilmektedir. Fosfor parçalarının birçoğu düzensiz şekillere sahip olup yaklaşık olarak 2-5 μm boyutlarındadır. Bu metot

bir gaz fazının sentezlenmesi işlemi olup küresel boyutlara sahip parçaların hazırlanmasında kullanılmaktadır. Bu işlem esnasında kendini tekrar eden bir ısıtma olayı gerçekleşemediğinden dolayı yüksek saflıkta fosforlar üretilmez. Parçacıklar küresel bir yapıdadırlar. Bu yapıların farklı yüzeylere sahip olması parlaklıklarını değiştirir. Küresel yapıda olan fosforlar püskürtme proliz yöntemiyle diğer fosforlara göre daha parlak şiddete sahip olabilirler.

5. MATERYAL VE YÖNTEMLER

5.1. Nadir Toprak İyonlarıyla Katkılandırılmış $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ Fosforların Hazırlanması

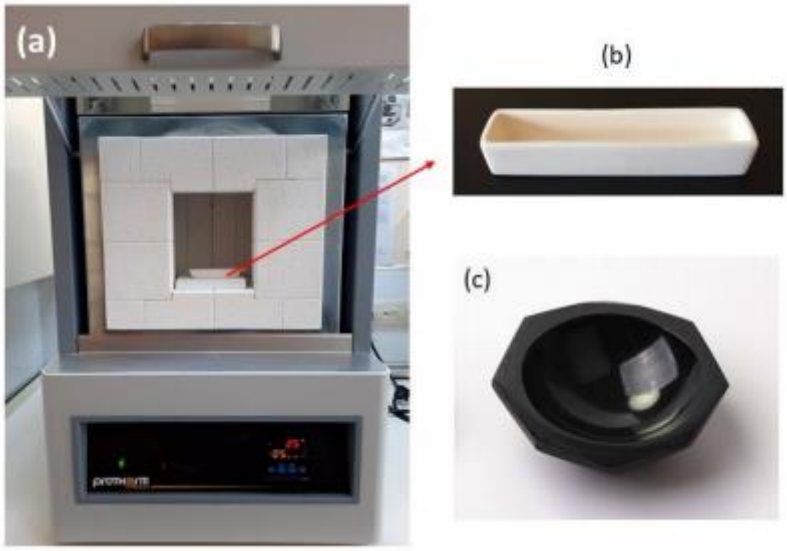
Proje kapsamında nadir toprak iyonlarıyla katkılandırılmış tungstat ve molibdat tabanlı fosforların sol-jel metoduyla sentezlenmesi ve bu fosforlara ait yapısal,optik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Nadir toprak iyonlarıyla katıkılandırılmış $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ fosforunun Sm^{+3} ve Tb^{+3} ile çeşitli oranlarda katkılandırılmıştır. Aynı zamanda UV-Vis uyarma altında Tb^{+3} tarafından oluşturulan safsızlık enerji seviyelerinin varlığından kaynaklanan soğurma bölgesinin genişlemesini de sağlar. Tb^{+3} ile Sm^{+3} arasındaki bu enerji transferi rengi ayarlanabilir tek fazlı fosforların geliştirilmesinde oldukça önemli yere sahiptir.

Farklı samaryum ve terbium konsantrasyonlarına sahip olan iyonlarıyla katkılı birçok kalsiyum magnezyum tungstat fosforlar üzerinde yapılan araştırmada konsantrasyon oranları aşağıda sırasıyla belirtilmiştir.

1- $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$,
2- $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$: Tb (%1)
3- $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$: Tb (%1) / Sm(%0,5)
4- $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$: Tb (%1) / Sm(%1)
5- $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$: Tb (%1) / Sm(%1,5)

5.2. Isıl İşlem Süreci

Hazırlanan kurutulmuş jel malzeme homojen halde havan içerisinde toz parçacıklar haline gelip öğütme gerçekleştirildikten sonra ısıl işleme dayanması açısından alümina kroze kullanılmıştır.



Şekil 5.1. (a)Kurutulmuş jellerin ısıl işlem rejimin gerçekleştirildiği Protherm MoS 160\2 fırın. (b) Kayık tipi alümina kroze. (c) Agat havan

Isıl işleme dayanması açısından alümina kroze içerisine yerleştirilmiş jel şekil 5.1(a)'da görüldüğü üzere Rotherm marka MoS160\2 model ısıl işlem fırınına yerleştirilmiştir. Fırının çalışma sıcaklığı ortalama 1500-1600 °C arasındadır. Fırının yaklaşık iç hacmi 2,5 lt olup ısıtma sıcaklığının değişkenliği sağlanabilmektedir. Yapılan çalışmalar tamamen oda atmosferinde yapılmıştır. Isıl işlem tamamlandıktan sonra soğuma sıcaklığına kadar agat havan içerisinde kalarak kristalleşme tamamlanmaktadır.

5.3 Analizin Detaylandırılması

Çalışmada kullanılan malzemenin karakterizasyonu belirleyebilmek adına bazı analizler gerçekleştirilmektedir. Bu analizler gerçekleştirilirken kullanılan ürünlerden bir tanesi TG/DTA analizidir. Bu analiz sonucunda ısıl işleme maruz kalmış örneğin araştırma öncesi düşünülen fazlarda olup olmadığını belirleyebilmek açısından X-ışını kırınımı (XRD) desenleri belirlenmiştir. İstenilen yapının oluştuğunu görebildikten

sonra örnekleri optiksel açısından RL ve TL gibi özellikleri incelenmiştir. SEM görüntüleri alındıktan sonra UV altında fotoğrafları çekilmiştir. Bu analizleri sağlayan ekipmanlardan aşağıda bahsedilmiştir.

5.3.1 TG/DTA Analizi

Kurutulmuş olan jellerin ısıl işlem sonucunda değişimlerini tespit edebilmek amacıyla yapılır. Bu işlem için şekil 5.2'de belirtilen Seiko II marka 7300 model cihaz kullanılmıştır.



Şekil 5.2. Seiko II 7300 TG/DTA cihazı

Çalışmalar esnasında inert gaz olarak azot gazı kullanılmaktadır. Araştırılan örnek malzeme alümina kroze içerisinde çeşitli sıcaklıklarda bekletilerek faz geçişleri gözlemlenmektedir.

5.3.2. XRD Analizi

Isıl işlem ile çeşitli sıcaklıklarda araştırılan numunenin, istenilen değişimleri gösterip göstermediğini tespit edebilmenin efektif yöntemlerinde bir tanesi X ışınına maruz bırakılmasıdır. Bu çalışmaların yapılmasında kullanılan PANalytical EMPYREAN XRD cihazı şekil 5.3.(a)'da gösterilmiştir. XRD cihazında 10-60 KV ve 6-50 mA arasında farklı gerilim ve akım değerleri uygulanabilmektedir. X ışını tüpü

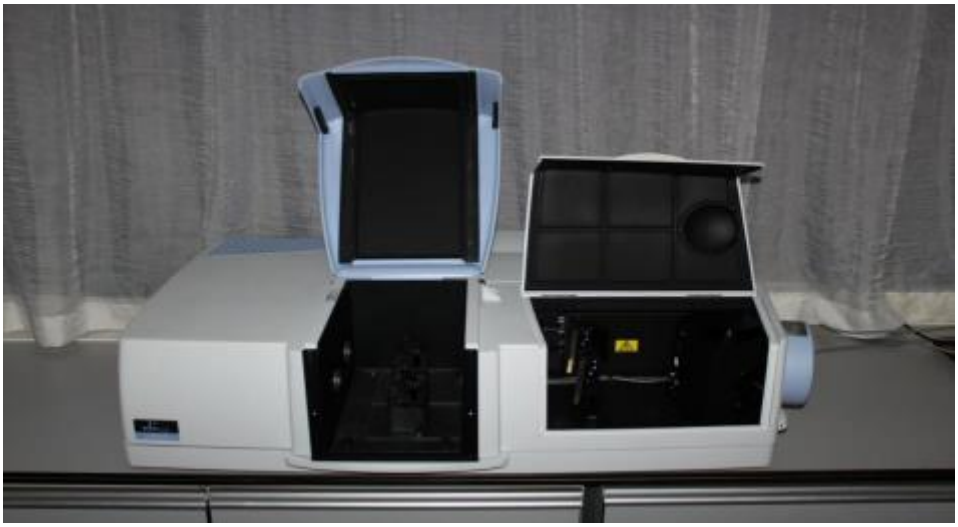
ve yüksek gerilim jeneratörü arıza olmaması açısından su soğutmalı olup düşük basınçlara karşı dayanıklıdır. Aynı zamanda bu çalışma yapılırken en önemli işlemlerden bir tanesi saçılan X ışının dağılımın engelleyen Gonyometre sistemi kullanılmaktadır. Bu Gonyometre sistemi (b) şeffaf olması çalışma esnasında gözlemleme imkanı da sağlamaktadır.



Şekil 5.3. (a) PANalytical EMPYREAN XRD cihazı. (b) Gonyometre sistemi

5.3.3. Optik Soğurma Analizleri

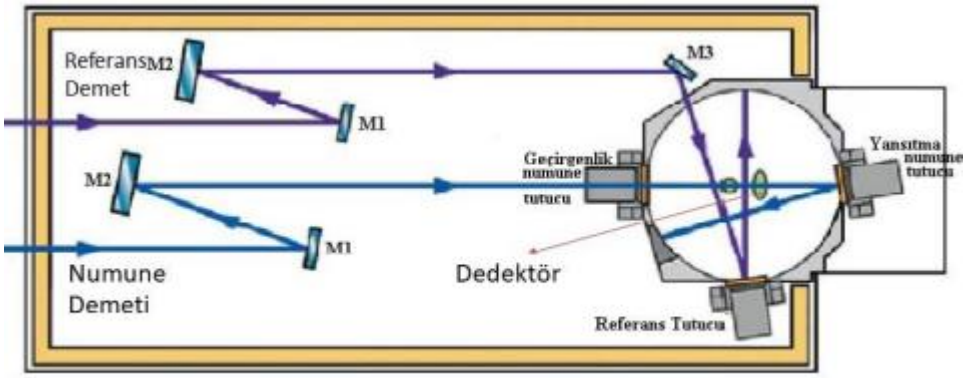
Optiksel açıdan incelediğimiz zaman spekturumların gözlemlenebilmesi için Şekil 5.4 'da görülen Perkin Elmer marka Lambda 950 UV/VIS/NIR spektrofotometre kullanılmıştır. Kaynak olarak tungsten ve döteryum lambanın kullanıldığı sistemde, 175 – 3300 nm dalgaboyu aralığında spektrum alınabilmektedir. Bu ölçümlerde kullanılan dalga boyu UV/VIS aralığında R6872 fotoçoğaltıcı tüp ve NIR için Peltier soğutuculu PbS dedektör bulunmaktadır. Bu araştırmada kullanılan nadir toprak belirli oranlarda katkılandırılarak hazırlanan örneklerin spekturumlar sayesinde tuzak bantları görülebilmektedir.



Şekil 5.4. Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR spektrofotometre cihazı

Spektrumlar tespit edilmesinden sonra katı halde bulunan malzemelerde rahatlıkla kullanılabilmesine rağmen toz haldeki örneklerin ölçümleri alınamamaktadır. Bu sebeple toz malzemelerde çalışma gerçekleştirebilmesi için spektrumlar oda sıcaklığında, 200-800 nm dalgaboyu aralığına ayarlanmıştır.

Lambada 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sisteminin Şekil 5.5' de örnek odasının şematik hali verilmektedir. Bu cihaz 175 nm ile 3300 nm dalgaboyu aralığında ölçüm alabilme olanağı sağlamaktadır.



Şekil 5.5. Örnek odasının şematik gösterimi

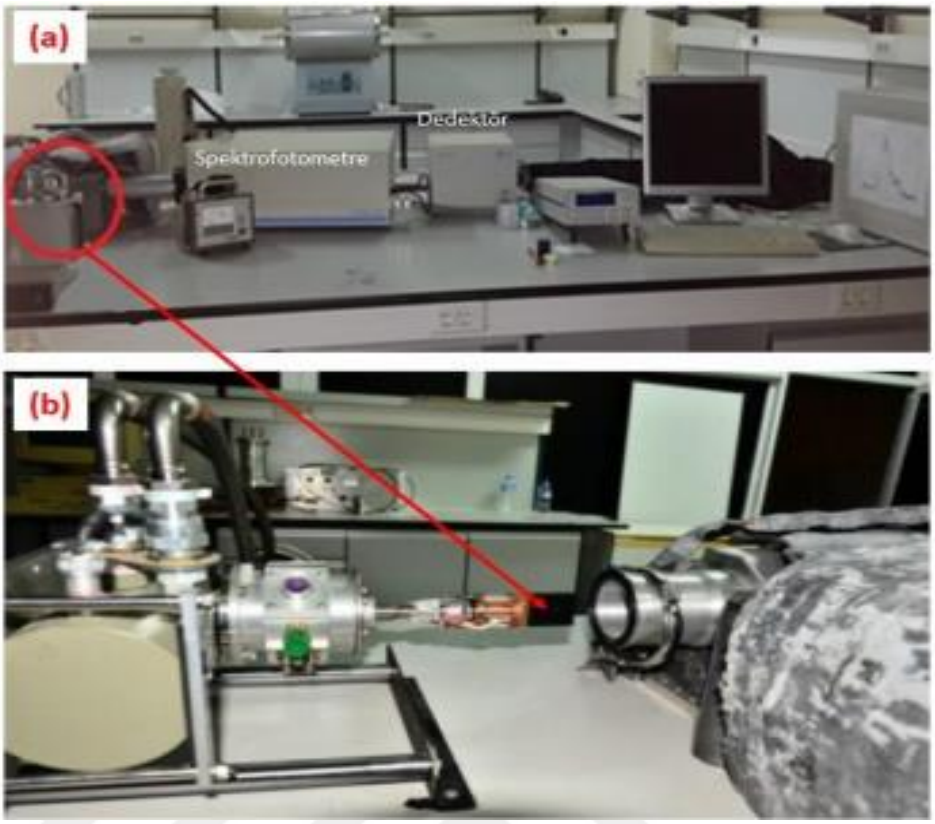
Cihazda, spekturumları tespit edebilmek için tungsten-halojen üreticiye sahiptir. 175-300 nm'ye kadar ölçüm alabilen spektrofotometrik ölçümler alabilmektedir. Şekil 5.5. de belirtildiği üzere ayna sistemi yardımıyla yansıyan ışık demeti monokromatöre ulaşır ve dalga boyu burada belirlenir. Spektrometrede, geçirgenliğe ve yansıtma ölçümleri yapılabilmektedir. Bununla birlikte polarizasyon oluşumlarında depolarizörden çıkan ışınlar 'chopper' olarak adlandırılan ışık demeti kesiciye ulaşır. 47 Hz mertebesinde frekansla çalışan kesicinin yansıtıcı ve geçirici kısımları için dört bölme mevcuttur. Bu durum spektrumların daha detaylı bilgi vermesinde önem almaktadır.

5.3.4. Lüminesans Analizleri

Çalışmalarda kullanılan malzemelerin RL ve TL analizleri Manisa Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Radyolüminesans çalışmalarında kullanılan sistem şekil 5.6.'da gösterilmiştir. Jobin Yvon marka bir spektrofotometre ile X-ışını kaynağının birleşiminden oluşan sistemde (a); toz örnekleri (b) örnek odasında konulmuştur. X ışını uyarılması sonrasında oluşan spektrofotometreye iletilir. İletilen spektrumlar çeşitli dedektör sayesinde elektriksel sinyaller gözlemlenebilmektedir.

RL ölçümleri Machlett marka OEG-50 mA model su soğutmalı X ışını tüpü kullanılmıştır. Bu kaynakta 50 KV ile 20 mA değerleri arasında X ışınları üretebilir. RL analizleri esnasında tüpün ömrünün çabuk tüketilmemesi açısından X ışını kaynağını 30 KV gerilim altında ve 15 mA akım değeri üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu araştırmalar esnasında dış ortamdan etkilenmemesi açısından analizler oda sıcaklığında ve karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.6. (a) RL analizleri için kullanılan sistem. (b) RL sisteminde örnek odası

5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Metodu ve Görüntüleri

Taramalı elektron mikroskobunun (SEM), çalışma analizlerinde elektronların ışınımı bir numunenin yüzeyi üzerinde oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyini tarayarak elektronik sinyaller kanalıyla görüntü oluşumunu sağlamaktadırlar.



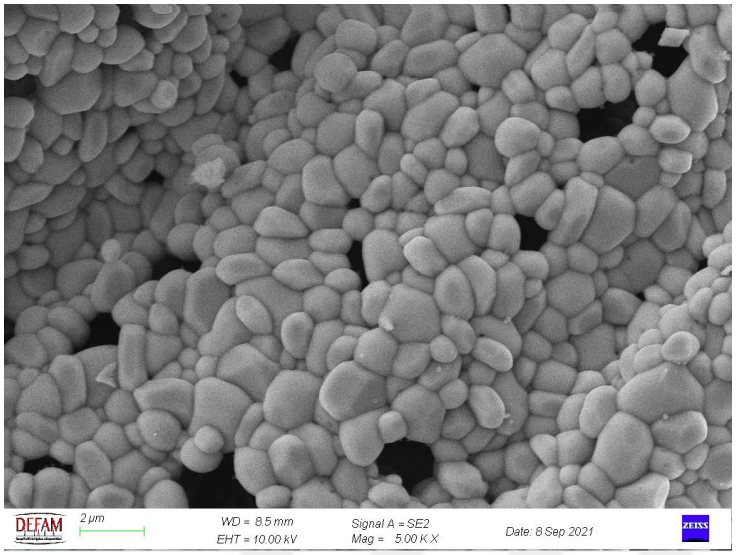
Şekil 5.7. SEM Elektron mikroskobu

SEM analizin avantajlarından bir tanesi de birbirine yakın örneklerde oldukça detaylı sonuçlar gözlemlenebilmektedir. Bu mikroskop oldukça yüksek bir çözünürlüğe sahiptir. Bu sebeple detaylı ve gerçek görüntüler ortaya koymaktadır. Elektronları hareketlerine bağlı olarak 10 nm'den 300 nm derinlikteki görüntüler yardımıyla oldukça net ve detaylı olan analizler gerçekleştirilebilmektedir.

Çalışmada kullanılan örneklerin morfolojik yapılarını gözlemleyebilmek için çeşitli büyütmelerde SEM görüntü analizleri yapılmıştır.

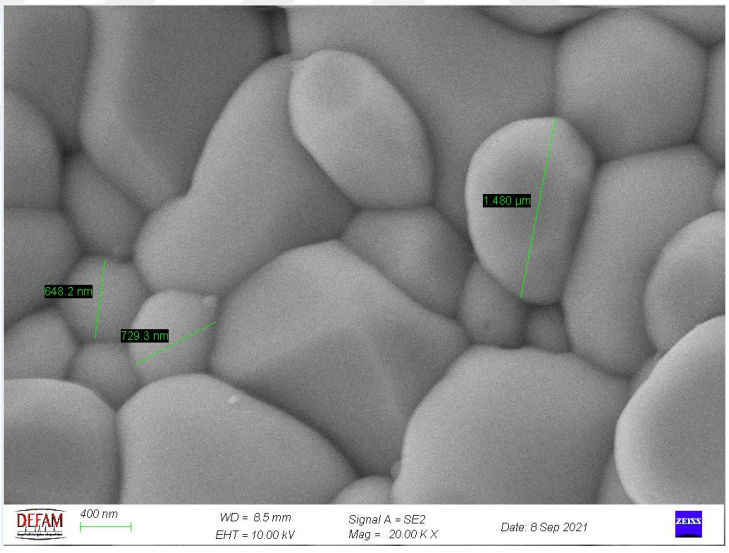
SEM görüntüleri çalışması 5 farklı $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ örneğinin farklı büyütmelerde analizlerde yapılarak gerçekleştirilmiştir.

- 1 numaralı örnek: Saf $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$



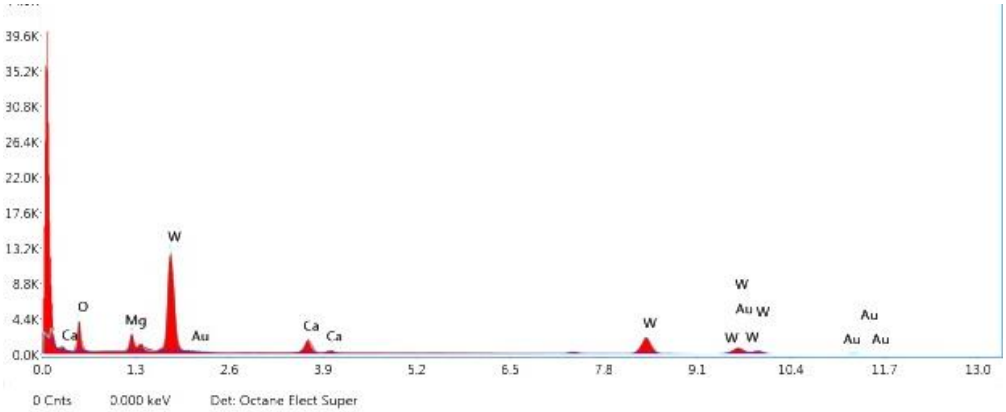
Şekil 5.8. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ örneğine ait 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü

Şekil 5.7'de $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ örneğine ait 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü verilmiştir. Parçacıklarda kristal yapılaşma gözlemlenmiştir.



Şekil 5.9. Ca(0.5)Mg(0.5)WO4 örneğine ait 20000 büyütmedeki SEM görüntüsü

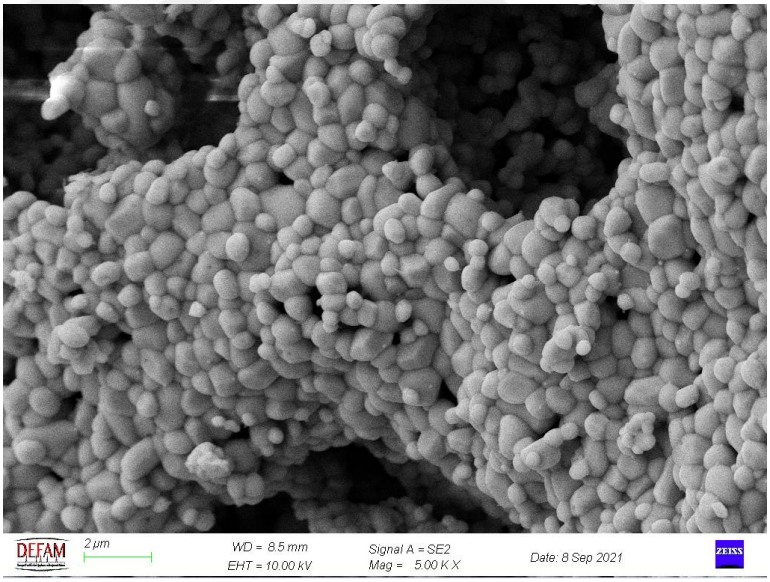
Şekil 5.8'de $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ örneğine ait 20000 büyütmedeki SEM görüntüsü verilmiştir. İkincil elektron dedektörü ile elde edilen görüntülerde yer alan kristallerin boyutları 648 nm 1480 µm aralığında değişiklik göstermektedir.



Şekil 5.10. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ örneğine ait EDX spektrumu

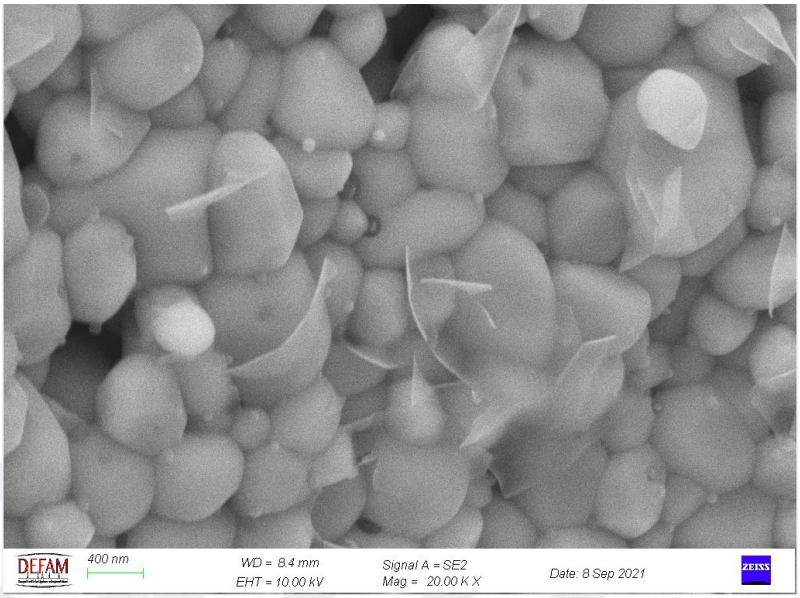
$Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ toz örnekleri üzerine belirli gerilimde gönderilen elektronlarla elde edilen EDX spektrumu verilmiştir. Spektrumda $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ örneğini oluşturan ana elementler olan Ca, Mg, W ve O elementleri dışında herhangi bir safsızlık gözlenmemiştir.

- 2 numaralı örnek: $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb %1)

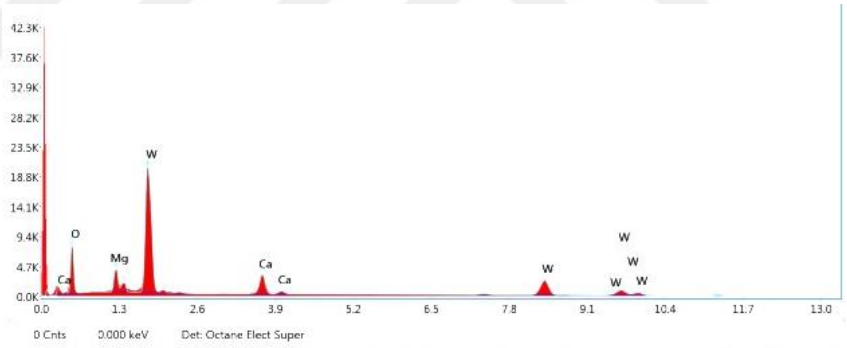


Şekil 5.11. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb%1) örneğine ait 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü

2 numaralı örneğin 8,5 mm çalışma mesafesinde 10kV değerinde hızlandırma gerilimi altında hızlandırılan elektronlar ile inlens dedektör yardımıyla elde edilen SEM görüntüsü Şekil 5.10'da görülmektedir. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb%1) örneğinin SEM görüntüsü Şekil 5.7. ile kıyaslandığında kristallerin boyutlarındaki azalma göze çarpmaktadır.



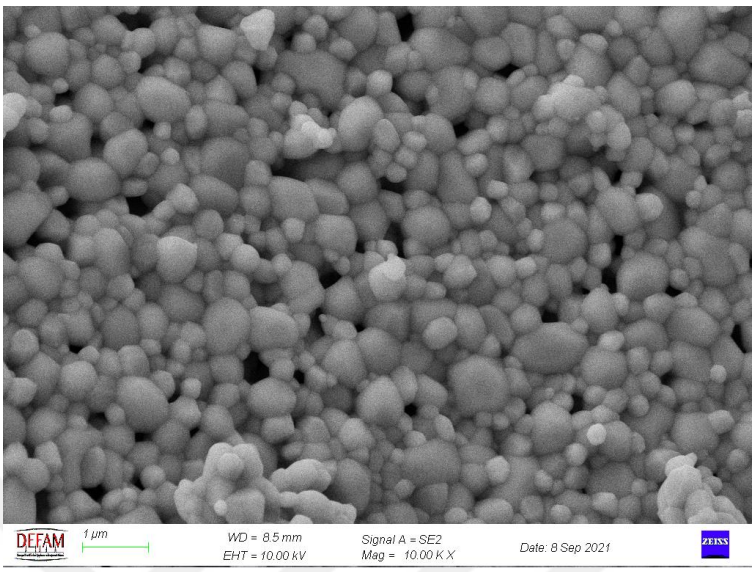
Şekil 5.12. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb%1) örneğine ait 20000 büyütmedeki SEM görüntüsü



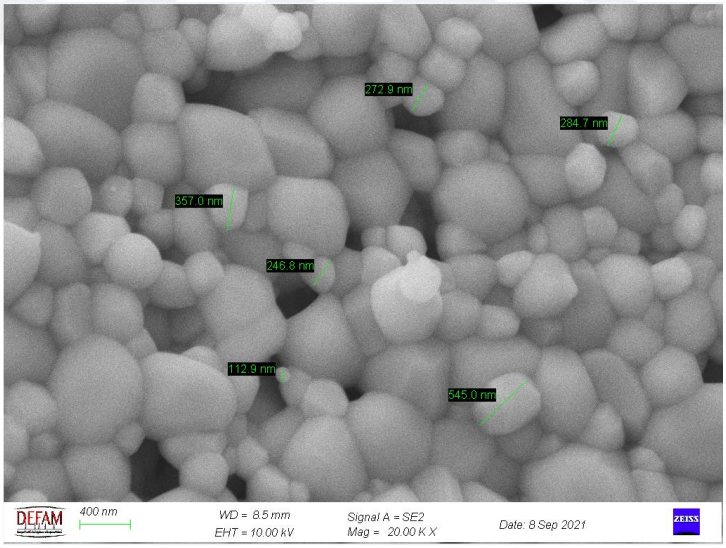
Şekil 5.13. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb%1) örneğine ait EDX spektrumu

$Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb%1) örneğine ait EDX spektrumu Şekil 5.12'de verilmiştir. Bu spektrum 20 kV hızlandırma gerilimi altındaki elektronların örnek üzerine düşürülmesiyle elde edilmiştir.Spektruma bakıldığında $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb%1) örneğini oluşturan ana elementlerin dışında bir safsızlık değerine rastlanmamıştır.

- 3 numaralı örnek: $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb/Sm %0.5)

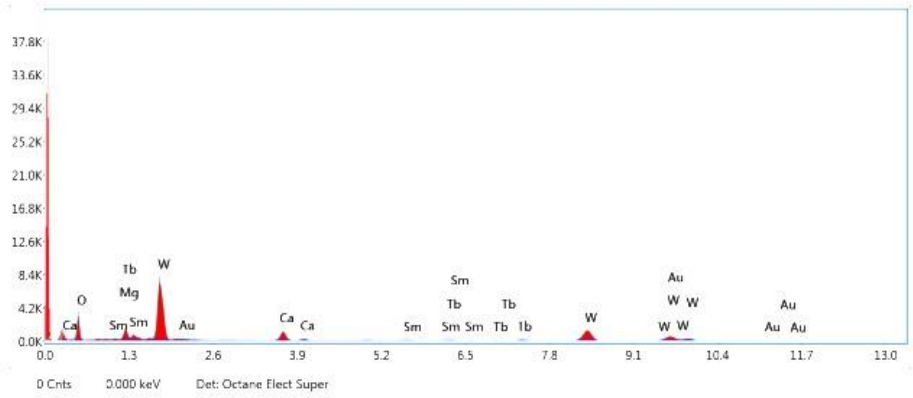


Şekil 5.14. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb/Sm %0.5)örneğine ait 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 5.15. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb/Sm %0.5)örneğine ait 20000 büyütmedeki SEM görüntüsü

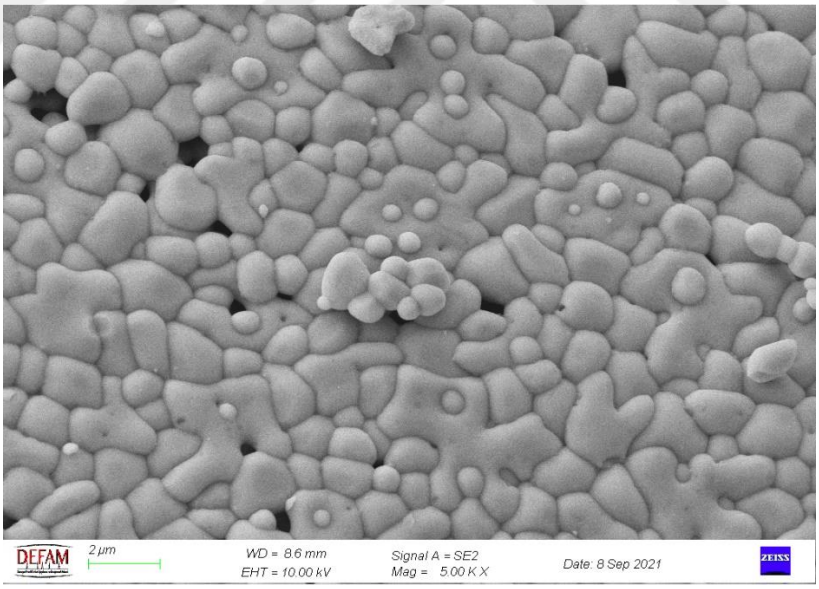
3 numaralı örneğinin 20000 büyütmedeki ikincil elektron dedektörü ile elde edilen SEM görüntüsü Şekil 5.14'de verilmiştir. Görüntü 8,5 mm çalışma mesafesinde ve 10 kV hızlandırma gerilimi altında hızlandırılan elektronlar yardımıyla elde edilmiştir. Görüntüdeki kristallerin boyutları ortalama 120 nm ile 500 nm aralığında değişim gösterdiği söylenebilir.



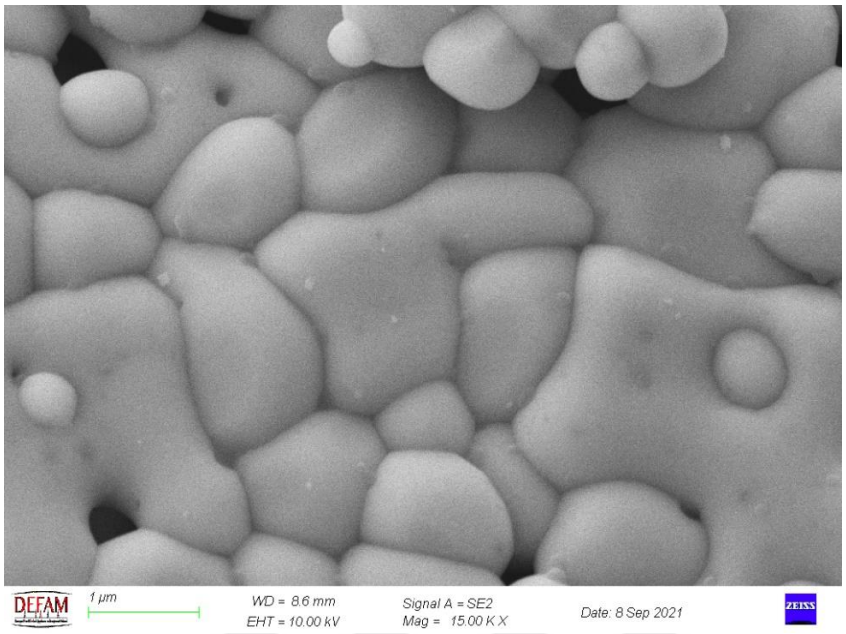
Şekil 5.16. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb/Sm %0.5) örneğine ait EDX spektrumu

Şekil 5.15'de 3 numaralı örneğe ait EDX spektrumu görülmektedir. Spektrumda 3 numaralı örneğini oluşturan Ca, Mg, W, O, Tb ve Sm elementlerinin haricinde herhangi bir elemente ait değer görülmemiştir

- 4 numaralı örnek: $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb/Sm %1)

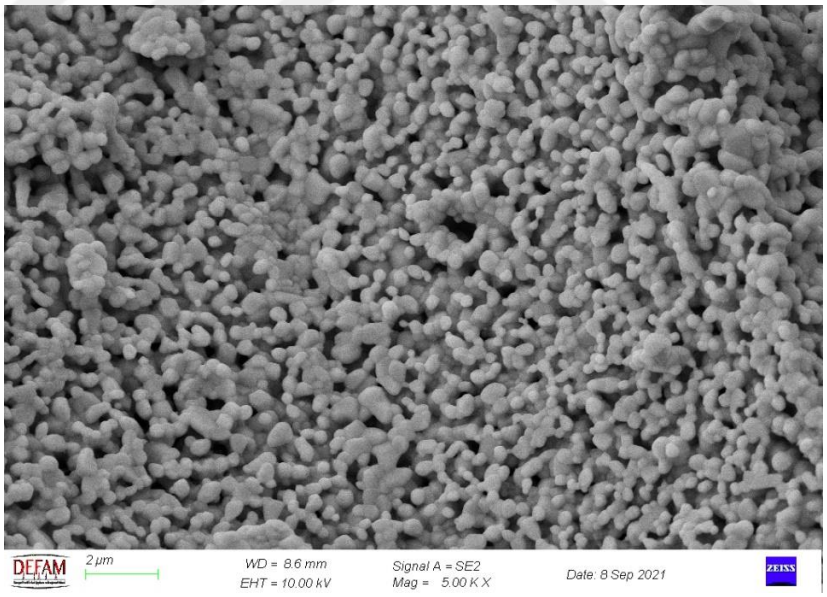


Şekil 5.17. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb/Sm %1)örneğine ait 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü

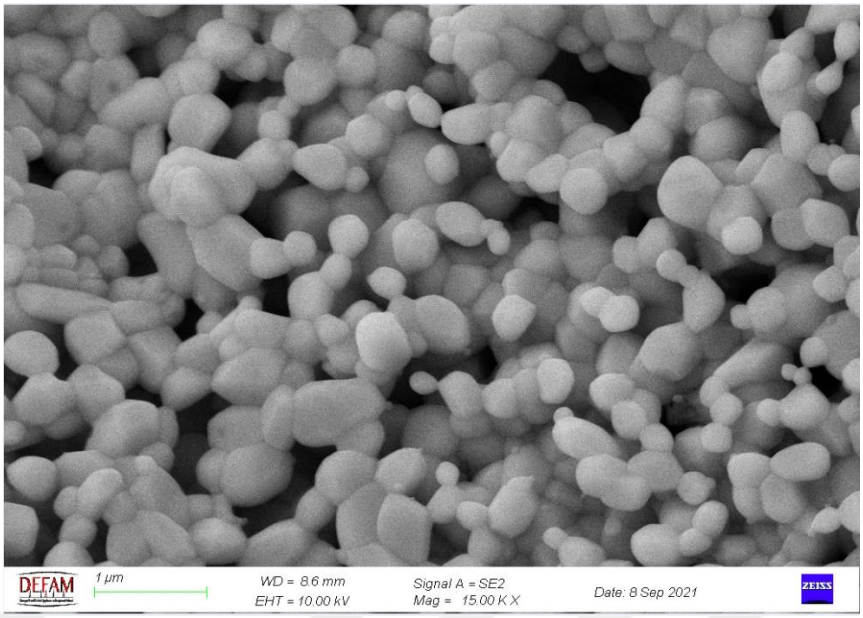


Şekil 5.18. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb/Sm %1) örneğine ait 15000 büyütmedeki SEM görüntüsü

- 5 numaralı örnek: $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb/Sm %1.5)



Şekil 5.19. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb/Sm %1.5) örneğine ait 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü



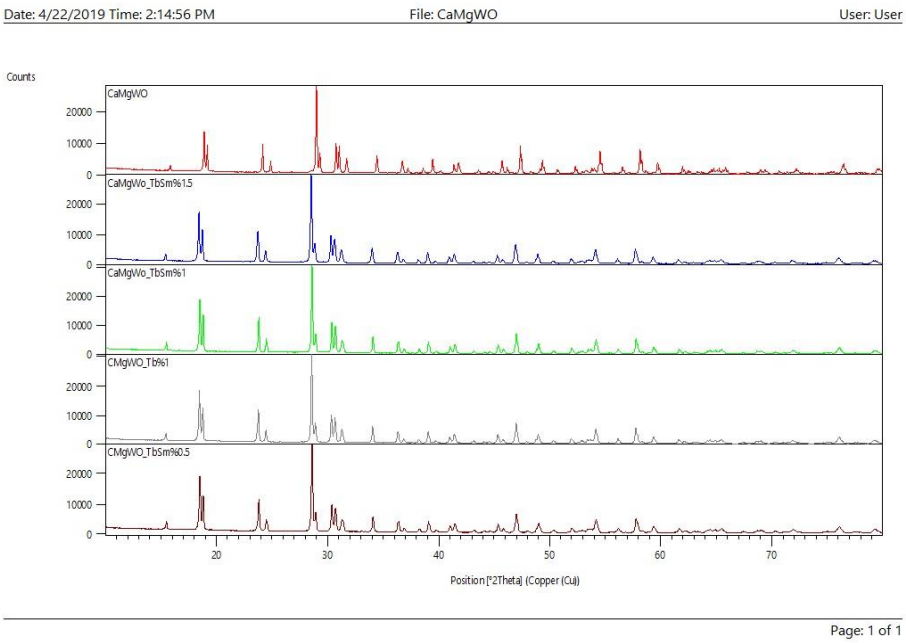
Şekil 5.20. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ (Tb/Sm %1.5) örneğine ait 15000 büyütmedeki SEM görüntüsü

6. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada kalsiyum, magnezyum ve tungstatın çeşitli oranlarda terbiyum ve samaryum katkılandırılarak X ışını yardımıyla XRD analizi, termolüminesans (TL) ölçümlerinin spektrumları ve aynı zamanda radyolüminesans (RL) ölçümlerinden de elde edilen spektrumlar ve ışıma eğrileri gözlemlenmiştir.

6.1. Parçacık Morfolojisi ve Kristal Yapısı Analizleri

Tb katkılandırılmış $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ yapıları oldukça efektif bir kristalize yapıya sahiptirler. Bu kristalize yapıların farklı oranlarda Tb, Sm katkılandırılması ile elde edilen XRD değerleri araştırılmaktadır.

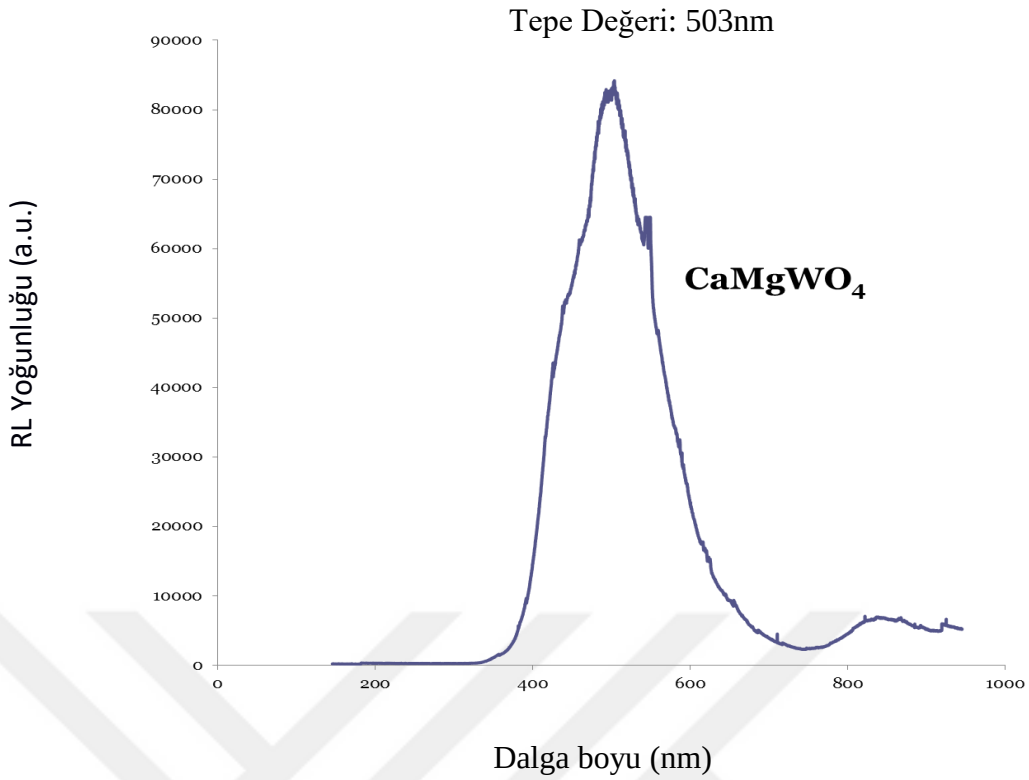


Şekil 6.1. CaMgWO değişik oranlarda Tb ve Sm katkılı X ışınımı grafiği

Şekil 6.1 Tb ve Sm katkılandırılmış %0 , %0,5 , %1 ve %1,5 mollerde değişken olarak XRD ışık kırınımlarını göstermektedir. XRD sonuçlarını göz önüne aldığımızda Sm katkılandırılma oranı yükseldiçe pikler oluştuğu gözlemlenmektedir.

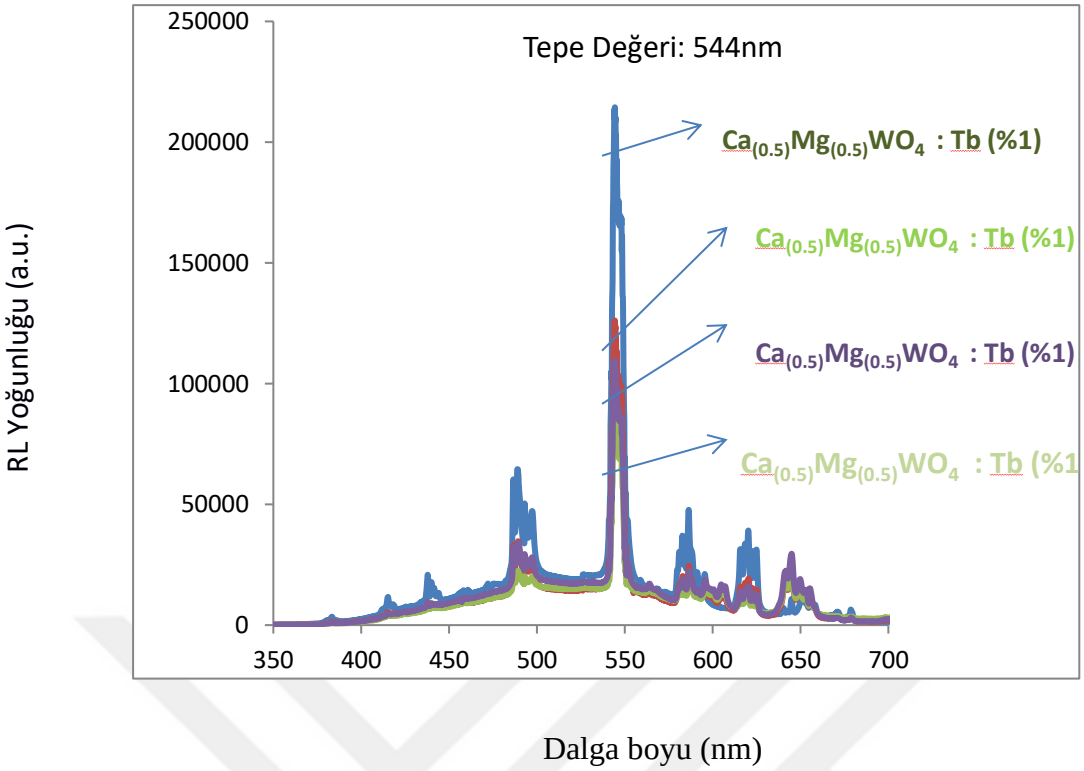
6.2. Radyolüminesans Spektrumlarının Analizleri

Şekil 6.2.'de gösterilen grafikte; hazırlanmış olan $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ fosforunun herhangi bir katkı eklenmeden yapılan radyolüminesans analizini göstermektedir. Analizde; dalgaboyu sıfırdan 1000 nm'ye kadar radyolüminesans değişimi incelenmiştir. Araştırmanın neticesinde maksimum değeri yaklaşık 503 nm değerine sahip olduğu tespit edilmiştir.



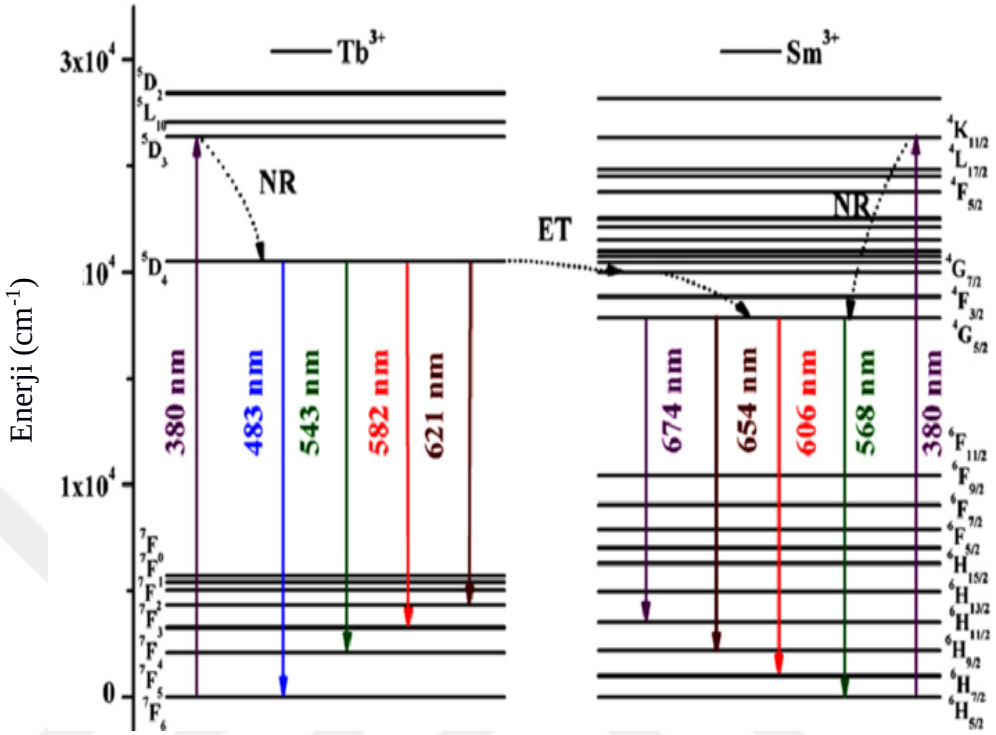
Şekil 6.2. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ RL Spektrumu

$Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ fosforunun Tb ve Sm ile çeşitli oranlarda katkılandırması birlikte farklı dalga boylarında lüminesans özelliği gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan analizde Tb nadir toprak elementi %1 oranında $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ fosforuna eklenerek RL özelliği incelenmiştir. Bu analizden yola çıkaran %1 oranında Tb katkılı fosfora yine farklı oranlarda (%1,%1,5,%2) Sm elementi eklenerek lüminesans analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.3. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ fosforunun Tb ve Sm katkılı RL Spektrumu

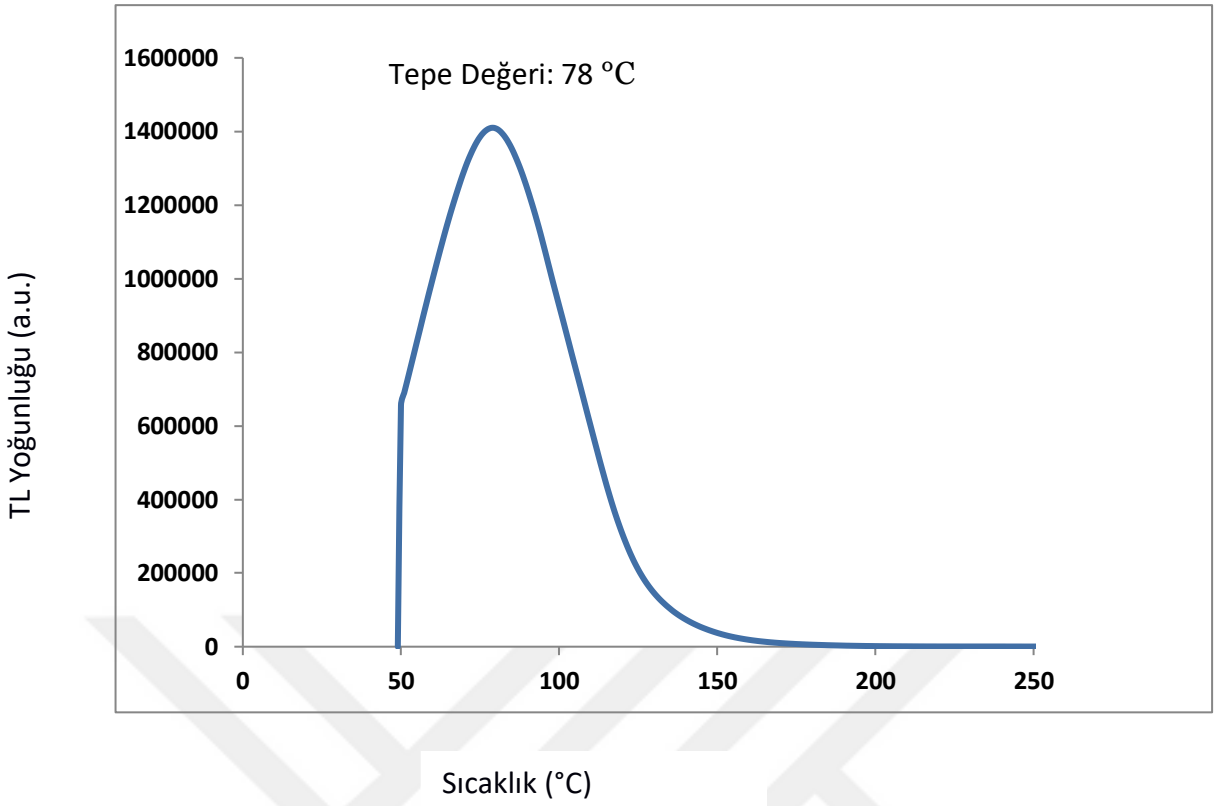
Şekil 6.3.'de yapılan analiz sonuçlarına göre $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ fosforuna belirli oranlarda katkılandırılan nadir toprak elementlerinin RL analizleri gösterilmiştir. Bu grafikte görülen $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$:Tb(+1) katkılı fosforda Sm oranı yükseldikçe parıldama yoğunluğu azalmıştır.



Şekil 6.4. Sm ve Tb Nadir Toprak Elementlerine Ait Enerji Diyagramı

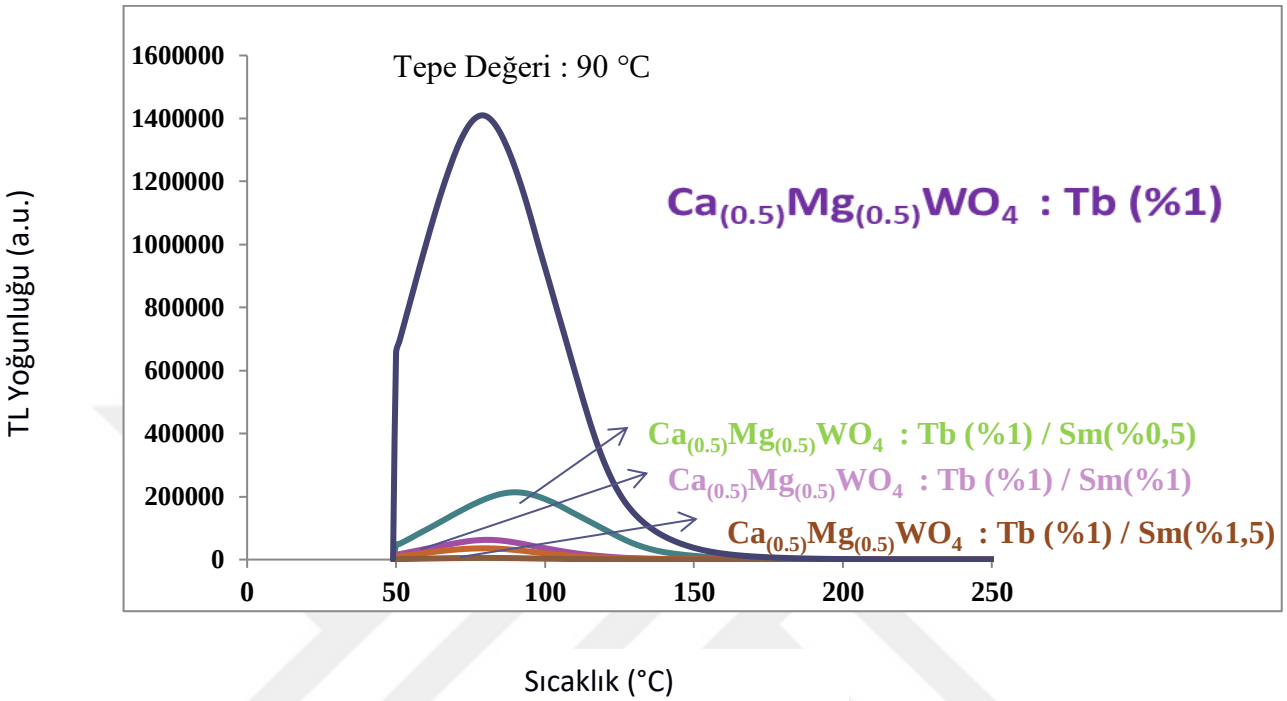
6.3. Termolüminesans Spektrumlarının Analizleri

Sol-jel metodu ile yapılan sentezler 250 °C sıcaklığa kadar çeşitli aralıklarda termolüminesans spektrumları gözlemlenmiştir. Bu ölçümde 250 nanometrelik UV ışık kaynağı ile çalışılmış olup örneklerin dış ortamdan herhangi bir çevresel faktörden etkilenmemesi sağlanmıştır.



Şekil 6.5. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ Fosforunun TL Spektrumu

Şekil 6.5.'de $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$'ün 10 dakika süresince 250 nm UV ışığın altında bekletilmiş olup daha sonrasında 250 °C sıcaklığa kadar değişik aralıklarda spektrumları gözlemlenmiştir. Sıcaklık değişimleri kayıpları aza indirerek gözlemlerin daha net bir şekilde yapılabilmesi sıcaklık aralıkları saniyede 2 °C değiştirilerek elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda; $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ için termolüminesans maksimum yoğunluk değerine 78 °C 'de ulaşıldığı gözlenmiştir.



Şekil 6.6. $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ Fosforuna Tb ve Sm Katkısı Sonrası TL Spektrumu

Terbiyum ve Samaryum nadir toprak elementlerinin $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ fosforuna olan TL etkisi şekil 6.6.'de gösterilmiştir. Nadir toprak elementi olan Tb %1 oranında katkılandırıldığı zaman maksimum lüminesans değeri 90 °C olarak gözlemlenmiştir. Ayrıca Sm (0,5:1:1,5) oranında eklendiği zaman parıldama yoğunluğu azalmıştır.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Araştırmalarımız temelinde, $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ için çeşitli nadir toprak elementleri olan Tb ve Sm katkılandırarak analizler yapılmıştır. Bu analizler için sol-jel metodu kullanılarak araştırmalar gerçekleştirilmiştir.

Bu araştırmalarda fosforların fotolüminesans ve termolüminesans reaksiyonları gözlemlenmiştir. İlk olarak çalışmada kullanılan $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ fosforu herhangi bir nadir toprak elementi katılmadan TL ve RL analizleri yapılmıştır. Yapılan bu analizlerin sonrasında %1 oranda Tb katılarak analizlere devam edilmiştir. Sonrasında ise yine çeşitli oranlarda (0,5:1:1,5) Sm katkılandırılarak analizler tamamlanmıştır.

Yapılan RL analizlerinde yalnız başına kullanılan $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$ maksimum parıldama yoğunluk 503 nanometre dalga boyunda gözlemlenmiştir. Tb ile katkılandırılan $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$:Tb(%1) analizinde RL yoğunluğu artmakla beraber maksimum yoğunluğun gözlemlendiği dalga boyu 544 nm olarak tespit edilmiştir. Daha sonrasında $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$:Tb(%1) fosforuna farklı oranlarda Sm katkılandırılıp çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde: Sm en yoğun olarak katkılandığı (%1,5) durumda RL yoğunlu yapılan diğer %1 ve %0,5 ile karşılaştırıldığında minimum RL yoğunluğuna sahip olduğu gözlemlenmiştir. Sm yoğunluğu ile parıldama yoğunluğu arasında ters orantı olduğu tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen termolüminesans analizlerinde fotolüminesansta olduğu gibi il olarak $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$'ün analizleri gerçekleştirilmiş olup daha sonrasında nadir toprak elementleri belirli oranlarda eklenmiştir. Bu termolüminesans analizi 50 ile 250°C arası sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş olup tepe değerleri incelenmiştir. Yapılan analizde katkısız olan $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$'ün 78 °C sıcaklıkta maksimum tepe değere ulaşarak parıldama yoğunluğuna sahip olduğu tespit edilmiştir.

Tb katkılı olan, $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$:Tb(%1) fosforunda parıldama maksimum tepe değeri sıcaklığı 90 °C olarak gözlemlenmiştir. Daha sonrasında katkılandırılan Sm ile analizler $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$:Tb(%1)/Sm(0,5), $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$:Tb(%1)/Sm(1) ve $Ca_{(0.5)}Mg_{(0.5)}WO_4$:Tb(%1)/Sm(1,5) olarak ayrı ayrı gözlemlenmiştir. Bu gözlemler

neticesinde Sm oranı yükseldikçe fosfordaki TL yoğunluğu azaldığı ve sıcaklık tepe noktalarına daha düşük sıcaklıklarda tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Shoulian, W., Jianzhong, L., Zhujun, Z. Determination of Terbium with Solid Surface Room Temperature Luminescence Optosensing. Analytica Chimica Acta. 1996, 322(3), 167-171.

[2] Yuan, B., Huang, Y., Yu, Y. M., Seo, H. J. Luminescence and Structure of Eu^{2+}-doped $Ba_2CaMg_2Si_6O_{17}$. Ceramics International. 2012, 38(3), 2219-2223.

[3] Zhou, J., Xia, Z. Synthesis, luminescence properties and energy transfer behavior of $Na_2CaMg(PO_4)_2$:Eu^{2+}, Mn^{2+} phosphors. Journal of Luminescence. 2014, 148, 22-26.

[4] Arati Duragkar, R.L. Kohale, N.S. Dhoble, S.J. Dhoble. Tunable luminescence of Eu^{3+}, Sm^{3+} and Dy^{3+} doped $Na_2CaMg(PO_4)_2$ phosphor for optical applications. Journal of Molecular Structure. 2020, 1199, 1-11.

[5] Tamboli, S., Kadam, R. M., Rajeswari, B., Singh, B., Dhoble, S. J. Correlated PL, TL and EPR study in γ-rays and C^{6+} ion beam irradiated $CaMg_2(SO_4)_3$:Dy^{3+} triple sulphate phosphor. Journal of Luminescence. 2018, 203, 267-276.

[6] He, J., Shi, R., Brik, M. G., Dorenbos, P., Huang, Y., Tao, Y., Liang, H. Luminescence and multi-step energy transfer in $GdAl_3(BO_3)_4$ doped with Ce^{3+}/Tb^{3+}. Journal of Luminescence. 2015, 161, 257-263.

[7] Ju, H., Su, X., Xu, S., Zhang, Y., Deng D., Zhao, S., Wang, H., Wang, B., Sun, L. Luminescence properties of Eu^{2+}-activated $Ca_{12}Al_{10.6}Si_{3.4}O_{32}Cl_{5.4}$: A promising phosphor for solid state lighting. Materials Letters. 2009, 63(15), 1275-1277.

[8] Zhang, J., Zhang, H. Photostimulated and persistent luminescence of samarium ions in BaFCl. Journal of Luminescence. 2019, 207, 188-194.

[9] Wang, Y., Wang, R., Jiang, J., Yang, H., Guo, X. Synthesis, simulation and luminescence performances of macroporous terbium-doped $Ca_{12}Al_{14}O_{32}Cl_2$ monoliths for Ag^+ fluorescence sensor. Journal of Alloys and Compounds. 2019, 818, 1-8.

[10] Yu, M., Xu H., Li, Y., Dai, Q., Wang, G., Qin, W. Morphology luminescence and photovoltaic performance of lanthanide-doped $CaWO_4$ nanocrystals. Journal of Colloid and Interface Science. 2020, 559, 162-168.

[11] Mattnera, A., Zimmermanna, L., Lienenklausb, S., Weissb, S., Wickleder, C. Tailoring long lasting luminescence of red-emitting $CaWO_4$:Eu^{3+}, Sm^{3+} nanoparticles

with enhanced crystallinity for improved bio-imaging. Ceramics International. 2020, 46(16), 1-4.

[12] Walker, J., Halliday, D. Resnick, R. Fundamentals of Physics. Wiley, India, 2015, 1244 s.

[13] Clark, M. A., Biology 2e. Wesleyan University, Texas, ABD, 2018, 1578 s.

[14] Atomic Orbital. Wikipedia. 2007.

[15] Çetin, A. Atomlar Arası Bağlar. Mühendishane. İstanbul, 2012.

[16] Chaplin, M. F. Structure and Properties of Water in its Various States. Encyclopedia of Water: Science, Technology, and Society 2019, DOI: 10.1002/9781119300762.wsts0002.

[17] Baraklı, B. Atom, İletken, Yalıtkan, Ve Yarıiletkenler. Sakarya Üniversitesi. Sakarya, 2008, 14 s.

[18] Martha, S., Sahoo, P. C., Parida, K. An Overview on Visible Light Responsive Metal Oxide Based Photocatalysts for Hydrogen Energy Production. RSC Advances. 2015, 5(76), 61535-61553.

[19] Gündoğdu, G. M. Aletli Analiz Yöntemleri: Floresans, ve Fosferesans Spektroskopileri. Hitit Üniversitesi. Çorum, 2015, 8 s.

[20] Uysal Satılmış, Sibel. Seryum katkılı itriyum gadolinyum alüminat fosforlarının bazı lüminesans özelliklerinin incelenmesi. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Manisa, 2015, 147 s. (Doktora Tezi).

[21] PNP Transistor. Electronics Tutorials.

[22] Lindström, J., Latz, M. I. Bioluminescence in Eukaryotic Microbes. Encyclopedia of Microbiology, 4th Edition. 2019, 226-535.

[23] Wood, R. J., Bertin, A., Lee, J., Bussemaker, M. J. The application of flow to an ultrasonic horn system: Phenol degradation and sonoluminescence. Ultrasonics Sonochemistry. 2021, 71, 1-7.

[24] Özdemir, H. Elektromanyetik Enerji ve Uzal. İstanbul Üniversitesi Uzaktan ve Açık Eğitim Fakültesi. İstanbul, 2010.

[25] Kim, C. H., Kwon, I. E., Park, C. H., Hwang, Y. J., Bae, H. S., Yu, B. Y., Pyun, C. H., Hong, G. Y. Phosphors for plasma display panels. Journal of Alloys and Compounds. 2000, 311(1), 33-39.

[26] Nikl, M. Scintillation detectors for X-rays. Measurement Science and Technology. 2006, 17, 37-54.

[27] Nazarov, M., Young, N. D. New Generation of Europium- and Terbium-Activated Phosphors: From Syntheses to Applications. Pan Stanford Publishing, Singapore, Singapur, 2011, 451 s.

[28] Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y. Sol-Jel Yöntemi Genel Prensipleri. Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi. 2013, 31(4), 456-476.

[29] Murcia, A. B. Ordered Porous Nanomaterials: The Merit of Small. 2013, 2013, 1-29.

[30] Kingsley, J.J., Patil, K.C. A novel combustion process for the synthesis of fine particle α-alumina and related oxide materials. Materials Letters. 1988, 6(11-12), 427-432.

[31] Kingsley, J.J., Suresh, K., Patil, K.C. Combustion synthesis of fine-particle metal aluminates. Journal of Materials Science. 1990, 25, 1305-1312.