T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

FOSFOR ÖZELLİĞİ GÖSTEREN BOYA PİGMENTLERİNİN YAPISAL VE LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Duygu AKBABA ŞABİKOĞLU

Danışman
Prof. Dr. Arzu EGE

MANİSA–2024

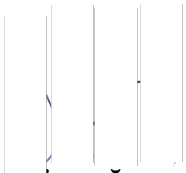
Duygu
Akbaba
Şabikoğlu

FOSFOR ÖZELLİĞİ GÖSTEREN BOYA PİGMENTLERİNİN YAPISAL VE LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

2024

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını, tamamen kendi çalışmam olduğunu, her alıntıya kaynak gösterdiğimi, tezin yazımında akademik ve etik kurallara aykırı herhangi bir yapay zeka ve program kullanmadığımı beyan ederim.



Duygu AKBABA ŞABİKOĞLU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Duygu AKBABA ŞABİKOĞLU

Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Arzu EGE

Günümüzde özellikle bazı süs eşyaları ile çeşitli mobilya ve ev süslemelerinde parıldama özelliği olan boya pigment malzemeleri kullanılmaktadır. Ayrıca geceleyin parıldayarak insanlara uyarıda bulunmak için çeşitli uyarı levhalarında da bu tür malzemeler kullanılmaktadır. Bu tarz malzemelerin yapısal ve optiksel özellikleri tam olarak belli değildir.

Bu tez çalışmasında uluslararası bir satış noktasından temin edinen toz tipi farklı renklerdeki boya pigment malzemelerin yapısal ve optiksel özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın asıl amacı, toz malzemelerin nasıl üretildiği değil, özellikle lüminesans ve kristal yapıları hakkında bilimsel veriler elde etmektir.

Beş farklı renk ile yapılan bu çalışmada, tüm malzemelerin amorf yapıda olduğu gözlenmiştir. Ayrıca ortalama 50-100μm çapta tanecik boyutlarına sahip olduğu, topaklanmalı şeklinde bir arada bulunabildiği görülmüştür. Nemden oldukça etkilenen malzemelerin ortamdaki nem yüzünden topaklandığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca yüksek kontrast oranında PL sonuçları gösterdiği ve her bir renk için bunun oldukça spesifik olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Boya Pigmenti, Fotolüminesans, Yapısal Özellik, Optiksel Özellik, SEM Analizi, FTIR Analizi

2024, 72 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Duygu AKBABA ŞABİKOĞLU

Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Education
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Arzu EGE

Nowadays, powder materials with shining properties are used especially in some ornaments and various furniture and home decorations. In addition, such materials are used in various warning signs to warn people by glowing at night. The structural and optical properties of such materials are not fully clear.

In this thesis study, the structural and optical properties of powder-type paint pigment materials of different colors obtained from an international sales point were examined. The main purpose of the study is not to obtain scientific data on how powder materials are produced, but especially on their luminescence and crystal structures.

In this study carried out with five different colors, it was observed that all materials had an amorphous structure. It has also been observed that it has particle sizes of approximately 50-100μm in diameter and can coexist in agglomerated form. It was concluded that the materials, which are highly affected by humidity, clump due to the humidity in the environment. It has also been shown to show PL results at high contrast ratio and is quite specific for each color.

Keywords: Paint Pigment, Photoluminescence, Structural Property, Optical Property, Powder, SEM Analysis, FTIR Analysis

2024, 72 pages

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Ticari olarak satılan ve parıldama özelliği gösteren çeşitli boya pigment malzemeler mevcuttur. Ancak bu tür malzemelerin yapısal ve optiksel özellikleri birer ticari sır olarak saklanmaktadır. Fakat bazı malzemeler bilimsel olarak araştırılarak içerdikleri malzeme türü veya parıldama özellikleri belirlenebilmektedir.

Bu çalışmada ticari olarak satılan beş farklı renkte parıldama özellikli toz malzemeler temin edilerek optiksel ve yapısal özellikleri araştırılmıştır.

Araştırma yapısal özellikler için XRD, SEM ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca parıldama özelliklerinin analizi için ise PL ölçümleri yapılmıştır.

Çalışmanın birinci bölümü giriş bölümü olup pigmentler ve lüminesans hakkında bilgiler içermektedir. İkinci bölümde literatür özeti verilmiştir. Üçüncü bölümde malzemelerin optiksel ve yapısal karakterizasyonlarını belirlemek için kullanılan spektral analizler hakkında bilgiler verilmiştir. Çalışmanın dördüncü bölümünde ise ortaya çıkan sonuçlar grafiksel olarak gösterilmiş ve açıklamalar verilmiştir. Çalışmanın son bölümünde elde edilen sonuçların yorumları verilmiştir.

Bu çalışmada emeği geçen başta danışman hocam Prof. Dr. Arzu EGE'ye ve çeşitli ölçümleri almamda yardımcı olan Fizik ve Kimya bölümü laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim.

Duygu AKBABA ŞABİKĞLU
Manisa, 2024

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

XRD	X ışını kırınımı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
FTIR	Fourier transform kızılötesi spektrumu
UV-Vis	Ultraviole ve görünür ışık absorpsiyonu
TL	Termolüminesans
PL	Fotolüminesans

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 1.1.	Boyalardaki bazı inorganik pigmentlerin spektral yansıtma eğrileri. (a) Mangan mavisi; (b) CdS; (c) a-FeOOH; (d) a-Cr_2O_3; (e) a-Fe_2O_3	8
Şekil 1.2.	Pigmentlerin optik özellikleri ile teorik temeli arasındaki ilişkiler	8
Şekil 1.3.	Elektromanyetik spektrum	10
Şekil 1.4.	Termolüminesans süreci için basit iki seviyeli model	11
Şekil 1.5.	Sıcaklık profili T(t), termolüminesans yoğunluğu I(t) ve zaman t'nin bir fonksiyonu olarak RC rekombinasyon merkezinde hapsolmuş deliklerin konsantrasyonu n_h (t). Deney sırasında doğrusal bir ısıtma hızı β kullanılır	13
Şekil 1.6.	PL süreçlerinin şematik olarak gösterimi	16
Şekil 1.7.	Eksitasyon ve azalma süreçlerinin şematik gösterimi	17
Şekil 1.8.	Enerji geçişleri	18
Şekil 1.9.	Fotolüminesansın kısmi enerji diyagramı, S_1 ve S_2 ler tekli durumlar, T_1 ve T_2 ise üçlü durumlardır	19
Şekil 3.1.	XRD cihazı	29
Şekil 3.2.	SEM cihazı	29
Şekil 3.3.	FTIR cihazı	30
Şekil 3.4.	PL ölçüm cihazı	30
Şekil 3.5.	Ticari olarak satılan malzemelerin genel görünümü	31
Şekil 3.6.	UV-Vis cihazı genel görünümü	33
Şekil 4.1.	Mavi renkli malzemenin XRD grafiği	34
Şekil 4.2.	Mor renkli malzemenin XRD grafiği	34
Şekil 4.3.	Pembe renkli malzemenin XRD grafiği	35
Şekil 4.4.	Sarı renkli malzemenin XRD grafiği	35
Şekil 4.5.	Yeşil renkli malzemenin XRD grafiği	36
Şekil 4.6.	Tüm malzemelerin XRD grafiği	36
Şekil 4.7.	Mavi renkli malzemenin FTIR grafiği	37
Şekil 4.8.	Mor renkli malzemenin FTIR grafiği	38
Şekil 4.9.	Pembe renkli malzemenin FTIR grafiği	38
Şekil 4.10.	Sarı renkli malzemenin FTIR grafiği	39
Şekil 4.11.	Yeşil renkli malzemenin FTIR grafiği	39
Şekil 4.12.	Tüm malzemelerin birleşik FTIR grafiği	40
Şekil 4.13.	Malzemelerin EDX sonuçları	42
Şekil 4.14.	Mavi renkli malzemenin SEM görüntüsü, a) 500X, b) 20kX ve x)1kX büyütme	44
Şekil 4.15.	Mor renkli malzemenin SEM görüntüsü, a) 500X, b) 20kX ve x)1kX büyütme	45
Şekil 4.16.	Pembe renkli malzemenin SEM görüntüsü, a) 500X, b) 20kX ve x)1kX büyütme	46
Şekil 4.17.	Sarı renkli malzemenin SEM görüntüsü, a) 500X, b) 20kX ve x)1kX büyütme	47
Şekil 4.18.	Yeşil renkli malzemenin SEM görüntüsü, a) 500X, b) 20kX ve x)1kX büyütme	48
Şekil 4.19.	Mavi renkli örneğin 400-900nm arası soğurma grafiği	49
Şekil 4.20.	Mavi renkli malzemenin PL grafiği	51
Şekil 4.21.	Mor renkli malzemenin PL grafiği	51

Şekil 4.22. Pembe renkli malzemenin PL grafiği 52
Şekil 4.23. Sarı renkli malzemenin PL grafiği 52
Şekil 4.24. Yeşil renkli malzemenin PL grafiği 53

İÇİNDEKİLER

ÖZET I
ABSTRACT II
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR III
SİMGELER VE KISALTMALAR IV
ŞEKİLLER DİZİNİ V
İÇİNDEKİLER VII
GİRİŞ 1

BİRİNCİ BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1. Pigmentin Tanımı ve Tarihçesi

1.1. Pigmentin Renk Özellikleri

1.2. Işığın Absorpsiyonu ve Görünür Bölge

1.3. Termolüminesans Özellikleri

1.2.1. Basit termolüminesans modeli

1.2.2. Birinci, ikinci ve genel mertebeler için TL kinetiği

1.4. Fotolüminesans ve Spektroskopisi

1.4.1. Fotolüminesans temel mekanizması

1.4.2. Absorpsiyon spektrumu

1.4.3. Işımasız sönümleme süreçleri

1.4.4. Işıma süreçleri floresans ve fosforesans

1.4.5. Fotolüminesans uygulaması

İKİNCİ BÖLÜM

LİTERATÜR ÖZETİ

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Çalışmada Kullanılan Boya Pigment Örnekleri

3.2. X Işını Kırınımı (XRD) Analizi

3.3. SEM Görüntüleme

3.4. FTIR Spektrumu

3.5. UV-Vis Spektrumu

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Örneklerin XRD Sonuçları

4.2. Örneklerin FTIR Sonuçları

4.3. Örneklerin SEM-EDX Sonuçları

4.4. UV-Vis Analiz Sonuçları

4.5. Fotolüminesans Sonuçları

4.6. Termolüminesans Sonuçları

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

GİRİŞ

Lüminesans malzemeler, ultraviyole (UV) veya görünür ışık, ısı veya elektrik alanı gibi belirli dış uyaranlara maruz kaldığında ışık yayan maddelerdir. Bu ışık emisyonu akkorluğun bir sonucu değildir (geleneksel ampullerde olduğu gibi), daha ziyade enerjinin emilmesini ve ardından ışık biçiminde salınmasını içeren bir süreçtir. Lüminesans genel olarak iki ana türe ayrılır: Floresans ve fosforesans.

Floresans; bir malzemenin daha kısa dalga boyundaki fotonları (ışık) emip ardından daha uzun dalga boyundaki (düşük enerjili) fotonları hızla yayması durumunda ortaya çıkar. Uyarma kaynağı ortadan kaldırıldığında emisyon neredeyse anında durur. Floresans malzemeler genellikle fosforlu kalemler, bazı boyalar ve floresan mikroskobunda kullanılan malzemeler gibi günlük nesnelerde bulunur.

Fosforesans, uyarma kaynağı kaldırıldıktan sonra ışık emisyonunun bir süre devam ettiği bir tür gecikmeli lüminesanstır. Bu gecikmiş emisyon, daha uzun ömürlü bir uyarılmış durumdan kaynaklanmaktadır. Bazı saat kadranları, çıkış işaretleri ve oyuncaklar gibi karanlıkta parlayan malzemeler veya ışığı absorbe eden malzemeler fosforesans sergiler. Fosforlu malzemeler genellikle fosfor gibi elementler fosforesans özellik gösterirler.
Uyartım kaynağına göre de lüminesans farklı türlere ayrılmaktadır. Aşağıda bunlardan bazılarına yer verilmiştir.
Biyolüminesans, ateşböcekleri, belirli denizanası türleri ve bazı mantarlar gibi canlı organizmalar tarafından ışığın üretilmesi ve yayılmasıdır. Organizmadaki kimyasal reaksiyonun bir sonucudur. Ateşböcekleri, ışıklarını iletişim kurmak ve eşlerini çekmek için kullanan, biyolüminesans organizmaların klasik bir örneğidir.

Elektrolüminesans, bir malzemenin içinden geçen elektrik akımına yanıt olarak ışık yaydığı olgudur. Bu genellikle ışık yayan diyotlarda (LED'ler) görülür. LED ekranlar, elektronik cihazlardaki gösterge ışıkları ve OLED (organik ışık yayan diyot) ekranlar elektrolüminesans malzemeleri kullanır.

Kemilüminesans, ısının katılımı olmadan kimyasal bir reaksiyondan kaynaklanan ışığın yayılmasıdır. Kızdırma çubukları, kemilüminesans malzemelerin yaygın bir örneğidir.: Kemilüminesans, analitik kimyada maddelerin tespit edilmesi ve miktarının belirlenmesinde ve ayrıca çeşitli ışık üreten uygulamalarda sıklıkla kullanılır.

Bazı temel lüminesans malzemelerin özellikleri aşağıdaki gibidir;

Spektral Özellikler:

Lüminesans malzemeler belirli dalga boylarında ışık yayar ve bunların spektral özellikleri, yayılan ışığın rengini belirler.

Uyartımlı Durumların Ömrü:

Bir malzemenin uyarılmış durumunun devam ettiği süresi, onun floresans mı yoksa fosforesans mı sergileyeceğini etkiler.

Verimlilik:

Verimlilik, bir malzemenin emilen enerjiyi yayılan ışığa ne kadar etkili bir şekilde dönüştürdüğünü ifade eder. Pratik uygulamalar için yüksek verimli ışıldayan/parıldayan malzemeler tercih edilir.

Çevresel Faktörlere Duyarlılık:

Lüminesans malzemeler sıcaklık, basınç ve diğer kimyasallara maruz kalma gibi faktörlerden etkilenebilir. Bu hassasiyetlerin anlaşılması ve kontrol edilmesi, uygulamaya özel performans açısından çok önemlidir.

Lüminesans malzemeler, aydınlatma, ekranlar, tıbbi görüntüleme, geçerli güvenlik özellikleri ve çevresel izleme dahil olmak üzere çeşitli alanlarda uygulama alanı yer alırlar. Araştırmacılar, geniş bir uygulama yelpazesi için geliştirilmiş özelliklere sahip yeni nesil parıldama özellikli malzemeleri keşfetmeye ve geliştirmeye devam etmektedir. Çeşitli kullanım alanları aşağıda verilmiştir;

Aydınlatma:

LED'ler ve diğer ışıldayan malzemeler, konut ve ticari aydınlatmadan otomotiv ve sokak aydınlatmasına kadar çeşitli uygulamalarda enerji tasarruflu aydınlatma için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Gösterge ekranları:

Elektrolüminesans malzemeler, canlı renkler ve yüksek kontrast oranları sunan LED ekranlar ve OLED ekranlar da dahil olmak üzere görüntüleme teknolojilerinde önemli bir yer tutmaktadır.

Biyomedikal Görüntüleme:

Floresans malzemeler, floresans mikroskobu ve tıbbi teşhis gibi görüntüleme tekniklerinde yaygın olarak kullanılmakta ve biyolojik süreçlere ilişkin değerli bilgiler sağlamaktadır.

Güvenlik özellikleri:

Floresans malzeme ve fosforesans mürekkepler de dahil olmak üzere ışıldayan malzemeler, banknotlar, pasaportlar ve diğer güvenli belgeler için sahteciliğe karşı önlemlerde kullanılır.

Çevresel izleme:

Kemilüminesans malzemeler çevresel izleme sistemlerinde kullanılarak belirli maddelerin tespitine ve miktarının belirlenmesine olanak sağlar.

Tüketici ürünleri:

Karanlıkta parlayan oyuncaklar, giyim aksesuarları ve yeni ürünler gibi günlük tüketici ürünlerinde ışıldayan malzemeler bulunur.

Araştırma ve Geliştirme:

Lüminesans malzemeler bilimsel araştırmalarda önemli bir rol oynar ve malzeme bilimi, kimya ve fizik gibi alanlara katkıda bulunur.

Bu yüksek lisans tezi araştırmasında, ticari olarak satılan, lüminesans özellikleri olduğu bilinen materyallerin, optiksel ve yapısal karakterizasyonları analiz edilmiştir. Malzemelerin hepsi farklı renklerde ve toz formdadır.

Tezin birinci bölümünde, pigmentler hakkında temel bilgiler verilmiştir. Pigmentlerin kısa tarihi ve ortaya çıkan renklenmeler hakkında bilgilere yer verilmiştir. Bu bölümde ayrıca lüminesans çeşitlerinden olan, termolüminesans ve fotolüminesans hakkında ayrıntılı bilgiler verilmiştir. TL kinetiği ve parametreleri hakkında bilgilerle birlikte, özellikle fosforesans ve floresans tanımları yapılmış olup, ortaya çıkan ışımanın kinetiği ve içeriği hakkında ayrıntılı bilgiler göz önüne alınmıştır. Parıldama şeklinin nasıl ve hangi şartlarda gerçekleştiği incelenmiş ve anlatılmıştır.

Tezin ikinci bölümünde literatür özetine yer verilmiştir. Yaklaşık 30 yıl öncesinden günümüze kadar yapılan ve ortaya çıkartılan çeşitli organik ve inorganik pigmentler hakkında özetler verilmiştir. Bununla birlikte bu ve benzeri malzemeler ile üretilen

farklı inorganik malzemelerin parıldama özelliklerinin nasıl ortaya çıkartıldığı aktarılmıştır. Özellikle organik ve inorganik pigmentler hakkında literatür bilgisi verilmiştir.

Tezin üçüncü bölümünde materyal ve yöntem bölümü işlenmiştir. Bu bölümde malzemelerin yapısal ve optiksel özelliklerinin araştırılması için kullanılan cihaz ve spektrumlar hakkında bilgiler verilmiştir. Cihazların resimleri ve çalışma prensipleri hakkında ayrıntılı analizler ortaya konulmuştur.

Tezin dördüncü bölümünde elde edilen analiz ve sonuçlara yer verilmiştir. Yapısal karakterizasyon için XRD ve SEM sonuçlarına, ayrıca elemental analiz için FTIR sonuçları, PL ve UV-Vis sonuçlarına yer verilmiştir. Her bir analiz için elde edilen sonuçlar grafiksel olarak verilmiş ve hemen altında ilgili grafik ile ilgili açıklamalar ortaya konmuştur.

Tezin beşinci bölümünde sonuçlar hakkında tartışma ve öneriler verilmiştir. Bu bölümde elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirilmiş ve olası farklı analizleme yöntemleri önerilmiştir.

Son olarak kaynaklar bölümünde tezin yazılmasında kullanılan farklı türdeki kaynaklar listelenmiştir.

GENEL BİLGİLER

1. Pigmentin Tanımı ve Tarihçesi

"Pigment" kelimesi Latince kökenlidir (pigmentum) ve başlangıçta renklendirici madde anlamında bir rengi ifade etmiştir, ancak daha sonra renkli dekorasyonu (örneğin makyaj) belirtmek için genişletilmiştir. Geç Orta Çağ'da kelime, özellikle renklendirme için kullanılanlar olmak üzere her türlü bitki ve sebze özleri için de kullanılmıştır.

Pigment kelimesi biyolojik terminolojide hala bu anlamda kullanılmaktadır; hücre veya hücre zarları içinde çok küçük taneler halinde, dokularda tortular halinde veya vücut sıvılarında asılı halde bulunan bitki veya hayvan organizmalarının boya maddeleri anlamındadır.

Pigment kelimesiyle ilişkili modern anlam, 20. yüzyılda ortaya çıkmıştır. Kabul edilen standartlara göre pigment kelimesi, uygulanan ortamda pratik olarak çözünmeyen ve renklendirici, koruyucu veya manyetik özelliklerinden dolayı kullanılan küçük parçacıklardan oluşan bir madde anlamına gelir. Hem pigmentler hem de boyalar, renklendirme özellikleri için kullanılan tüm malzemeleri ifade eden "renklendirme malzemeleri" genel terimine dahildir.

Pigmentleri çözünür organik boyalardan ayıran özellik, çözücüler ve bağlayıcılarda düşük çözünürlükleridir. Pigmentler, kimyasal bileşimleri ve optik veya teknik özellikleri ile karakterize edilebilir.

Doğal inorganik pigmentler tarih öncesi çağlardan beri bilinmektedir. 60.000 yıldan fazla bir süre önce, Buz Devri'nde renklendirme malzemesi olarak doğal hardal kullanılmıştır. Güney Fransa, kuzey İspanya ve kuzey Afrika'daki Pleistosen halklarının mağara resimleri, kömür, hardal, manganez kahvesi ve killerle yapılmış ve 30.000 yıldan fazla bir süre önce üretilmiş olmalıdır. MÖ 2000 yıllarında, çanak çömlek için kırmızı, mor ve siyah pigmentler üretmek için bazen manganez cevherleri ile karışımlar halinde doğal hardal yakılmıştır. Arsenik sülfür ve Napoli sarısı (bir kurşun antimonat) ilk açık sarı pigmentler olarak bilinir. Ultramarine (lapis lazuli) ve yapay lapis lazuli (Mısır mavisi ve kobalt alüminyum spinel) ilk mavi pigmentlerdir. Terra verte, malakit ve sentetik olarak hazırlanmış bakır hidroksiklorür ilk yeşil pigmentlerdir. Tuğlalar için renkli sırlar (yani seramik pigmentleri) Keldaniler

tarafından yaygın olarak kullanılmıştır. Kalsit, bazı kalsiyum sülfat fazları ve kaolinit o dönemde kullanılan beyaz pigmentler olarak bilinmektedir. Boyama, emaye, cam ve boyama teknikleri Mısır ve Babil'de ileri bir gelişme düzeyine ulaşmıştır. Sentetik bir lapis lazuli (bir bakır ve kalsiyum silikatı) hala Mısır mavisi olarak bilinmektedir. Antimon sülfür ve galen (kurşun sülfür) yaygın olarak siyah pigmentler olarak, cinnabar kırmızı pigment olarak ve öğütülmüş kobalt camı ve kobalt alüminyum oksit mavi pigmentler olarak kullanılmıştır.

Plutarch'a göre, Yunanlılar ve Romalılar boyama sanatına çok fazla önem vermediler ve yeni pigmentlerin geliştirilmesine çok az katkıda bulundular.

Pliny (MS 23-79), orpigment, realgar, massicot, kırmızı kurşun, beyaz kurşun, verdigris ve alum ile lakelenmiş pigmentlerin yanı sıra yukarıda listelenen pigmentleri tanımlamaktadır.

Beyaz pigmentler olarak bazı tebeşir ve kil türleri kullanılmıştır. Halkların göç çağından (MS dördüncü ila altıncı yüzyıl) geç Orta Çağ'ın sonuna kadar, renklendirme malzemeleri yelpazesine kayda değer bir ekleme yapılmamıştır. Yeniden icat edilen Napoli sarısı pigmenti ve Doğu'dan tekstiller için belirli boya maddeleri tek yenilikler olmuştur. Pigmentler alanındaki yeni gelişmeler ilk olarak Rönesans'ın başlarında meydana gelmiştir. Carmine, İspanyollar tarafından Meksika'da tanıtılmıştır. Smalt, safflore ve kobalt içeren mavi camlar geliştirilmiştir.

Pigment endüstrisi 18. yüzyılda Berlin mavisi (1704), kobalt mavisi (1777), Scheele yeşili ve krom sarısı (1778) gibi ürünlerle başlamıştır. 19. yüzyılda ultramarin, Guignet'in yeşil, kobalt pigmentleri, demir oksit pigmentleri ve kadmiyum pigmentleri hızla art arda geliştirilmiştir. 20. yüzyılda, pigmentler giderek daha fazla bilimsel araştırmanın konusu haline gelmişlerdir. Son birkaç on yılda, sentetik renkli pigmentler kadmiyum kırmızısı, manganez mavisi, molibden kırmızısı ve bizmut ile karışık oksitler piyasaya çıkmıştır. Anataz veya rutil yapılı titanyum dioksit ve iğnemsi çinko oksit, sırasıyla yeni sentetik beyaz pigmentler ve genişleticiler olarak tanıtılmıştır. Parlaklık pigmentleri (metal etkisi, inci/parlaklık ve girişim pigmentleri) artan bir önem kazanmıştır. Pigmentlerin yapıları kadar sahip olukları renk karakteristikleri de önemlidir. Bu bağlamda son 50 yılda pigmentlerin renk analizleri ile ilgili oldukça fazla çalışmalar yapılmış ve genel renk karakteristikleri ortaya konulmuştur [Buxbaum. G, & Pfaff G. 2005, Barnett vd. 2006].

1.1. Pigmentin renk özellikleri

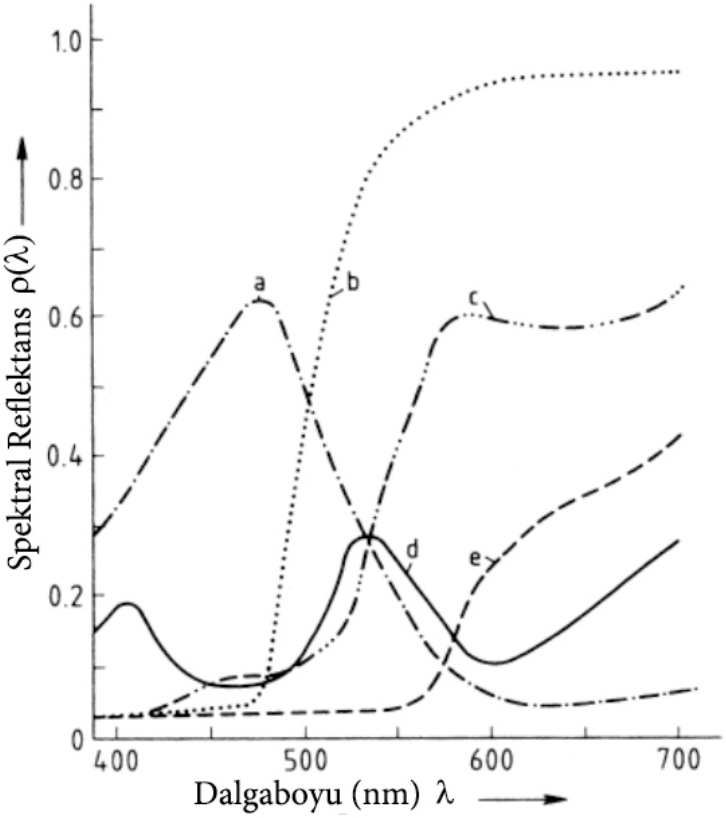
Bir foton, pigmentli bir filme girdiğinde, şu üç olaydan biri meydana gelebilir:

1. Bir pigment partikülü tarafından absorbe edilebilir
2. Bir pigment partikülü tarafından dağılmış olabilir
3. Filmden basitçe geçebilir (bağlayıcının emici olmadığı varsayılır)

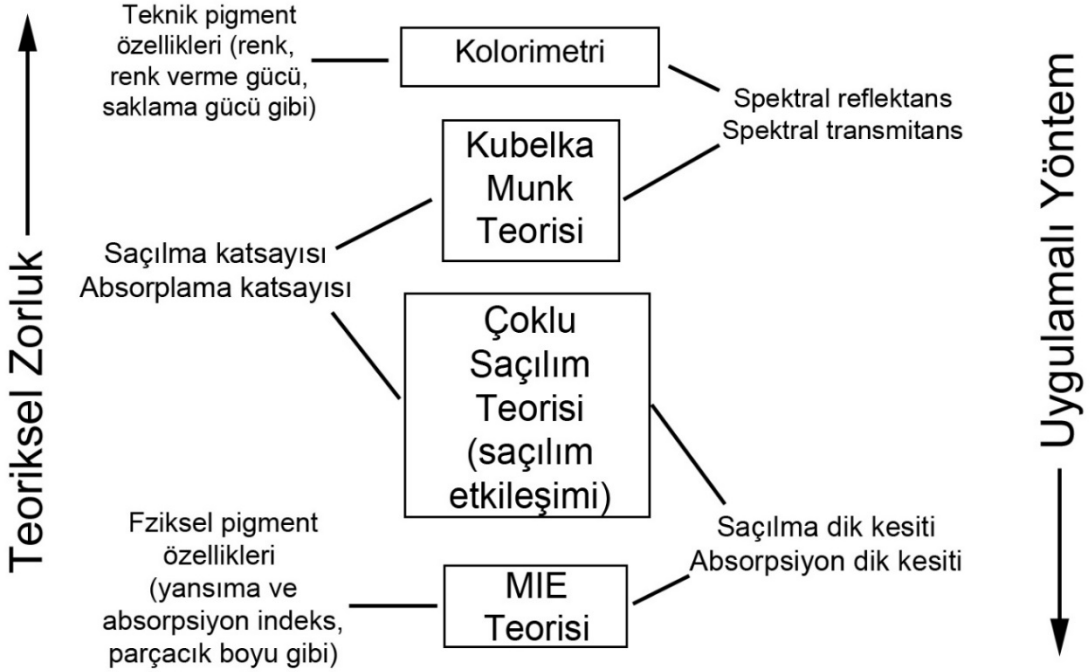
Pigmentlerin önemli fiziksel-optik özellikleri ışık soğurma ve ışık saçma özellikleridir. Saçılma ile karşılaştırıldığında absorpsiyon çok küçükse, pigment beyaz bir pigmenttir. Emilim, görünür bölgenin tamamına yayılımından çok daha yüksekse, pigment siyah bir pigmenttir. Renkli bir pigmentte, absorpsiyon ve saçılma genellikle seçicidir. Yani dalga boyuna bağlıdır.

Pigmentler ve kaplamalar, spektral yansıma eğrileri $\rho(\lambda)$ veya spektral yansıma faktörü eğrileri R (λ) ile açık bir şekilde karakterize edilebilir (Şekil 1.1). Yansıma spektrumu $\rho(\lambda)$ veya R (λ) ve dolayısıyla renk özellikleri neredeyse tamamen fiziksel büyüklüklerden türetilebilir (Şekil 1.2):

1. Renk ölçüm, algılanan renk kalitesini renk uyaranıyla ilişkilendirir ve bu da reflektans spektrumu $\rho(\lambda)$ 'ye dayanır.
2. Kubelka – Munk teorisi $\rho(\lambda)$ 'yi saçılma, soğurma ve film kalınlığı (saçılma katsayısı S, soğurma katsayısı K, film kalınlığı h) ile ilişkilendirir [Baxbaum g.&Pfaff G. 2005].
3. Çoklu saçılma teorisi (saçılma etkileşimi) saçılma katsayısı S'yi pigment hacim konsantrasyonu σ ve tek tek parçacığın saçılma çapı Q_S ile ilişkilendirir. Absorpsiyon katsayısı K, absorpsiyon çapı Q_A ve konsantrasyon σ ile doğru orantılıdır.
4. Mie'nin teorisinde, saçılma çapı Q_S ve absorpsiyon çapı Q_A partikül boyutu D, dalga boyu λ ve malzemenin optik sabitleri (kırılma indisi n ve absorpsiyon indeksi κ) ile ilişkilidir [Baxbaum g.&Pfaff G. 2005].



Şekil 1.1. Boyalardaki bazı inorganik pigmentlerin spektral yansıtma eğrileri. (a) Mangan mavisi; (b) CdS; (c) a-FeOOH; (d) a-Cr_2O_3; (e) a-Fe_2O_3.



Şekil 1.2. Pigmentlerin optik özellikleri ile teorik temeli arasındaki ilişkiler.

1.2. Işığın Absorpsiyonu ve Görünür Bölge

Işık enerjisinin madde tarafından, tipik olarak bir atom veya molekülün elektronları tarafından alınması ve iç enerjiye dönüştürülmesi işlemi ışığın absorbe edilmesi olarak bilinir. Absorbe edici madde, enerjiyi floresans veya fosforesans yoluyla ışığın farklı bir dalga boyu olarak yeniden yayabilir veya enerjiyi ısı olarak serbest bırakabilir. Süreç genelde aşağıdaki gibi yol alır;

Elektronlarla etkileşim: Işık madde ile etkileşime girdiğinde, ışık dalgasının elektrik alanı atom veya moleküllerdeki elektronların daha yüksek enerji seviyelerine hareket etmesine neden olabilir. Absorbe süreci budur.

Enerji Seviyeleri ve Dalga Boyları: Bir maddenin absorbe ettiği ışığın spesifik dalga boyları, atomlarında veya moleküllerinde bulunan enerji seviyelerine bağlıdır. Yalnızca iki enerji seviyesi arasındaki farka uyacak doğru miktarda enerjiye sahip ışık absorbe edilebilir.

Absorbe Türleri: Işık farklı şekilde absorbe edilebilir, atomik absorbe, moleküler absorbe [Zwinkels, J. 2015].

Işık belli bir enerjiyi absorbe ettikten sonra, farklı dış etmenlere veya iç etmenlere göre bu enerjiyi zaman zaman görünür bölgedeki elektromanyetik spektrum olarak geri yansıtmaktadır.

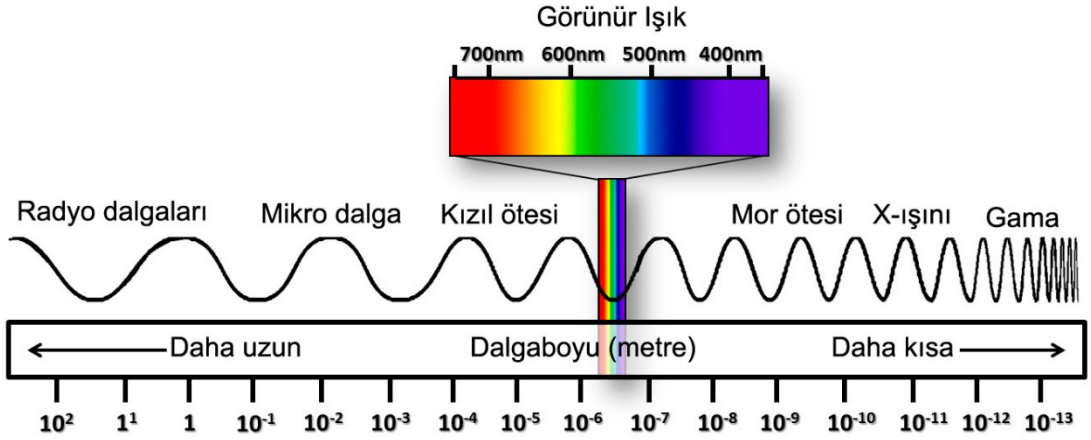
Görünür bölge spektrum, elektromanyetik spektrumun insan gözüyle görülebilen kısmıdır. Bu dalga boyu aralığındaki elektromanyetik radyasyona görünür ışık veya kısaca ışık denir. Tipik bir insan gözü yaklaşık 380 ila 750nm arasındaki dalga boylarına tepki verecektir.

Ancak spektrum insan gözünün ve beyninin ayırt edebileceği tüm renkleri içermez. Örneğin pembe gibi doymamış renkler veya macenta gibi mor çeşitleri yoktur çünkü bunlar yalnızca birden fazla dalga boyunun karışımıyla oluşturulabilir. Yalnızca bir dalga boyunu içeren renklere saf renkler veya spektral renkler de denir.

Görünür dalga boyları, elektromanyetik spektrumun, dalga boylarının Dünya atmosferinden büyük ölçüde zayıflamadan geçmesine izin veren bölgesi olan "optik pencereden" geçer [Horvath, H. 1993].

Yaklaşık 380nm dalga boyuna sahip görünür ışık mor, yaklaşık 750 nm dalga boyuna sahip ışık ise koyu kırmızıdır. Diğer tüm renkler artan dalga boylarına göre mor ve kırmızı arasında yer alır. Görünür spektrumun renkleri artan dalga boyuna göre mor,

mavi, yeşil, sarı, turuncu ve kırmızıdır. Şekil 1.3'te görünür bölge ve diğer dalgaboylarına ait elektromanyetik spektrum resmedilmiştir [Anonim 1].



Şekil 1.3. Elektromanyetik spektrum (https://www.ces.fau.edu/nasa/module-2/radiation-sun.php)

1.3. Termolüminesans Özellikleri

Termolüminesans (TL), ışınlamadan önceki enerji absorpsiyonuna bağlı olarak, ısıtıldığında bir yarı iletkenden veya bir yalıtıcıdan ışık yayılması olarak tanımlanır. TL işlemi sırasında numune sıcaklığının bir fonksiyonu olarak yayılan ışık miktarının grafiği "TL ışıma eğrisi" olarak bilinir.

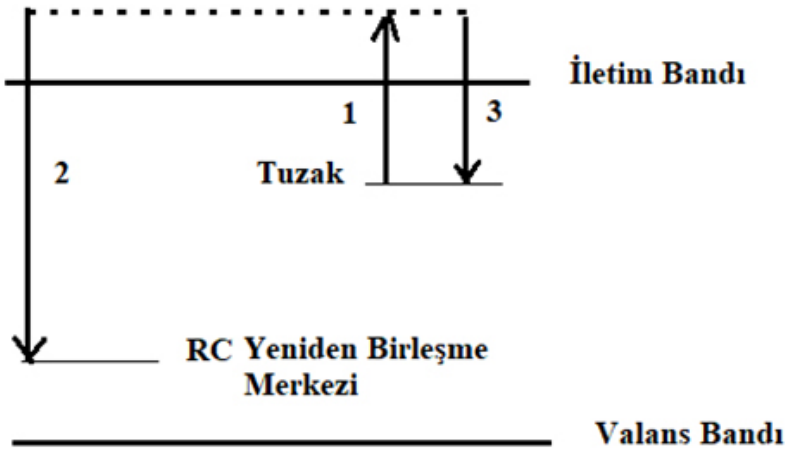
Bir termolüminesans deneyi sırasında, tipik olarak farklı koşullar altında birkaç ışıma eğrisi elde edilir. Örneğin, birkaç farklı dozda ışınlanmış veya çeşitli sıcaklıklarda ön tavlanmış bir malzeme için bir dizi TL ışıma eğrisi elde edilebilir. Genellikle bu TL ışıma eğrilerini ölçmenin ve analiz etmenin temel amacı, malzemedeki TL sürecini açıklamak için kullanılabilecek birkaç parametrenin çıkarılmasıdır. Bu parametrelerin örnekleri, TL tuzakları için aktivasyon enerjisi E (tuzak derinliği olarak da adlandırılır), frekans faktörü s, TL işleminin kinetik mertebesi (derecesi) b, tuzaklar ve rekombinasyon merkezleri için yakalama tesir kesitleri ve bu tuzakların ve merkezlerin konsantrasyonlarıdır.

1.3.1. Basit termolüminesans modeli

Malzemelerin ısıtıldığında ışık yaydığı süreç, Şekil 1.4'te gösterildiği gibi iki lokalize seviyeden, izole edilmiş bir elektron tuzağı (T) ve bir rekombinasyon merkezinden (RC) oluşan mümkün olan en basit model dikkate alınarak anlaşılabilir.

Bu genellikle tek tuzaklı bir rekombinasyon merkez modeli (OTOR) olarak adlandırılır.

Kristaldeki tuzakların toplam konsantrasyonunu (m^{-3}), kristaldeki dolu tuzakların konsantrasyonunu (m^{-3} olarak) t anında ve n_h (t) ile ile gösterelim. rekombinasyon merkezinde sıkışmış deliklerin konsantrasyonu (m^{-3} olarak). T=0 anında doldurulmuş tuzakların başlangıç konsantrasyonu n_0 ile gösterilir.

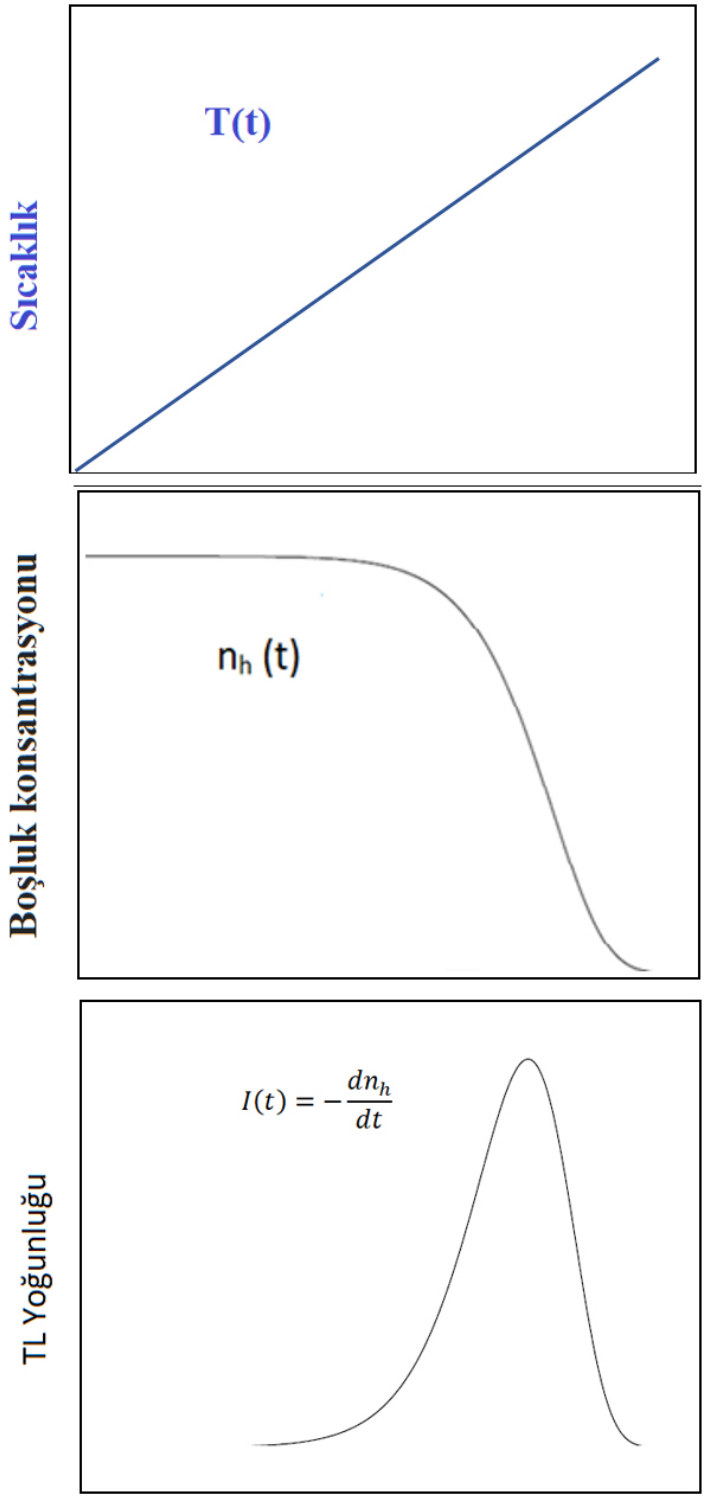


Şekil 1.4. Termolüminesans süreci için basit iki seviyeli model

Tipik bir TL deneyinde numune, β = dT/dt doğrusal ısıtma hızıyla oda sıcaklığından yüksek sıcaklığa kadar, genellikle 500◦C civarında ısıtılır. Numunenin sıcaklığı arttıkça, Şekil 1.4'te 1. kademe için okla gösterildiği gibi, T'de yakalanan elektronlar termal olarak iletim bandına salınır. Bu iletim bandı elektronları, ya rekombinasyon merkezindeki (geçiş 2) deliklerle/boşluklarla yeniden birleşebilir veya T elektron tuzağına (geçiş 3) yeniden yakalanabilirler. Yayılan ışığın yoğunluğu, rekombinasyon merkezindeki boşlukların ve elektronların rekombinasyon hızına eşittir ve şu şekilde verilir:

$$I(t) = -\frac{dn_h}{dt}$$

Şekil 1.5 şematik diyagramda, numune sıcaklığındaki T artışını, eşzamanlı ışık emisyonunu I(t) ve sıkışmış deliklerin konsantrasyonundaki n_h düşüşünü göstermektedir.



Şekil 1.5. Sıcaklık profili T(t), termolüminesans yoğunluğu I(t) ve zaman t'nin bir fonksiyonu olarak RC rekombinasyon merkezinde hapsolmuş deliklerin konsantrasyonu n_h (t). Deney sırasında doğrusal bir ısıtma hızı β kullanılır.

1.3.2. Birinci, ikinci ve genel mertebeler için TL kinetiği

TL süreçlerini yöneten denklemler sırasıyla birinci, ikinci ve genel sıralar için Randall – Wilkins (1), Garlick – Gibson (2) ve May – Partridge (3) tarafından verilmiştir:

$$I(t) = \frac{dn}{dt} = nse^{-E/kT} \quad (1)$$

$$I(t) = \frac{dn}{dt} = \frac{n^2}{N}se^{-E/kT} \quad (2)$$

$$I(t) = \frac{dn}{dt} = n^b s' e^{-E/kT} \quad (3)$$

Burada;

E= Aktivasyon enerjisi veya tuzak derinliği (eV)

k= Boltzman sabiti (eV K^{-1})

t= Zaman (s)

T= Mutlak sıcak (K)

s= frekans faktörü (s^{-1})

Tipik bir deneysel durumda numuneyi ısıtmak için doğrusal bir ısıtma hızı β kullanılır, bu da sıcaklık

$T = T_0 + \beta t$ olarak değişir, burada β = doğrusal ısıtma hızı ($K\ s^{-1}$),

T_0 = t = 0 (K) anındaki sıcaklık

s = "ön eksponansiyel frekans faktörü" veya "kaçmaya teşebbüs frekansı" olarak adlandırılan elektron tuzağının sabit bir özelliği (s^{-1}). Bu parametre, elektronun kafes fononlarıyla çarpışmasının sıklığı ile orantılıdır. Tipik olarak maksimum s değerleri, kafes titreşim frekansı değerlerine karşılık gelir, yani 10^{12} - 10^{14} s^{-1}.

N = toplam tuzak konsantrasyonu (m^{-3})

n = t anında hapsolmuş elektronların konsantrasyonu (m^{-3})

b = kinetik sıra, tipik olarak 1 ile 2 arasında değerlere sahip bir parametre

s = genel mertebe kinetiği için sözde etkili ön üstel faktör ($m^{3\,(b-1)}\ s^{-1}$).

Yukarıdaki 1 ve 3 denklemler doğrusal bir ısıtma oranı β varsayılarak entegre edilebilir ve aşağıdaki denklemler elde edilir:

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\exp\left[-\frac{s}{\beta}\int_{T_0}^{T}\exp\left(-\frac{E}{kT'}\right)dT'\right]$$

$$I(T) = n_0^2 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\left[1 + \frac{n_0 s}{\beta N}\int_{T_0}^{T} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right)dT'\right]^2$$

$$I(T) = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\left[1 + \frac{s''(b-1)}{\beta}\int_{T_0}^{T} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right)dT'\right]^{-b/(b-1)}$$

1.ve 3. denklemlerde ek parametreler şunlardır:

n_0 = t = 0 anında hapsolmuş elektron sayısı (m^{-3})

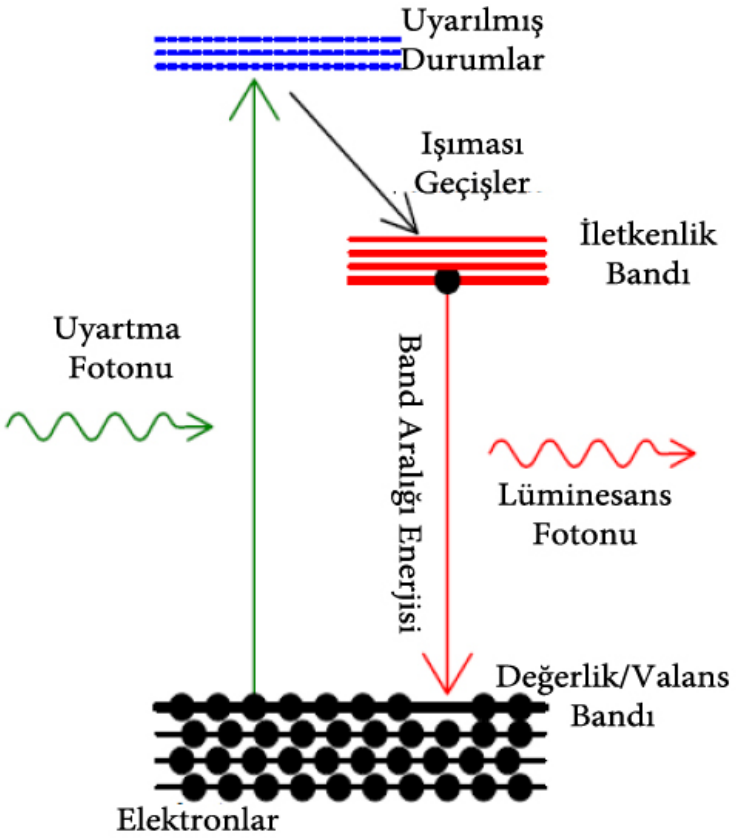
$s'' = s' n_0^{(b-1)}$ = genel dereceli kinetikler için "etkili" bir frekans faktörü olarak hareket eden deneysel bir parametre (s^{-1} cinsinden) [M.Puchalska vd. 2006, Z.Dong vd. 2016].

1.4. Fotolüminesans ve Spektroskopisi

Fotolüminesans (PL) spektroskopisi, malzemelerin elektronik yapısını incelemeye yönelik temassız, tahribatsız bir yöntemdir. Işık bir numuneye yönlendirilir, burada emilir ve foto-uyarılma adı verilen bir işlemle fazla enerjiyi malzemeye verir. Bu fazla enerjinin numune tarafından dağıtılmasının bir yolu, ışık emisyonu veya lüminesanstır. Foto-uyarılma durumunda, bu lüminesansa fotolüminesans denir.

Foto-uyarılma, bir malzeme içindeki elektronların izin verilen uyarılmış durumlara geçmesine neden olur. Bu elektronlar denge durumlarına döndüklerinde, fazla enerji açığa çıkar ve ışık emisyonunu içerebilir bu süreç ışımalı süreç olarak adlandırılır veya ışık emisyonunu içermeyebilir bu da ışımasız süreç olarak tanımlanır. Yayılan ışığın enerjisi (fotolüminesansı), uyarılmış durum ile denge durumu arasındaki geçişte yer alan iki elektron durumu arasındaki enerji seviyelerindeki farkla ilgilidir. Yayılan ışığın miktarı ışınım sürecinin göreceli katkısıyla ilgilidir.

Yarı iletkenler de dahil olmak üzere tüm katılar, iletken elektronlar için "enerji boşlukları" olarak adlandırılan yapıya sahiptir. Enerji boşluğu kavramını anlamak için öncelikle katı bir maddedeki bazı elektronların, tek atomlarda olduğu gibi atomlara sıkı sıkıya bağlı olmadığını, ancak bir atomdan diğerine atlayabildiği şeklinde düşünülebilir. Bu gevşek bağlı elektronlar katı maddeye farklı miktarlarda bağlanırlar ve dolayısıyla çok farklı enerjilere sahiptirler. Enerjileri belirli bir değerin üzerinde olan elektronlara iletim elektronları, belirli bir değerin altında enerjiye sahip olan elektronlara ise değerlik elektronları adı verilir. Bu, iletkenlik ve değerlik bantları olarak adlandırıldıkları Şekil 1.6'te gösterilmiştir. Bant kelimesi, elektronların her iki bantta da çok sayıda enerjiye sahip olması nedeniyle kullanılır. Ayrıca iletkenlik ve değerlik elektron durumları arasında bir enerji boşluğu vardır. Normal koşullar altında elektronların değerlik ve iletim bantları arasında enerjiye sahip olması yasaklıdır.



Şekil 1.6. PL süreçlerinin şematik olarak gösterimi

Eğer bir ışık parçacığı (foton) bant aralığı enerjisinden daha büyük bir enerjiye sahipse, o zaman emilebilir ve böylece bir elektronu valans bandından yasak enerji aralığı boyunca iletim bandına yükseltebilir. Bu foto-uyarılma sürecinde elektron genellikle fazla enerjiye sahiptir ve bu enerjiyi iletim bandındaki en düşük enerjide durmadan önce kaybeder. Bu noktada elektron en sonunda valans bandına geri döner. Düşerken kaybettiği enerji, malzemeden yayılan ışıldayan bir fotona dönüştürülür. Dolayısıyla yayılan fotonun enerjisi, bant aralığı enerjisinin doğrudan bir ölçüsüdür. Foton uyarımı ve ardından foton emisyonu sürecine fotolüminesans denir.

1.4.1. Fotolüminesansın temel mekanizması

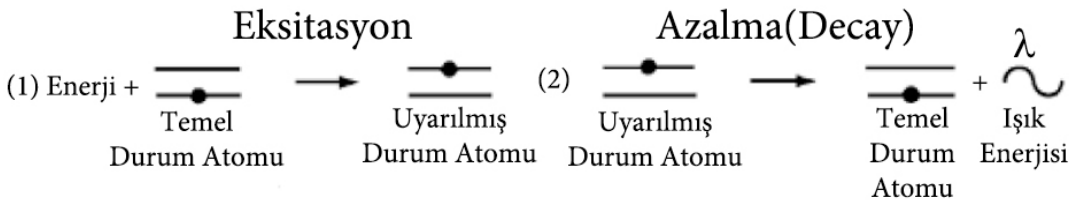
Fosforlar, radyasyonla uyarıldığında ışık yayan ışıldayan malzemelerdir ve genellikle görünür renk emisyonu sağlamak üzere tasarlanmış mikrokristalin tozlar veya ince filmlerdir. Onlarca yıl süren araştırma ve geliştirmelerden sonra binlerce fosfor hazırlanmış ve bunlardan bazıları birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir fotonun soğurulması yoluyla uyarılma, floresans veya fosfor saçan, teknik açıdan

önemli ışıldayan türlerin büyük bir sınıfına yol açar. Genel olarak floresans "hızlı"dır (n_s zaman ölçeği), fosforesans ise "yavaştır" (daha uzun zaman ölçeği, saatlere ve hatta günlere kadar uzanabilir). Kolaylık sağlamak için, PL konusu, genel olarak, çoğunlukla fosforesans sergileyen nispeten büyük ölçekli inorganik malzemelere ve floresans yayan daha küçük boya molekülleri ve küçük parçacıklı inorganik ("nanomalzemeler") temeline dayalı olarak ikiye bölünebilir.

1.4.2. Absorpsiyon spektrumu

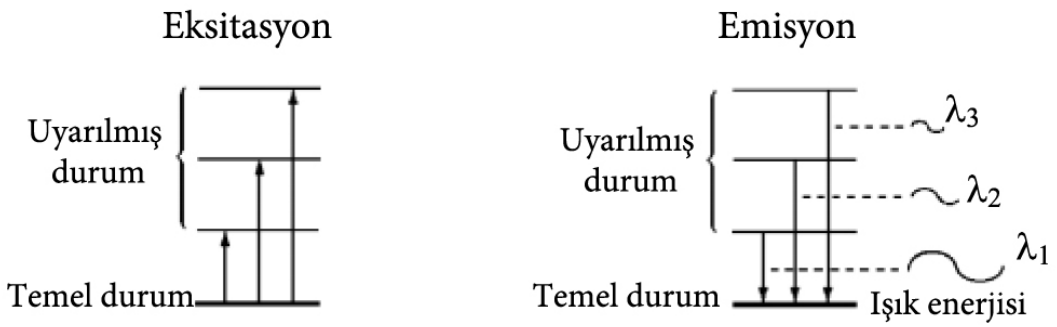
Atomik absorpsiyon ölçümlerinde ilgi konusu olan miktar, ışık bir atom bulutundan geçerken emilen rezonans dalga boyundaki ışık miktarıdır. Işık yolundaki atom sayısı arttıkça soğurulan ışık miktarı da öngörülebilir bir şekilde artar. Emilen ışık miktarını ölçerek mevcut analit elementinin miktarının niceliksel bir tespiti yapılabilir. Özel ışık kaynaklarının kullanımı ve dalga boyunun dikkatli seçimi, diğer elementlerin varlığında bireysel elementlerin spesifik niceliksel olarak belirlenmesine olanak sağlar.

Atom elektronlarla çevrili bir çekirdekten oluşur. Her elementin, her elemente özgü olan bir yörünge yapısında atom çekirdeğiyle ilişkili belirli sayıda elektronu vardır. Elektronlar yörünge konumlarını düzenli ve öngörülebilir bir şekilde işgal ederler. Bir atomun "temel durumu" olarak bilinen en düşük enerjili, en kararlı elektronik konfigürasyonu, bir atomun normal yörünge konfigürasyonudur. Bir atoma doğru büyüklükte enerji uygulanırsa, enerji atom tarafından emilecek ve dıştaki elektron daha az kararlı bir konfigürasyona veya "uyarılmış duruma" yükseltilecektir. Bu durum kararsız olduğundan atom anında ve kendiliğinden temel durum konfigürasyonuna geri dönecektir. Elektron başlangıçtaki kararlı yörünge konumuna geri dönecek ve uyarılma sürecinde başlangıçta emilen enerji miktarına eşdeğer ışıma enerjisi yayılacaktır. Süreç Şekil 1.7'de gösterilmektedir. İşlemin 1. Adımında uyarımın enerji sağlanmasıyla zorlandığına dikkat edin. Işık emisyonunu içeren 2. Adımdaki bozunma süreci kendiliğinden gerçekleşir.



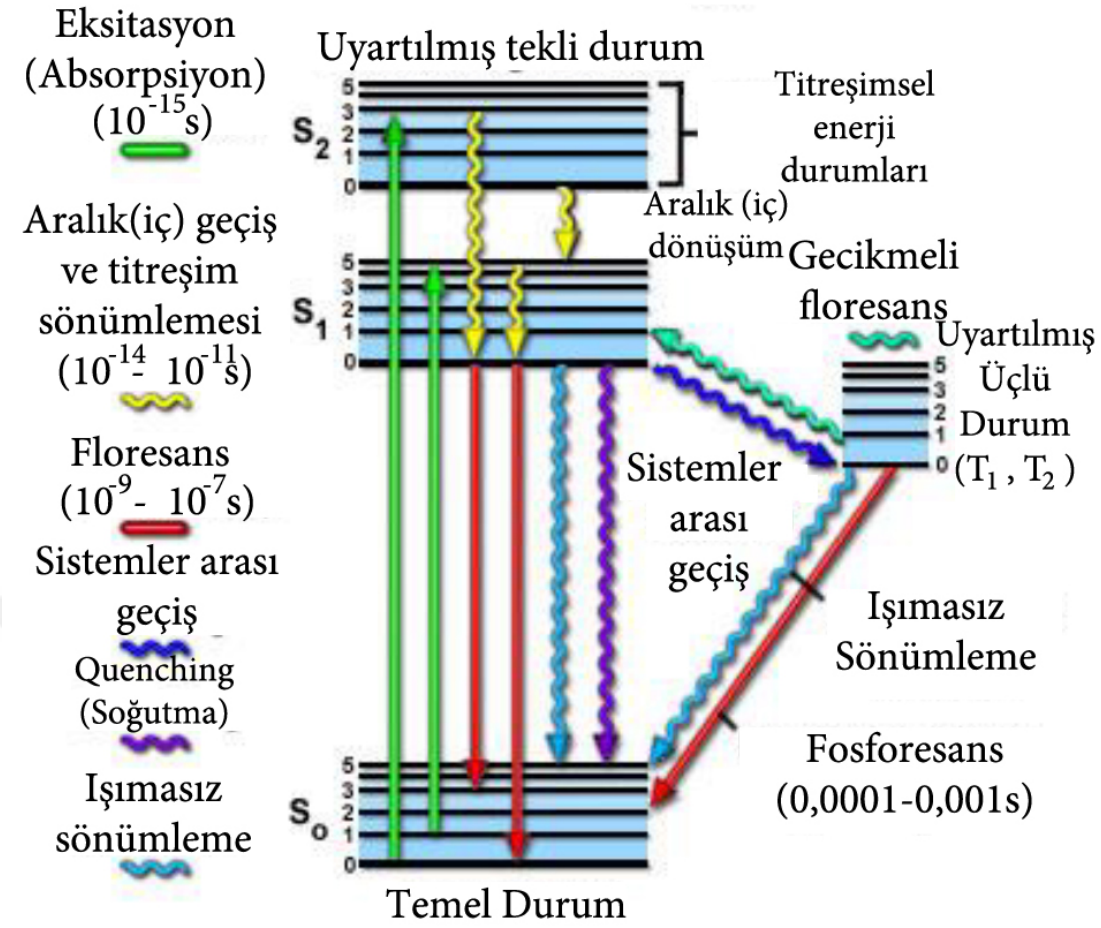
Şekil 1.7. Eksitasyon ve azalma süreçlerinin şematik gösterimi.

Yayılan radyant enerjinin dalga boyu, meydana gelen elektronik geçişle doğrudan ilişkilidir. Her elementin kendine özgü bir elektronik yapısı olduğundan, yayılan ışığın dalga boyu her bir elementin kendine özgü bir özelliğidir. Büyük bir atomun yörünge konfigürasyonu karmaşık olabileceğinden, birçok elektronik geçiş meydana gelebilir; her geçiş, Şekil 1.8'de gösterildiği gibi, karakteristik bir ışık dalga boyunun emisyonuyla sonuçlanır.



Şekil 1.8. Enerji geçişleri

Katılardaki PL, lüminesansı üreten elektronik geçişlerin doğasına göre sınıflandırılır. PL durumunda, bir molekül dalga boyundaki ışığı emer, daha düşük enerjili uyarılmış elektronik duruma azalır/bozunur ve daha sonra ışıma yoluyla temel elektronik durumuna bozunurken λ_2 dalga boyunda ışık yayar. Genellikle emisyonun dalga boyu uyarım dalga boyundan daha uzundur, ancak rezonans emisyonunda emilen dalga boyu emisyon dalga boyuna eşittir. Lüminesans bantları, uyarılmış durumun ortalama ömrüne bağlı olarak floresans veya fosforesans olabilir; fosforesans floresansa göre çok daha uzun ömürlüdür. Emisyon bandının göreceli genişliği, uyarılmış emisyon durumu ile temel elektronik durum arasındaki denge mesafesindeki göreceli farkla ilgilidir. Bir moleküler türün PL'ı, bir atomik türün emisyonundan farklıdır. Atomik emisyon durumunda hem uyarım hem de emisyon rezonans dalga boylarındadır; tersi durumda ise bir moleküler türün uyarılması genellikle uyarılma dalga boyundan daha uzun bir dalga boyuna sahip bir emisyonla sonuçlanır. PL gaz, sıvı ve katı fazda oluşabilir. Şekil 1.9'daki (Jablonski enerji diyagramı) bir enerji seviyesi diyagramı resmedilmiştir, burada moleküler fotolüminesansın gözlemlenmesine yol açan ışınımlı ve ışınımsız geçişleri gösterebilir [Jaffe H.H &Miller A.L. 1966, Frackoviak D. 1988].



Şekil 1.9. Fotolüminesansın kısmi enerji diyagramı, S_1 ve S_2'ler tekli durumlar, T_1 ve T_2 ise üçlü durumlardır.

Belirli bir elektronik durumun spin çoklukları tekli eşleşmiş elektronlar (singlet) veya üçlü eşleşmemiş elektronlar (triplet) olabilir. Temel elektronik durumu normalde tekli bir durumdur ve S_0 olarak gösterilir. Uyarılmış elektronik durumlar ya tekli (S_1, S_2) ya da üçlü (T_1) durumlardır. Molekül ışığı emdiğinde, bir elektron 10^{-14} – 10^{-11} saniye içinde temel elektronik durumdan temel durumla aynı spin çokluğuna sahip uyarılmış duruma yükseltilir. Bu, elektronik absorpsiyonun son durumu olarak üçlü uyarılmış durumu hariç tutar, çünkü elektronik geçiş için seçim kuralları, dönüş durumunun uyarılma üzerine korunması gerektiğini belirler. Moleküler lüminesansın gözlemlenmesine giden yolda soğurma ışığının ardından genellikle çok sayıda ışımalı ve ışımasız süreç meydana gelir.

1.4.3. Işımasız sönümleme süreçleri

Işımasız sönümleme süreçlerinde farklı süreçler söz konusu olabilir. Titreşimsel sönümlemede, uyarma (Eksitasyon) genellikle hedef uyarılmış durumun daha yüksek titreşim seviyesinde meydana gelir. Uyarılmış moleküller normal olarak uyarılmış elektronik durumun en düşük titreşim seviyesine hızla sönümlenir. Bu ışınımsal olmayan süreçlere titreşimsel sönümleme denir. Tipik lüminesans ömründen çok daha kısa bir sürede 10^{-14} ila 10^{-12} saniye içinde meydana gelir. Yani bu tür işlemler lüminesanstan önce meydana gelir.

Eğer molekül S_1'den daha yüksek enerjili uyarılmış tekli duruma uyarılırsa (S_2 gibi), genellikle en düşük enerjili tekli uyarılmış duruma (S_1) doğru hızlı bir ışımasız sönümleme meydana gelir. S_1 ve S_2 gibi benzer spin çokluğuna sahip elektronik durumlar arasındaki sönümleme süreçlerine *iç dönüşüm* denir. Normalde 10^{-12} saniyelik bir zaman ölçeğinde meydana gelir.

Işımasız sönümleme süreçleri, farklı spin çeşitliliğine sahip uyarılmış durumlar arasında da meydana gelebilir. Böyle bir sönümleme süreci *sistemler arası geçiş* olarak bilinir. S_1'den T_1'e sönümleme sistemler arası geçişin bir örneğidir.

Yukarıda bahsedilen ışımasız işlemler çok hızlı gerçekleşir ve çok az enerji açığa çıkarır. Enerjinin geri kalanı ya ışıma olarak ya foton emisyonu yoluyla ya da ışımasız olarak termal enerjinin salınımıyla dağılır, uyarılmış molekülün temel elektronik durumuna bozunmasına yol açan uyarılma enerjisinin ışımasız bozunumuna *ışımasız uyarılma* (eksitasyon) denir. Isıda açığa çıkan enerji miktarı minimumdur ve deneysel olarak ölçülemez. Işımasız uyarılma işleminin kanıtı, lüminesansın soğutulmasıdır (quenching). Katı hal ışıldayan malzemelerde, kristal titreşimler (fononlar), ışımasız uyarılma mekanizmasını sağlar.

1.4.4. Işıma süreçleri – Floresans ve fosforesans

Floresans, temel elektronik durumla aynı dönüş çokluğuna sahip uyarılmış bir elektronik durumdan ışımalı bir geçişle ilişkili ışık emisyonunu ifade eder. S_1'den S_0'a ışımalı geçiş, floresansı temsil eder (Şekil 1.9). Floresans geçişleri spin izinli olduğundan çok hızlı gerçekleşir ve sorumlu olan uyarılmış durumların ortalama yaşam süreleri tipik olarak 10^{-6} saniyeden azdır. Farklı spin çokluğuna sahip durumlar arasındaki elektronik geçişler spin tarafından yasaklıdır, ancak spin-yörünge eşleşmesi arttığında bu daha olası hale gelir. Spin-yörünge eşleşmesinin net sonucu, uyarılmış tekli ve üçlü durumların karıştırılmasıdır. Bu karıştırma, saf tekli ve saf üçlü durumlar

arasındaki geçişlerin spin yasaklı doğasını ortadan kaldırır. Bu nedenle, eğer sistemler arası geçiş üçlü uyarılmış durumu dolduruyorsa, üçlü durumdan temel duruma doğru lüminesans meydana gelebilir. Fosforesans, temel elektronik durumdan farklı bir spin çokluğuna sahip bir elektronik durumdan ışınımsal bir geçişle ilişkili ışık emisyonunu ifade eder. T_1'den S_0'a ışımalı geçiş fosforesansı temsil eder. Fosforesans geçişleri spin yasak olduğundan, yavaş meydana gelirler ve dolayısıyla bu tür bir emisyonun ortalama ömrü tipik olarak 10^{-6} ila birkaç saniye arasında değişir. Fosforesans aynı zamanda *gecikmeli floresans* olarak da bilinir.

1.4.5. Fotolüminesans uygulaması

Işık emisyon modellerinin tespitinin yanı sıra, fotolüminesans spektroskopisi diğer analiz alanlarında, özellikle de yarı iletkenlerde büyük öneme sahiptir.

Fotolüminesans bant aralığının belirlenmesi için kullanılabilir. Bant aralığı, yarı iletkenlerdeki ışınım geçişinin iletim ve değerlik bantlarındaki durumlar arasındaki enerji farkıdır. PL'nin bir yarı iletkenden spektral dağılımı, elektronik bant aralığını tahribatsız bir şekilde belirlemek için analiz edilebilir. Bu, bileşik yarı iletkenin elemental bileşimini ölçmek için bir araç sağlar ve güneş pili cihazı verimliliğinin söndürülmesinde hayati derecede önemli bir malzeme parametresidir.

Safsızlık seviyeleri ve kusur tespitinde de fotolüminesans tekniği kullanılmaktadır. Yarı iletkenlerdeki ışımalı geçişler, lokalize kusur seviyelerini içerir. Bu seviyelerle ilişkili PL enerjisi, belirli kusurları tanımlamak için kullanılabilir ve PL miktarı, bunların konsantrasyonunu belirlemek için kullanılabilir. Düşük numune sıcaklıklarındaki PL spektrumu genellikle konak (evsahibi) malzeme içinde bulunan safsızlıklarla ilişkili spektral tepe noktalarını ortaya çıkarır. Yüksek hassasiyete sahip Fourier dönüşümü fotolüminesans mikrospektroskopisi, malzeme kalitesini ve cihaz performansını güçlü bir şekilde etkileyebilecek kasıtlı ve kasıtsız yabancı maddelerin son derece düşük konsantrasyonlarını tanımlama potansiyeli sağlar.

Rekombinasyon mekanizmalarının anlaşılması için de fotolüminesans tekniği önemlidir. "Rekombinasyon" olarak bilinen kararlı hale dönüş hem ışımalı hem de ışımasız süreçleri içerebilir. Bir malzemeden yayılan PL miktarı doğrudan ışımalı ve ışımasız rekombinasyon oranlarının göreceli miktarıyla ilişkilidir. Işımasız oranlar tipik olarak safsızlıklar ve fotolüminesans miktarı ile ilişkilidir ve bunun foto-uyarılma düzeyine ve sıcaklığa bağımlılığı doğrudan baskın rekombinasyon süreciyle ilişkilidir. Böylece, PL analizi, büyüme ve işleme koşullarının bir fonksiyonu olarak malzeme

kalitesindeki değişiklikleri niteliksel olarak izleyebilir ve rekombinasyon mekanizmasının altında yatan fiziğini anlamaya yardımcı olabilir.

Fotolüminesans yüzey yapısı ve uyarılmış durumların belirlenmesinde de kullanılan bir tekniktir.: XRD, IR ve Raman spektroskopisi gibi yaygın olarak kullanılan geleneksel yöntemler çoğu zaman düşük metal oksit konsantrasyonlarına sahip destekli oksit katalizörleri için yeterince hassas değildir. Bununla birlikte PL, yüzey etkilerine veya adsorplanan yarı iletken parçacık türlerine karşı çok hassastır ve bu nedenle elektron boşluğu yüzey işlemlerinin bir probu olarak kullanılabilir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Işığı absorbe edip sonra yayan yani fosfor özelliği gösteren malzemeler her zaman ilgi odağı olmuştur. Özellikle son yıllarda artan bir ilgi ile geceleri parıldayan tekstil ürünleri, ev eşyaları üretimleri artmıştır. Hatta çeşitli mücevherler, parıltılı cilalar gençler arasında çok popüler hale gelmiştir. Karanlıkta parlayan iç mekân boyaları ile evlerin süslenmesi sağlanmakta veya yine çeşitli araçlar üzerine yapılan uygulama ile görsel ilgi sağlanmaktadır. Ayrıca göze çarpması için, çeşitli uyarı levhaları da geceleri parlama özelliği olacak şekilde tasarlanmaktadır, örneğin çoğu işyerinde olan yangın söndürme cihazını gösteren veya acil çıkış yolunu gösteren levhalar gibi. Bu tür ürünlerin üretilmesinde sınır yoktur [Eklund 1999; Collins 1992].

Parıldamayı sağlayan unsur ise, malzeme içinde bulunan fosfor özellikli pigmentler veya özel olarak üretilmiş kimyasallardır. Fosfor pigmentler genellikle boya halinde istenilen yüzeye uygulanmakta ve bu sayede her türlü ürün veya cihaz/aletin istenilen renkte parlaması sağlanmaktadır. Parlamanın renk skalası ve şiddeti ise kullanılan pigmentin türüne göre değişir. Birçok farklı renkte fosfor pigmentler hem organik hem de inorganik olarak mevcuttur. Genellikle iki farklı türde parıldama özelliği olan fosfor pigmentler mevcuttur. Birisi uzun süre lüminesans (parıldama) özelliği gösteren fosforesans malzemeler, diğeri ise çok kısa süre içinde sadece belli bir uyartım kaynağı ile uyarıldığı müddetçe lüminesans özelliği gösteren floresans tipi fosfor pigmentlerdir. Ancak her iki pigment türü de her türlü uygulamalarda talebe göre kullanılabilmektedir.

Pigmentler genellikle bir bağlayıcı ile boyalarda kullanılan, çok küçük tane boyutlarına sahip olabilen organik ya da inorganik yapıda olan farklı renklerde veya renksiz olan kimyasal olarak tanımlanabilir. Genellikle boyaların %30'luk bir kısmını oluşturan pigmentler renklerine göre de sınıflandırılabilir. Organik pigmentler yapısında genellikle karbon, hidrojen, azot ve oksijen atomu ihtiva eder. Organik pigmentler genellikle bitki ve hayvanlardan elde edilebilse de günümüzde kullanılan çoğu renkli fosfor pigmentler petrol kaynaklı sentetik (inorganik) pigmentlerdir. Örneğin; Cochineal böceğinden elde edilen kırmızı boya, birçok yerde kırmızı pigment olarak kullanılmaktadır. Fakat kırmızının birçok farklı tonu için yine petrol ürünlerinin

kullanılması gerekmektedir. Aslında bu petrol bazlı pigmentlere yarı sentetik pigment denilebilir. Organik pigmentlerin birçoğu organik boyar maddelerin suda çözünen tuzları şeklinde ifade edilirler. Bazı çalışmalarda, bu tarz pigmentlerin kanserojen olmadığı da belirtilmiştir [İskender 1987; Mohd 2017; Sen 2019; Tübitak 2015].

İnorganik pigmentler, çözünürlüğü yok sayılabilecek kadar az olan metal tuzları veya metal oksitleri olarak tanımlanabilir. Bu tarz sentetik veya inorganik pigmentler ticari değeri olan ve bu amaçla üretilen malzemelerdir. Oldukça geniş bir renk skalasına göre üretilen bu pigmentlerin bazı temel özellikleri de değiştirilebilmektedir. Örneğin; çeşitli tanecik boyutlu pigmentler ile kristal yapılı pigmentler karıştırılarak, farklı kombinelerde ve tanecik boyutlarında, amorf veya kristal pigmentler elde edilebilmektedir. Yine fosforlar ile karıştırılarak, farklı renklerde parıldayan pigmentlerde elde edilmektedir [Söğüt 2016].

İnorganik pigmentler çeşitli üretim teknikleri ile elde edilmektedir. Bu pigmentlerin büyük bir kısmı metal oksitler ya da bu metal oksitlerin bir karışımı şeklinde elde edilmektedirler. Bu karışımlar belli bir ısıl işlemden geçtikten sonra kullanılmaktadır. Bir diğer grup olan çözünmeyen metal tuzları ise, metalin çözünebildiği bir çözelti veya tuz ile karıştırılması ve ardından çeşitli ısıl işlemler ile elde edilmesidir. Bu tür pigmentler, genellikle işlem esnasında dibe çökerler ve çeşitli filtreleme ve arındırma ile elde edilebilirler. Bir diğer pigment grubu elde edilme türü ise, organik ve inorganik türlerin birbiri ile karıştırılması yöntemidir. Bunlar genellikle sulu çözelti halinde veya çamur arındırma yöntemi ile (filtrepres) elde edilebilen karışım pigmentleridir [Becker 2019; Ovcacikova 2021].

Farklı renklerde organik veya inorganik pigmentler doğada mevcuttur veya sentetik olarak elde edilebilir. Bazı organik ve inorganik pigment türleri şöyle verilebilir;
Mavi ve türleri renkler için, sodyum, alüminyum sınıfında, kükürt ile bağ yapmaları sonucu elde edilebilir. Malzemedeki kükürt oranına göre renk maviden mora doğru kayar. Daha açık mavi türleri için ise, sodyum ve potasyum katyonları karışımı ile elde edilebilir. Siyah renk için en bilinen malzeme magnetit yapılı demir oksit ve türleridir. Demir oranına göre renkler siyahtan koyu kahveye doğru sıralanır. Beyaz renk pigment için en çok titanyum dioksit kullanılır. Genelde birçok farklı renk pigmentlerin yarısından fazlasını titanyum dioksit oluşturabilir. Sarı renkli pigmentler

için genellikle demir oksit hidroksit malzemesi içine kurşun sülfat karışımı ile elde edilebilir. Kurşun formunun değişmesi ile, örneğin kurşun kromat molekülü ile renk turuncu halini alır. Geçtiğimiz yıllarda sarımsı ve yeşil mavimsi özellikli pigmentler üretilebilmiştir. Kırmızı rengi için, demir oksit malzemesi kurşun kromat ile karıştırılır. Kurşun kromat oranı kırmızının rengini açıktan koyuya doğru değiştirmektedir. Organik pigmentlerin birçoğu beyaz renktedir ve doğada birçok bitki ve hayvan türünden elde edilebilmektedir. İnorganik malzemeler kadar çok çeşidi mevcut değildir. Ancak farklı karışımlar ile aynı rengin tonları elde edilebilir. Bazı organik pigmentler de doğal minerallerden elde edilebilir [Zhang 2010; Zhang 2014; Kaya 2012; Im 2011].
Gerek organik olsun gerekse inorganik, ihtiyaca göre lüminesans özelliği gösteren materyaller çok sıkça araştırılmış ve geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu tarz malzemelerin ortak özellikleri ise ya floresans ya da fosforesans özelliği göstermesidir.

Organik pigmentler, canlı renklerini ve çeşitli özelliklerini tek bir elementten değil, moleküler yapıları içindeki çeşitli elementlerin karmaşık etkileşiminden alırlar. Bu yapıların farklı kombinasyonları vardır. Organik pigmentlerdeki ortak elementler, karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O), azot (N), kükürt (S) ve çeşitli halojenler (Cl, Br, I) şeklindedir. Genellikle C pigment yapısının çerçevesini oluşturan malzemenin omurgasıdır. H ise karbona bağlanır ve molekülün genel şekline ve özelliklerine katkıda bulunur. O ise, karbonil (C=O) ve hidroksil (OH) gibi birçok fonksiyonel grupta, rengi ve reaktiviteyi etkileyecek durumlara neden olabilir. N, aminler ve azo grupları gibi çeşitli fonksiyonel gruplarda bulunur, renk ve stabiliteye katkıda bulunur. S, bazı pigmentlerde bulunur ve rengi ve özellikleri etkiler. Halojenler, rengi ve diğer özellikleri değiştirmek için organik moleküllere dahil edilebilir [Chi, Z vd. 2012; Gierschner, J. & Park S.Y. 2013].

Organik pigmentlerin renklerin parlaklığı içeriğindeki elementin etkisinden kaynaklanmaktadır. Ancak bu tek başına yeterli değildir. Farklı oluşum faktörleri ile hem renk oluşumu hem de parlaklık meydana gelmektedir. Malzemenin moleküler yapısı, molekül içindeki atomların ve fonksiyonel grupların düzenini, soğurulan ve yansıtılan ışığın dalga boylarını belirler, böylece algılanan rengi etkiler. Konjuge sistemler, elektronların yer değiştirmesine izin vererek ışık absorpsiyonunu ve rengi etkileyen tek ve çift bağları değiştiren sistemlerdir. Fonksiyonel gruplar ise, azo (-

N=N-), karbonil (C=O) ve nitro (-NO2) grupları gibi spesifik fonksiyonel gruplar olup, spesifik renk aralıklarına katkıda bulunabilirler. Örneğin, Azo pigmentleri, genellikle canlı sarılar, turuncular ve kırmızılarla ilişkilendirilen azo grubundaki (-N=N-) nitrojen atomlarını içerir. Ftalosiyanin pigmentleri, azot ve sıklıkla bir metal iyonu (örneğin bakır) içerir, bu da yoğun mavi ve yeşil renklere neden olur. Quinacridone pigmentleri ise, azot ve oksijen içerir, yüksek kromalarına ve şeffaflıklarına katkıda bulunur, genellikle kırmızılar, macentalar ve menekşe gibi renkler ortaya çıkartırlar [Van Driel, B. Vd. 2018; Keijzer M., 2002].

Pigmentlerin renklenmeleri malzemenin yapısal karakterizasyonu etkileyebilmektedir. Malzemenin kristal yapısı, katı haldeki moleküllerin düzeni rengi ve diğer özellikleri etkileyebilir. Parçacık boyutu ve şekli, ışık saçılımını ve absorpsiyonu etkileyerek renk yoğunluğunu ve görünümünü değiştirebilir. Ayrıca malzemenin kusurları (Dispersiyon) ve formülasyonu da pigmentin bir ortamda nasıl dağıldığını bununla birlikte nihai rengi ve parlaklığı etkileyebilir. Tekil elementler organik pigmentlerin genel bileşiminde rol oynasa da spesifik renk parlaklığı moleküler yapı, fonksiyonel gruplar ve diğer faktörlerin karmaşık etkileşiminden kaynaklanır. Bu karmaşıklık, organik pigmentleri, çeşitli uygulamalar için geniş bir renk ve özellik yelpazesi sunan büyüleyici ve çok yönlü bir malzeme sınıfı haline getirir [Gonzalez, V. 2022; Janes, R. 2001].

Fosfor özelliği denilirken, malzemenin parıldama özelliğinden bahsedilmektedir. Aslında fosfor kelimesi aslen Yunancadan gelmektedir. Işık getiren anlamında olan fosfor, hava ile teması halinde ışıma yapan bir elementtir. Bilinen bazı benzerleri, kırmızı, siyah ve beyaz fosfordur (allotrop). Dünya yerküresinin yaklaşık % 0,12 sini oluşturduğu düşünülmektedir [Töremen 2019]. Fosfor elementi doğası gereği parıldama yaptığı için, literatürde, fosfor özelliği gösteren veya fosfor içeren çeşitli materyaller üretilmiş ve fiziksel/kimyasal yapıları incelenmiştir. Beyaz fosfor genellikle doğada bulunan en yoğun fosfor türüdür. 50^{o}C altında erime özelliği vardır. Ayrıca buhar hali zehirlidir. Kırmızı ve siyah fosfor ise beyaz fosfordan elde edilir. Çeşitli tavlama işlevinden sonra oluşur. Bu tarz fosforlar ise zehirli değildir [Gün 2018]. Fosfor ürünleri, çeşitli fosfat (PO_4^{-3}) içeren doğal taştan elde edilir. Endüstriyel olarak, kum ve kömür ile karıştırılarak yüksek sıcaklıkta tavlanır. Böylece farklı

türlerde fosfor elde edilebilir. Ayrıca fosforun hava ile yanmasından sonra oksit halinin suda çözdürülmesiyle, fosforik asit elde edilir. Bu asit türü özellikle gübre yapımında kullanılır.

Fosforlar mor ötesi (UV) ışığa maruz kaldıklarında mavi, yeşil veya kırmızı renkte parıldama özelliğine sahip olurlar. Buna aynı zamanda lüminesans etki de denilir. Atomik yapı içerisinde uyarılan serbest elektron, tekrar taban haline dönmeye çalışırken ışık yayar. Bu sayede lüminesans oluşumu gerçekleşir. Günümüz endüstrisinde, fosforlar çeşitli pigmentler ile karıştırılarak, lüminesans yapan ya da ışık yayan birçok materyal geliştirilmiştir. Fosfor ismi endüstride sadece bir element adı olarak değil, aynı zamanda parıldama özelliği gösteren anlamında da kullanılmaktadır. Bundan dolayı literatürde fosfor özelliği gösteren materyaller adı altında bir dal oluşmuş olmasına karşın, bu materyallerin birçoğu fosfor elementi ihtiva etmez. Ancak temelde aynı görevi üstelenecek şekilde tasarlanmış birçok lüminesans özelliği gösteren materyaller geliştirilmiştir. Bunlardan en bilinenleri, çinko sülfat (ZnS), itriyum oksit (Y_2O_3), kalay oksit (SnO_2) materyalleri ve türevleridir. Bu materyallerden ZnS, uzun süreli yeşil ışık yayan veya lüminesans özelliği gösteren materyaldir. Eu katkılı Y_2O_3 materyali de güçlü bir kırmızı ışık yayan lüminesans malzemesidir. Yine benzer olarak, SnO_2 materyaline Sm veya Dy katkılayarak maviden sarıya çeşitli renklerde lüminesans gösteren materyallerde elde edilmiştir [Debije 2012; Hardin 2012; Lee 2003; Mckeever 1985].

Lüminesans, bir malzemede uyartılan elektronun çeşitli yollar ile tekrar taban haline geçerken yaydığı ışımaya denir. Bu lüminesans özellik, farklı yollar ile kazandırılabildiği gibi, parıldama da çeşitli uyartımlar ile elde edilmektedir. Bu özelliklerden dolayı lüminesans türlere ayrılmıştır. En çok bilinen türleri radyasyon uyartımlı lüminesans, radyolüminesans (RL), ısı ile emisyon lüminesansı, termolüminesans (TL) ve ışık ile uyartım fotolüminesanstır (PL) [McKeever 1985, Şabikoğlu 2011].

Fosforun çeşitli tuz formlarını içersin veya içermesin, organik/inorganik lüminesans özellik gösteren bu tarz boya pigmenti içeren malzemeler çeşitli yöntemlerle üretilerek, perakende ve toptan şekilde satılabilmektedir. Özellikle ev boyalarında, gece aydınlatmalarında veya yönlendirme levhalarında çok sık kullanıma sahiptir. Bu

malzemelerin kimyasal içerikleri veya üretim teknikleri, üretici firmalar tarafından saklı tutulmaktadır. Kimi üretici telif hakkında dolayı bunu saklamakta, kimisi ise içerdiği zehirli maddeleri gizlemek adına bu bilgileri sağlamamaktadır.

Artık internet üzerinden herkesin satın alabileceği lüminesans özellik gösteren bu malzemelerin sağlığa zararları hakkında bilgiler mevcut değildir. Ayrıca üreticiler tarafından ifade edilen, belli bir ışık altında yaptığı renklenmeler veya uzun süre lüminesans özellik gösterme kabiliyetleri de açık ve net değildir. Özellikle fotolüminesans özellik gösteren materyaller olduğu gözlenen bu tür malzemelerin hem fiziksel hem de kimyasal özellikleri bilinmemektedir. Satılan ürünlerin içinde, fosfor tuzlarının varlığı veya farklı kimyasalların bileşimi hakkında bilgiler ya çok kısıtlı ya da mevcut değildir. Yine sağlığa zararları hakkında da yeterli bilgiler bulunmamaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

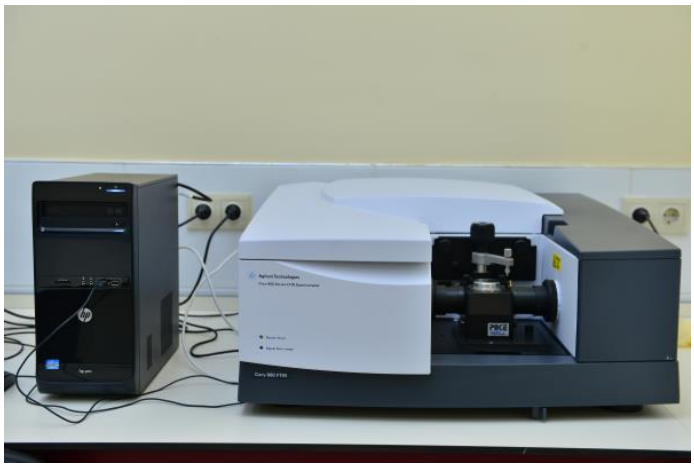
Çalışmada ticari olarak satılan boya pigment malzemeleri temin edilmiş, yapısal karakteristiklerinin incelenmesi için X-ışını kırınımı (XRD) analizi, Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, Kızılötesi Fourier Transform (FTIR) analizi, UV- görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis) ölçümleri alınmıştır. Parıldama özellikleri için ise Fotolüminesans ölçümleri alınmıştır. Tüm ölçümler için malzemeler özel olarak hazırlanmış ve ölçümlere uygun şekle getirilmesi sağlanmıştır. XRD analizi Manisa Celal Bayar Üniversitesi (MCBÜ) DEFAM Pananalytical XRD cihazı ile (Şekil 3.1), SEM ve FTIR ölçümleri yine MCBÜ DEFAM Zeiss SEM-EDX (Şekil 3.2) ve Agilent Cary FTIR (Şekil 3.3) cihazları ile, UV-Vis ölçümleri MCBÜ Kimya Bölümü araştırma laboratuvarı UV-Vis cihazı ile, PL ölçümleri ilse Balıkesir Üniversitesi BÜBTAM'ta bulunan PL cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4).



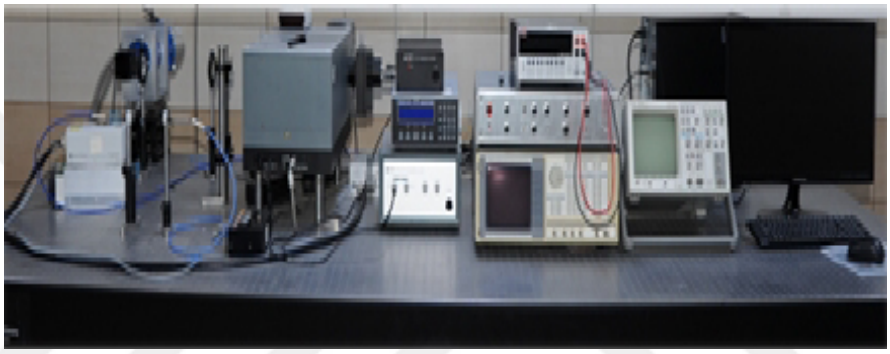
Şekil 3.1. XRD cihazı.



Şekil 3.2. SEM cihazı



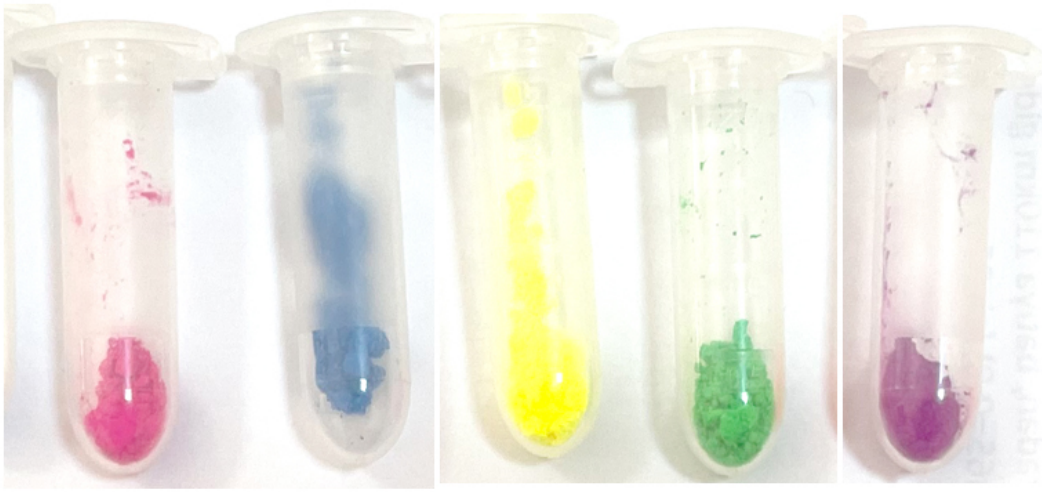
Şekil 3.3. FTIR cihazı.



Şekil 3.4. PL ölçüm cihazı.

3.1. Çalışmada Kullanılan Boya Pigment Örnekleri

Çalışmada ulusal veya uluslararası pazarlama şirketlerinden perakende olarak da satılan farklı renklerde parıldama özelliği olduğu iddia edilen boya pigment malzemeler temin edilmiştir. Çalışmanın amacı, ilgili malzemelerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi olmakla birlikte iddia edildiği şekilde parıldama karakteristiklerinin olup olmadığının araştırılmasıdır. Bununla birlikte yapısal karakterizasyon tayini ile de malzemelerin kimyasal formu ve içerikleri hakkında temel bilgilere ulaşılması hedeflenmiştir. Farklı renklerde olan bu malzemeler iletişim kurulan bir uluslararası perakende satıcıdan temin edilmiştir. Alınan malzemeler Şekil 3.5'te verilmiştir. Malzemeler arasında kesin bir ayrım yapabilmek ve karakteristiklerini renklerine göre tam olarak tayin edebilmek için 5 temel renk seçilmiştir (Mavi, sarı, yeşil, pembe, mor).



Şekil 3.5. Ticari olarak satılan malzemelerin genel görünümü.

Kullanılan malzemeler agat havanda dövülerek ince toz haline getirilmiştir. Bu malzemeler desikatör içinde saklanarak mümkün oldukça nemden uzak tutulmaya çalışılmıştır. Ayrıca spektral analizler için eppendorf tüpler ile taşıma sağlanmıştır.

3.2. X Işını Kırınımı (XRD) Analizi

Malzemelerin hem yüzey hem de atom yapısal özelliğini incelemek için X-ışını toz kırınımından (XRD) yararlanılır. Bu analiz, malzemelerinin kristalliği veya amorf doğası hakkında bilgiler sağlamaktadır. XRD analizi için, ince toz haline getirilmiş ve test plakası üzerinde tutarlı bir şekilde dağılmış olan yaklaşık 0,2g civarında çok az miktarda malzeme kullanılır. Analiz için difraktometreler, dalga boyu 1,54 Å olan Cu-K_α radyasyonu gibi farklı radyasyonlar kullanır. XRD'nin kurulumundaki 2θ açısı, 0,01 derecelik ölçülebilir bir adımda 10-90 derece aralığında değişen bir aralıkta bir analiz gerçekleştirir. XRD'nin analizi gözlemlenen bir tepe şekline dayanmaktadır. Keskin bir tepe gözlemlenirse, bu malzemenin kristalin bir yapıya sahip olduğu anlamına gelir; aksi takdirde malzemenin amorf bir doğası olduğu sonucuna varılır. Kristalin yapı arasında, tepe verilerini kullanarak parçacık boyutunu tahmin etmek için Scherrer formülü kullanılabilir.

3.3 SEM Görüntüleme

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektron demeti kullanılarak numunelerin topografyalarının çok yüksek büyütmelerde incelenmesi için kullanılır. SEM büyütmeleri 300.000X'in üzerine çıkabilir ancak çoğu yarı iletken üretim uygulaması yalnızca 3.000X'ten daha az büyütme yeterlidir. SEM incelemesi genellikle kalıp/paket çatlakları ve kırılma yüzeylerinin, bağlanma bozukluklarının ve kalıp veya paket yüzeyindeki fiziksel kusurların analizinde kullanılır. SEM incelemesi sırasında, bir elektron demeti numunenin bir nokta hacmine odaklanır ve bu da noktaya enerji aktarımıyla sonuçlanır. Birincil elektronlar olarak da adlandırılan bu bombardıman elektronları, ikincil başka elektronları numunenin kendisinden uzaklaştırır. Yerinden çıkmış olan ikincil elektronlar, pozitif yüklü bir ızgara veya detektör tarafından çekilip toplanır ve ardından bir sinyale dönüştürülür.

SEM görüntüsünü üretmek için elektron demeti incelenen alan boyunca taranır ve bu tür birçok sinyal aynı anda üretilir. Bu sinyaller daha sonra güçlendirilir, analiz edilir ve incelenen topografyanın görüntülerine dönüştürülür. Son olarak görüntü bir bilgisayar ekranında özel olarak geliştirilen yazılımlar sayesinde gösterilir.

3.4. FTIR Spektrumu;

Kızılötesi spektroskopide IR radyasyonu bir numuneden geçirilir. Kızılötesi radyasyonun bir kısmı numune tarafından emilir ve bir kısmı da içinden geçirilir Ortaya çıkan spektrum, moleküler absorpsiyonu ve iletimi temsil ederek numunenin moleküler parmak izini oluşturur. Parmak izi gibi iki benzersiz moleküler yapı aynı kızılötesi spektrumu üretmez. Bu, kızılötesi spektroskopiyi çeşitli analiz türleri için faydalı kılar. Bu analiz ile, bilinmeyen malzemeleri tanımlanabilir, bir numunenin kalitesi veya tutarlılığı belirlenebilir, bir karışımdaki bileşenlerin miktarı belirlenebilir.

3.5. UV-Vis Spektrumu;

Ultraviole/görünür spektrofotometri, elektromanyetik spektrumun mor ötesi ile görünür bölgedeki absorplama spektroskopsi veya yansıma spektroskopisi olarak ifade edilir. UV-vis spektrofotometreler, bir ışık demetini numuneden geçirerek ve her dalga boyunda soğurulan/yansıtılan ışık miktarını ölçerek bir grafik ortaya

çıkartır. Soğurulan/yansıtılan ışık miktarı, numunedeki soğurma bileşiğin konsantrasyonuyla veya genel olarak içeriğindeki renk uyartımlarıyla orantılıdır. Çeşitli uygulamalı ve temel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ölçüm dalga boyuna karşılık absorbans veya geçirgenlik şeklinde (%T) veya yansıma şeklinde (%R) olarak verilir ve zamana karşı grafiğe dökülür.

UV-vis spektrumu, bir numune tarafından emilen ultraviyole (UV) ve görünür ışık miktarını ölçen analitik bir araçtır. Kimya, biyokimya ve diğer alanlarda çeşitli örneklerdeki bileşikleri tanımlamak ve ölçmek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir (Şekil 3.6).

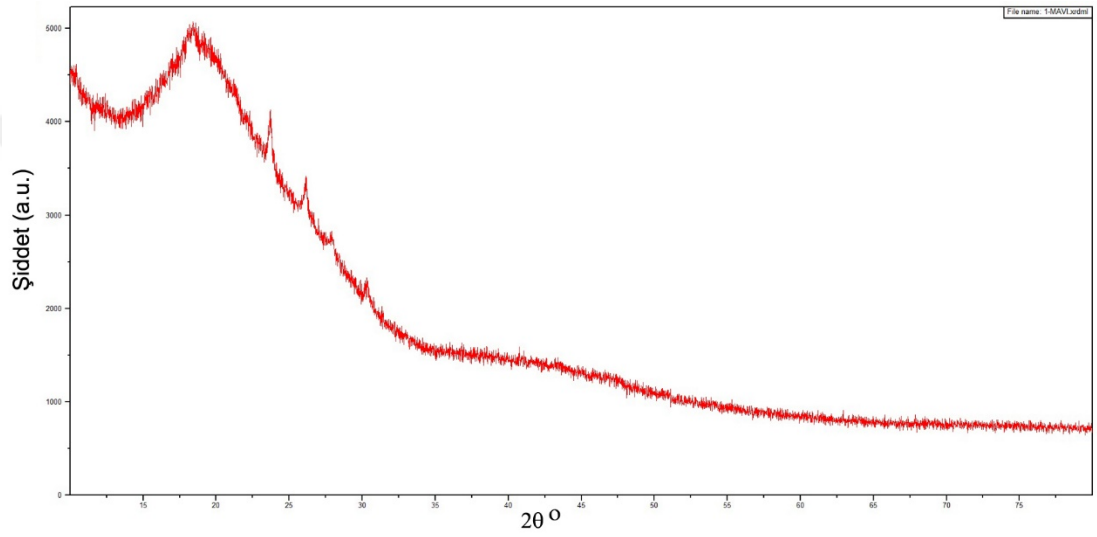


Şekil 3.6. UV-Vis cihazı genel görünümü

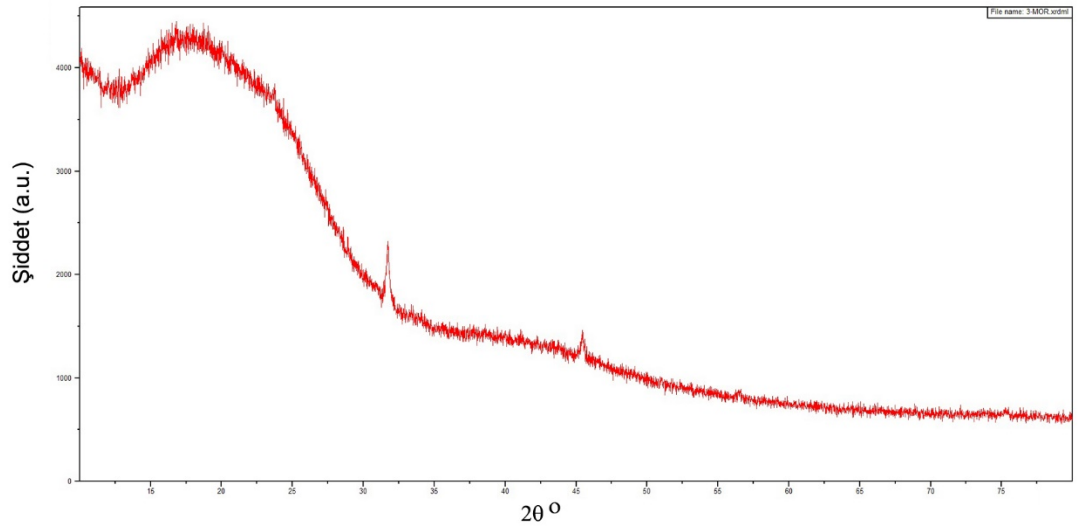
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Örneklerin XRD Sonuçları

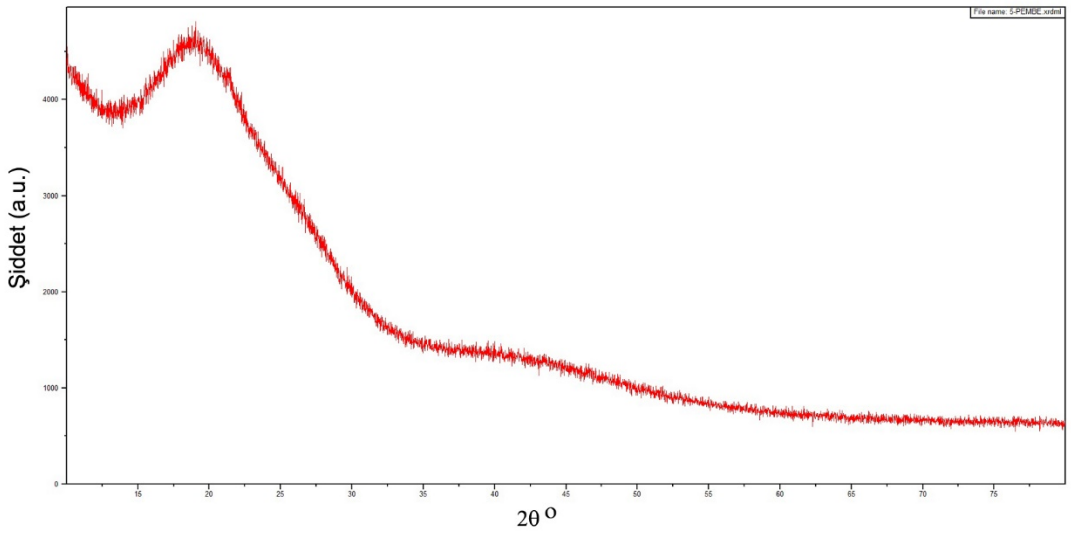
Tüm malzemelerin yapısal analizleri için, XRD analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1-4.6 da verilmiştir. Analizler Manisa Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Araştırma Merkezi'nde (DEFAM) gerçekleştirilmiştir.



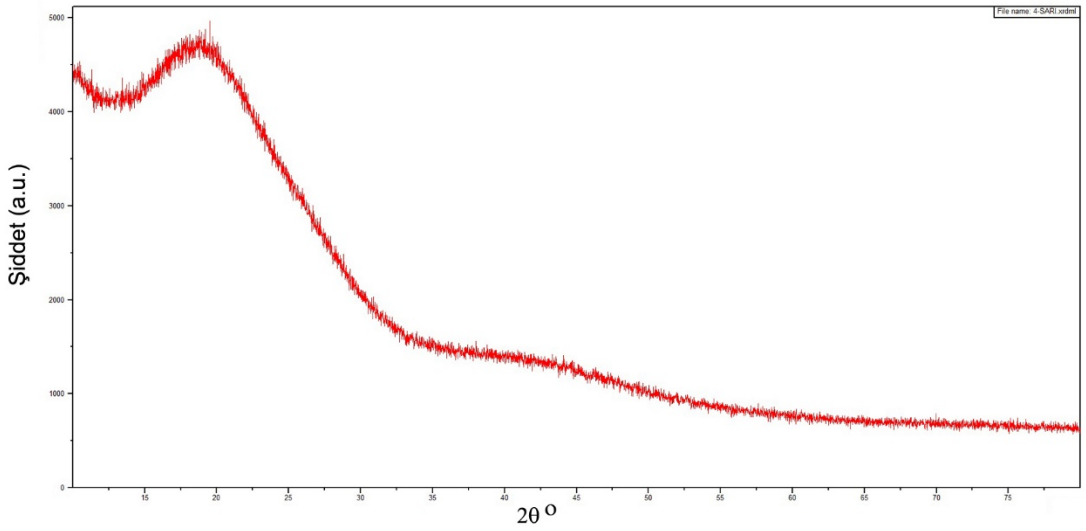
Şekil 4.1. Mavi renkli malzemenin XRD grafiği.



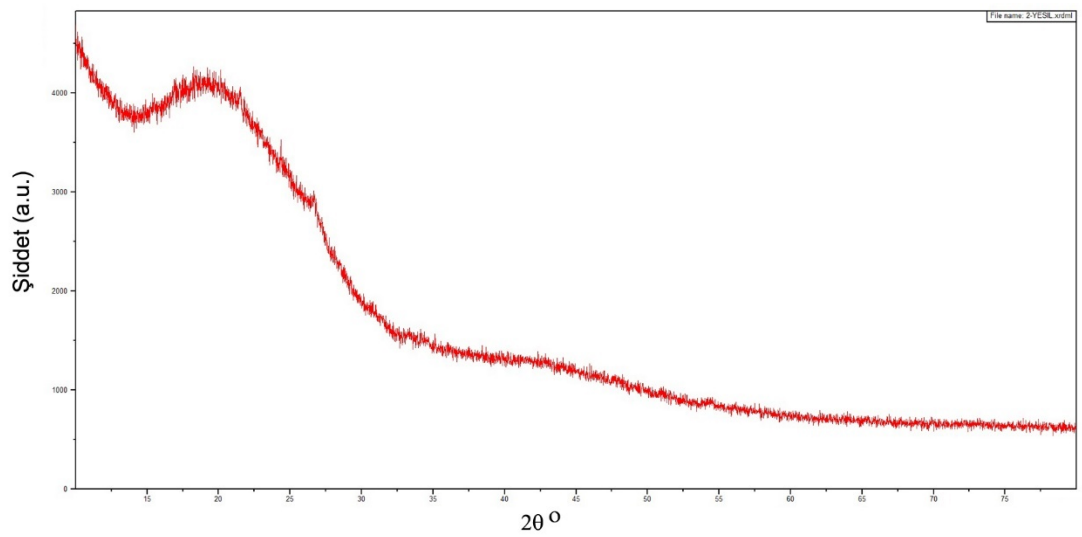
Şekil 4.2. Mor renkli malzemenin XRD grafiği.



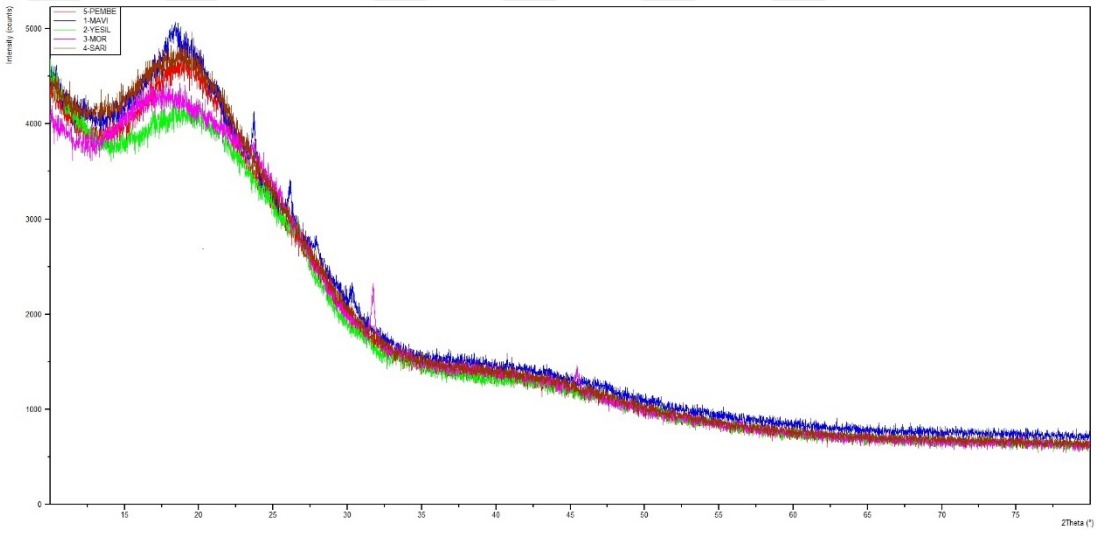
Şekil 4.3. Pembe renkli malzemenin XRD grafiği.



Şekil 4.4. Sarı renkli malzemenin XRD grafiği.



Şekil 4.5. Yeşil renkli malzemenin XRD grafiği.



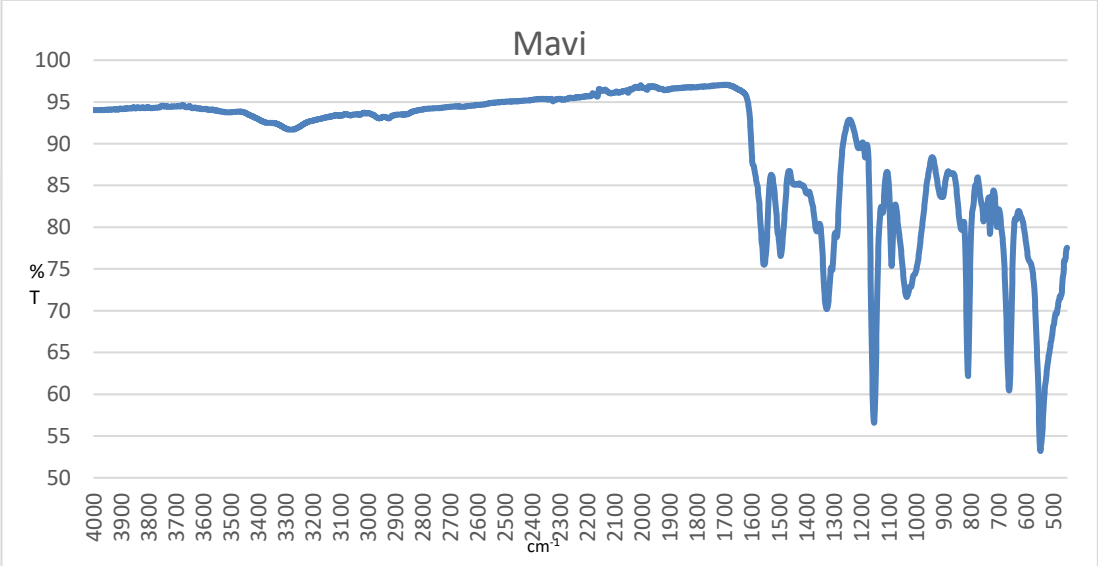
Şekil 4.6. Tüm malzemelerin XRD grafiği.

Şekil 4.6'ten de görüleceği tüm malzemeler için çeşitli açılarda geniş tümsekler gözlenmektedir. Dağınık bir saçılma meydana gelmektedir. Dolayısıyla tüm malzemelerin amorf bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Bazı malzemelerde ortaya çıkan küçük tepe noktaları olsa da tüm malzemelerin genel bir amorf özellikte bir yapıda olduğu düşünülebilir. Mavi malzeme içinde meydana gelen bazı piklerin veya tüm malzemeler için ana pik noktası olan yaklaşık 20° etrafındaki değişimin ise malzeme içinde bulunan yapısal kusurlardan kaynaklanıyor olabilir. Ayrıca 45-55° arasında da bir geniş tümsek gözlenmektedir. Bu tümsekte tüm malzemeler için aynı bölgede meydana gelmektedir. Genel olarak tüm malzemelerin benzer amorf yapıya

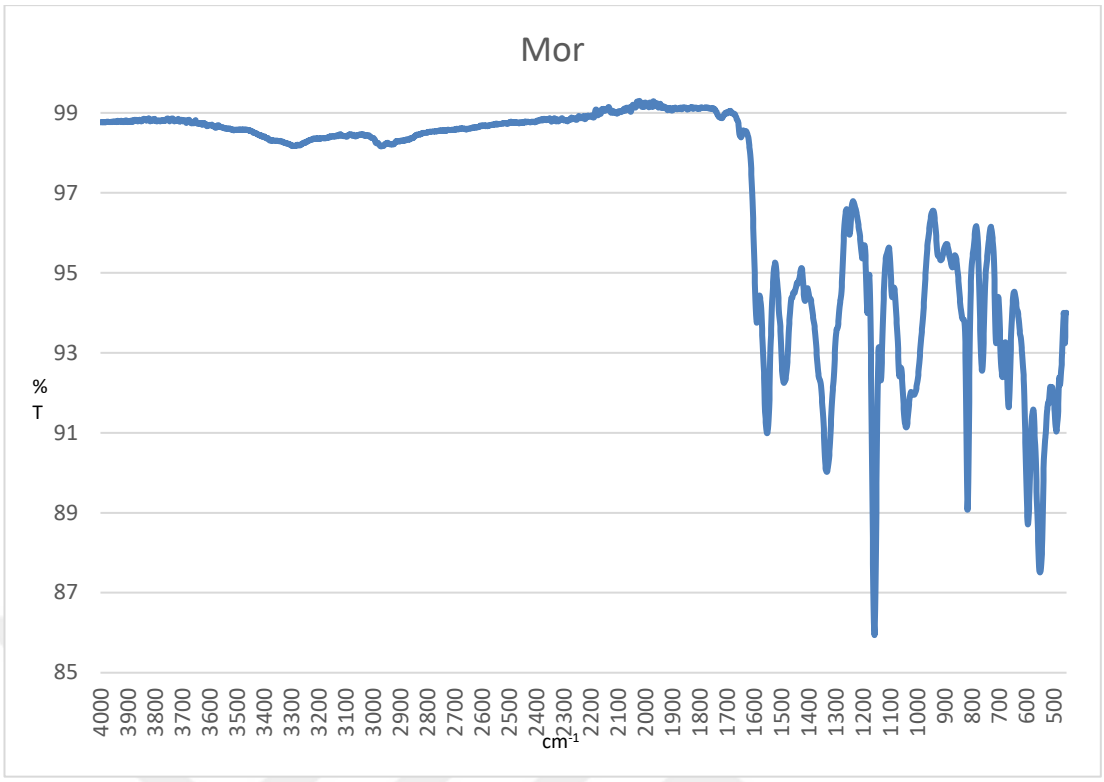
sahip oldukları ancak aralarında küçükte olsa yapısal kusurlardan kaynaklı değişikliklerin meydana geldiği belirtilebilir.

4.2. Örneklerin FTIR Sonuçları

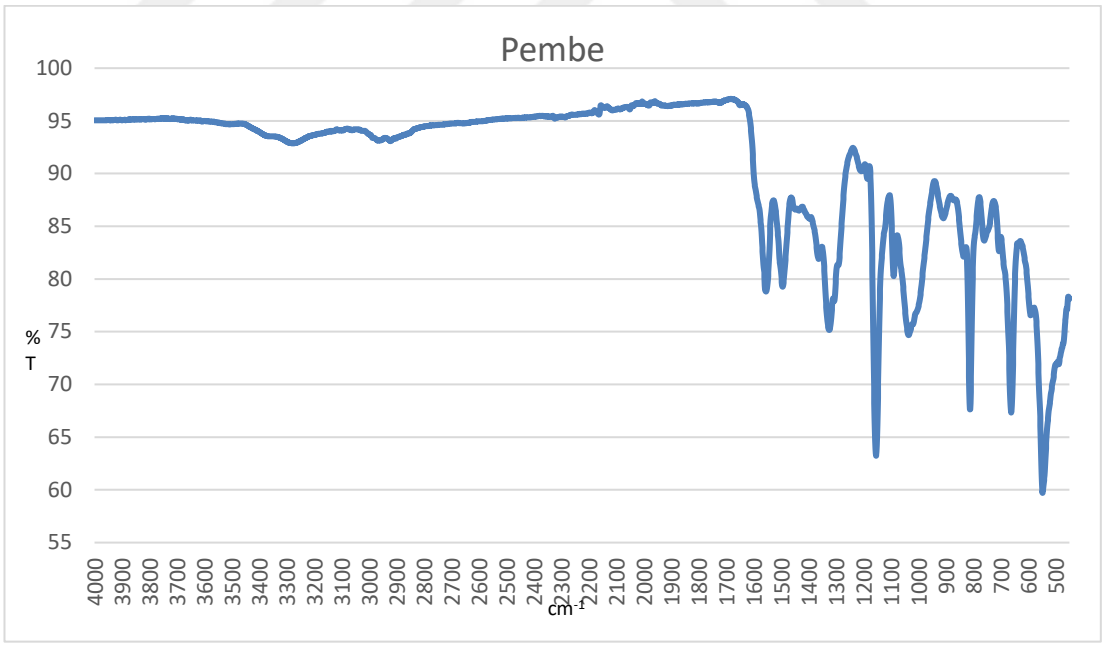
Malzemelerin moleküler yapıları hakkında temel bilgiler edinmek için FTIR ölçümleri alınmıştır (Şekil 4.7-4.12). DEFAM biriminde alınan ölçümler aşağıda verilmiştir;



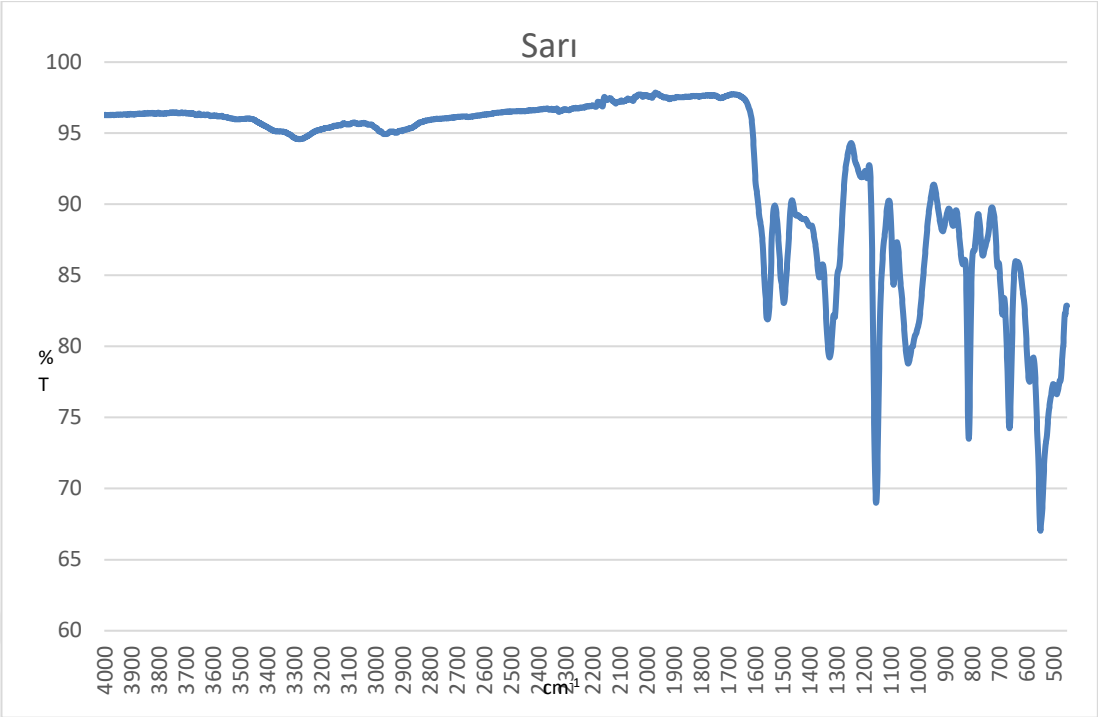
Şekil 4.7. Mavi renkli malzemenin FTIR grafiği.



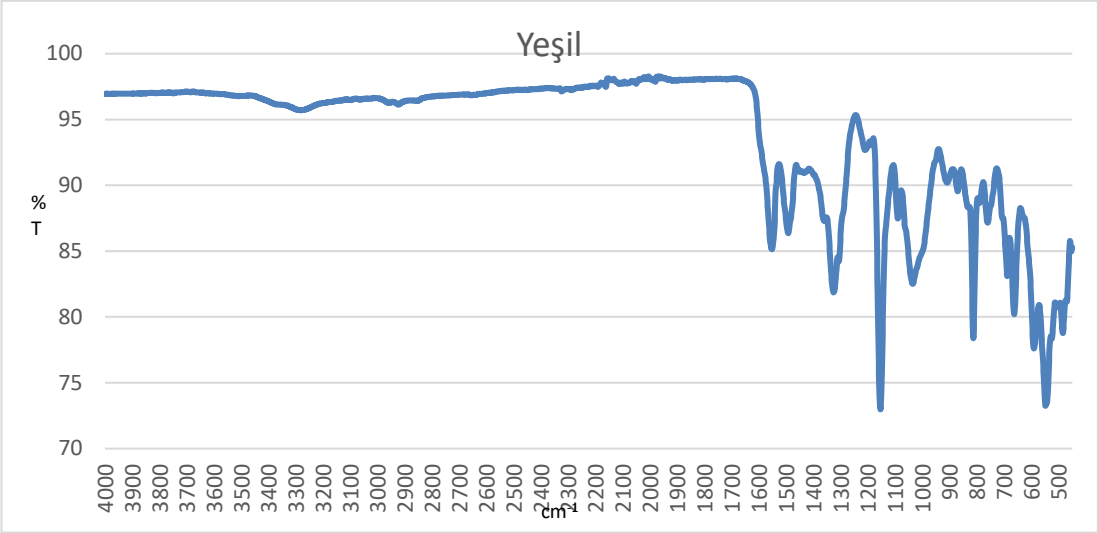
Şekil 4.8. Mor renkli malzemenin FTIR grafiği.



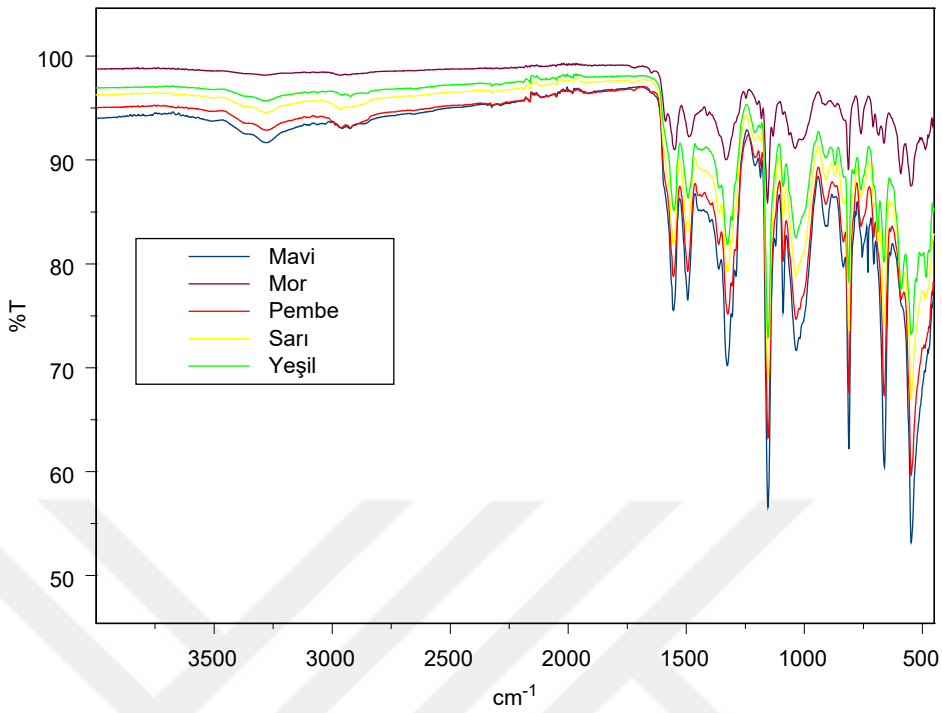
Şekil 4.9. Pembe renkli malzemenin FTIR grafiği.



Şekil 4.10. Sarı renkli malzemenin FTIR grafiği.



Şekil 4.11. Yeşil renkli malzemenin FTIR grafiği.



Şekil 4.12. Tüm malzemelerin FTIR grafikleri

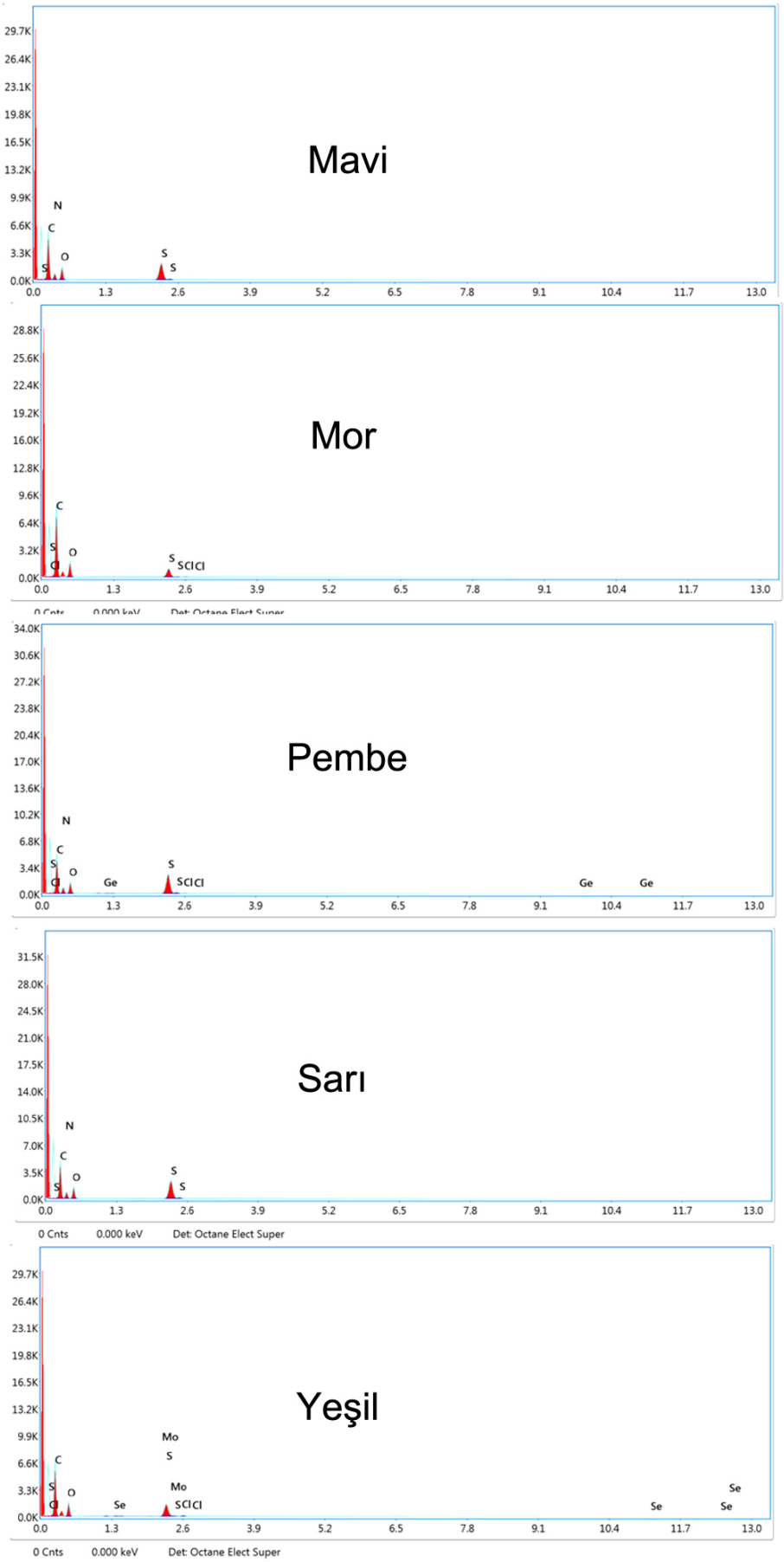
Bütün malzemeler özellikle 500-1700 cm^{-1} değerlerde spesifik piklere sahiptir. Tüm malzemelerin FTIR analizleri Şekil 4.12'de verilmiştir. Şekil 4.12'e bakıldığında tüm malzemelerin ortak özellikler gösterdiği söylenebilir. Tüm malzemeler için spesifik olan sekiz adet pik sayılmıştır, bunlar sırası ile, 1554, 1495, 1327, 1154, 1033, 811, 662 ve 548 cm^{-1} civarındadır. Bunlar dışında malzemelerin yine benzer özelliklere sahip olduğu daha küçük çapta farklı piklerde mevcuttur. Ancak yapılan derin analiz sonucunda bu piklerin de tüm malzemeler için aslında ya omuz şeklinde veya biraz daha hafif kaymış şeklinde ortaya çıktığı düşünülebilir. Bununla birlikte tüm malzemeler için yukarıda bahsi geçen pikler için bazı açıklamalar şu şekilde açıklanabilir. 1554cm^{-1} C-O geriliminden kaynaklı olabilir, bununla birlikte 1495 cm^{-1} titreşimi ise C-C halka yapı titreşiminden kaynaklı bir pik olabilir. Yapılan literatür taramasında ise 1325 cm^{-1} piki ve 1152 cm^{-1} için S=O (kükürt oksijen çift bağı) sülfon gerinim titreşiminden kaynaklı olabildiği düşünülmektedir. Sülfoksitler, bir oksijen atomuna çift olarak bağlanan ve başka bir oksijen atomuna tek başına bağlanan bir kükürt atomuna sahiptir. Bu durumda da bileşiklerde sülfoksit (sülfonlar) fonksiyonel grupların varlığını gösterebildiği söylenebilir [Nada S. Al-Kadhi vd. 2023].

1090 cm^{-1} piki için yine C-O gerilim titreşiminden kaynaklı olabilir, 1035cm^{-1} piki için C-O-C geriliminden kaynaklı titreşim olabilir. Genellikle eter fonksiyonel grubu içindeki kimyasal bağların gerilme titreşiminden kaynaklı olduğu söylenebilir. Eter grubu iki karbon atomuna bağlı bir oksijen atomundan oluşur (Adrian LV & Anastasia E., 2019). 811 cm^{-1} görünen pik için olası C-H titreşim piki olabilir (Vadivel M. Vd. 2015). Ayrıca 662cm^{-1} pikinin C-OH kırılma titreşiminden kaynaklı olabileceği söylenebilir [Rafidah Md S. vd. 2021].

Son olarak ise 548cm^{-1} pikinin olası aromatik halka hidrojenler titreşimi olma durumu olduğu literatürde geçmektedir. Aromatik hidrojenler altı karbondan oluşan bir halka şeklinde yapısı olan fonksiyon grubuna bir hidrojen bağlanmasıyla oluşurlar. Bu hidrojen atomu sayesinde başka atom veya karbon gruplarına bağlanabilirler [Yoshida S. 2014]. Ayrıca aromatiklerin ise zehirli bir yapıya sahip olduğu belirtilmiştir.

4.3. Örneklerin SEM-EDX Sonuçları

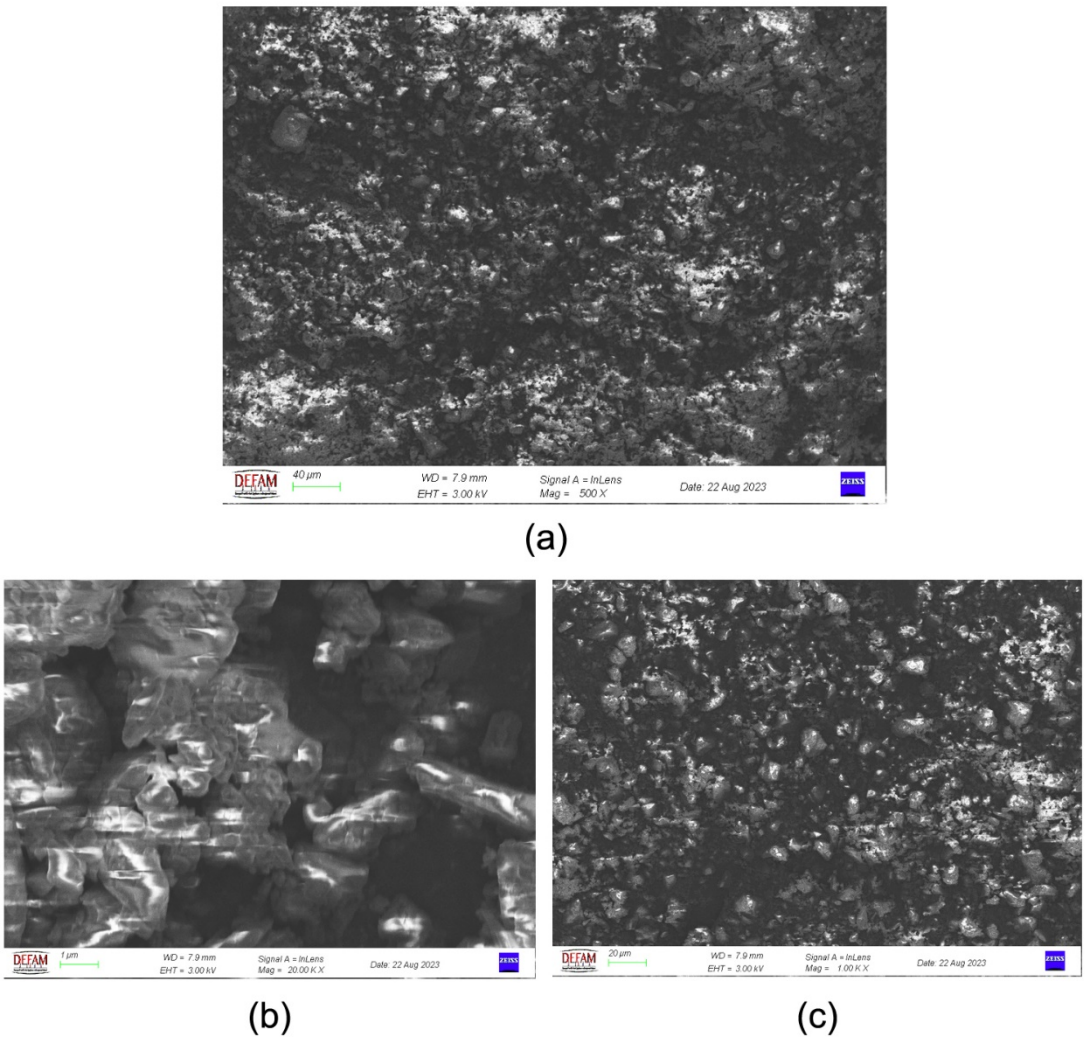
Malzemelerin ayrıca EDX analizleri de gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri ile birlikte yapılan bu değerlendirmede tüm malzemeler için gözlenen benzer bir sonuç elde edilmiştir. En yüksek oran C elementinde, ardından N (azot), oksijen ve S (sülfür) elementlerinin varlığı EDX analizlerinde gözlenmiştir. Malzemelerin EDX sonuçları Şekil 4.13'te verilmiştir.



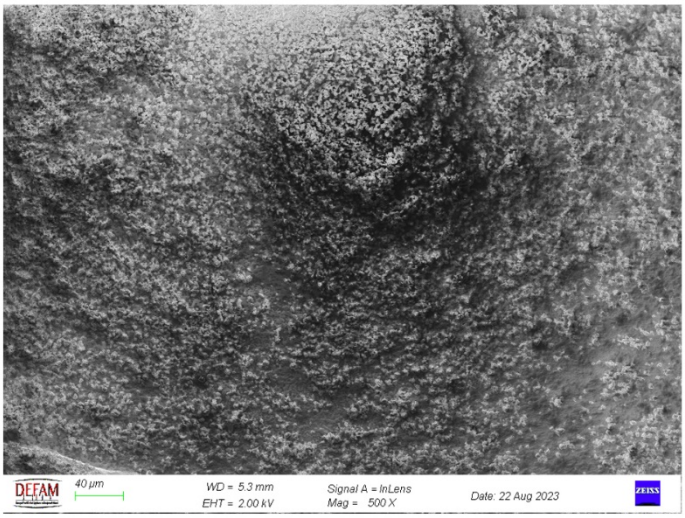
Şekil 4.13. Malzemelerin EDX sonuçları

EDX sonuçlarına göre, mavi malzeme içinde en çok N, C ve O, ardından S olduğu görülmüştür. Mor malzemede en çok C ve O ile birlikte eser miktarda Cl (klor) gözlenmiş olsa da bu ölçümün hatalı olduğu düşünülmektedir. Pembe örnekte en çok N, C ve S elementleri mevcuttur, bu malzemede de yine hatalı olduğu düşünülen Cl elementi görülmüştür. Sarı malzemede yine N, S, C ve O elementleri gözlenmiştir. Son olarak Yeşil malzemede ise S, C ve O ile birlikte Mo (Molibden) elementleri gözlenmiştir.

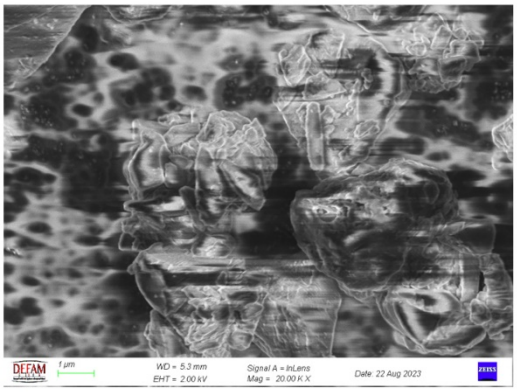
Tüm malzemelerin yüzey ve tanecik özelliklerinin belirlenmesi için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. DEFAM biriminde elde edilen sonuçlar farlı büyütme oranlarına göre aşağıda resim olarak verilmiştir;



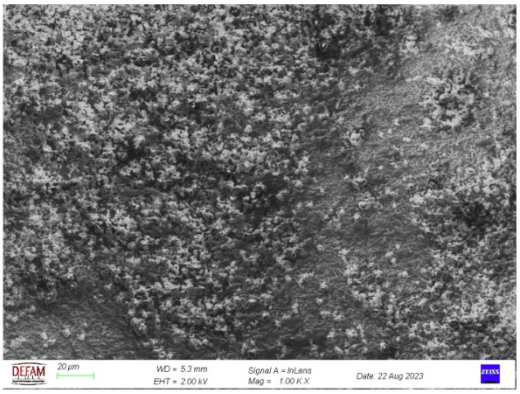
Şekil 4.14. Mavi renkli malzemenin SEM görüntüsü, a) 500X, b) 20kX ve c)1kX büyütme.



(a)

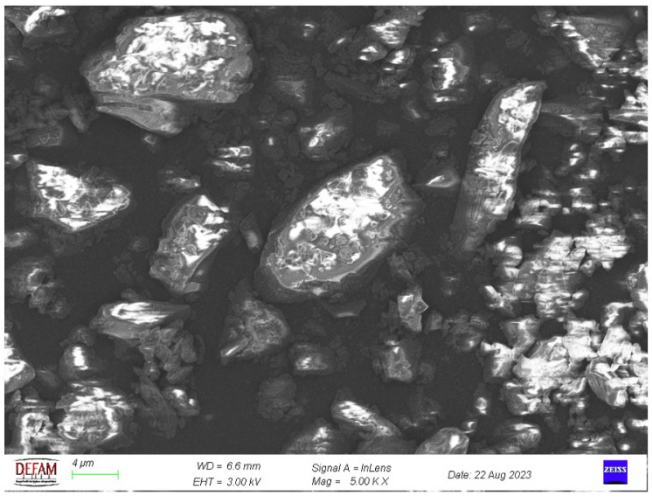


(b)



(c)

Şekil 4.15. Mor renkli malzemenin SEM görüntüsü, a) 500X, b) 20kX ve c)1kX büyütme.

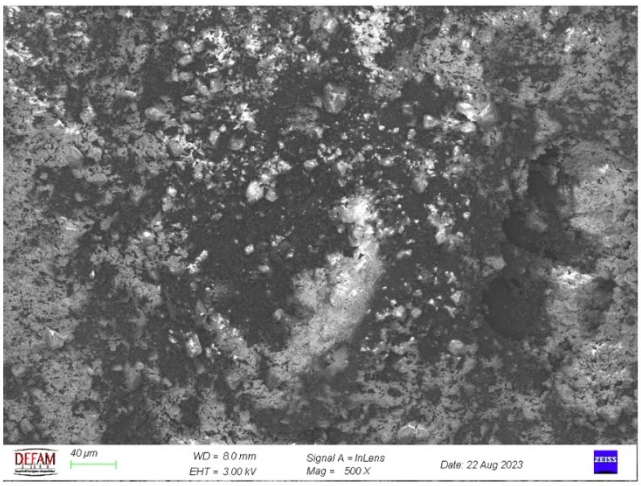


(a)

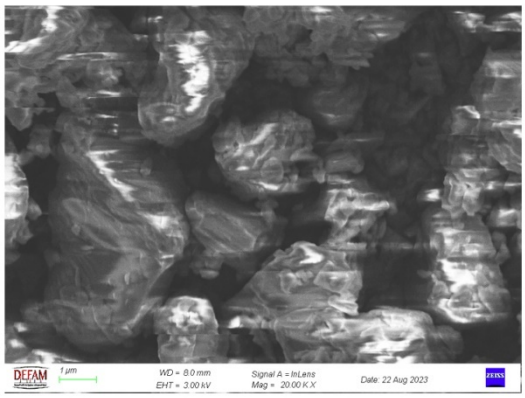


(b) (c)

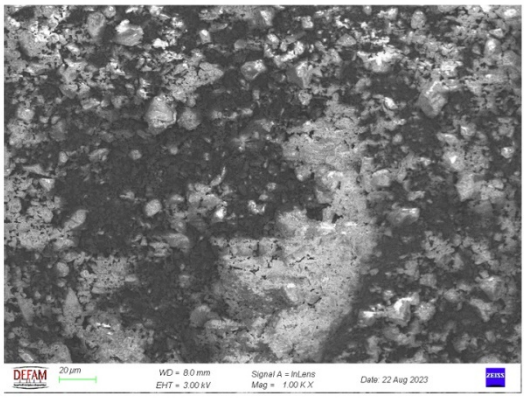
Şekil 4.16. Pembe renkli malzemenin SEM görüntüsü, a) 500X, b) 20kX ve c)1kX büyütme.



(a)

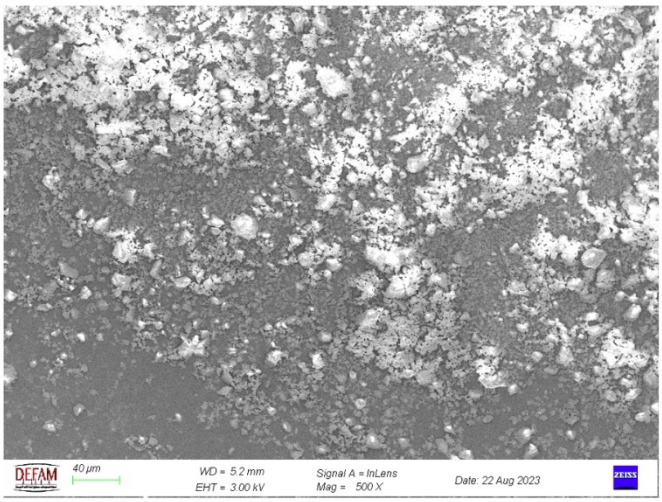


(b)

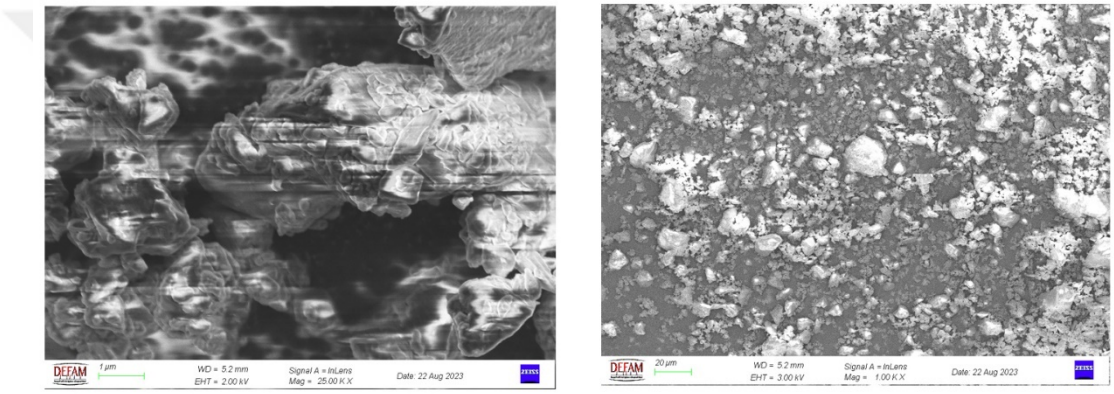


(c)

Şekil 4.17. Sarı renkli malzemenin SEM görüntüsü, a) 500X, b) 20kX ve c)1kX büyütme.



(a)



(b) (c)

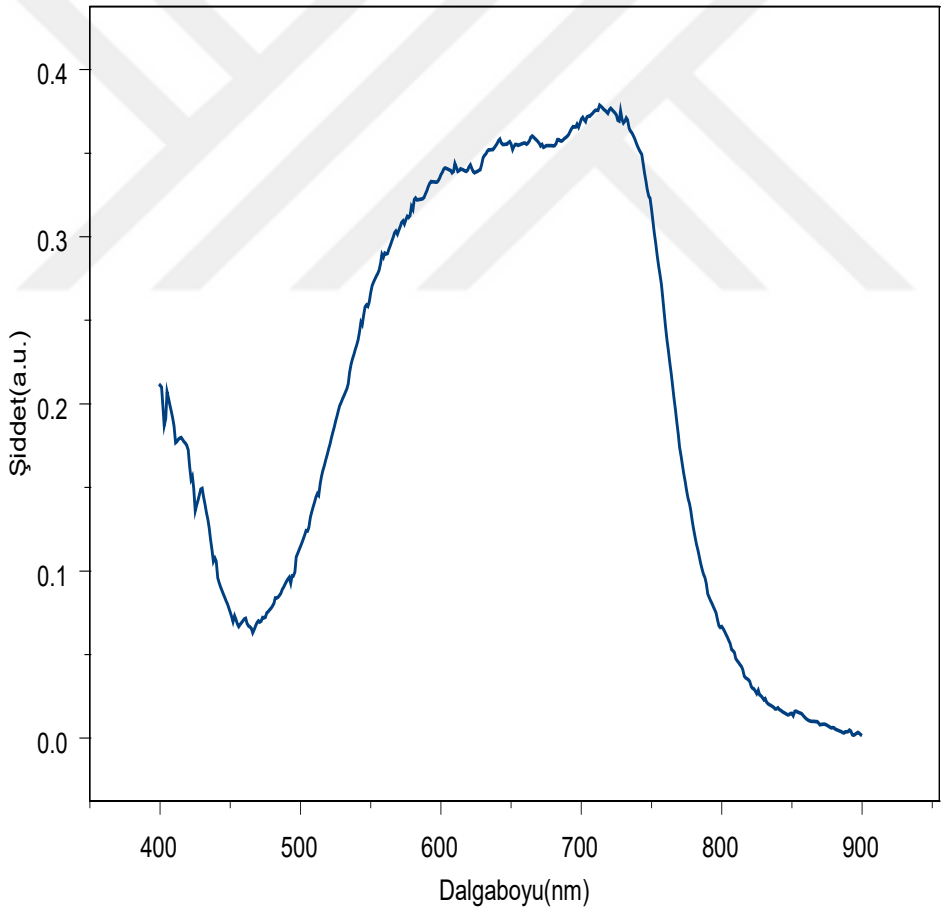
Şekil 4.18. Yeşil renkli malzemenin SEM görüntüsü, a) 500X, b) 20kX ve c)1kX büyütme.

Şekil 4.14 ile 4.18 arasına bakıldığında tüm malzemelerin benzer tanecik yapıda ve topaklanmalara sahip olduğu görülmektedir. Ancak malzemeler yüksek parıldama özelliğine sahip oldukları için zaman zaman aşırı parlama şeklinde resimlemeler elde edilmiştir. SEM görüntülerinin temelinde yatan elektron ile bombardıman edilmesinde uyarılan malzemeler, görüntüyü elde ederken sensörlere gelen aşırı parlama sonucunda böyle bir görüntünün ortaya çıktığı sonucuna varılmıştır. Yine de ortalama 20-50µm çaplı boyutlarda tanecikli bir yapının olduğu gözlenmiştir. Ayrıca yapının çökelti şeklinde olduğu ve belirli bir faz sınırlarına sahip olmadığı da söylenebilir. Malzemelerin morfolojik olarak yüzeylerinin girintili çıkıntılı bir yapıya sahip oldukları, gözeneklenmenin ise hiç meydana gelmediği gözlenmiştir. Taneciklerin yer

yer bir tepe oluşturduğu, yüzey yapılarının girintili çıkıntılı olmasını desteklemektedir. Zaman zaman bazı taneciklerde çatlaklanma gözlenebilmektedir.

4.4.UV-Vis Analiz Sonuçları

UV-Vis ölçümlerinin alınması için özel bir toz malzeme tutacağı kullanılmıştır. Ölçümler alınmaya başladıktan sonra mavi örnek dışında kalan malzemelerin analizlenmesi cihazda yaşanan problemden ötürü sağlanamamıştır. Aşağıda mavi renkli örneğin 400-900nm aralığında UV-Vis spektrumu verilmiştir.



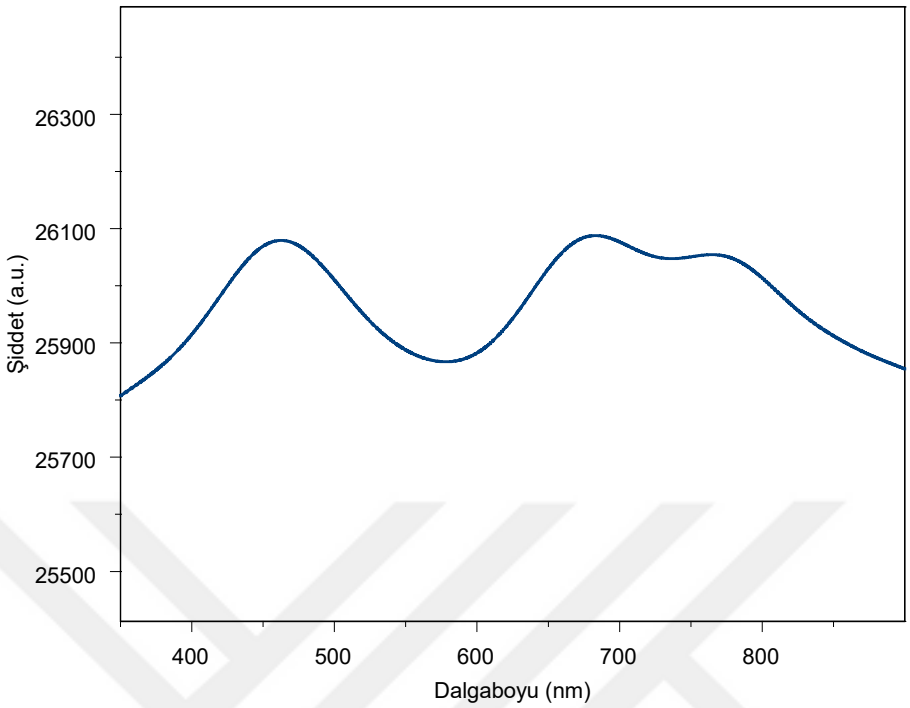
Şekil 4.19. Mavi renkli örneğin 400-900nm arası soğurma grafiği.

Şekil 4.19'a bakıldığında, mavi renkli malzemenin 460nm civarında başlayıp, 750nm civarına kadar süren geniş bir pike sahip olduğu gözlenmiştir. Bu aralıkta malzeme

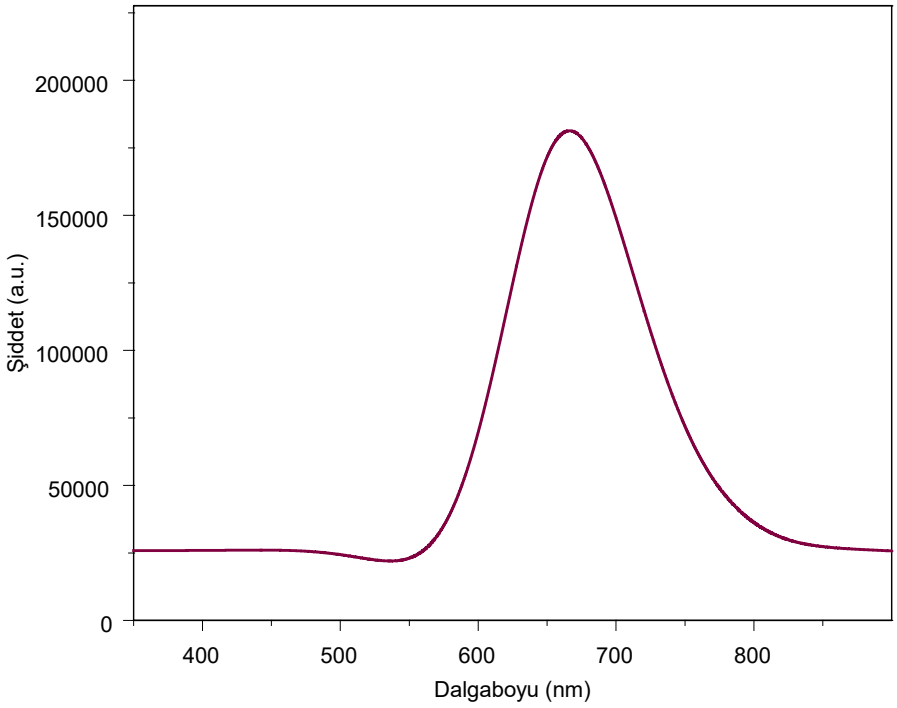
gelen ışığı büyük oranda soğurmaktadır. Soğurma piki özellikle 750nm bölgesinde en şiddetli halini almaktadır. Bu dalgaboyundan itibaren hızla soğurma düşerek başlangıç seviyesinin de altına inmektedir. Artık yakın kızılötesi bölgesi olarak tanımlanan bölgede bir soğurmanın gerçekleşmediği söylenebilir. Bununla birlikte spektrumun başlangıç seviyesi olan 400nm civarında yine bir soğurma pikinin olduğu belirtilebilir. 400nm'den itibaren belirgin bir düşüş ile 465nm civarına kadar gerileyen düşme piki, bu dalgaboyundan itibaren hızla yükselerek 600nm civarında bir omuz soğurma piki meydana getirmiştir. Malzemenin görünür bölge değerlerinin mavi renk olduğu bilindiği için, daha sarı, turuncu ve kırmızıya kayan bölümlerin sorulmuş olması beklenen bir sonuçtur.

4.5. Fotolüminesans Sonuçları

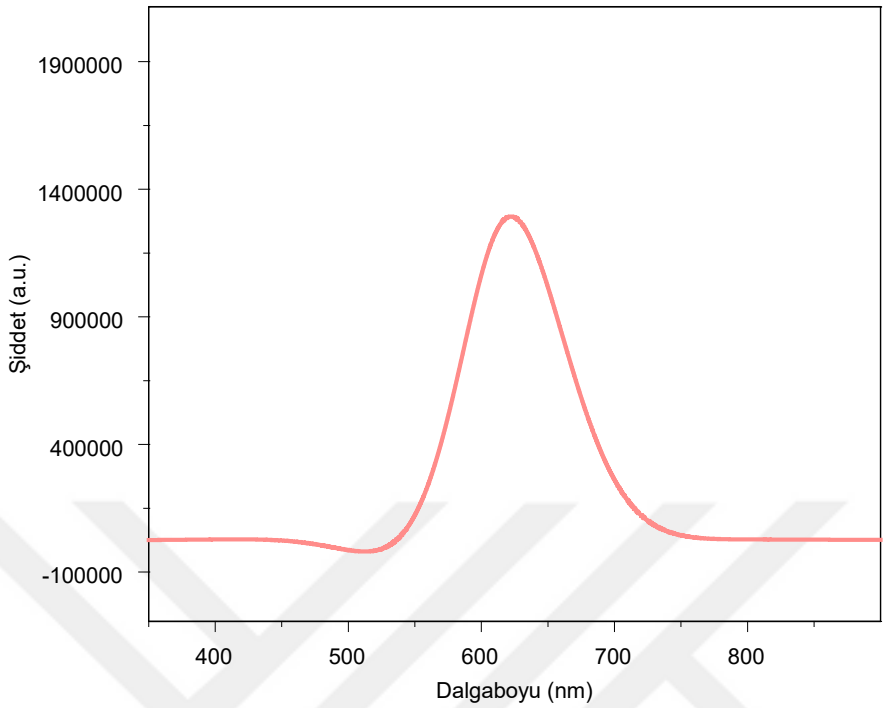
Beş farklı renkli malzemelerin parıldama özelliklerinin incelenmesi için PL spektrometresi kullanılmıştır. Tüm malzemelerin spesifik bir rengi olduğu için yine aynı renklerde parıldama olması beklenmektedir. Tüm malzemeler 350nm uyartım ışığı ile anlık PL ölçümleri alınmıştır (Şekil 4.20-4.24). Aşağıda tüm malzemelerin PL grafikleri verilmiştir.



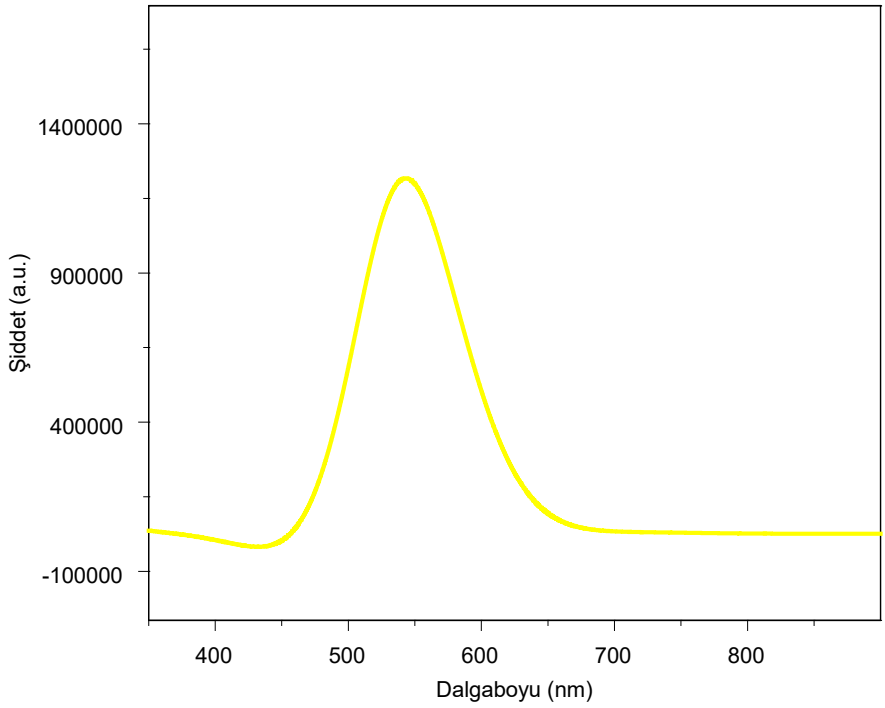
Şekil 4.20. Mavi renkli malzemenin PL grafiği.



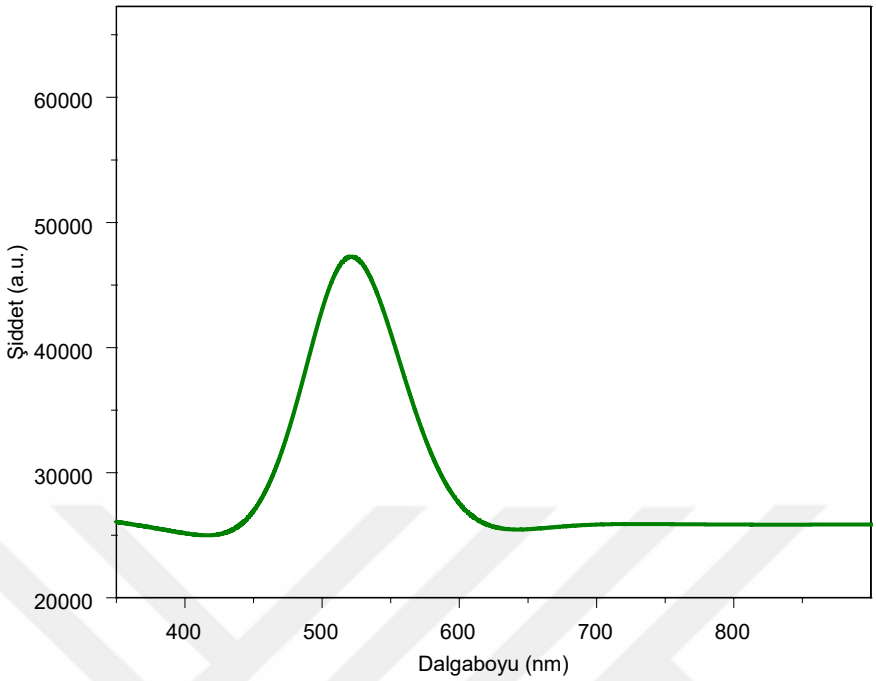
Şekil 4.21. Mor renkli malzemenin PL grafiği.



Şekil 4.22. Pembe renkli malzemenin PL grafiği.



Şekil 4.23. Sarı renkli malzemenin PL grafiği.



Şekil 4.24. Yeşil renkli malzemenin PL grafiği.

PL sonuçlarına bakıldığında tüm malzemelerin geniş bir pike sahip oldukları sadece mavi renk malzemenin birden fazla geniş piklere sahip olduğu gözlenmiştir. Bu geniş piklere çoklu emisyon merkezleri, eksiton fonon etkileşimleri, rekombinasyonların yoğunluğu, moleküller arasındaki enerji transferlerinin değişimi veya enerji transfer süreçlerindeki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca yapısal bozukluklardan veya nano boyuttaki taneciklerin parçacık boyutlarının dağılımları da bu tür sonuçlara neden olabilmektedir.

Şekil 4.20'de mavi malzeme için birden fazla geniş pikler gözlenmektedir. İlk geniş pik 471nm'de gözlenmiştir. Bu pikin mavi renge ait parıldama eğrisi olduğu bilinmektedir. Amorf malzemeler için spesifik olarak bir bandan banda elektron geçişi veya bandlar arası etkileşimler için tam olarak söz edilemeyeceği için bu yapıdaki malzemelerin PL emisyon grafiği sonuçları vermesi daha çok malzemenin moleküler yapısından kaynaklı olabileceği görüşü hakimdir. Bununla birlikte malzeme içindeki yapısal düzensizlikler, atomlar arasındaki yerleşim bozuklukları ve elektronların belli bir bölgede lokalize olmaları da PL emisyon vermelerine neden olabilmektedir [Qi Xie vd. 2021, Rui Shi vd. 2017].

Mavi malzemenin sahip olduğu diğer iki geniş pikler ise sırasıyla 682nm ve 770nm civarında da mevcuttur. Yine 471nm pike benzer olarak gausiyen bir şekle sahip (geniş pik) olan pikler için de bandtan banda elektron geçişlerinden kaynaklı pikler olduğu söylenebilir. Malzemenin amorf yapıda organik malzeme içerdiği düşünülürse, bu ve benzeri organik boyar malzeme içinde oldukça sık rastlanan pigment içeriğinden kaynaklı pikler olduğu söylenebilir. Benzer durumlar diğer malzemeler içinde gözlenmiştir. Mor malzeme için 680nm civarında geniş tek pik, pembe malzeme için 620nm civarında geniş tek pik, sarı malzeme için 550nm civarında geniş tek pik ve yeşil malzeme içinde 525nm civarında geniş tek emisyon pikleri gözlenmiştir. Piklerin parıldama şiddetleri birbirinden farklı olsa da tüm malzemeler için organik pigment özelliklerine göre emisyon verdiği, her malzemenin emisyon dalgaboyunun da kendi parıldama rengini oluşturduğu gözlenmiştir [M. Llusar vd. 2015, M.Llusar vd. 2002, M.C. Cordell vd. 2002].

4.6. Termolüminesans Sonuçları

Malzemelerin radyasyondan kaynaklı lüminesans değerlerini belirlemek için TL ölçümleri alınma çalışma Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fizik Bölümü Lüminesans Araştırma Merkezinde bulunan TL ölçüm cihazı ile sağlanmaya çalışılmıştır. Ancak malzemeler düşük sıcaklıkta bile yanma eğilimine girmişlerdir. Bu durumda iyi bir spektrum elde edilememiştir. Malzemenin belli bir sıcaklıktan sonra oksitlenmesi (yanması) malzeme içerisinde bulunan çeşitli organik molekül veya elementlerin varlığını göstermektedir. Oksitlenen malzemeden geriye kararmış materyal kaldığı gözlendiği için, ilgili malzemenin organik tabanlı bir karışım materyal olabileceği düşünülmektedir. Dolayısıyla TL sonuçlarının faydalı bir şekilde alınamayacağı sonucuna varılmıştır. Bu tez çalışmasında TL sonuçlarına yer verilememiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada beş farklı renkteki ticari parlama özelliği olan toz boya pigment malzemelerin çeşitli optiksel ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Her bir malzeme özel olarak yurtdışından getirilmiş olup, nem ve tozdan uzak tutularak analizlere hazırlanmıştır.

Malzemelerin temel özellikleri uçucu toz formunda olup, her biri kendi renginde gözlenebilir bir renge sahiptir. Bu tarz toz malzemeler özellikle çeşitli süs eşyalarında, boya maddelerinde oldukça sık kullanılmaktadır. Malzemelerin temel fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için XRD, SEM, FTIR, PL ve UV-Vis spektrometre ölçümleri yapılmış, çeşitli analizler ile değerlendirilerek, karşılaştırmalı olarak ölçümler verilmiştir. Ayrıca malzemelerin TL analizleri de yapılmak istenmiş ancak belli bir sıcaklıktan sonra malzemelerin oksitlendiği (yandığı) gözlemlendiği için TL analizleri elverişli olarak gerçekleştirilememiştir.

Tüm malzemelerin amorf yapısal özellik gösterdiğini XRD sonuçlarına bakarak değerlendirilebilir. Genel olarak keskin piklere vermeyen spektral analizlerde, tüm malzemelerin benzer bir pik olarak gausiyen özellik gösterdiği ve hemen hemen aynı bölgede bu geniş pike sahip olduğu gözlenmiştir. Her ne kadar küçük dalgaboylarında maksimum pik yüksekliklerinde oynamalar olsa da tüm malzemeler için amorf özellik gösterdiği belirtilebilir.

Tüm malzemeler UV ışığı altında gözle görünür bir parıldama ortaya koymaktadır. Ancak spektral analiz için PL ölçümleri alınmıştır. Yapılan analizlerde her bir malzemenin yüksek seviyede UV uyartım ışığına tepki verdiği ve her bir malzemenin kendi rengine has PL ışıma eğrisi verdiği gözlenmiştir. Elde edilen eğriler geniş bir pik şeklindedir. Bu da daha çok pigment özelliklere sahip materyallerin tüm malzemede olabilecek çeşitli kusurlardan kaynaklı olabileceği sonucuna çıkartabilmektedir. Pigmentler için genellikle malzeme içinde bulunan farklı materyaller ve kimyasalların uyartımı ile ortaya kendine has bir parıldama eğrisi verdiği bilinmektedir. Bu malzemelerde de bunlar gözlenmiştir.

Malzemelerin SEM resimlerine bakıldığında benzer karakteristiklere sahip tanecikler olarak biriktiği gözlenmiştir. Ortalama 50-100μm çaplı tanecikli bir yapıya sahip oldukları söylenebilir. SEM resimlerindeki yer yer birikmelerden de malzemelerin topaklanma özelliğine sahip olduğu belirtilebilir. Ayrıca malzemelerin EDX verileri de SEM grafiklerinden elde edilmiştir. Tüm malzemelerde C, O, N ve S elementlerine rastlanılmıştır. Bu da yine pigmentlere özel bir durum olduğu söylenebilir. Her pigmentte kendisine rengini veren farklı elementler aranmış olsa da bu analiz ile sadece S elementinin ayrıştırıcı olabileceği sonucuna varılmıştır.

Malzemelerin tümü benzer FTIR özelliklerine sahiptir. Tüm malzemelerde tipik, C-O, S-O moleküler bağlarına rastlanılmıştır. Bununla birlikte H-O titreşimlerine de rastlanılmış olduğu, malzemenin oldukça yoğun nemden etkilendiğini göstermektedir. Sonuç olarak ticari olarak satılan bu toz malzemelerin aslında birer pigment malzeme olduğu, kimilerinin farklı kimyasallar ile karıştırılarak veya farklı pigmentler ile karıştırılarak çeşitli renklere büründürülebileceği sonucuna varılmıştır. Bazı pigmentlerin inorganik olarak da sentezlenebileceği bilindiği için, bu malzemelerin organik veya inorganik olduğunu tam olarak söylemek mümkün değildir. TL sonuçlarının alınmak istenmesinde malzemelerin oksitlenmesi ve kül formuna dönmesi organik olabileceğini gösterse de FTIR sonuçlarında farklı S=O titreşimlerine rastlanması, ayrıca mavi malzemenin tam karakteristik bir PL sonucu göstermesi kesin bir yargıya varmaya zorlaştırmaktadır. Malzemelerin içeriğinde zehirli olabilecek bir kimyasala rastlanılmamıştır. Bundan dolayı malzemelerin insan sağlığına zararlı olup olmadığı sonucuna tam olarak varılamamıştır. Farklı kimyasal analiz yöntemleri ile olası zehirli kimyasalların taraması gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

Adrian, L.P., & Anastasi, E. Amine Responsive Poly(lactic acid) (PLA) and Succinic Anhydride (SAh) Graft-Polymer: Synthesis and Characterization. Polymers 11(9), (2019), 1466

Anonim 1. https://www.ces.fau.edu/nasa/module-2/radiation-sun.php. Erişim zamanı, 10.04.2024.

Barnett J.R., vd., Colour and art, a brief history of pigments. Optics & laser tech. 38 4-6 (2006), 445-453.

Buxbaum G., Pfaff G., Idustrial inorganic pigments, Wiley-VCH, 3th edition, ISBN:978-3-527-30363-2, 2005, USA.

Chi, Z. vd. Xu Recent advances in organic mechanofluorochromic materials. Chem Soc Rev, 41, (2012), 3878-3896.

Collins B.L., Dahir, M.S., and Madrzykowski, D. Visibility of Exit Signs in Clear and Smoky Conditions, 1991 IESNA Annual Conference and is reprinted with permission from the Journal of the Illuminating Engineering Society, Volume 21, Number 1, (1992), 69-84.

Corbeil, M.C., vd. The characterization of cobalt violet pigments. Studies in conservation, 47 (4), (2002), 237-249

Debije, M.G., and Verbunt, P.P.C., Thirty years of luminescent solar concentrator research: Solar energy for the built environment. Advanced Energy Materials, 2(1), (2012), 12-35.

Dong Z., J.Peng, F.Han, tgcd, an R package for analyzing thermoluminescence glow curve, softwae X, 5, 112-120, 2016.

Frackoviak, D. The Jablonski diagram. J.of Photochem. Photo. B: Biology. 2 3 (1988), 399.

Gierschner, J., S.Y. Park Luminescent distyrylbenzenes: tailoring molecular structure and crystalline morphology. J Mater Chem C, 1, (2013), 5818-5832.

Gonzalez, V. vd. Luminescent Inorganic Pigments Used in Ancient and Modern Times. In: Springer Series on Fluorescence. Springer, Cham (2022), 1-45.

Hardin, B.E., Snaith, H.J., and McGehee, M.D., The renaissance of dye-sensitized solar cells. Nature Photonics, 6, (2012), 162.

Horvath, H. Atmospheric light absorption- A review. Atmos. Envi. Part A. General Topics. 27, 3, (1993), 293-317.

Im, J.H., Lee, C.R., Lee, C.W., Park, S.W., Park, N.G. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. Nanoscale, 3(10), (2011), 4088-4093.

İskender, A. Renk Kimyasının Ekolojisi, Tekstil ve Makina,6, 324-327, (1987).

İsrafil, Ş. Doktora tezi, Katkılandırılmış Lityum Silikat Camsı Seramiklerin Sentezlenmesi ve Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi, (2011).

Jaffe, H.H. & Miller, A.L. The fates of electronic excitation energy. J. Chem. Educ. 43 9 (1966) 469.

Janes, R., M. Edge, J. Rigby, D. Mourelatou, N.S. Allen. The effect of sample treatment and composition on the photoluminescence of anatase pigments, Dyes Pigments, 48, 1, (2001), 29-34.

Julia, B., Isabella, C.S., José D.S., Feliciane, A.B., Viability for the production of inorganic pigments from galvanic sludge, International Journal of Research in Advanced Engineering and Technology, Volume 5; Issue 3; (2019) 98-103.

Kaya, S.Y., and Karasu, B., Process parameters determination of phosphorescent pigment added, frit-based wall tiles vetrosa decorations. Ceramics International, 38(4), (2012) 2757-2766.

Keijzer, M. The history of modern synthetic inorganic and organic artists' pigments Contributions to conservation at The Netherlands institute for cultural heritage, James & James (Science Publishers) Ltd (2002).

Lee, J.S., Lee, Y.J., Tae, E.L., Park, Y.S., and Yoon, K.B. Synthesis of zeolite as ordered multicrystal arrays. Science, 301(5634), (2003), 818-821.

Llusar, M. vd. Stability and coloring properties of Ni-qandilite green spinels (Ni,Mg)2TiO4: The “half color wheel” of Ni-doped magnesium titanates, Dyes and pigments, 122, (2015), 368-381.

Llusar, M., vd. Synthesis, stability and coloring properties of yellow–orange pigments based on Ni-doped karrooite (Ni,Mg)Ti2O5. J.of Europ. Cera. Soc. 35, (2015), 357-376.

Mohd, Y., Mohd, S., Faqeer, M., Natural Colorants: Historical, Processing and Sustainable Prospects, Natural Products and Bioprospecting,V7, (2017), 123–145.

Nada, S. Al-Kadhi vd. Enhancement of optical and electrical properties of polyether sulfone by addition of $Li_4Ti_5O_{12}$ NPs. Journal of Materials Research and Technology 23, (2023), 1177-1188.

Neil H. Eklund, Exit Sign Recognition for Color Normal and Color Deficient Observers, Journal of the Illuminating Engineering Society, 28:1, 71-81, 1999.

Ovicacíková, H., Marek, V., et al., Characterization of Waste Sludge Pigment from Production of ZnCl2, Minerals 11, (2021) 313.

Puchalska M., P.Bilski, Glowfit a new tool for thermoluminescence glow curve deconvulation, radiation measurements, 41 6 659-664 2006.

Rafidah, Md.,S., vd. Chemical functional groups of extractives, cellulose and lignin extracted from native Leucaena leucocephala bark. Wood Science and Technology 55, (2021), 295–313.

Shi, R., et al., Interstitial P-Doped CdS with Long-Lived Photogenerated Electrons for Photocatalytic Water Splitting without Sacrificial Agents. Advanced Materials 30 6, (2017).

Söğüt, B. İnorganik Pigmentler, Erişim tarihi: 14 Haziran 2016, http://bulentsogut.com/bulletins/01.pdf)

Tanuka, S., Colin, J. Barrow, and Sunil Kumar Deshmukh, Microbial Pigments in the Food Industry—Challenges and the Way Forward, , Front Nutr. (2019) 6: 7.

Töremen, Ö.F., Yüksek Lisans Tezi, Su bazlı fosfor pigmentli boyaların homojenizasyon stabilizasyon ve uzun zamanlı ışıma mekinizmaları incelenmesi, (2019).

Tübitak Bilim Genç (Aralık 25, 2015 baskısı), Boyalardaki Pigmentler Nasıl Elde Ediliyor, Erişim tarihi: 13 Haziran 2016, http://bilimgenc.tubitak.gov.tr/makale/boyalardaki-pigmentler-nasil-elde-ediliyor

Vadivel, M. vd. Development and corrosion performance of 3 Aminopropyltriethoxysilane grafted epoxidized ethylene-propylene-diene terpolymer rubber coatings. JCHPS Special Issue 7, (2015), 200-202.

Van Driel, B. vd. New insights into the complex photoluminescence behaviour of titanium white pigments, Dyes and pigments, 155, (2018), 14-22,

Xie, Q., et al., S vacancy modulated $Zn_xCd_{1-x}S$/CoP quantum dots for efficient H_2 evolution from water splitting under visible light. J. of Energ. Chemi. (61), (2021), 210-218.

Yalçın, G. Geleneksel Türk Sanatları Ana Sanat Dalı Yüksek lisans tezi, Fosforesans yeteneğine sahip çeşitli çini sırlarında sır bünye ilişkilerinin araştırılması, (2018).

Yoshida, S. Quantitative evaluation of an epoxy resin dispersion by infrared spectroscopy. Polymer 46, (2014), 430–434.

Zhang, J., Shi, J., Tan, J., Wang, X., and Gong, M. Morphology-controllable synthesis of tetragonal lavo4 nanostructures. Crystengcomm, 12(4), (2010), 1079-1085.

Zhang, K., Qin, C., Yang, X., Islam, A., Zhang, S., Chen, S., and Han, L. High-performance, transparent, dye-sensitized solar cells for see-through photovoltaic windows. Advanced Energy Materials, 4(11), (2014), 1301966.

Zwinkels, J. Light, Electromagnetic Spectrum. In: Luo, R. (eds) Encyclopedia of Color Science and Technology. Springer, Berlin, Heidelberg, (2015).