T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

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

Erkul KARACAOĞLU

DOKTORA TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

DOKTORA TEZİ

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

Erkul KARACAOĞLU

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

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

2020, 167 Sayfa

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

Alüminat esaslı, uzun süre ışıma yapan fosfor (ya da ışıldar) malzemeler üzerinde yoğunlukla çalışılmış ve hala potansiyel olarak birçok araştırma konusuna dahil edilmektedirler. Bu tez çalışmasında da Eu^{+2} aktivatör (ya da ışıma merkezi) olmak üzere; nadir toprak iyonları ile katkılanan stronsiyum, baryum, kalsiyum ve çinko alüminat ışıldarları güçlü ve uzun süreli ışıma, geniş band aralıkta uyarma (250 nm-500/550 nm) gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmişlerdir. $Sr_{1-x-y}Al_2O_4$:xEu^{+2}, yDy^{+3} (*x=0.003; y=0.006*), $Ba_{1-x-y}Al_2O_4$:xEu^{+2}, yDy^{+3} (*x=0.008; y=0.008*), $Ca_{1-x-y}Al_2O_4$:xEu^{+2}, yNd^{+3} (*x=0.004; y=0.004*), $Zn_{1-x}Al_2O_4$:xEu^{+2} (*x=0.008*) ve $Sr_{4-x-y}Al_{14}O_{25}$:xEu^{+2}, yDy^{+3} (*x=0.005; y=0.015*) kompozisyonlarında hazırlanan bu ışıldar malzemeler, katı hal tepkimesi yöntemi ile üretilmişlerdir. Bu malzemelere ait konut kristaller tek fazlı olarak indislenmiş; Eu^{+2} ışıma merkezli her bir konut kristalde farklı uyarma/ışıma spektrumları belirlenmiştir. Yapılan çalışmalardan alüminat ışıldarların genellikle neme ve suya karşı hassas olduğu bilinmektedir. Tez çalışmaları kapsamında üretilen her ışıldar toz için suda bekletme deneyleri yapılarak yapısal kararlılıkları ve ışıma özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu kapsamda yalnızca $ZnAl_2O_4$ konut kristalli ışıldar tozlar yapısal kararlılık göstererek ve ışımalarında belirgin kayıp olmaksızın su içerisinde 30 güne kadar bozunmadan kalabilmişlerdir. $BaAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $SrAl_2O_4$ ve $Sr_4Al_{14}O_{25}$ konut kristalli ışıldarlar ise her biri farklı zaman aralıklarında bozunmalarını tamamlamış, ışıma karakteristikleri ile yapısal bozunma arasındaki doğru orantılı ilişkiye dikkat çekilmiştir. Suya karşı hassasiyeti belirlenen bu ışıldarlar arasından $SrAl_2O_4$:Eu^{+2}, Dy^{+3} ışıldar tozlar atomik katman biriktirme (ALD) yöntemi ile kaplamak üzere seçilmiştir. Işıldar taneciklerin kaplama öncesi ve sonrası morfolojileri, yüzey yapıları, yüzey element bileşimleri, suya dayanım ve fotolüminesans spektrumları detaylı bir şekilde incelenmiştir. Deneysel sonuçlar göstermiştir ki bu taneciklerin yüzeyleri amorf Al_2O_3 ve amorf TiO_2 nano-katmanla başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Daha sonra kaplı taneciklere de suda bekletme deneyleri yapılmış; bu malzemelerin suya karşı dayanım kazandığı belirlenmiştir. Son olarak, yine $SrAl_2O_4$:Eu^{+2}, Dy^{+3} ışıldar tozlar epoksi reçine ile ağırlıkça % 0.5, % 1 ve % 2 olacak şekilde karıştırılarak çekme testleri yapılmıştır. Bu test ile bu tür ışıldarların bilinen mekanolüminesans özelliklerini test ederek, potansiyel uygulama alanları ile ilgili önermelerde bulunmak amaçlanmıştır.

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

ABSTRACT

PhD THESIS

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

Erkul KARACAOĞLU

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

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

2020, 167 Pages

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

Aluminate-based, long-lasting phosphors (or luminescent) materials have been extensively studied and are still potentially involved in many research topics. In this thesis Eu^{2+} activator (or emission center) doped strontium, barium, calcium and zinc aluminate phosphors and co-doped with rare earth ions have been preferred because of their strong and long-lasting emission and wide band excitation (250 nm-500/550 nm). The photoluminescent materials prepared in $Sr_{1-x-y}Al_2O_4:xEu^{2+}, yDy^{3+}$ ($x=0.003; y=0.006$), $Ba_{1-x-y}Al_2O_4:xEu^{2+}, yDy^{3+}$ ($x=0.008; y=0.008$), $Ca_{1-x-y}Al_2O_4:xEu^{2+}, yNd^{3+}$ ($x=0.004; y=0.004$), $Zn_{1-x}Al_2O_4:xEu^{2+}$ ($x=0.008$) and $Sr_{4-x-y}Al_{14}O_{25}:xEu^{2+}, yDy^{3+}$ ($x=0.005; y=0.015$) compositions have been successfully produced by solid state reaction method. The host structures belonging to these materials are indexed as single phase; individual excitation/emission spectra were determined in each host crystal to which Eu^{+2} was doped. It is well-known from the studies that aluminate phosphors are generally sensitive to moisture and aqueous environment. For each phosphor powder produced within the scope of thesis studies, aqueous stability tests, structural stability and photoluminescent properties were examined in detail. In this context, only $ZnAl_2O_4$ host-based phosphor powders were able to soak in the water for up to 30 days without degradation by showing structural stability and without significant loss of emission intensities. $BaAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $SrAl_2O_4$ and $Sr_4Al_{14}O_{25}$ hosts-based phosphors degraded at different time intervals, and the direct proportional relationship between emission characteristics and structural degradation has been pointed out. Among these phosphors those sensitivity to the aqueous environment is determined, $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ phosphor powders were selected for coating by atomic layer deposition (ALD) method. The morphology, surface structures, surface element compositions, water resistance and photoluminescence spectra of the phosphor powders were examined in detail. Experimental results showed that strontium aluminate phosphor particle surfaces were successfully coated with both amorphous Al_2O_3 and amorphous TiO_2 nano-layers. Then, the coated particles were also kept in aqueous medium. These phosphor powder or pellet samples were found to be resistant to water. Finally, tensile tests were performed by mixing $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ luminescent powders with epoxy resin in 0.5%, 1% and 2% by weight. The aim of this test is to test the known mechanoluminescence properties of such phosphors and to make suggestions about their potential application areas.

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

ÖNSÖZ

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

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

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

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

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

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

Erkul KARACAOĞLU
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **vi**

ÖNSÖZ ..... **vii**

İÇİNDEKİLER ..... **viii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **x**

1. GİRİŞ **1**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **3**

2.1. Işıma Mekanizması ve Alüminat Işıldarlar 4
2.2. Işıldar Tozların Üretilmesi 8
2.2.1. Kimyasallar 8
2.2.2. Kompozisyonlar 8
2.2.3. Öğütme ve karıştırma 9
2.2.4. Kayıklar/potalar 9
2.2.5. Fırın çeşidi 9
2.2.6. Fırın atmosferi 9
2.2.7. Isıl işlemlerden sonra 9
2.3. Işıldar Tozların Katı Hal Tepkimesi Yöntemi (Seramik Yöntem) ile Üretimi 10
2.4. Atomik Katman Biriktirme (Atomic Layer Deposition/ALD) Yöntemi ile Tanecik Yüzeyine Metal Oksit Nano Katman Kaplama 11
2.4.1. ALD ile kaplama yönteminde avantaj ve dezavantajlar 11
2.4.2. ALD ile kaplama yönteminde öncü maddeler (precursors) 12
2.4.3. ALD mekanizması ve kaplama süreci 16
2.5. Mekanolüminesans 17

3. MATERYAL VE YÖNTEM **21**

3.1. Katı-Hal Tepkimesi Yöntemi ile Üretim Süreci ve Önemli Parametreler 21
3.2. Işıldar Tozların Üretiminde Uygulanan Isıl İşlem Süreçleri 26
3.2.1. BA2-Yeşil ışıldar toza ait ısıl işlem süreci 26
3.2.2. CA2-Mor ışıldar toza ait ısıl işlem süreci 27
3.2.3. ZA2-Yeşil ışıldar toza ait ısıl işlem süreci 28
3.2.4. SA14-MY ışıldar toza ait ısıl işlem süreci 29
3.2.5. SA2-Yeşil ışıldar toza ait ısıl işlem süreci 30
3.3. Işıldar Tozlara Lazer Tane Boyut Dağılım Analizi 30
3.4. Işıldar Tozların Atomik Katman Biriktirme Yöntemi ile Kaplanması 33
3.5. Işıldar Tozları Suda Bekletme Deneyleri 38
3.6. Suda Bekletilen Işıldar Tozlara Yapılan TGA Analizleri 38
3.7. Mekanik Deneyler ve Mekanolüminesans Ölçüm Düzeneğinin Kurulması 39

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **44**

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

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 156

5.1 Sonuçlar 156
5.2 Öneriler 160

ÖZGEÇMİŞ 168

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

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

Simgeler

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

1. GİRİŞ

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

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

özelliği olumsuz yönde etkilenen malzemelerden $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$, Dy^{+3} ışıldarı seçilerek bu ışıldar tozların ve peletlerin *atomik katman biriktirme* (atomic layer deposition/ALD) yöntemi ile nanometre seviyesinde koruyucu bir metal oksit tabaka ile kaplanması hedeflenmiştir. Metal oksit nano katmanın ise bu konuda yapılan çalışmalar göz önünde bulundurularak Al_2O_3 ve TiO_2 olması uygun görülmüştür. Bu işlemde temel amaç suda yapısal bozunma özelliği gösteren ışıldar tanecikler için koruyucu bir nano-yüzey oluşturarak yapısal ve ışımada kararlılık sağlamaktır. Ancak, bu süreçte nano katmanın kalınlığı ışıldar her bir taneciği homojen ve düzenli bir şekilde çevrelemesinin yanında taneciğin ışıma karakteristiğini olumsuz yönde etkilemeyecek kalınlıkta olmalıdır. Özetle çalışmalar üç aşamadan oluşmaktadır: Işıldar sentezi, ışıldarları farklı sürelerde suda bekletilmesi ve ALD yöntemi ile taneciklerin kaplanarak suya karşı kararlılıklarının incelenmesidir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

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

İlk olarak alüminat sisteminde ($SrAl_2O_4$:Eu^{+2}, Dy^{+3} ve $Sr_4Al_{14}O_{25}$:Eu^{+2}, Dy^{+3}) ışıldar sistemler geliştirilmeye başlanmış, kararlı yapıları, uzun süreli ışımaları ve yüksek kuantum verimi gibi üstün özellikleri sayesinde günümüzde bu tür uzun ışıldama özelliğine sahip ışıldar malzemeler hem ticari olarak yaygındır hem de dünyanın her yerinde birçok araştırmacı tarafından araştırma konusudur (Han ve ark., 2008).

1995'te Murayama *ve ark.* geliştirdikleri $SrAl_2O_4$:Eu^{+2}, Dy^{+3}, B^{+3} ışıldarının hem $SrAl_2O_4$:Eu^{+2} hem de ilk üretilen ışıldarlardan ZnS:Cu^{+},Co^{+2} malzemelerine kıyasla gelişmiş fosforesans özellikleri olduğunu göstermiştir. Yüksek kimyasal kararlılığına ek olarak, $SrAl_2O_4$:Eu^{+2}, Dy^{+3}, B^{+3} sisteminin ışıldama şiddeti ve kalıcılığı sayesinde karanlıkta 10 saate varan sürekli ışıma yaptığı belirlenmiştir. Bu malzeme, fosforesans konusunun yeniden ilgi çekici hale gelmesini sağlamıştır (Clabau ve ark., 2005).

Alüminatlar içinde $SrAl_2O_4$, $SrAl_{12}O_{19}$, $Sr_2Al_6O_{11}$ ve $Sr_4Al_{14}O_{25}$ fazları SrO-Al_2O_3 sisteminde iyi bilinen dört ana kristaldirler. Bu tür sistemlerde aktivatör ya da diğer bir ifadeyle ışıma merkezi olarak Eu^{+2}, yardımcı katkı olarak ve tuzaklama merkezi olarak işlev gören Dy^{+3} iyonları kullanılmış ve borik asitin (H_3BO_3) ergitici özelliğinden faydalanılarak kristallenme sağlanmıştır. Borik asit ile birlikte sisteme dâhil olan B^{+} iyonu ise fosfor sisteminin ışıma özelliğini iyileştirdiği belirlenmiştir. Esasen alüminat yapının tane büyümesini kolaylaştırmak için borik asit, inert ortamda yüksek sıcaklık ergiticisi olarak kullanılmıştır. Bu da seramiklerde tuzak merkezlerinin penetrasyonunu arttırmıştır. Yine, parlaklık ve uzun süreliliğin iyileştirilmesi alüminat kristal örgüsünün tek değerlikli K^{+} ve Na^{+} gibi iyonlarla veya iki değerlikli Mg^{+2} ve Zn^{+2} gibi iyonlarla katkılanmasıyla sağlanmıştır. Bu şekildeki bir iyonik dengeleme, alüminat içindeki toprak alkali iyon bölgelerinde üç değerlikli nadir toprak iyonlarının

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

2.1. Işıma Mekanizması ve Alüminat Işıldarlar

Günümüzde en çok göze çarpan ve sıklıkla çalışılan ışıldar malzeme olan $SrAl_2O_4$:Eu^{+2}, Dy^{+3}, B^{+3}'ın uzun süreli kalıcı ışıma özelliği Matsuzawa modeliyle açıklanmıştır. Bu modelin öne sürdüğü açıklamaya göre, Eu^{+2} katyonları $4f^7$ temel hal durumundan, UV ışımasıyla (uyarımı altında) $4f^65d^1$, Eu^{+2} ($4f^7$) + *hν* / Eu^{+2}* ($4f^65d^1$), değerlik durumuna (uyarılmış hale) geçerken bu durum f orbitallerinde elektron boşluğu yaratır. Bu geçişi, $Eu^{+2*} + e^- \rightarrow Eu^{+}$'in indirgenmesine neden olan, elektron değerlik bandından bir elektron yakalanması izler. Değerlik bandında oluşan elektron boşluğu yer değiştirebilir ve Dy^{+4} katyonunu oluşturmak üzere ($Dy^{+3} + h^+ \rightarrow Dy^{+4}$), Dy^{+3} katyonu tarafından yakalanabilir. Eu^{+2}'nin ışıma yaparak temel enerji düzeyine dönüşünün, ısıl olarak aktive olmuş bir e^- değerlik bandından, Dy^{+4}'ün doldurulmamış ilk enerji seviyesine sıçramasıyla tetiklendiği düşünülmektedir. Bu sıçramayı, sıkışmış boşluğun ışık tarafından oluşturulmuş Eu^{+2} katyonuna hareketi izler. Matsuzawa modeli bir bakıma, $SrAl_2O_4$:Eu^{+2}'nin Abbruscato tarafından UV uyarımı altında, boşlukla oluşan foto iletkenliğini yerleştirmek için formüle edilmiştir. Aynı model daha sonra birçok malzemenin fosforesans ya da ışıma mekanizmasını açıklamak için kullanılmıştır, fakat fosforesans özellikleri açıklamak için birçok gerçekleşmesi güç varsayım yapılmıştır. Öncelikle, $Eu^{+2} + e^- \rightarrow Eu^{+}$'nin indirgenmesi neredeyse imkânsızdır, aynı şekilde Eu^+ ve Dy^{+4}'ün kimyasal kararsızlığından dolayı $Dy^{+3} + h^+ \rightarrow Dy^{+4}$'ün oksidasyonu da aynı şekilde imkânsızdır. İkinci olarak, Dorenbos tarafından son kez gösterildiği üzere, öne sürülen Eu^{+}'nun son $4f^75d^1$ elektronik konfigürasyonuyla $VB \rightarrow Eu^{+2*}$ ($4f^{+6}5d^1$) geçişi yanlış bir boşluk durumu üzerine kurulmuştur. Bu dezavantajları yüzünden Matsuzawa modeli, Beauger ve Aitasalo tarafından modifiye edilmiştir. Her iki düzenlemede de Eu^{+2}'nin foto uyarılmasının bilinmeyen bir orijinden veya temel durumda enerji seviyelerindeki oksijen boşluğu kaynaklı belirli hata seviyelerinde sıkışmış elektronun geri dönüşünden kaynaklı enerji aktarımlarıyla gerçekleştiği varsayılır. Bu hata seviyeleri UV uyarımı altında, değerlik bandının

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

$SrAl_2O_4:Eu^{+2}$, Dy^{+3} ışıldar malzemesine yapılan Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) ölçümlerine göre Eu^{+2} katyon konsantrasyonu UV ışınları altında azalıp, ışınlama durdurulduğu zaman artmaktadır. Bu gözlem Beauger, Aitasola ve arkadaşlarının savunduğu enerji transfer sürecini desteklemez. Bu durum, $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$, Dy^{+3} sisteminin fiziksel özelliklerini açıklayan yeni bir fosforesans mekanizması ortaya çıkmıştır. Şekil 2.1'de verilen bu mekanizma aşağıdaki gerçeklere dayanmaktadır:

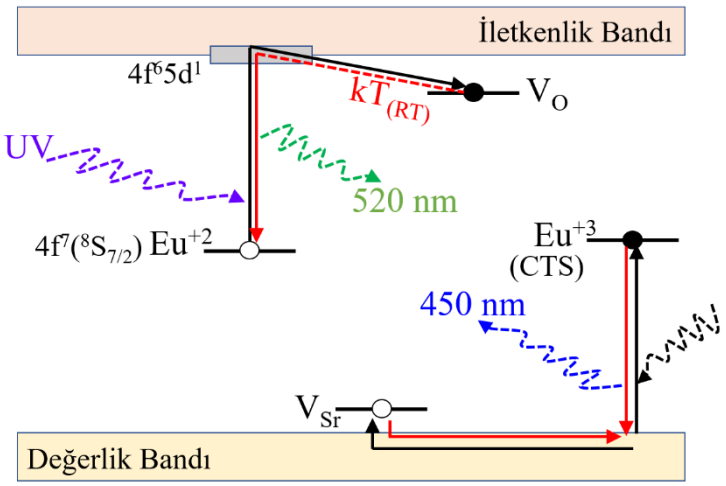
(a) Eu^{+2} katyonlarının d-blok seviyeleri iletim bandının alt kısmı ile kısmen üst üste çakışır (varsayımsal bir bileşim $Sr_{0.75}Eu_{0.25}Al_2O_4$ için yapılan elektronik bant yapı hesaplarına göre).

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

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

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

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



Şekil 2.1. $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$ ve yardımcı katkılanmış türevlerinin ışıma mekanizması (Clabau ve ark., 2007). (Kırmızı ve siyah oklar tuzaklama ve tuzaklanmanın bozunması süreçlerini temsil etmektedir) (CTS: charge transfer state/yük transfer hali)

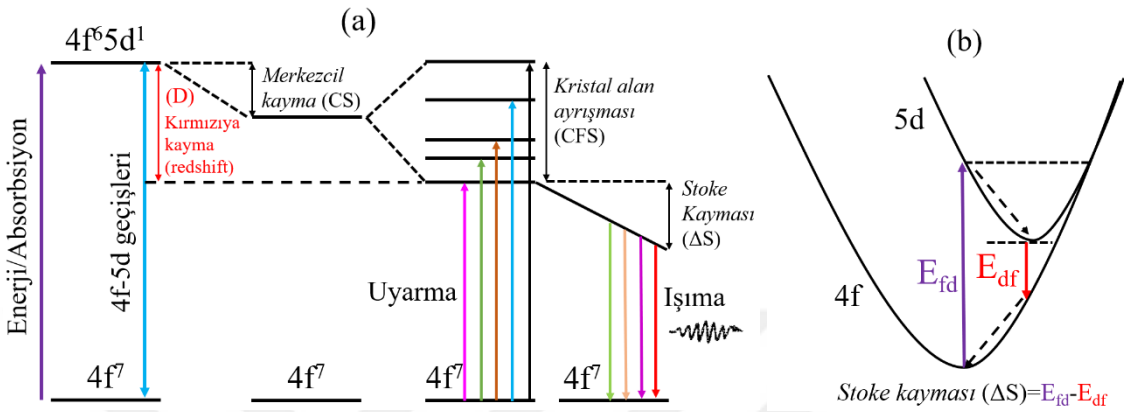
$SrAl_2O_4:Eu^{+2}$ ve $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$, Dy^{+3} ışıldar malzemeleri için önerilen fosforesans mekanizması şu şekilde özetlenebilir; *UV uyarımı altında, elektronlar işgal edilmiş* Eu^{+2} *4f seviyelerinden boş olan 5d seviyelerine ve iletkenlik bandına geçirilirler ve bazıları boş fotonlarla üretilmiş*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

Eu^{+2} bölgelerinde ısıl olarak aktive edilmiş radyoaktif yeniden birleşme $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$ ve $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$, Dy^{+3} sistemlerinde 520 nm civarında karakteristik yeşil renkte ışıma oluşumuna yol açar. Bu aşamada, tuzak içeren ışıma merkezindeki yakınlığa rağmen, 4f orbitallerinin anlaşmalı doğasından dolayı elektron tuzağından oksitlenmiş durumdaki Eu^{+3} katyonuna doğru hiçbir doğrudan yeniden birleşme yer almamıştır. Bahsedilen modelde $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$'nin boşluk iletkenliği, Mössbauer deneylerinde belirtildiği gibi, $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$ içinde azalmadan kalan çökelmiş Eu^{+3} katyonlarına atfedilir. UV uyarımı altında, yük transferi iletim bandının üst kısmından temel haldeki Eu^{+2} katyonlarını oluşturmak üzere Eu^{+3} katyonlarına doğru gerçekleşir. Termolüminesans piklerinin spektrum analizi değerlik bandı içinde oluşan boşlukların katyon boşluk seviyelerinde tuzaklandığını gösterir (örneğin, her katyon boşluğunu çevreleyen yalın çift oksijen atomunun seviyeleri). Tuzaklardan kurtulan boşluklar 450 nm'deki ışıma ile oluşan foto-üretilmiş Eu^{+2} iyonlarındaki elektronlarla birleşecektir. Açık atmosferde europiyum katyonlarıyla hazırlanan $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$ ışıldarının düşük sıcaklık lüminesans spektrum örnekleri sadece 450 nm'de pik verirken, indirgen atmosfer koşullarında pişirilmiş örneklerin ışıma spektrumu değeri 520 nm'de oluşmaktadır (Clabau ve ark., 2007).

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

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

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



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

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

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

Şekil 2.2'de verilen Eu^{+2} iyonuna ait enerji düzeyine dayanarak farklı alüminat tipinde konut kristallerde bu iyonunun ışıma merkezi/aktivatör olarak kullanılması durumunda, her bir konut kristalde ışıma karakteristiğinin farklıdır. Örnek vermek gerekirse, Eu^{+2} katkılanmış $SrAl_2O_4$ konut kristalli ışıldarlar yeşil renkte ışıma yaparken; $CaAl_2O_4$, $BaAl_2O_4$ ve $Sr_4Al_{14}O_{25}$ konut kristalli ışıldarlar sırasıyla mor, mavi-yeşil ve mavimsi-yeşil (turkuaz) renklerde ışımalar yapmaktadır.

2.2. Işıldar Tozların Üretilmesi

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

2.2.1. Kimyasallar

Ticari olarak temin edilen ve ışıldar malzemelerin üretiminde kullanılan kimyasalların yüksek saflıkta ve tane boyut dağılımının uygun olması beklenir. *Tez çalışmalarında yüksek saflıkta ve küçük tane boyut dağılımlı kimyasallar tercih edilmiştir.* Işıldar malzemelerde kullanılacak kimyasalların sentez yöntemine göre farklı formları birbirinin yerine kullanılabilmektedir. Örneğin $CaCO_3$ yerine CaO, $Ca(NO_3)_2$ veya $Ca(OH)_2$ gibi kimyasallar kullanılabilir. Konut kristal türüne göre stokiyometrik olarak hesaplanmış gerekli miktardaki kimyasallar ışıldar malzemenin ısıl süreci sırasında kolaylıkla ayrışarak nihai ürün için gerekli yapı taşlarını sağlarlar (Yen ve Weber, 2004).

2.2.2. Kompozisyonlar

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

2.2.3. Öğütme ve karıştırma

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

2.2.4. Kayıklar/potalar

Tez çalışmalarında ışıldar malzeme üretim sürecinde ısıl işlemler yüksek saflıkta alümina kayıklarda yapılmıştır.

2.2.5. Fırın çeşidi

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

2.2.6. Fırın atmosferi

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

2.2.7. Isıl işlemlerden sonra

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

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

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

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

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

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

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

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

2.4.1. ALD ile kaplama yönteminde avantaj ve dezavantajlar

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

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

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

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

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

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

Yöntem	**ALD**	**CVD**	**MBE**	**Sputter.**	**Buhar.**	**PLD**
Kalınlık tekdüzelik	İyi	İyi	Orta	İyi	Orta	Orta
Film yoğunluğu	İyi	İyi	İyi	İyi	İyi	İyi
Basamak kapsama alanı	İyi	Değişken	Kötü	Kötü	Kötü	Kötü
Arayüz kalitesi	İyi	Değişken	İyi	Kötü	Orta	Değişken
Düşük sıcaklık biriktirme	İyi	Değişken	İyi	İyi	İyi	İyi
Biriktirme hızı	Kötü	İyi	Orta	İyi	İyi	İyi
Delik oluşmama eğilimi	İyi	İyi	İyi	Orta	Orta	Orta
Otomasyonlu çoklu katmanlar	İyi	Orta	İyi	İyi	Orta	Orta
Endüstriyel uygulanabilirlik	Değişken	İyi	Değişken	İyi	İyi	Kötü
MBE= Moleküler Işın Epitaksisi, CVD = Kimyasal Buhar Biriktirme, PLD = Atımlı Lazer Biriktirme						

2.4.2. ALD ile kaplama yönteminde öncü maddeler (precursors)

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

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

sırasındaki reaksiyonlarının fizibilitelerinin tahmini açısından termodinamik hesaplamalar faydalıdır. Ancak, cyclopentadienyl kompleksi ve alkyl ve silyl amidleri gibi organometalik bileşikler için literatür verileri yeterli değildir. ALD kaplamada kullanılan metalik olmayan öncü maddeler ise su (H_2O), oksijen (O_2), ozon (O_3), alkoller (ROH), hidrojen peroksit (H_2O_2), plazmadan üretilen atomik oksijen (O_2), amonyak (NH_3) ya da nitrojen/amonyak karışımı (N_2/NH_3) plazma (N_2, NH^{+3}katalizör, RNH_2, N_2H_4, R_2NNH_2), H_2S (sülfit), H_2Se (selenit), Te veya MeAyTe (tellurit) (Becker, 2003; George, 2010).

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

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

Işıldar Malzeme	Kaplama Malzemesi	Kaplama Yöntemi	Kaplama Amacı
$SrAl_2O_4:Eu^{+2},Dy^{+3}$	Na_2SiO_3 / (SiO_2)	Kimyasal çökelme	Suya/neme karşı dayanım kazandırmak ve Fotolüminesans özellikleri iyileştirmek
	Maleik anhidrit ($C_4H_2O_3$)	Arayüzey koordinasyonlu kimyasal köntem	
	SiO_2 glikol	Sol-Jel	
	$Al_2(SO_4)_3$ / (Al_2O_3)	Kimyasal çökelme	
	Fosforik asit (H_3PO_4)	Fosforik asit (H_3PO_4) ile doğrudan yüzey tepkimesi	
	Trietil fosfat ($C_6H_{15}O_4P$)	Trietil fosfat ile doğrudan tepkime	
$SrAl_2O_4:Eu^{+2}$	BN nano katman	Tek-kap yöntemi	
$Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{+2}/Dy^{+3}$	Amonyum florit (NH_4F)	Basit bir yöntem	
$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{+2}$	SiO_2 nano film	Radyofrekans (RF) püskürtme yöntemi	
	Kolloidal SiO_2	Basit bir yöntem	
	MgO nano film	ALD (dikey akma yönlü ALD reaktör)	
	$Si(OC_2H_5)_4$ / (SiO_2)	ALD	
	Kolloidal SiO_2	Sol-jel	
	Kolloidal Al_2O_3		
$K_2SiF_6:Mn^{+4}$	P_2O_5	(P_2O_5) ile alkollerin (metanol, etanol, ve izopropanol) esterifikasyonu ile hidrofobik organofosfat (OP) tabaka oluşturup kaplama	
$Ca_3SiO_4Cl_2:Eu^{+2}$	Tetraetil ortosilikat (TEOS) (SiO_2)	Sol-jel	

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

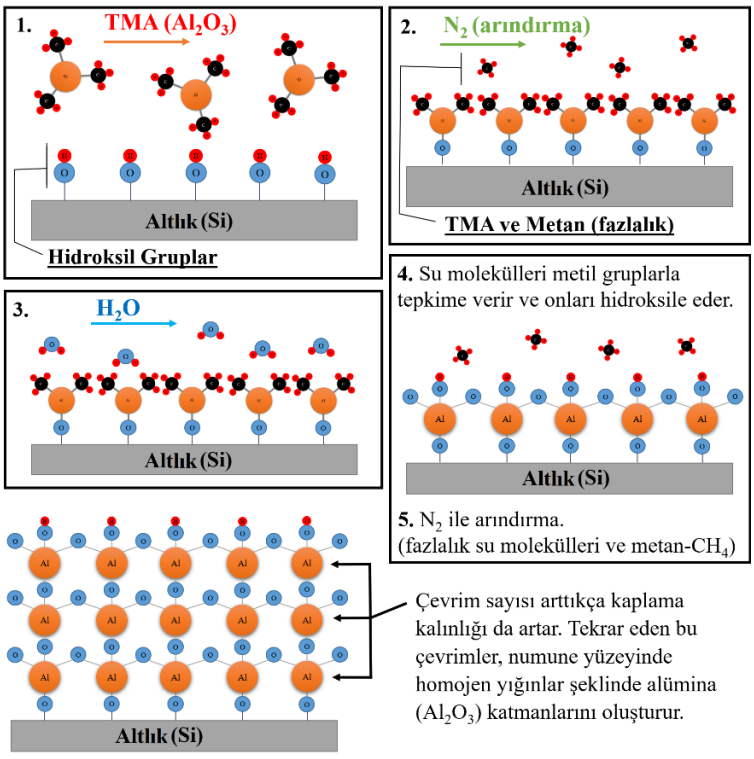
Işıldar Malzeme	Kaplama Malzemesi	Kaplama Yöntemi	Kaplama Amacı
ZnS:Cu	Tetraetil ortosilikat (TEOS) (SiO_2)	Sol-jel	Gelişmiş düşük voltaj katodolüminesans özellikler (Katodolüminesans özellikleri iyileştirmek için)
ZnS:Cu,Al			
ZnS:Ag	nano ZnO	Elektrokimyasal biriktirme	
ZnS: Cu, Al (Yeşil), ZnS: Ag (Mavi), Y_2O_3: Eu^{+3} (Kırmızı)	In_2Cl_3 iletken tabaka	Indium klorit sıvı çözeltisinin hidrolizi	
ZnS:Cu	Trium isopropoksit ($Y(OC_3H_7)_3$)	Sol-jel	
CaS:Eu^{+2}	Silika nano-tanecikler	5 farklı kaplama yöntemi: P1: daldırma ile kaplama yöntemi P2: Sol-jel P3: Silika nanoparçacıklı ve poli(1-vinil-2-pirrolidon), PVP, ile doğrudan kaplama P4: Silika nanoparçacıklı ve 1-vinyl-2- pirrolidon (VP) monomer ile doğrudan tepkime vermesi ile P5: 1-vinyl-2-pyrrolidone (VP) monomer ve tetraetilortosilikat ile doğrudan tepkime vermesi ile	Suya/neme karşı dayanım kazandırmak
$Ca_{0.8}Sr_{0.2}$S:Eu^{+2},Tm^{+3}	SiO_2 (Etil silikat $(C_2H_5)_4SiO_2$, AR) veya TiO_2 (Tetrabutil Titanat) $(C_4H_9O)_4Ti$, CP)	Sol-jel	Suya/neme karşı dayanım kazandırmak
(Y,Gd)BO_3:Eu^{+3}	kolloidal Al_2O_3	Sol-jel	Fotolüminesans özellikleri iyileştirmek
$Y_3Al_5O_{12}$:Ce^{+3}	Tri-Metil-Alüminyum (Al_2O_3)	ALD (Akışkan yatak reaktör)	Fotolüminesans özellikleri iyileştirmek ve Isıl dayanım kazandırmak

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

2.4.3. ALD mekanizması ve kaplama süreci

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

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



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

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

2.5. Mekanolüminesans

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

ML malzemeler mekanik enerji uygulandığı anda bölgesel temas kuvvetlerini ya da etkileşimlerini ölçülebilir lüminesans sinyallerine kolaylıkla dönüştürmede önemli rol oynarlar. Bu tür malzemeler ilk olarak 1999'da ortaya çıkarılan $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$ (yeşil) ve $ZnS:Mn^{+2}$ (sarı) malzemelerinin ML özellikleri sayesinde sağlık alanında görüntülemede ve stres sensör olarak kullanımlarında ilgi çekmeye başlamışlardır. O yıllardan bu güne kadar ML performansı çok iyi derecede olan türlerde inorganik malzeme geliştirilmiştir. Bu malzemeler genellikle $Ca_2Al_2SiO_7:Ce^{+3}$ (mavi), $BaTiO_3$-$CaTiO_3:Pr^{+3}$ (kırmızı), $SrAl_2O_4:Ce^{+3}$ (Ho^{+3}) (morötesi), $CaMgSi_2O_7:Eu^{+2}$ (Dy^{+3}) (yeşil), $CaAl_2Si_2O_8:Eu^{+2}$ (mavi), $CaYAl_3O_7:Eu^{+3}$ (mavi) ve $SrMg_2(PO_4)_2:Eu^{+2}$ (mor) gibi silikat, titanat, alüminat ve fosfat konut kristalli ışıldarlardan oluşmaktadır. Son zamanlarda ise $BaSi_2O_2N_2:Eu^{+2}$ oksinitrit ışıldarı ML ailesinin yeni üyesi olmuştur. Dokunma ya da temas esasına dayalı sensörlerde ML malzemelerin yüksek ML şiddetine ve aynı anda çoklu stres hassasiyetine sahip olması beklenir. Bu beklentiyle $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$ ışıldar malzemeler sıkıştırma, gerilme, eğme, darbe, sürtünme, burma ve ultrasonik titreşim gibi birçok mekanik etkiye karşı verimli lüminesans ışıma

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

$SrAl_2O_4:Eu^{+2}$ ışıldarında ML süreci şu şekilde açıklanmaya çalışılmıştır:

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

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

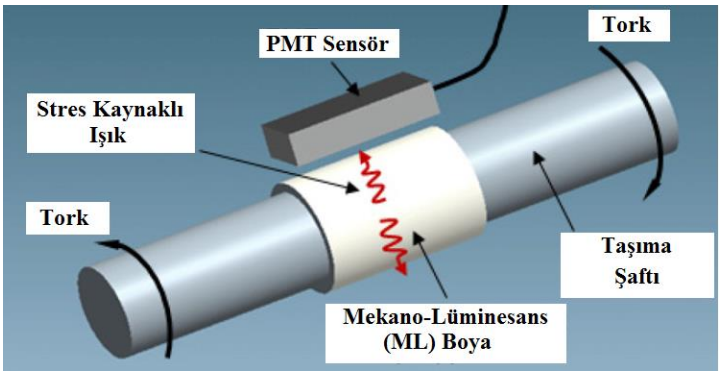
- Hangi mikroyapının oluştuğu,
- Mikroyapıyı oluşturan hegzagonal (β) fazdan monoklinik (α) faza dönüşüm davranışının temeli,
- Yük altında hangi yapısal değişimlerin gerçekleştiği,
- Yapısal değişimle birlikte neden ML oluştuğu.

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

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

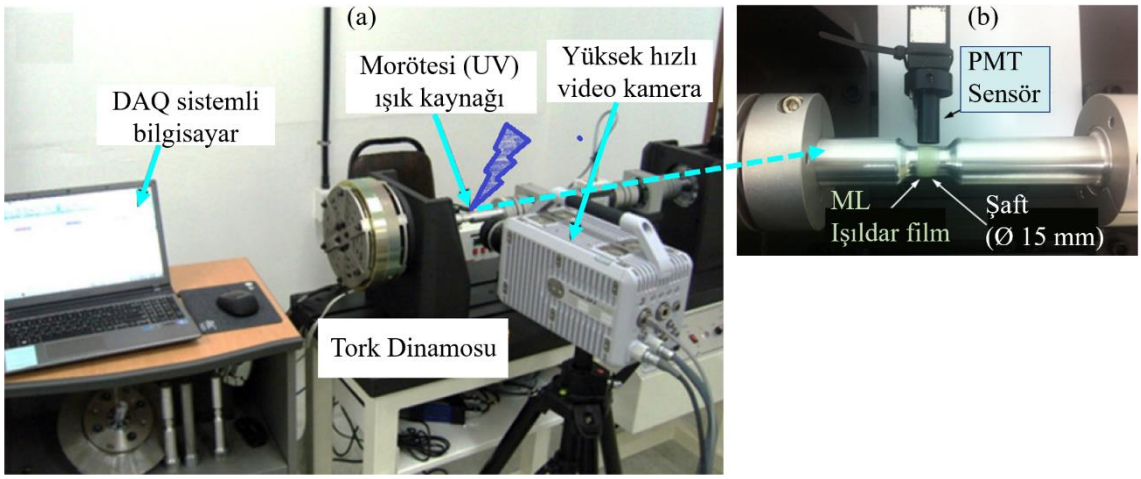
burulma tepkilerini karakterize etmek hedeflenmiştir. Temassız tork ölçümleri esasen ML şiddetini ölçmeye dayanır (Kim ve Kim, 2014).

ML sürecinde gerilme, basma, sürtünme ve kırılma gibi mekanik uyarma kaynaklarına karşı katı malzemeden ışık yayılması gerçekleşir. Temassız tork ölçümü çalışmasında $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$, Dy^{+3} (SAO) ışıldarı kullanıldığı ML özellikte malzeme olarak seçilmiştir. ML ışıldarda, morötesi (UV) ışık kaynağı ile uyarım sonrasında orijinal enerjinin yük transferi sayesinde Dy^{+3} iyonları sayesinde değerlik bandının üzerinde boşluk tuzak düzeyleri ani bir şekilde oluşarak fosforesans mekanizması işleyecektir. Foto-uyarılmış Eu^{+2} aktivatörleri boşluk oluşturarak bu boşlukların değerlik bandına geçmelerini ve Dy^{+4} tarafından tuzaklanmalarını sağlar. Germe (ya da gerilme) uygulandığında ise boşluklar tekrar salıverilir ve Eu^{+} aktivatörleri ile tekrar bir araya gelirler, uyarılmış Eu^{+2} hali meydana gelerek bu olay sonucunda ise foton ışıması gerçekleşir. Yeni tork ölçüm sistemi (ya da transdüser) bu ML olgusuna dayanarak işler. Çalışma prensibi Şekil 2.4'de gösterildiği gibi şaftta meydana gelen torkun sonucunda burulma deformasyonunun doğrudan lüminesans sensör ile ölçülmesi olarak özetlenebilir. Dolayısıyla, lüminesans sensör yalnızca uygulanan tork kaynaklı olarak burulma/bükülme işlemi sırasındaki ışık şiddeti değişimi şeklinde veri sağlamaktadır. Bu düzenekte bir fotoçoğaltıcı tüp (PMT) sensör modülü (örneğin Hamamatsu Photonics marka) ışık şiddetini voltaj çıktısına dönüştürmede kullanılmaktadır. Sensörün en önemli avantajı elektromanyetik spektrumda Morötesi (UV), Görünür ve Yakın-Kızılötesi (Near-IR) bölgeler dahilinde ışık şiddeti değişimlerine karşı yüksek hassasiyetidir. Sensör, ortamdaki ışığın neredeyse 100 milyon katı kadar çoğaltılmasını ve veriye dönüşmesini sağlar. ML ışıldar toz bu uygulama için öncelikle sert bir epoksi reçine (E = 2.6 GPa) ile hacimce % 15 olacak şekilde karıştırılmıştır. ML ışıldarının hassasiyeti film kalınlığına bağlıdır. Bu çalışma için maksimum çözünürlük 100 μm kalınlığındaki filmden elde edilmiştir. Burada ML ışıldarlı ince filmden daha iyi sonuçlar elde etmek için birçok parametre üzerinde değişiklik yapılabilir (Kim ve Kim, 2014).



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

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



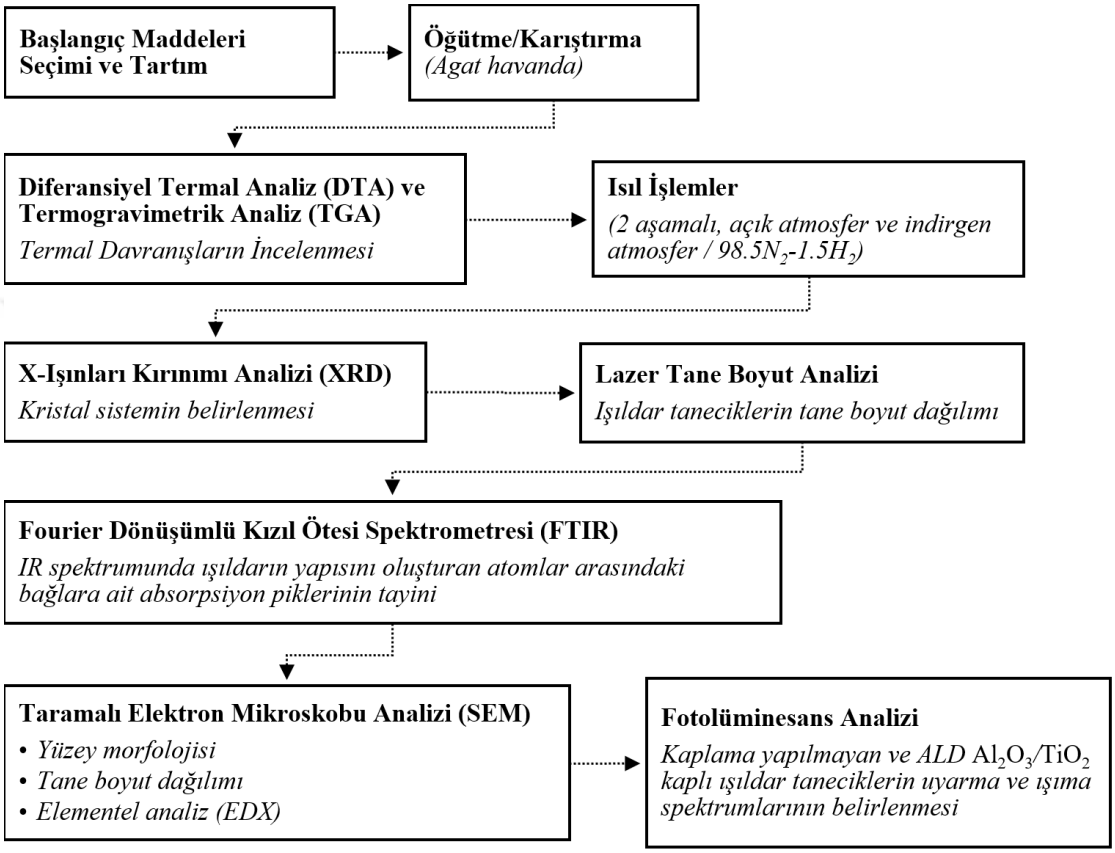
Şekil 2.5. Burulmalı şaft sistemi üzerinde ML ışıldar film uygulaması (φ 0.015 m) (Kim ve Kim, 2014)

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

3. MATERYAL VE YÖNTEM

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

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



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

Tez çalışmalarında Çizelge 3.1'de verilen alüminat esaslı yapılar Şekil 3.1'de verilen akış şemasına göre üretilmiştir. Her bir alüminat ışıldarına gereken kimyasal kullanmak üzere, yüksek saflıkta $SrCO_3$ (Aldrich, ≥ % 99.9), $CaCO_3$ (Sigma, ≥ % 99), $BaCO_3$ (Sigma-Aldrich, ≥ % 99), ZnO (Sigma-Aldrich, ≥ % 99.9), Al_2O_3 (Reynolds, % 99.99), Eu_2O_3, (Aldrich, ≥ % 99.9), Dy_2O_3 (Aldrich, % 99.99), Nd_2O_3 (Acros Organics, % 99.9), kimyasallarının karışımları stokiyometrik oranlarda tartılarak hazırlanmıştır. Alüminat ışıldar kompozisyonları ve SA2-Yeşil ışıldarına ait kimyasalların tartım miktarları Çizelge 3.1'de verildiği şekildedir.

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

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

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

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

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

Işıldar kompozisyonlar üretilirken bir dizi ön çalışmalar yapılarak her bir ışıldar için uygun yapı oluşum ve ışıldar özellik kazandırma koşulları belirlenmiştir. Bu koşullar; konut kristalin tek fazlı ve kristalin oluşumu için ısıl süreçlerin ve fırın atmosferinin (oksitleyici ya da açık atmosfer ve/veya zayıf indirgen atmosfer [% 1.5-5 H_2 + % 98.5-95 N_2]) belirlenmesi, konut kristallere katkılanan ışıma merkezi (genellikle Eu^{+2}) ve yardımcı katkı (Dy^{+3}, Nd^{+3}, gibi) iyonlarının cinsi ve miktarına yönelik çalışmalardır. Yukarıda verilen kimyasallara ek olarak belirli oranlarda ve kontrollü bir şekilde borik asit de (H_3BO_3-Sigma, ≥ % 99.5) SA2-Yeşil, CA2-Mor ve SA14-MY ışıldarlarının karışımlarına ergitici etken madde olarak sırayla ağırlıkça % 1.2, % 4.9 ve % 8 oranlarında ilave edilmiştir. Her bir ışıldar 5 gramlık karışımlar halinde agat havanda homojen bir şekilde kuru öğütme/karıştırmaya tabi tutulmuştur. Karışımı tamamlanan kimyasallar önce DTA/TG analizi yapılmış, bu analizden elde edilen sonuç da dikkate alınarak ısıl işlemlere geçilmiştir. Isıl işlemler yüksek saflıkta alümina kayıklarda gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem süreçleri Çizelge 3.3'te verildiği şekilde her ışıldar malzeme için ayrı ayrı uygulanmıştır.

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

Işıldar	Konut Kristal	Ön Isıl işlem + Isıl İşlem Süreci
SA2-Yeşil	**$SrAl_2O_4$**	900 °C 3 saat + 1390 °C 150 dk
BA2-Yeşil	**$BaAl_2O_4$**	900 °C 3 saat + 1350 °C 3 saat
CA2-Mor	**$CaAl_2O_4$**	900 °C 3 saat + 1260 °C 150 dk
ZA2-Yeşil	**$ZnAl_2O_4$**	1000 °C 2 saat + 1200 °C 5 saat
SA14-MY	**$Sr_4Al_{14}O_{25}$**	900 °C 3 saat + 1350 °C 250 dk

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

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

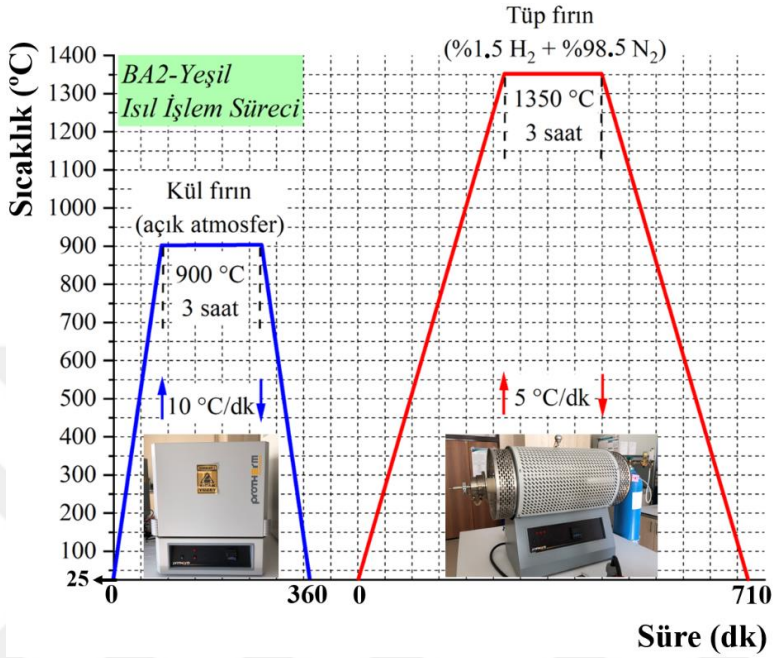
Çizelge 3.4. Tez çalışmalarında yapılan analizler, kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

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

3.2. Işıldar Tozların Üretiminde Uygulanan Isıl İşlem Süreçleri

3.2.1. BA2-Yeşil ışıldar toza ait ısıl işlem süreci

BA2-Yeşil ışıldarının ısıl işlem ile sentez süreci Şekil 3.2'de gösterildiği gibidir.



Şekil 3.2. BA2-Yeşil ışıldarının ısıl işlem ile sentez süreci

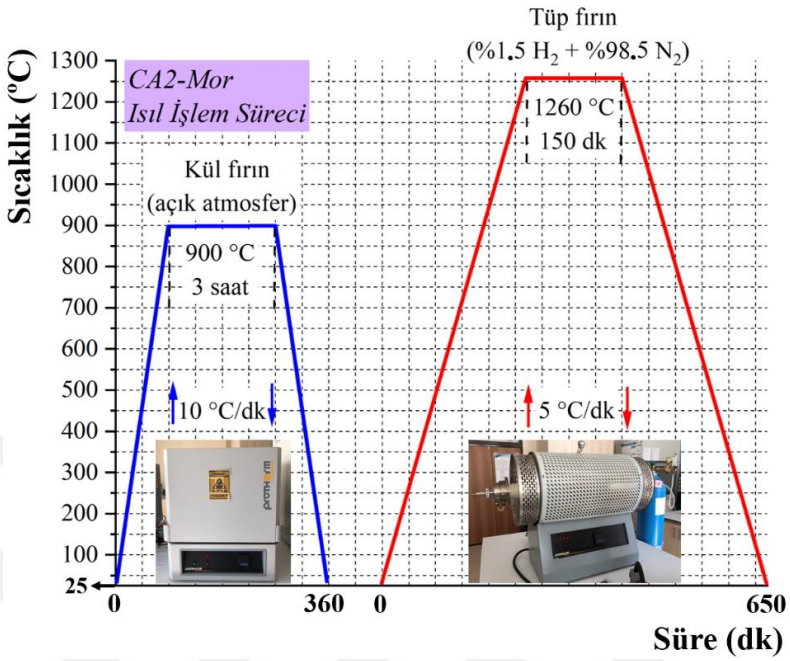
$BaAl_2O_4$ konut kristalinin oluşumu, diğer ifadeyle BA2-Yeşil ışıldarının üretimi iki aşamada tamamlanmıştır: İlk aşama, yapıdaki bileşenlerden $BaCO_3$'ün 3.1 numaralı tepkimeye göre bozunup yapıya katılması için gereken 900 °C'de (10 °C/dk ısıtma hızı) 3 saat açık atmosferli kül fırında ön-ısıl işlem; ikinci aşama ise, 1350 °C'de (5 °C/dk ısıtma hızı) 3 saat % 1.5 H_2 + % 98.5 N_2 gaz karışım atmosferli tüp fırında ısıl işlem şeklindedir.

$$BaCO_3(s) \xrightarrow{900\,°C-3\,saat} BaO(s) + CO_2(g)\uparrow \qquad (3.1)$$

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

3.2.2. CA2-Mor ışıldar toza ait ısıl işlem süreci

CA2-Mor ışıldarının ısıl işlem ile sentez süreci Şekil 3.3'de gösterildiği gibidir.



Şekil 3.3. CA2-Mor ışıldarının ısıl işlem ile sentez süreci

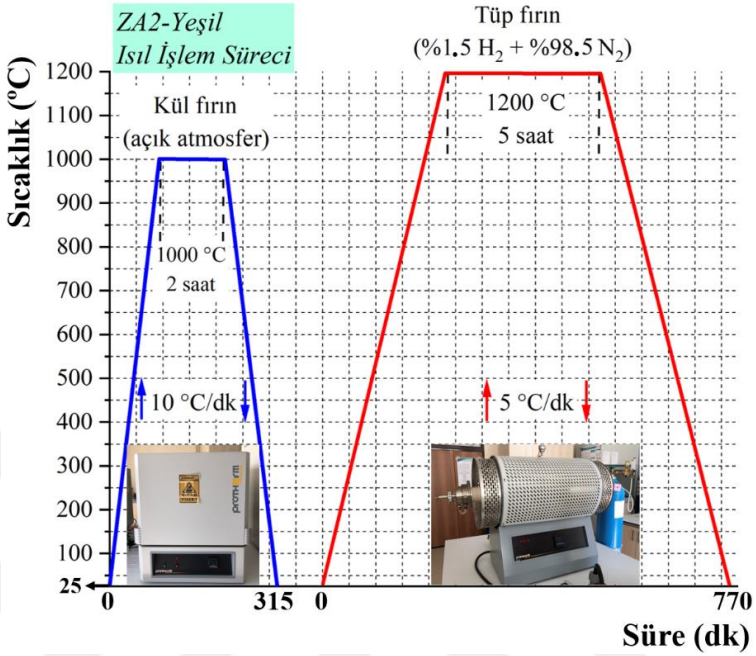
CA2-Mor ışıldarının üretiminde $CaAl_2O_4$ konut kristali iki aşamalı ısıl işlem ile oluşmuştur: İlk aşama, $CaCO_3$ bileşeninin 3.2 numaralı tepkimeye göre bozunup yapıya katılması için gereken 900 °C'de (10 °C/dk ısıtma hızı) 3 saat açık atmosferli kül fırında ön-ısıl işlem; ikinci aşama ise, 1260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

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{900\,°C-3\,saat} CaO(s) + CO_2(g)\uparrow \qquad (3.2)$$

Isıl işlemlerden sonra CA2-Mor ışıldarları, agat havanda öğütülerek ve 25 µm-75 µm elek aralığına elenmiştir.

3.2.3. ZA2-Yeşil ışıldar toza ait ısıl işlem süreci

ZA2-Yeşil ışıldarının ısıl işlem ile sentez süreci Şekil 3.4'de gösterildiği gibidir.



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

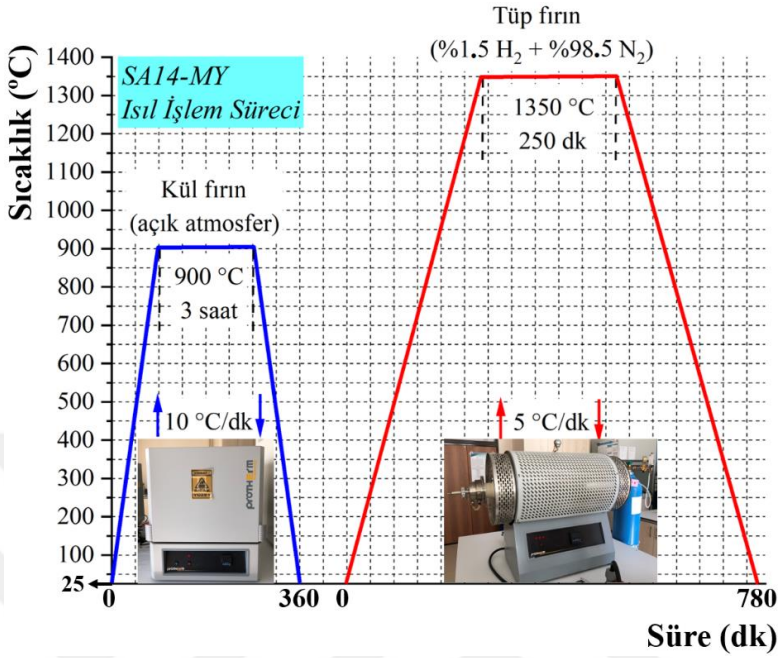
ZA2-Yeşil ışıldarının üretiminde $ZnAl_2O_4$ konut kristali iki aşamalı ısıl işlemle oluşmuştur: İlk aşama, 1000 °C'de (10 °C/dk ısıtma hızı) 2 saat açık atmosferli kül fırında ön-ısıl işlem; ikinci aşama ise, 1200 °C'de (5 °C/dk ısıtma hızı) 5 saat % 1.5 H_2 + % 98.5 N_2 gaz karışım atmosferli tüp fırında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

$$ZnO(s) + Al_2O_3(s) \xrightarrow[1200\,°C-5\,saat]{1000\,°C-2\,saat} ZnAl_2O_4(s) \qquad (3.3)$$

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

3.2.4. SA14-MY ışıldar toza ait ısıl işlem süreci

SA14-MY ışıldarının ısıl işlem ile sentez süreci Şekil 3.5'de gösterildiği gibidir.



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

SA14-MY ışıldarının bor kullanılarak yapılan üretiminde $Sr_4Al_{14}O_{25}$ konut kristali iki aşamalı ısıl işlem ile oluşmuştur: İlk aşama, $SrCO_3$ ve H_3BO_3 (borik asit) bileşenlerinin sırasıyla 3.4 ve 3.5 numaralı tepkimelere göre bozunup yapıya katılması için gereken 900 °C'de (10 °C/dk ısıtma hızı) 3 saat açık atmosferli kül fırında ön-ısıl işlem; ikinci aşama ise, 1350 °C'de (5 °C/dk ısıtma hızı) 250 dk % 1.5 H_2 + % 98.5 N_2 gaz karışım atmosferli tüp fırında ısıl işlem şeklindedir.

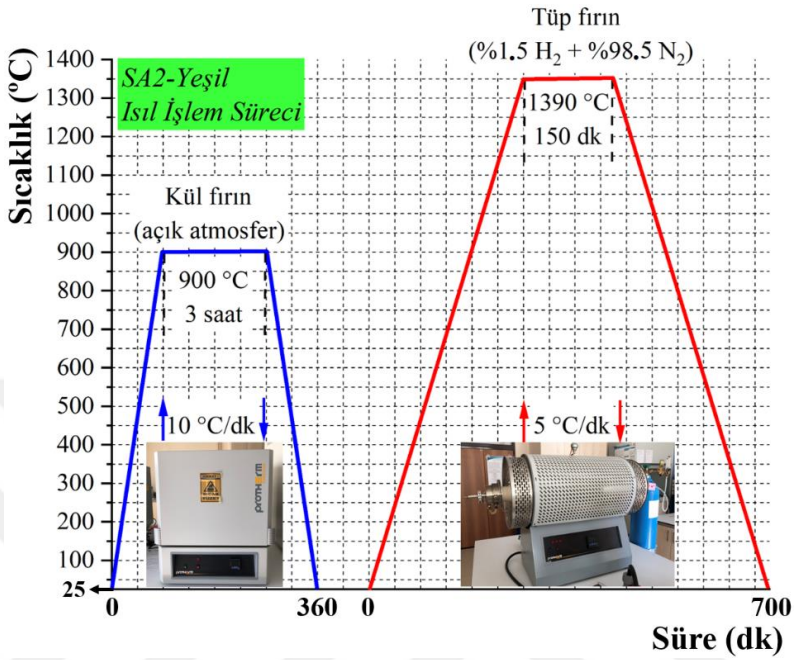
$$SrCO_3(s) \xrightarrow{900\,°C-3\,saat} SrO(s) + CO_2(g) \uparrow \quad (3.4)$$

$$2H_3BO_3(s) \xrightarrow{900\,°C-3\,saat} B_2O_3(s) + 3H_2O(g) \uparrow \quad (3.5)$$

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

3.2.5. SA2-Yeşil ışıldar toza ait ısıl işlem süreci

SA2-Yeşil ışıldarının üretiminde ısıl işlem ile sentez süreci Şekil 3.6'da gösterildiği gibidir.

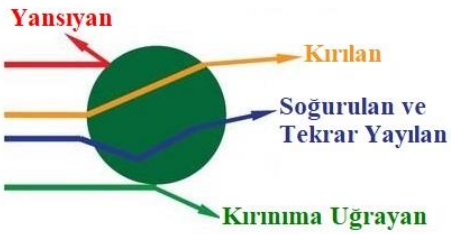


Şekil 3.6. SA2-Yeşil ışıldarının ısıl işlem ile sentez süreci

SA2-Yeşil ışıldarının üretiminde $SrAl_2O_4$ konut kristali iki aşamalı bir ısıl işlem süreci ile oluşturulmuştur: İlk aşama, yapıdaki bozunmaya uğrayacak tek bileşen olan $SrCO_3$'ün 3.4 numaralı tepkimeye göre bozunup yapıya katılması için gereken 900 °C'de (10 °C/dk ısıtma hızı) 3 saat açık atmosferli kül fırında ön-ısıl işlem; ikinci aşama ise, 1390 °C'de (5 °C/dk ısıtma hızı) 150 dk % 1.5 H_2 + % 98.5 N_2 gaz karışım atmosferli tüp fırında ısıl işlem şeklindedir. Isıl işlemlerden sonra SA2-Yeşil ışıldar tozlar agat havanda öğütülerek 25-75 µm aralığında elenmiştir.

3.3. Işıldar Tozlara Lazer Tane Boyut Dağılım Analizi

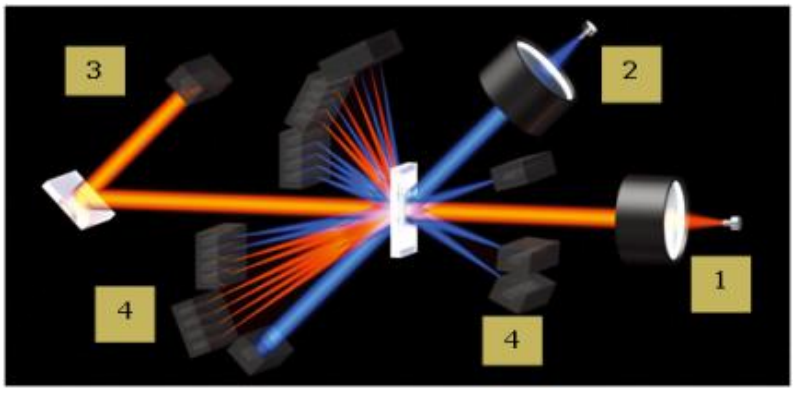
Tez çalışmalarında üretilen ışıldar toz numunelerin tane boyut dağılımları *lazer saçılımlı tane boyut dağılımı analiz cihazı* ile ölçülmüştür. Bu yöntemde tane boyut dağılımı ışık ile numune (tanecik) yüzeyi arasındaki ilişki prensibine göre ölçülür (Scientific, 2019).



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

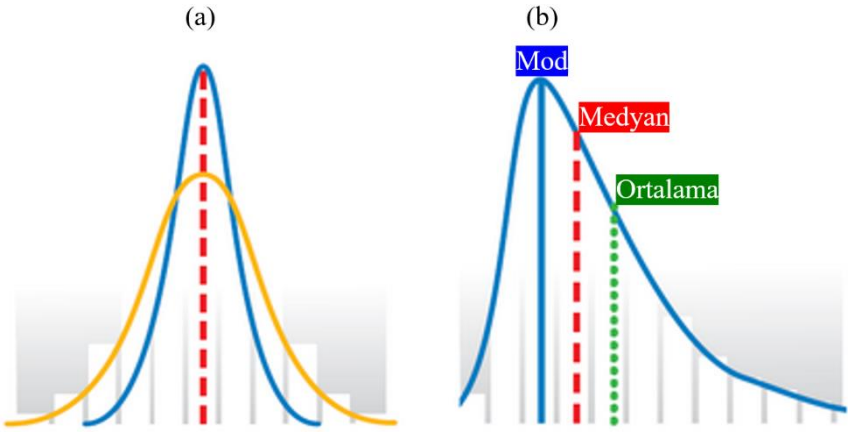
Şekil 3.7'de verilen ışık-tanecik arasındaki etkileşim türüne bağlı olarak, saçılan ışığın şiddeti ve açısı, tane boyutu hakkında bilgi edinmemizi sağlamaktadır. Bu noktada *Kırılan* ve *Kırınıma Uğrayan* ışık önemlidir. Kırınım genel olarak oluştuğu yerle bağlantılı olarak "Kenar Kırınım" olarak da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

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



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

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



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

Şekil 3.9'a göre:

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

Medyan değerler; tane popülasyonunun yarısının bu noktanın üzerinde, diğer yarısının da bu noktanın altında bulunduğu değer olarak tanımlanır. Tane boyut dağılımlarında medyan D50 (veya belirli ISO yönergeleri söz konusu ise, x50) olarak yazılır. D50, mikron cinsinden boyutu çapının yarısı üstte diğer yarısı da altında olacak şekilde dağılımda böler. Dv50 (ya da Dv0.5) hacimsel dağılımda, Dn50 sayısal dağılımda ve Ds50 yüzey dağılımda kullanılmaktadır. Lazer kırınımlı sistemde öncelikli sonuç hacimsel dağılım olduğu için varsayılan kullanım Dv50 yerine D50 şeklindedir. *Bu değer, tane boyut dağılım ile ilgili en anlamlı değerdir ve istatistiksel incelemede kolaylık sağlar.*

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

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

$\overline{D}$: Ortalama

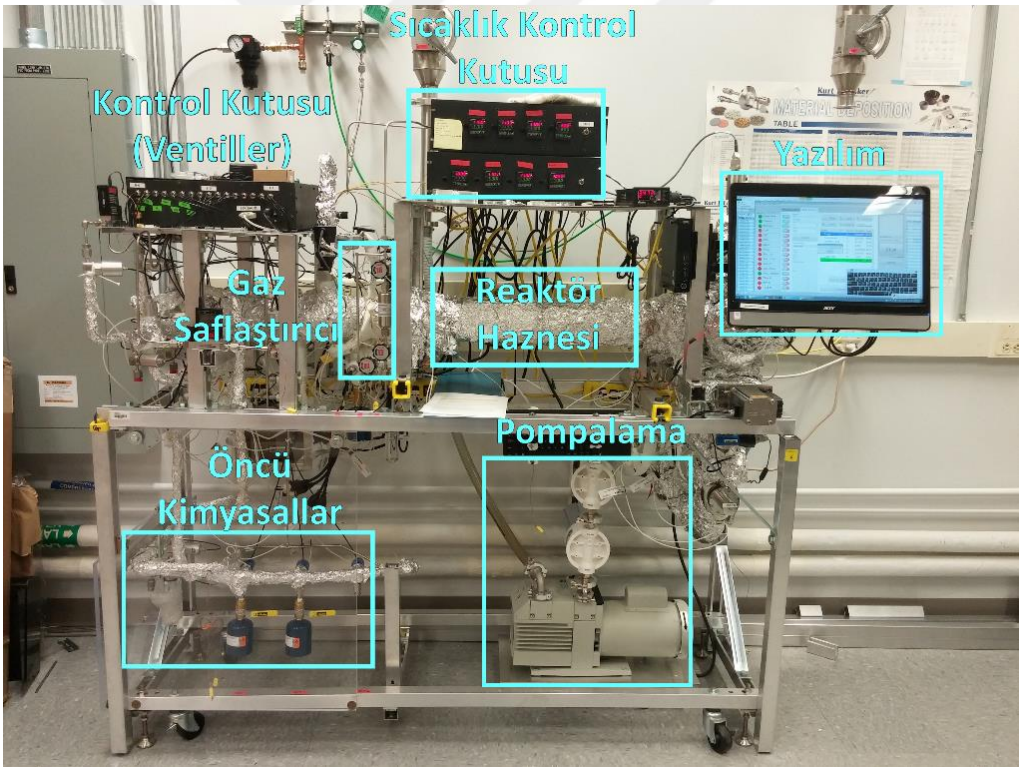
(p–q) p>q: Cebirsel derece (Ortalama için)

D_i: i'inci tanecik için çap

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

3.4. Işıldar Tozların Atomik Katman Biriktirme Yöntemi ile Kaplanması

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



Şekil 3.10. Tez çalışmalarında kullanılan ALD reaktörü

Tez çalışmalarında toz ve pelet SA2-Yeşil ışıldar malzemeler kaplanmak üzere seçilmiştir. $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$, Dy^{+3} ışıldarı tez kapsamında çalışılan diğer ışıldar malzemelere göre ışıma özellikleri (şiddeti ve süresi) gelişmiş; tane boyut dağılımı ise kullanılan ALD kaplama altyapısına ve cihaz tasarımına uygun olması nedeniyle tercih

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

Al_2O_3 ile kaplama yapabilmek için ALD yönteminde öncü madde (precursor) olarak sıklıkla trimethylaluminum (TMA-$Al(CH_3)_3$) tercih edilmektedir. ALD ile kaplama sürecinde reaktant ise H_2O, yani sudur. İlk aşamada TMA ve reaktant aşağıda verilen 3.6 numaralı tepkimeye girer (Weckman ve Laasonen, 2015; Lee ve ark., 2016):

$$2Al(CH_3)_3 + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6CH_4 \quad (3.6)$$

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

$$2AlOH^* + 2Al(CH_3)_3 \rightarrow 2[Al\text{-}O\text{-}Al(CH_3)_2]^* + 2CH_4 \quad (3.7)$$

(TMA sisteme verildiğinde/yarı reaksiyon)

$$2[Al\text{-}O\text{-}Al(CH_3)_2]^* + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 2AlOH^* + 4CH_4 \quad (3.8)$$

(H_2O sisteme verildiğinde/yarı reaksiyon)

SA2-Yeşil ışıldar tanecik yüzeyleri Al_2O_3 yanı sıra TiO_2 ile de kaplanmıştır. Işıldarların kaplanmasında Al_2O_3 için gereken öncü madde TMA- $Al(CH_3)_3$ iken, TiO_2 ile kaplama için gereken öncü madde *Titanyum Tetra Klorit* ($TiCl_4$) olmuştur. Bu kimyasal *tıkıl* (tickle) ya da *tıkıl* 4 (tickle 4) olarak da adlandırılmaktadır. ALD ile TiO_2 kaplama sürecinde rektant yine H_2O'dur. $TiCl_4$ ve reaktant olan su arasında 3.9 numaralı net tepkime (King ve ark., 2008; Leem ve ark., 2014):

$$TiCl_4 + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4HCl \quad (3.9)$$

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

$$n(\text{-}OH)(s) + TiCl_4(g) \rightarrow (\text{-}O\text{-})_nTiCl_{4-n}(s) + nHCl(g) \text{ (s: yüzey) (ilk yarı-tepkime)} \quad (3.10)$$

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

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

$$\text{-O-})_n TiCl_{4-n}(s) + (4-n)H_2O(g) \rightarrow (\text{-O-})_n Ti(OH)_{4-n}(s) + (4-n)HCl(g) \text{ (ikinci yarı-tepkime)} \quad (3.11)$$

Yüzeyde TiO_2 büyümesi yüzey değişim tepkimelerine (3.10 ve 3.11 numaralı tepkimeler) katkıda bulunduğu için, yüzey OH grupları ALD sürecinde önemli rol oynarlar. Oksit yüzeylerde iki tür OH grubu vardır: izole edilmiş OH ve komşu hidrojen-bağlı OH (H-bağlı OH) grupları. H-bağlı OH grupları düşük sıcaklıklarda baskın iken, H_2O'yu serbest bırakan oksijen köprüleri oluşturmak için dehidroksilasyonla yüksek sıcaklıklarda yoğunlaşırlar (King ve ark., 2008; Leem ve ark., 2014):

$$Ti(\text{-OH})\text{-O-}Ti(OH)(s) \rightarrow Ti(\text{-O-})_2Ti(s) + H_2O(g) \quad (3.12)$$

Tepkime 3.12'de oluşan oksijen köprüleri, yüksek sıcaklıklarda TiO_2 ALD'nin ilk-yarı tepkimesine katkıda bulunabilir. Bununla birlikte, $TiCl_4$'ün ayrışımsal kimyasal parçalanması (King ve ark., 2008; Leem ve ark., 2014):

$$Ti(\text{-O-})_2Ti(s) + TiCl_4(g) \rightarrow Ti(Cl)\text{-O-}Ti(OTiCl_3)(s) \quad (3.13)$$

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

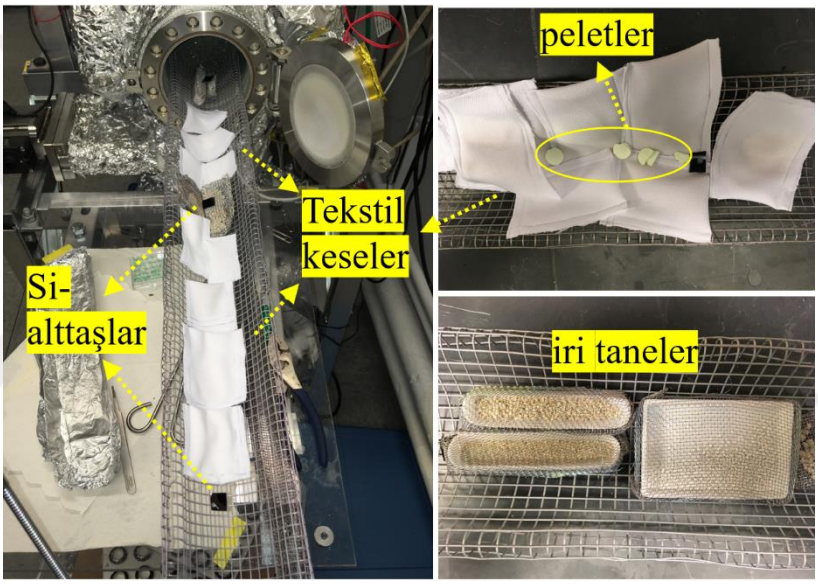
Hem Al_2O_3 hem de TiO_2 ile kaplama sürecinde her bir çevrim için gerçekleşen kaplama sürecine göre; sistemde/numune haznesinde çökelme sıcaklığı 120 °C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta her iki metal oksit de amorftur. Kristalin Al_2O_3 ya da anataz TiO_2 için farklı sıcaklık değerlerinde kaplama yapmak da mümkündür. Kaplama sürecinde basınç ortalama 1.2 Torr'dur. Al_2O_3 ve TiO_2 ile kaplama için gereken öncü maddeler sırasıyla *TMA* ve *Titanyum Tetra Klorit* ($TiCl_4$) % 98 saflıkta STREM Chemicals'tan temin edilmektedir. Kaplama süreci, bilgisayar yazılımı ile hassas bir şekilde programlanabilmektedir (Çizelge 3.5).

Çizelge 3.5. ALD cihaz yazılımında kaplama sürecine ait program

	Çevrim	**Süre (saniye)**
Vakum	-	10800*
Arındırma (Purge/N_2)	-	900*
Çevrim (cycle)	40/80/200*	-
Öncü madde dozu (TMA ya da$TiCl_4$)	-	0.5*
Arındırma (N_2)	-	45*
H_2O doz	-	1*
Arındırma (N_2)	-	45*

**Çizelgede girilen değerler tez çalışmalarında kaplanan toz ve pelet malzemeler için kullanılan programa aittir*

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



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

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



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

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

3.5. Işıldar Tozları Suda Bekletme Deneyleri

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

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



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

3.6. Suda Bekletilen Işıldar Tozlara Yapılan TGA Analizleri

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

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

3.7. Mekanik Deneyler ve Mekanolüminesans Ölçüm Düzeneğinin Kurulması

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

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

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

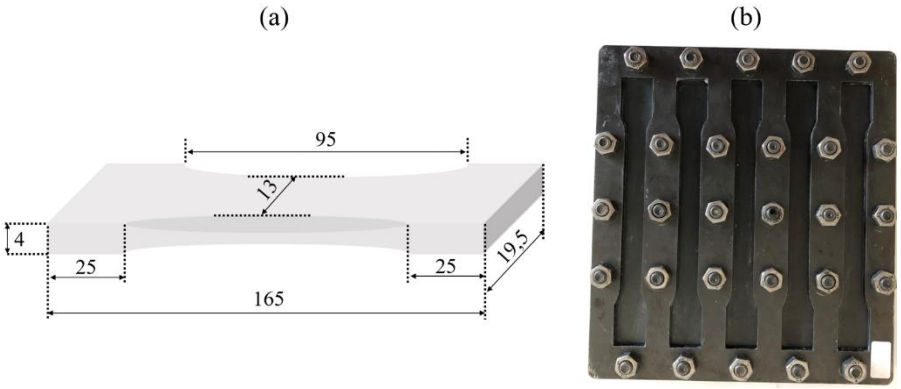
3.7.1. Saf epoksi ve epoksi-ışıldar toz kompozitlerin hazırlanması

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



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

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



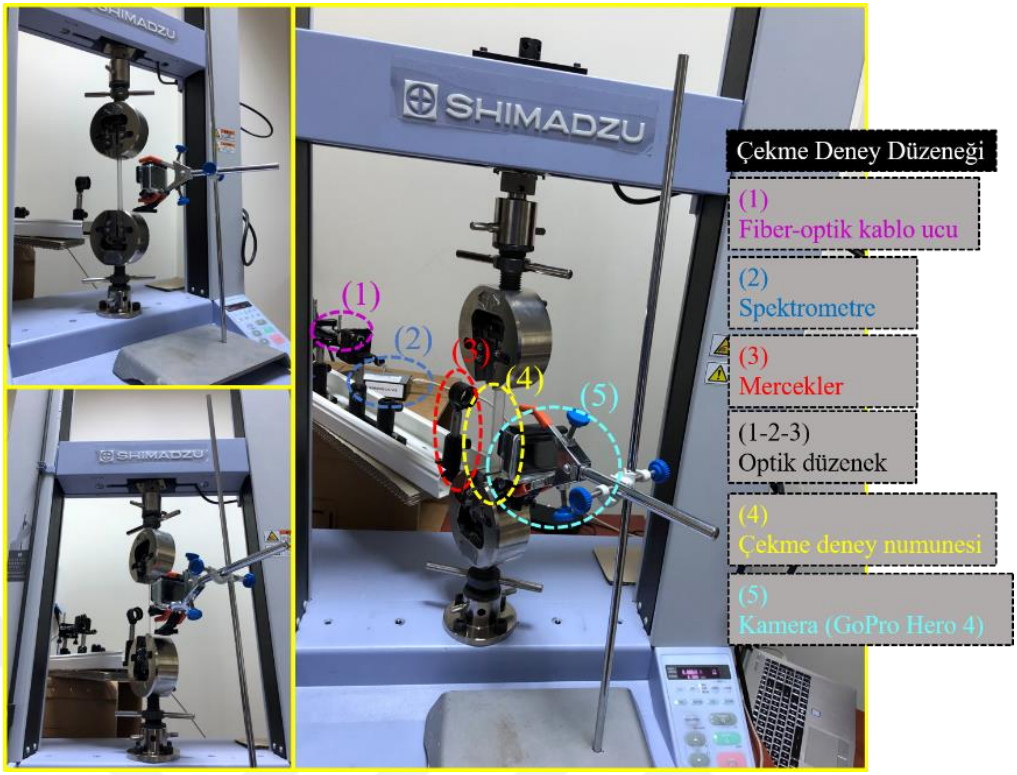
Şekil 3.15. ASTM D638 Polimer çekme numunesi ölçüleri (a) ve metal kalıp (b)

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

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

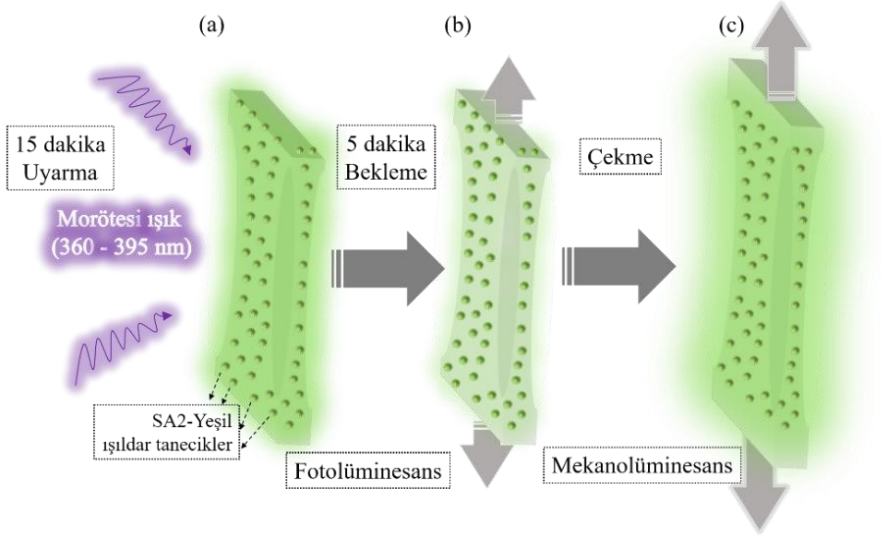
Saf epoksi ve epoksi-ışıldar toz kompozit numunelerinin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla çekme deneyleri yapılmıştır. Çekme deneyleri, ASTM D638 standardına uygun olarak 10,000 N çekme ve basma kapasitesine sahip çekme test cihazında 2 mm/dk. hızında oda sıcaklığında yapılmıştır. Çekme deneyleri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

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



Şekil 3.16. Çekme deney düzeneği

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



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

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

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

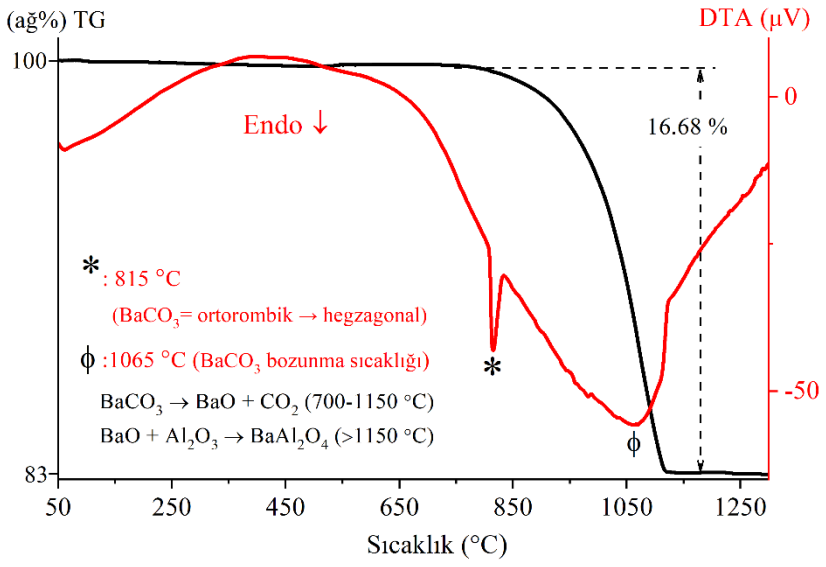
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

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

4.1. BA2-Yeşil Işıldar Malzemelere Ait Deneysel Sonuçlar

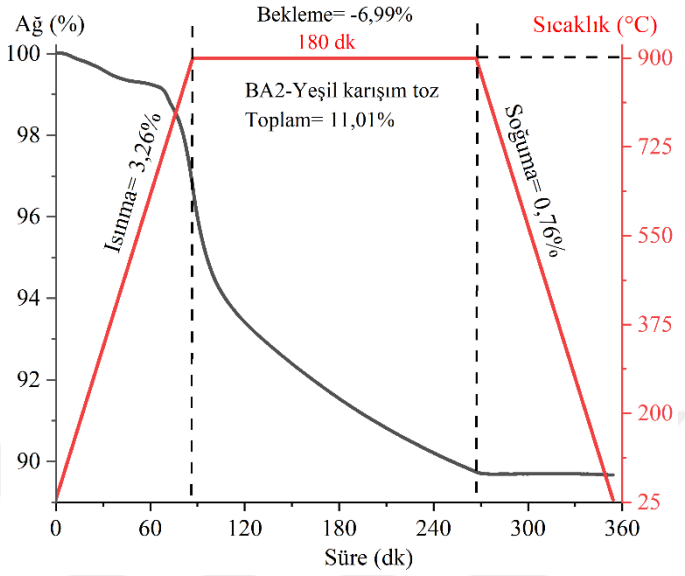
4.1.1. Termal analiz sonuçları

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



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

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



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

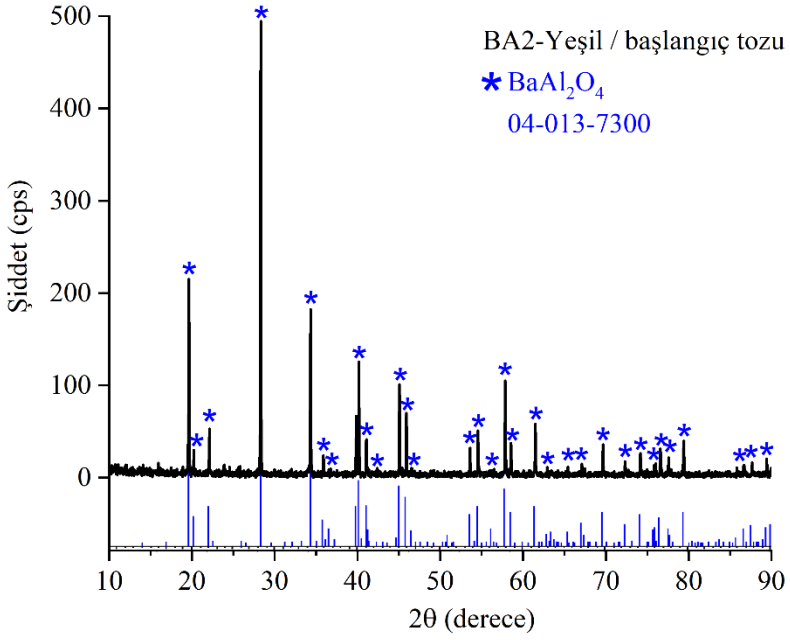
Şekil 4.2'de verilen sıcaklığa ve zamana bağlı TGA eğrisine göre ısıl işlem görmemiş BA2-Yeşil ışıldar karışımında 900 °C'ye kadar ve bu sıcaklıkta bekleme süresince (3 saat) önemli derecede ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Soğuma süresince ağırlıkta dikkate değer bir değişim olmamıştır. TGA analizi ile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

4.1.2. XRD analiz sonuçları

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

Çizelge 4.1. BA2-Yeşil ışıldar toza ait XRD verileri

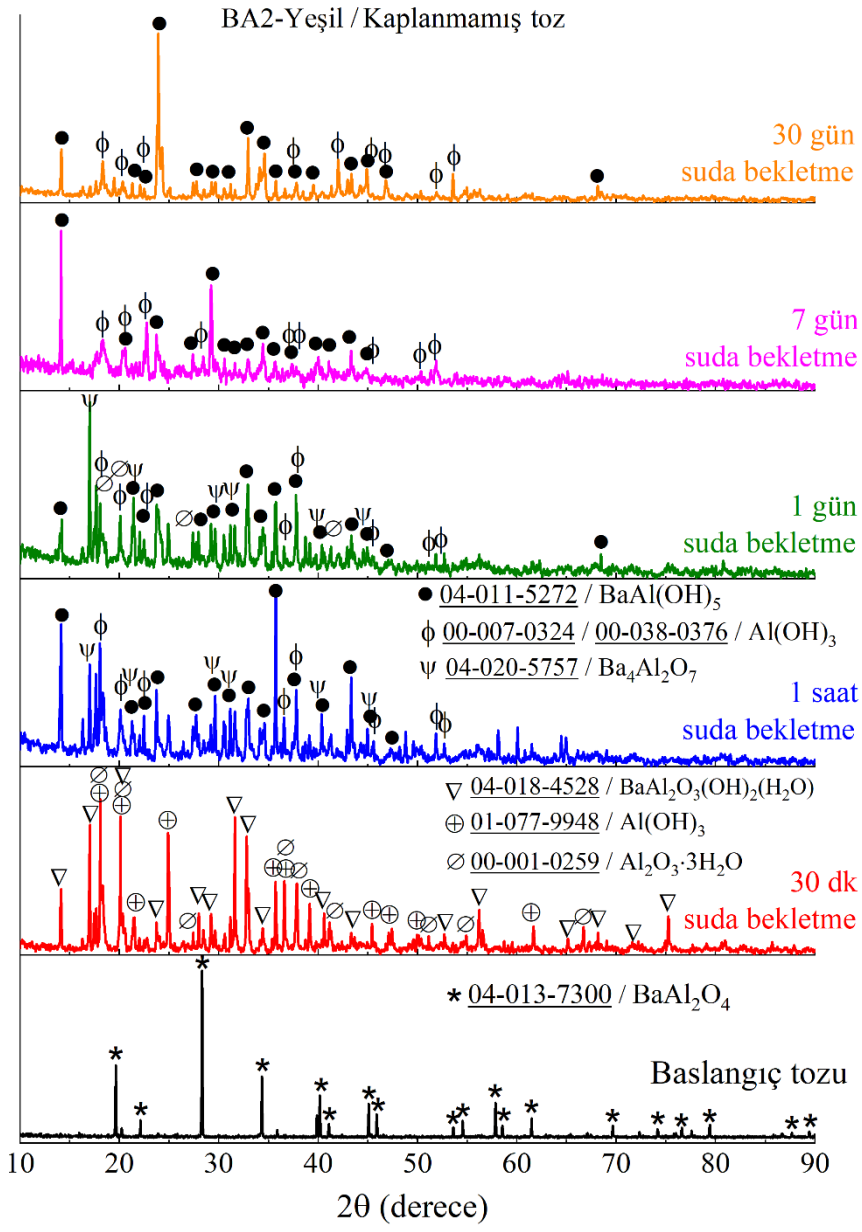
No	h	k	l	d (Å)	2θ (°)	I/I_0
1	2	0	0	4.58164	19.358	31.6
2	0	0	2	4.45272	19.924	9.3
3	2	0	1	4.07062	21.819	5.9
4	2	0	2	3.15134	28.297	100.0
5	2	2	0	2.61598	34.250	40.1
6	2	2	1	2.50731	35.784	5.4
7	2	0	3	2.46069	36.485	2.6
8	2	2	2	2.25098	40.023	47.9
9	0	0	4	2.20404	40.913	29.4
10	4	0	2	2.01784	44.884	25.4
11	2	0	4	1.98331	45.709	21.6
12	4	2	0	1.71200	53.480	5.2
13	2	2	4	1.68378	54.450	12.8
14	2	0	5	1.64131	55.980	2.7
15	4	2	2	1.59603	57.715	23.2
16	4	0	4	1.57877	58.407	12.9
17	6	0	0	1.51065	61.316	10.0
18	0	0	6	1.46791	63.304	4.6
19	2	0	6	1.39710	66.920	7.1
20	4	2	4	1.35273	69.422	8.1
21	2	2	6	1.27981	74.010	6.3
22	6	0	4	1.24494	76.449	3.7
23	4	0	6	1.23118	77.461	2.2
24	6	2	2	1.20820	79.220	6.7
25	4	2	6	1.11427	87.467	3.4
26	8	0	2	1.09701	89.204	2.9
27	6	2	4	1.09187	89.737	2.5



Şekil 4.3. BA2-Yeşil ışıldar toza ait XRD deseni

Şekil 4.3'deki XRD desenine göre BA2-Yeşil ışıldarında $BaAl_2O_4$ konut kristal, Hegzagonal kristal sisteminde tek fazlı olarak kristallenmiş ve 04-013-7300 numaralı PDF kart ile indislenmiştir (Sun ve Zhao, 2011). Birim hücre parametreleri ise a=b=10.449 Å c=8.793 Å ve α=β=90° γ=120° olarak belirlenmiştir.

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



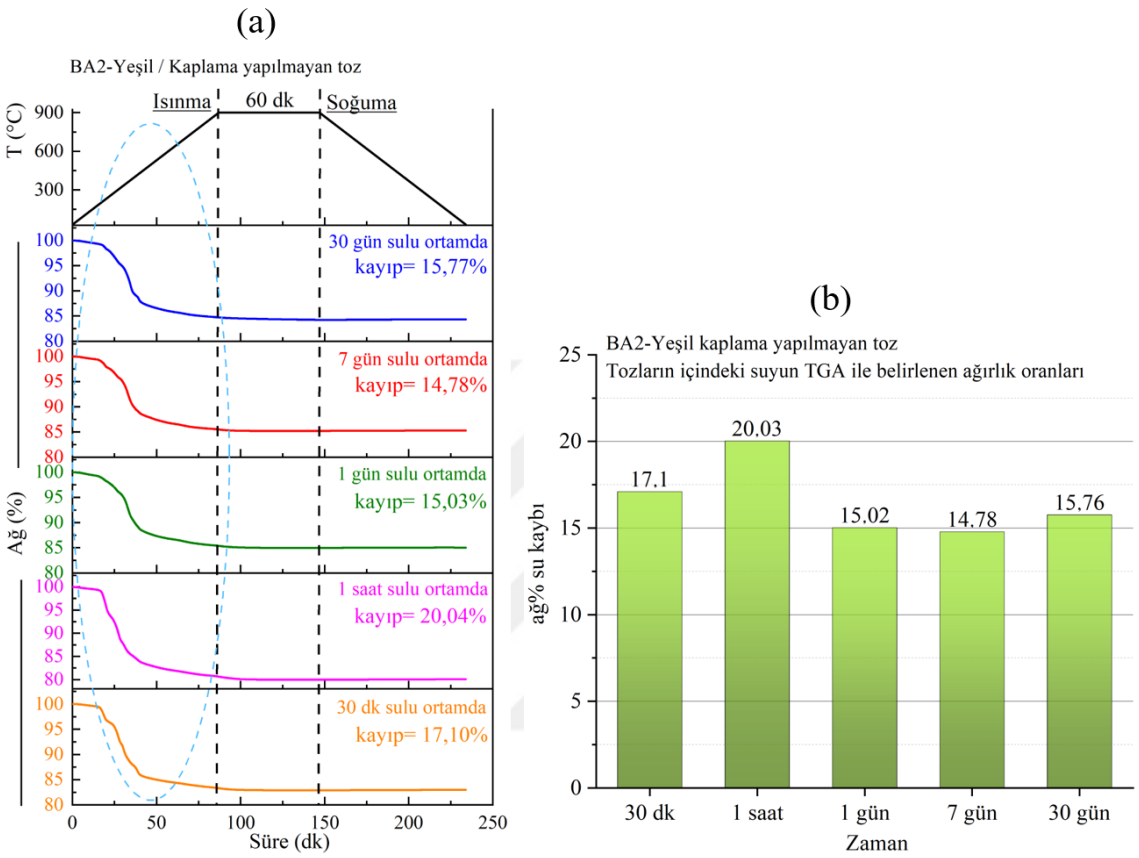
Şekil 4.4. 30 güne kadar farklı sürelerde suda bekletilen BA2-Yeşil ışıldar tozlara ait karşılaştırmalı XRD desenleri

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

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

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

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

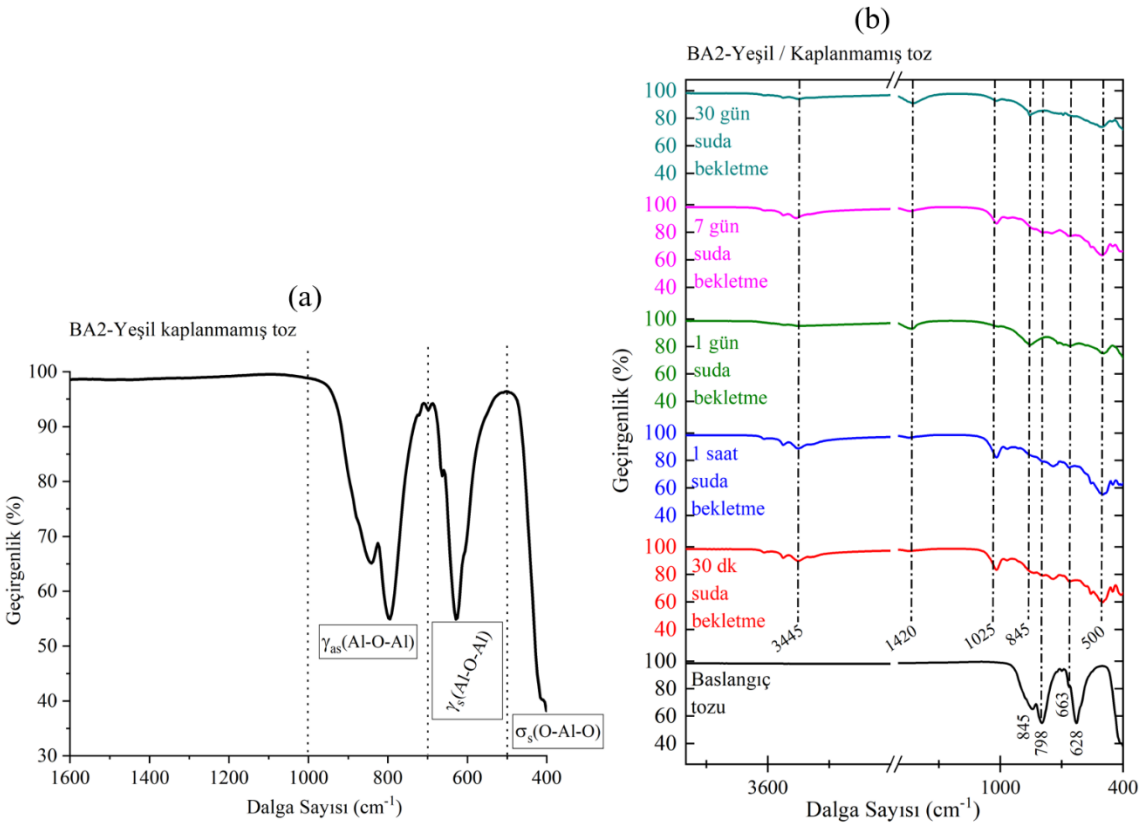


Şekil 4.5. Suda çeşitli sürelerde bekletilen BA2-Yeşil ışıldar tozlara ait (a) TGA analiz sonuçları ve (b) ağırlık kayıplarını gösteren bar grafik

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

4.1.3. FT-IR analiz sonuçları

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



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

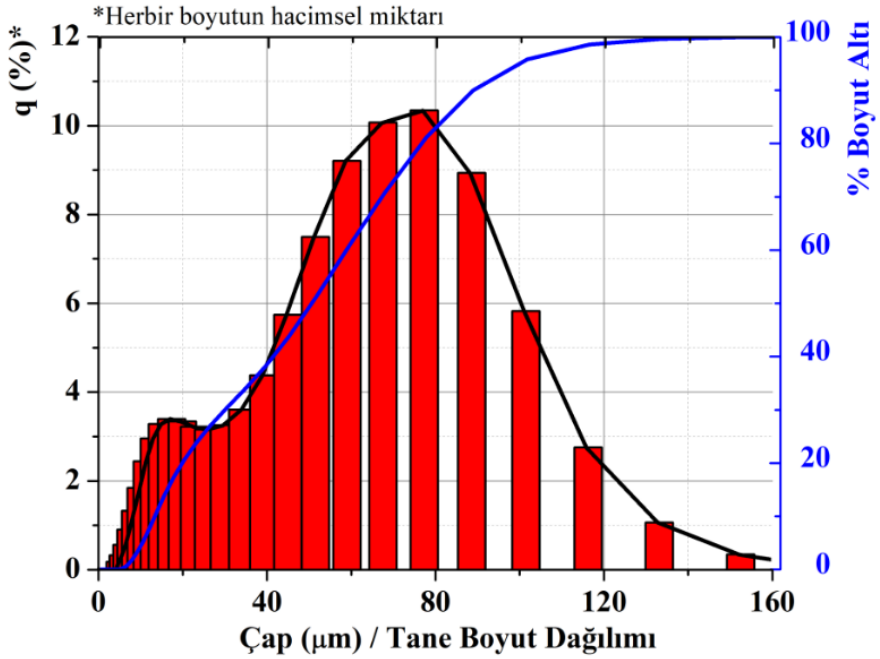
Şekil 4.6 (a)'da verilen FTIR sonucuna göre BA2-Yeşil ışıldarının 400 cm^{-1} ile 1000 cm^{-1} arasındaki tüm bandları, $BaAl_2O_4$ konut kristalin aktif kızılötesi (IR) titreşim modlarına aittir. 402 cm^{-1}'de gözlenen absorbsiyon piki O–Al–O ait simetrik bağa aittir. 500 cm^{-1}-700 cm^{-1} arasındaki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

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

bekletilen tozlar arasındaki absorbsiyon piklerinin farkı ve suda bekletilen numunede görülen 3445 cm^{-1} merkezli çoklu pik gruplarından anlaşılmaktadır. 3445 cm^{-1} maksimumlu geniş band, O-H gruplarının germe titreşiminden kaynaklanmaktadır ve bu pik tüm suda bekletme deneylerinde gözlenmiştir. BA2-Yeşil ışıldarında $BaAl_2O_4$ konut kristalin bütünüyle hidrate olduğu, 30 dk ile 30 gün arasında tüm suda bekletme deney numunelerine ait FT-IR spektrumlarında görülen O-H (3445 cm^{-1}), (AlO)-O-H (745 cm^{-1}) ve (OH)-Al=O (1025 cm^{-1}) bağlarının varlığına bağlanabilir. Bu bağlar Şekil 4.7'de XRD toz desenleri verilen hidrat esaslı $Al_2O_3 \bullet 3H_2O$, $Al(OH)_3$ ve $BaAl(OH)_5$ fazlarına aittir. Özellikle Al-OH bağlarının varlığı, $BaAl_2O_4$ kristalindeki AlO_4'ün (tetrahedronunun) bozunduğunu göstermektedir (Ji ve ark., 2011).

4.1.4. Tane boyut dağılım analizi sonuçları

Bu çalışmada üretilen $BaAl_2O_4:Eu^{+2}$, Dy^{+3} ışıldar tozlar için yapılan lazer saçılımlı tane boyut dağılımı analiz sonucu Şekil 4.7'de; kümülatif çap yüzdeleri ise Çizelge 4.2'de verilmiştir.



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

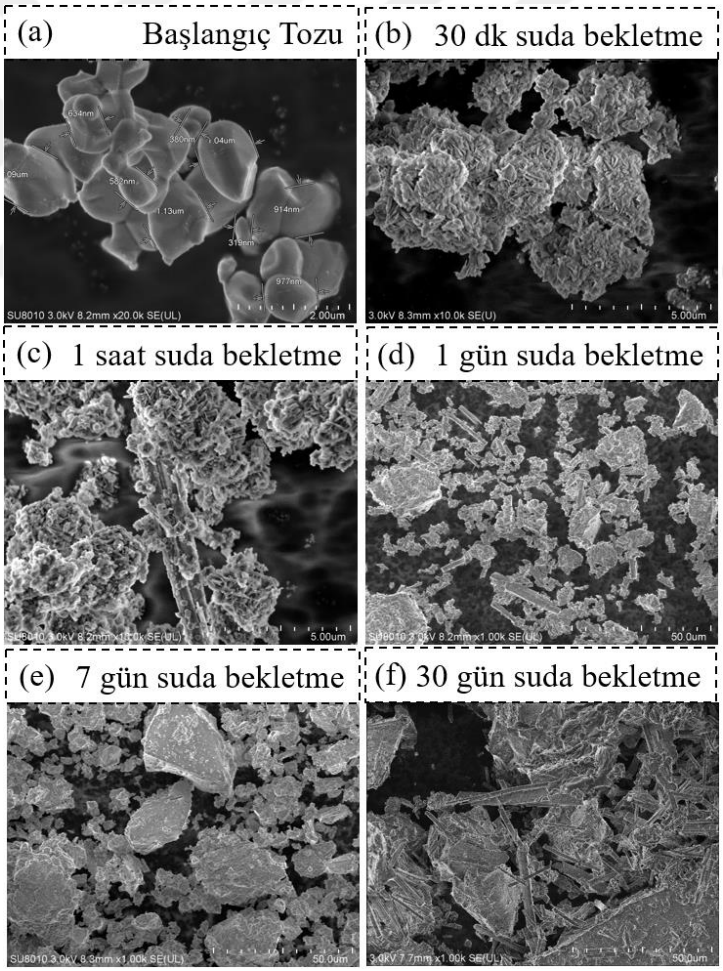
Çizelge 4.2. BA2-Yeşil ışıldar tozuna ait tane boyut analiz sonucundan elde edilen kümülatif çap yüzdeleri

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

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

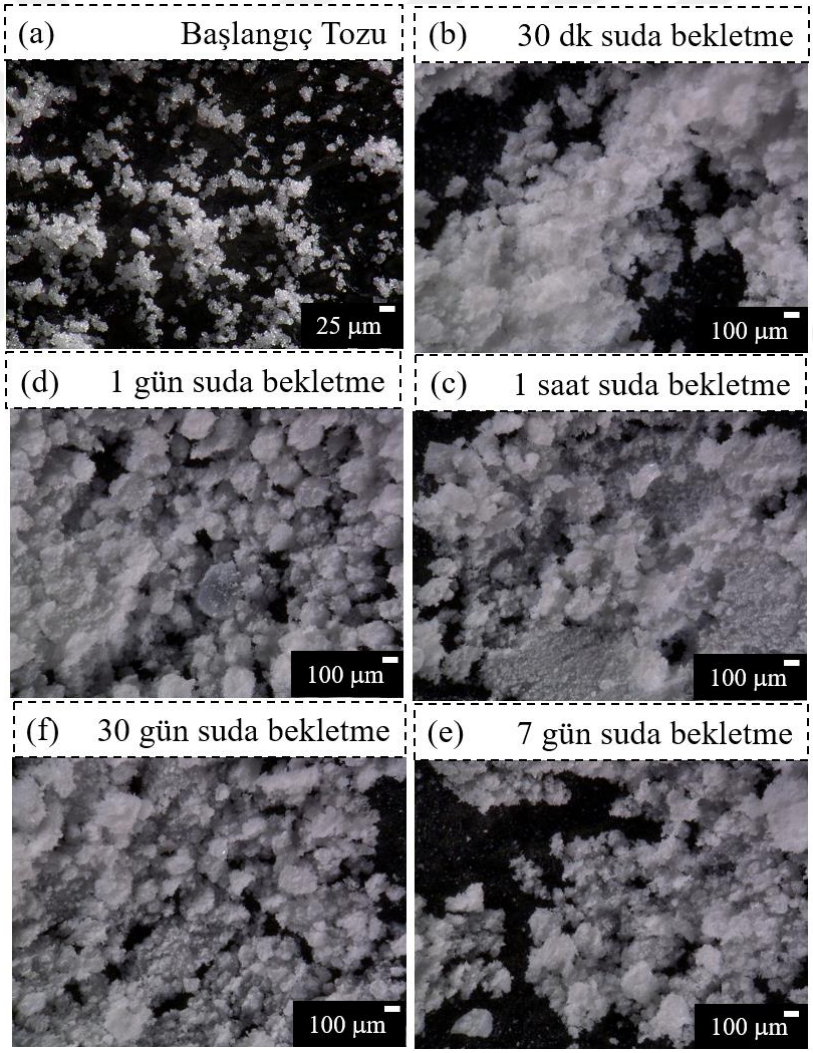
4.1.5. SEM ve dijital optik mikroskop karakterizasyon sonuçları

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



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

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

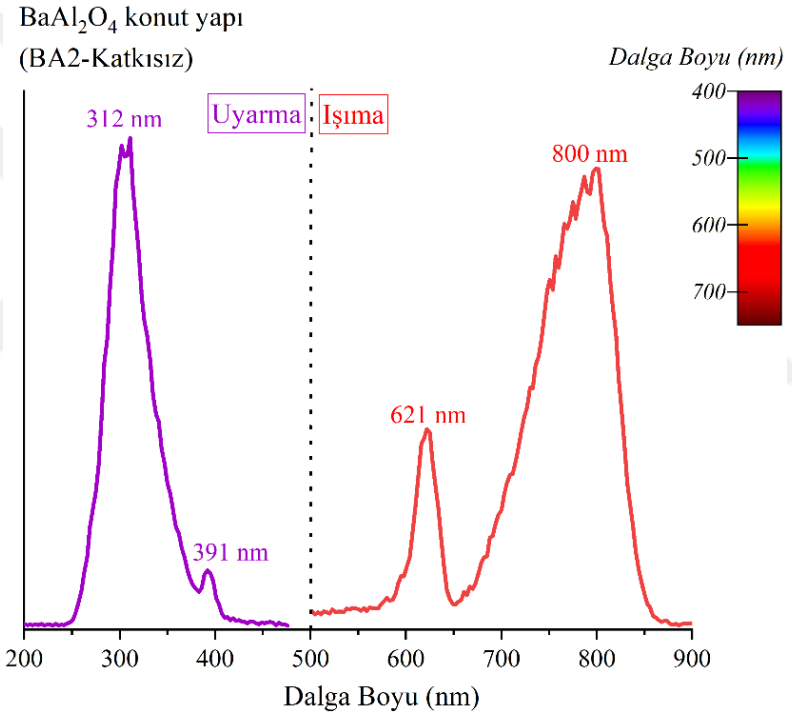


Şekil 4.9. BA2-Yeşil ışıldar başlangıç tozuna ve farklı sürelerde suda bekletilen tozlara ait dijital optik mikroskop görüntüleri

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

4.1.6. PL spektrofotometre analiz sonuçları

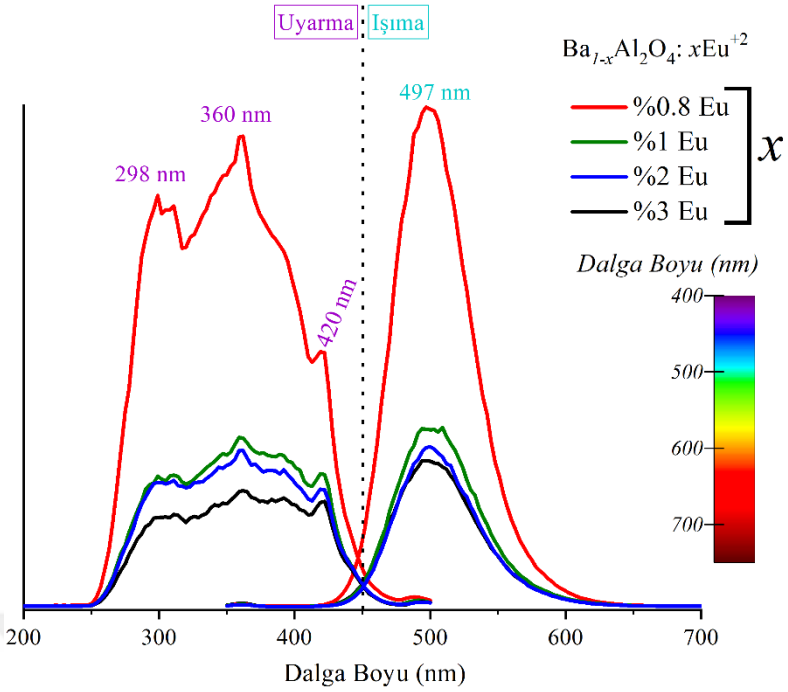
BA2-Yeşil ışıldarının üretim sürecinde öncelikle katkısız $BaAl_2O_4$ konut kristal sentezlenerek ışıma özellikleri belirlenmiştir. Şekil 4.10'da $BaAl_2O_4$ (BA2) konut kristale ait uyarma ve ışıma spektrumu verilmiştir.



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

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

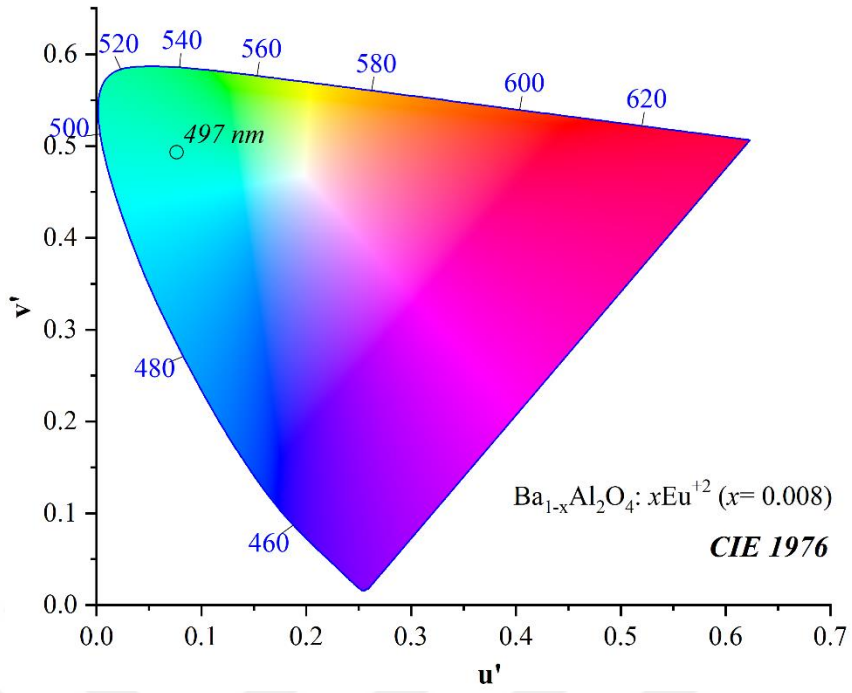
Sonraki süreçte ise farklı oranlarda europiyum iyonu (Eu^{+2}) katkılanan $BaAl_2O_4$ konut kristali 900 °C'de 3 saat ön-ısıl işlem ve 1350 °C'de 3 saat ısıl işlem (indirgen atmosfer/1.5 % H_2+98.5 % N_2) ile oluşturulmuştur. Bu çalışmaya ait fotolüminesans analiz sonucu Şekil 4.11'de verilmiştir.



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

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

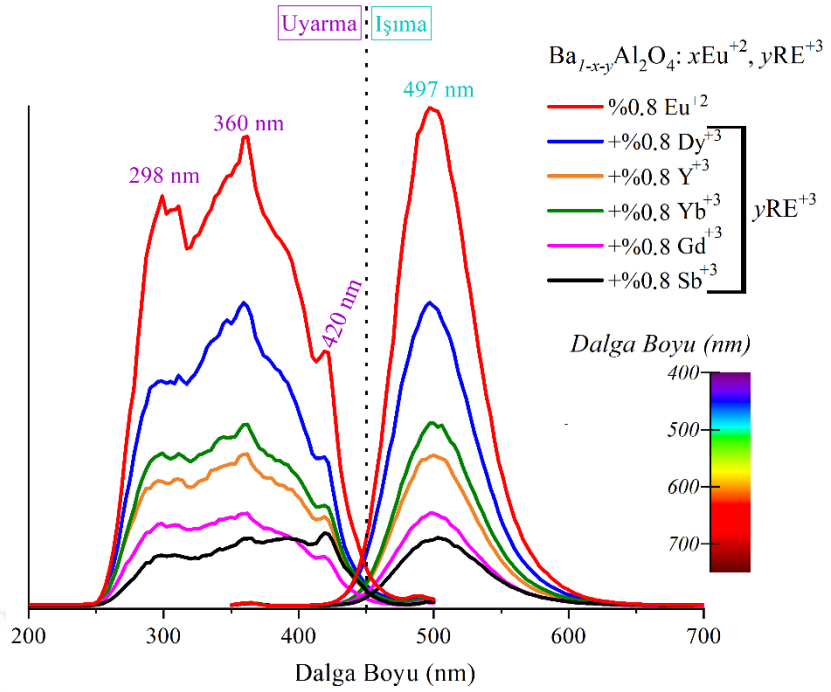
Şekil 4.12'de 360 nm uyarma altında oluşan 497 nm'deki mavimsi-yeşil ışımaya ait koordinatlar CIE 1976 renk diyagramında gösterilmiştir.



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

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

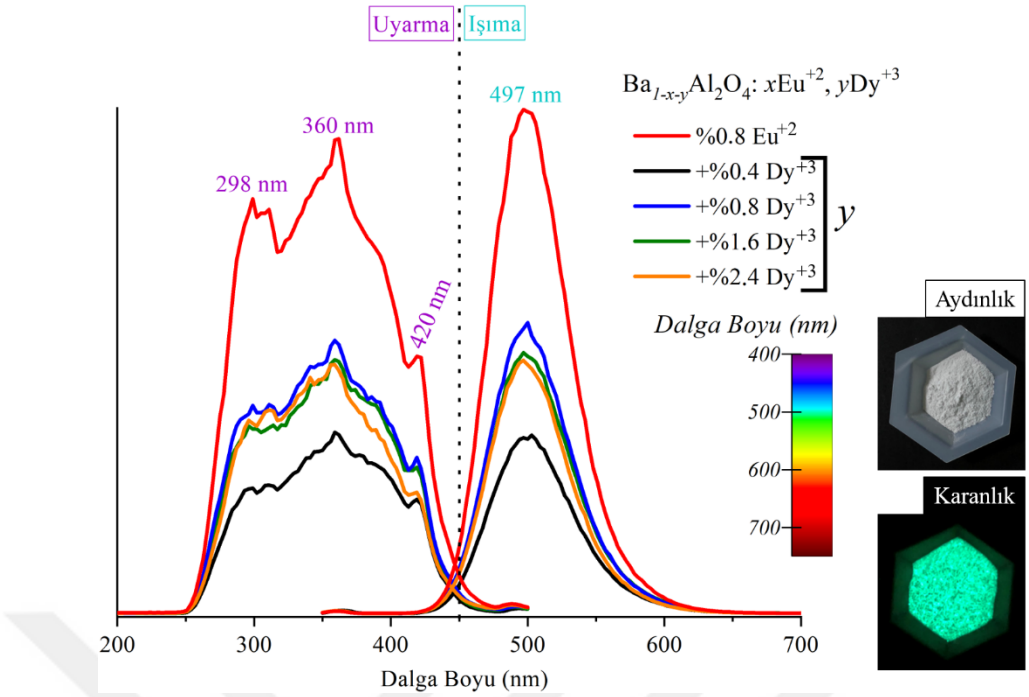
Şekil 4.13'de $Ba_{1-x}Al_2O_4$: xEu^{+2} (x= 0.008) ışıldarında Ba^{+2} iyonlarının (1 mol) molce % 0.8'i olacak şekilde Dy^{+3}, Y^{+3}, Yb^{+3}, Gd^{+3} ve Sb^{+3} nadir toprak iyonları katkılanan (ikincil/yardımcı katkılar) çalışmalara ait uyarma ve ışıma spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



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

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

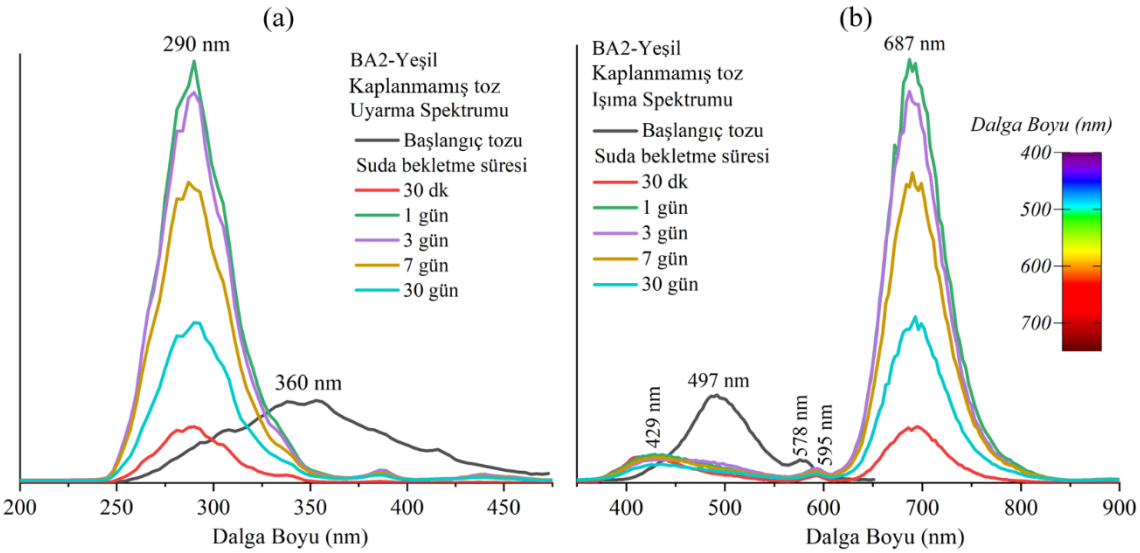
Bu aşamadan sonra $Ba_{1-x}Al_2O_4$: xEu^{+2} (x= 0.008) ışıldarına farklı oranlarda Dy^{+3} katkılama çalışmaları gerçekleştirilmiş, Şekil 4.14'de bu çalışmaya ait uyarma ve ışıma spektrumları ile $Ba_{1-x-y}Al_2O_4:xEu^{+2}$, yDy^{+3} (x= 0.008; y= 0.008) ışıldar toza ait aydınlık ve karanlık ortam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



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

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

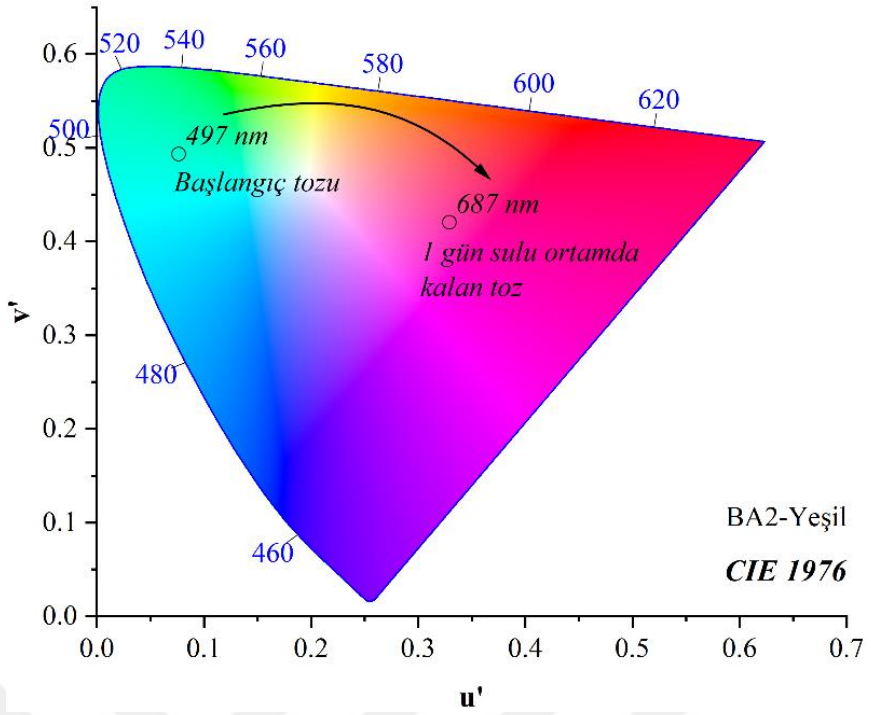
Şekil 4.15 (a-b)'de gösterildiği üzere katkı iyonlarının miktarları belirlenen ($Ba_{1-x-y}Al_2O_4:xEu^{+2}$, yDy^{+3} (x= 0.008; y= 0.008)) BA2-Yeşil ışıldar tozunun 30 dakika, 1 gün, 3 gün, 7 gün ve 30 gün suda bekletilen numunelerine ait uyarma ve ışıma spektrumları verilmiştir.



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

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

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



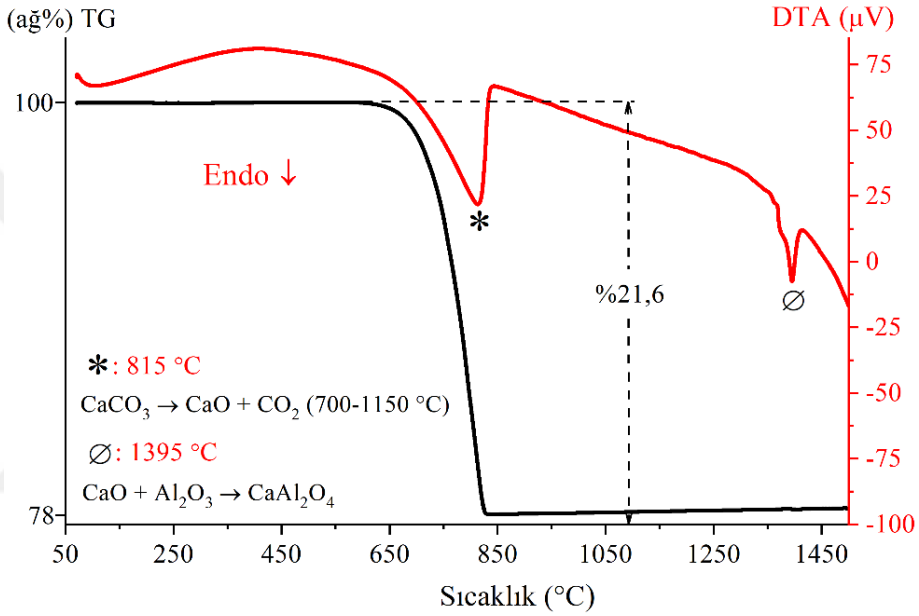
Şekil 4.16. CIE 1976 Renk diyagramında BA2-Yeşil başlangıç ışıldar tozu ile 1 gün suda bekletilen tozuna ait renk koordinatları

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

4.2. CA2-Mor Işıldar Malzemelere Ait Deneysel Sonuçlar

4.2.1. Termal analiz sonuçları

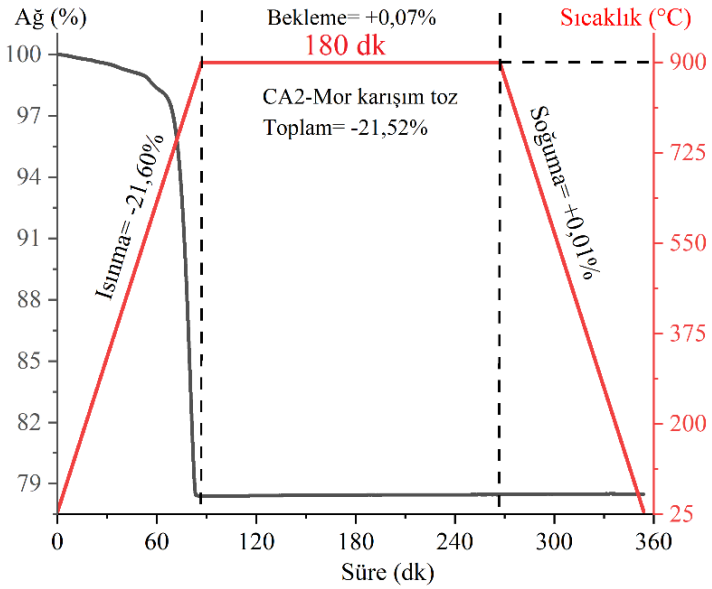
CA2-Mor ışıldarında $CaAl_2O_4$ konut kristalde kullanılan malzemeler $CaCO_3$ ve Al_2O_3'dür. Ön-ısıl işlem sırasında bu malzemelerden yalnızca $CaCO_3$ bozunmaya uğrarken Al_2O_3 kararlı bir şekilde tepkimeye herhangi bir ısıl dekompozisyon olmadan girer. Deneysel çalışmalarda verilen 3.2 numaralı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



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

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

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



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

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

4.2.2. XRD analiz sonuçları

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

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

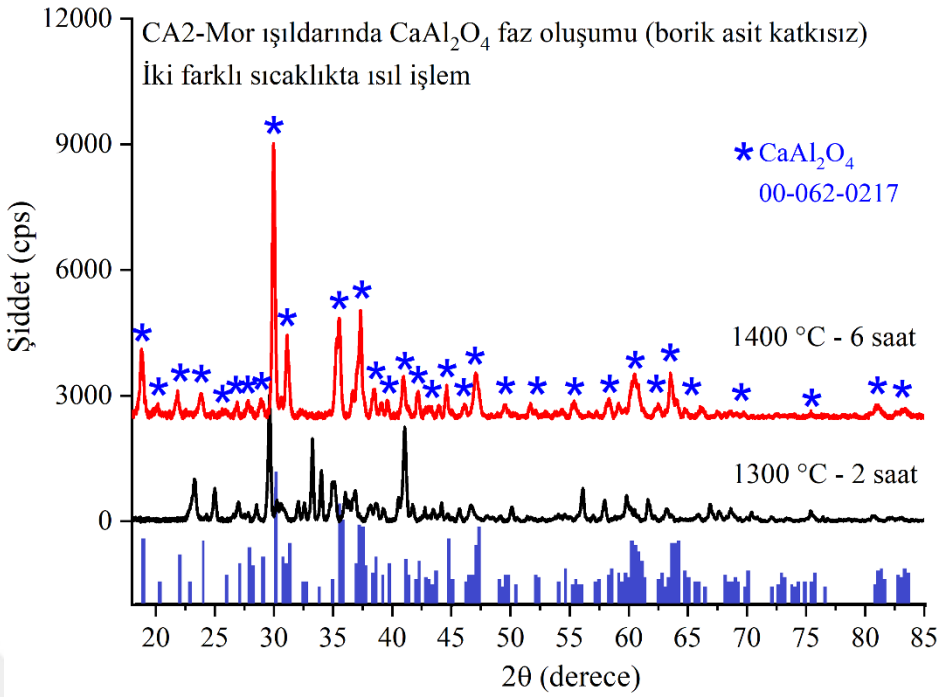
İkinci yöntemde H_3BO_3 ilave edilen çalışmaya ise 900 °C'de 3 saat ön-ısıl işlem ve sonrasında 1260 °C'de 150 dakika ısıl işlemler uygulanmıştır. Bu süreçte farklılık ısıl

işlem sıcaklık ve süresi 1400 ^{o}C 6 saatten, 1260 ^{o}C'ye, ısıl işlem süresinin de 6 saatten 150 dakikaya düşürülmüş olmasıdır.

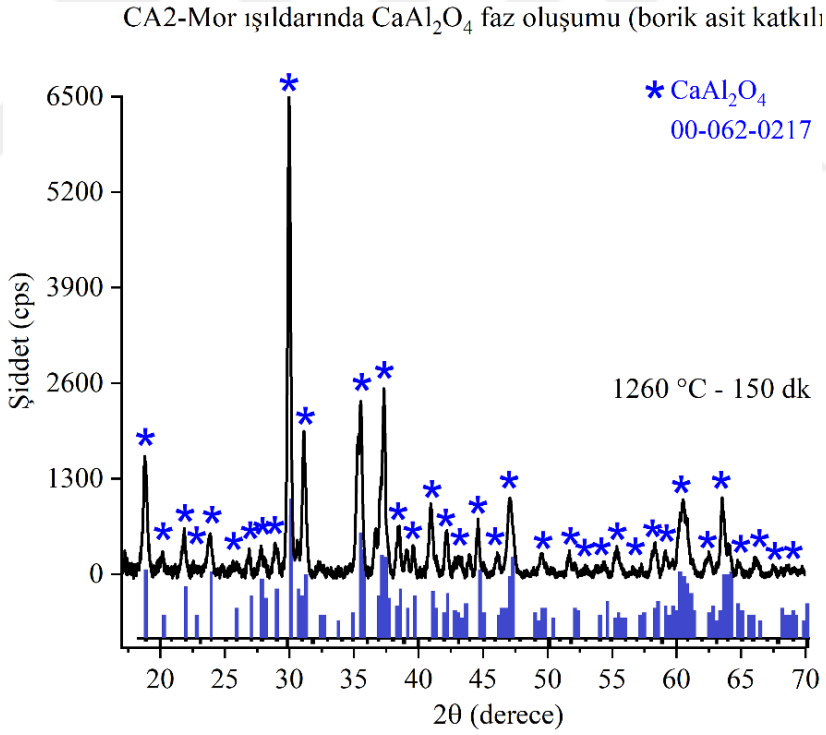
$CaAl_2O_4$ konut kristalli CA2-Mor ışıldar tozlara ait XRD verileri Çizelge 4.3'de, H_3BO_3 katkılanmadan ve katkılanarak elde edilen yapılara ait toz desenleri ise Şekil 4.19 ve 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. CA2-Mor ışıldar tozlara ait XRD verileri

No	h	k	l	d (Å)	2θ (°)	I/I_0
1	2	1	-1	3.77078	23.575	13.9
2	0	1	4	3.50057	25.424	7.0
3	1	2	2	3.28206	27.148	7.9
4	1	1	-4	3.19751	27.880	6.8
5	2	1	-3	3.06554	29.106	3.5
6	1	2	3	2.97053	30.059	100.0
7	3	0	-1	2.85442	31.312	17.3
8	2	2	2	2.76175	32.391	3.9
9	1	3	0	2.68002	33.408	21.7
10	0	0	6	2.60392	34.414	8.1
11	3	0	-3	2.54070	35.298	17.5
12	3	0	3	2.52184	35.571	26.9
13	0	1	6	2.44787	36.683	17.0
14	3	1	3	2.40756	37.320	18.6
15	2	2	-4	2.33874	38.461	8.4
16	2	3	-1	2.27536	39.576	6.2
17	0	3	4	2.19628	41.064	30.2
18	0	2	6	2.14533	42.085	6.0
19	3	0	-5	2.09665	43.110	3.3
20	0	4	0	2.03716	44.435	23.0
21	2	3	-4	1.97454	45.923	3.8
22	4	1	3	1.93283	46.973	10.5
23	3	3	3	1.83680	49.590	3.8
24	2	3	6	1.69182	54.169	4.2
25	1	3	-7	1.66272	55.198	6.8
26	4	3	-3	1.63309	56.287	3.7
27	0	5	2	1.60319	57.434	15.0
28	1	5	-1	1.58426	58.185	4.4
29	2	3	7	1.56020	59.171	3.3
30	5	2	-3	1.52078	60.864	11.5
31	2	5	-2	1.48317	62.579	2.4
32	1	5	4	1.46268	63.557	5.7
33	6	0	2	1.41130	66.160	2.9
34	5	3	-3	1.37685	68.037	2.0
35	6	2	0	1.36070	68.958	2.0
36	2	2	-10	1.34732	69.741	2.5
37	0	6	6	1.186650	80.966	3.5



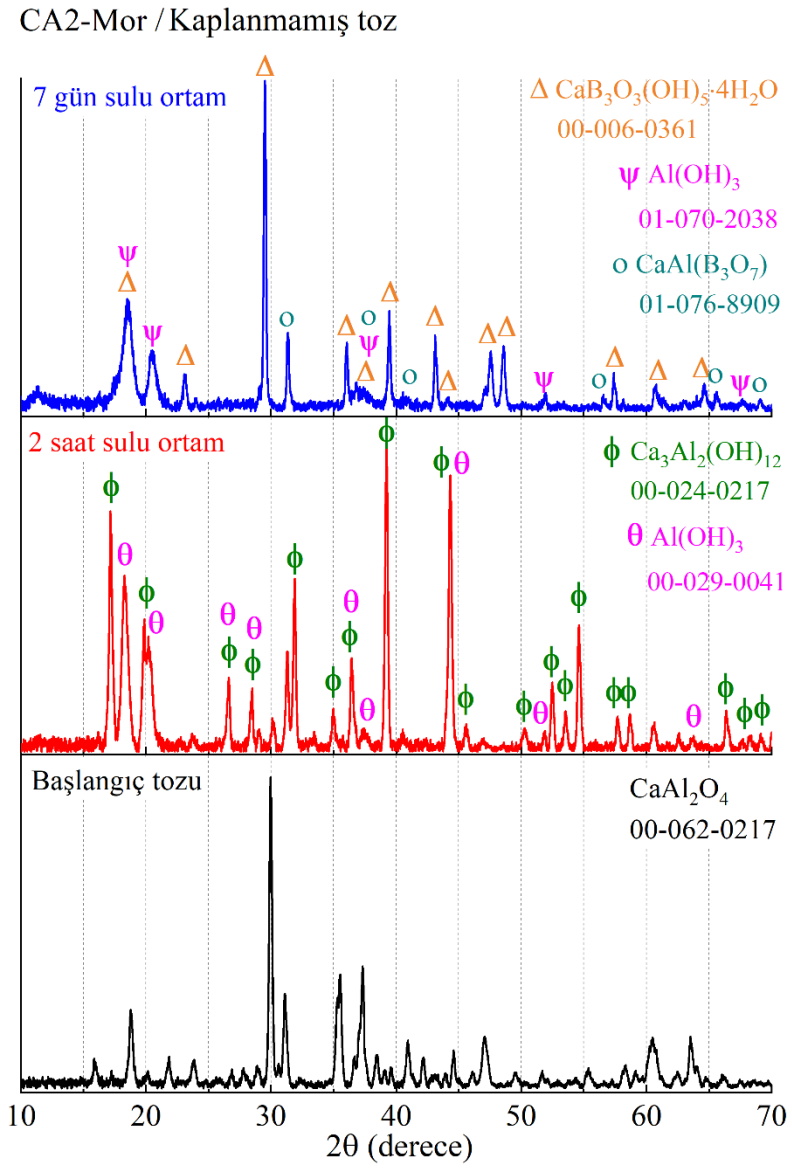
Şekil 4.19. H_3BO_3 katkılanmadan iki aşamalı ısıl işlem süreci sonunda $CaAl_2O_4$ konut kristali elde edilen CA2-Mor ışıldarına ait XRD desenleri



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

Monoklinik kristal sisteminde tek fazlı olarak kristallenen $CaAl_2O_4$ konut kristal, 00-053-0191 PDF kart ile indislenmiş ve birim hücre parametreleri a= 8.6996 Å b= 8.0994 Å c= 15.19351 Å ve α=γ=90° γ=90.19° olarak belirlenmiştir.

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



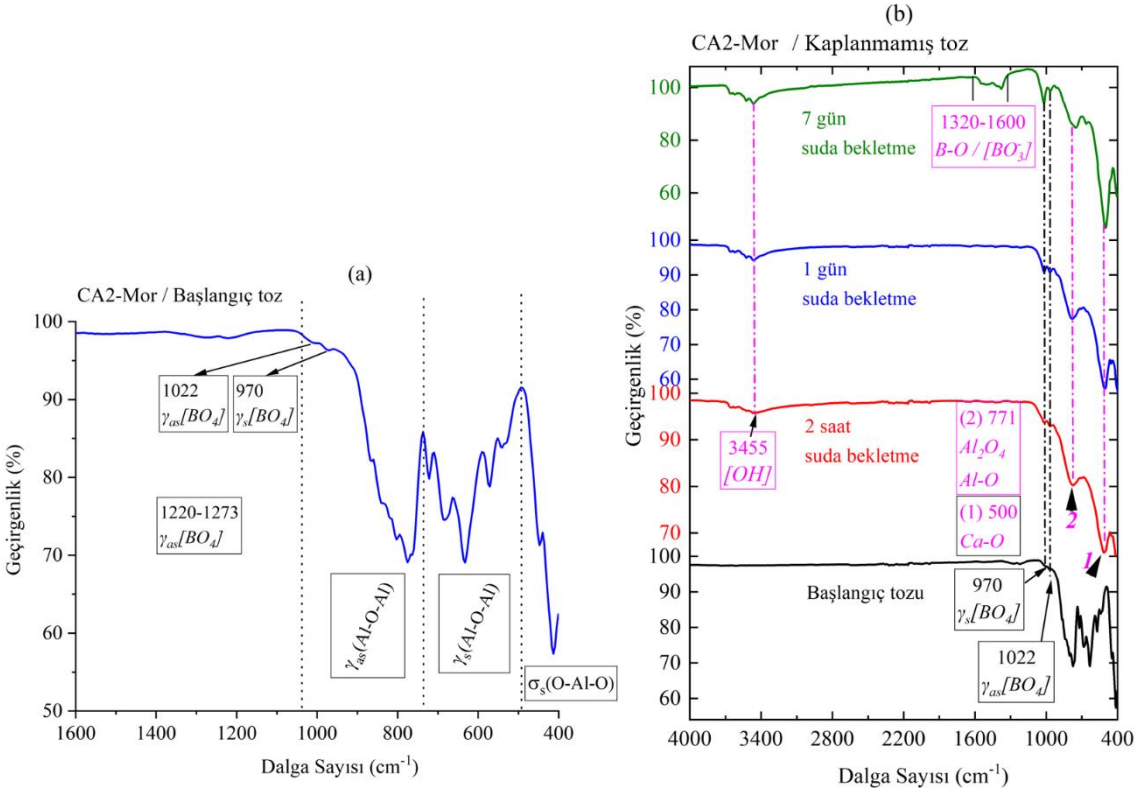
Şekil 4.21. Başlangıç tozu ile 2 saat ve 7 gün suda bekletilen CA2-Mor ışıldar tozlara ait karşılaştırmalı XRD desenleri

Şekil 4.21'de verilen XRD desenlerine göre CA2-Mor ışıldarı su içerisinde 2 saat sonunda bütünüyle yapısal değişime, diğer bir ifadeyle bozunmaya uğramıştır. $CaAl_2O_4$ fazına artık rastlanmamakla birlikte ilk olarak $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ ve $Al(OH)_3$ fazları (2 saat sonunda), suda bekletme süresi arttıkça $CaAl(B_3O_7)$ ve $CaB_3O_3(OH)_5{\cdot}4H_2O$ fazlarının (7 gün) oluştuğu belirlenmiştir. Dolayısıyla, $CaAl_2O_4$

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

4.2.3. FT-IR analiz sonuçları

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



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

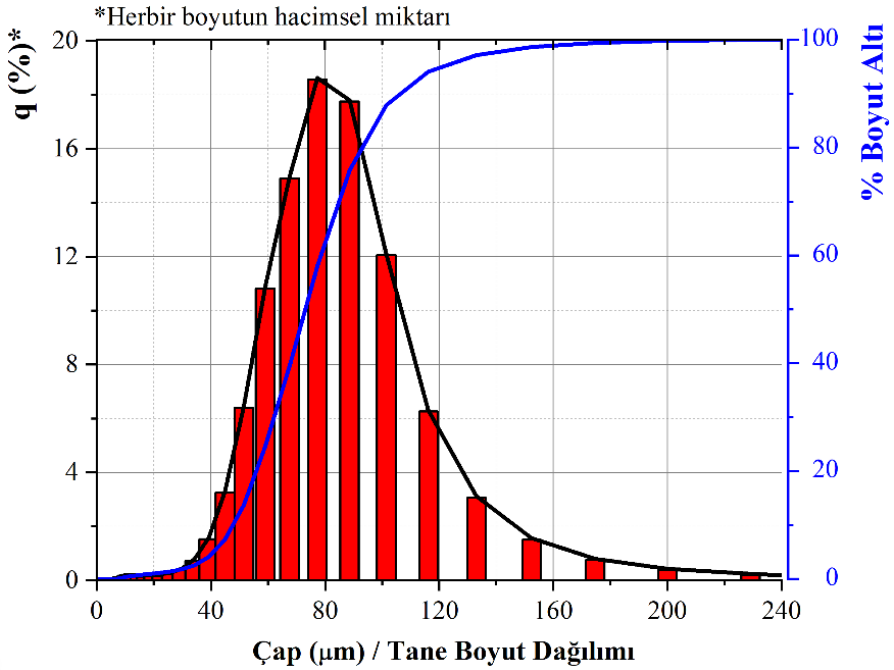
CA2-Mor ışıldarının başlangıç tozunun Şekil 4.22 (a)'da verilen FTIR spektroskopi sonucuna göre 400 cm^{-1} ile 950 cm^{-1} arasındaki tüm bandlar $CaAl_2O_4$ konut kristalinin aktif kızılötesi (IR) bağ titreşimleri kaynaklıdır. 411 cm^{-1} ve 445 cm^{-1}'de gözlenen absorbsiyon pikleri O–Al–O ait simetrik bağa aittir. 500 cm^{-1}-735 cm^{-1} arasındaki asimetrik germe bandları Ca-O, Al_2O_4 ve Al-O-Al bağ titreşimlerine, diğer bir ifadeyle $CaAl_2O_4$ monoklinik yapıya aittir. 775 cm^{-1} oluşan band ise alüminat gruplar Al_2O_4 ve Al-O-Al (gerilmesi) kaynaklıdır. 970 cm^{-1} ve1022 cm^{-1} gözlenen zayıf

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

Şekil 4.22 (b)'de ise CA2-Mor ışıldar tozların 2 saat, 1 gün ve 7 gün suda bekletilen ve 100 °C'de 8 saat etüvde kurutulan çalışmalarına ait FTIR analiz sonuçları verilmiştir. FTIR absorbsiyon pikleri incelendiğinde ışıldar tozların su içerisinde 2 saat sonunda yapısal bozunmaya uğramıştır. Aynı çalışmaya ait XRD deseni ile birlikte değerlendirildiğinde FTIR piklerinde konut kristal $CaAl_2O_4$'e ait karakteristik pikler yok olmuş, yerine Ca-O (500 cm^{-1}) (Galvan-Ruiz ve ark., 2009), Al-O (771 cm^{-1}) ve OH (3455 cm^{-1}) bağ titreşimlerine ait pikler oluşmuştur (Wako ve ark., 2014). Bu sonuç, XRD desenindeki karşılığı $Ca_3Al_2(OH)_{12}$) ile alüminyum hidroksit ($Al(OH)_3$) fazlarının işaretlenmesi olmuştur. Su içerisinde daha uzun süre bekleyen ışıldar tozlar ise daha farklı yapısal davranış göstermiştir. Suda 7 gün bekletilen tozlara ait FTIR spektroskopisinde hidrat esaslı fazların yanı sıra borat esaslı fazlara ait bağ titreşimleri ön plana çıkmıştır. Aynı çalışmanın XRD deseninde de $CaAl(B_3O_7)$ ve $CaB_3O_3(OH)_5{\cdot}4H_2O$ fazları indislenmesine bağlı olarak FTIR piklerinin de trigonal (BO_3, BO_2O^-) birimlerinin B-O germe titreşimleri olarak işaretlenmiştir (Pascuta ve ark., 2010; Erfani ve ark., 2012; Abdelghany ve ark., 2016).

4.2.4. Tane boyut dağılımı analizi sonuçları

CA2-Mor ışıldar tozlar ısıl işlemden sonra agat havanda öğütme işlemi yapıldıktan sonra 25 µm-75 µm aralığında elekten geçirilerek lazer saçılımlı tane boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Bu analize ait sonuçlar Şekil 4.23'de; kümülatif çap yüzdeleri ise Çizelge 4.4'de verilmiştir.



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

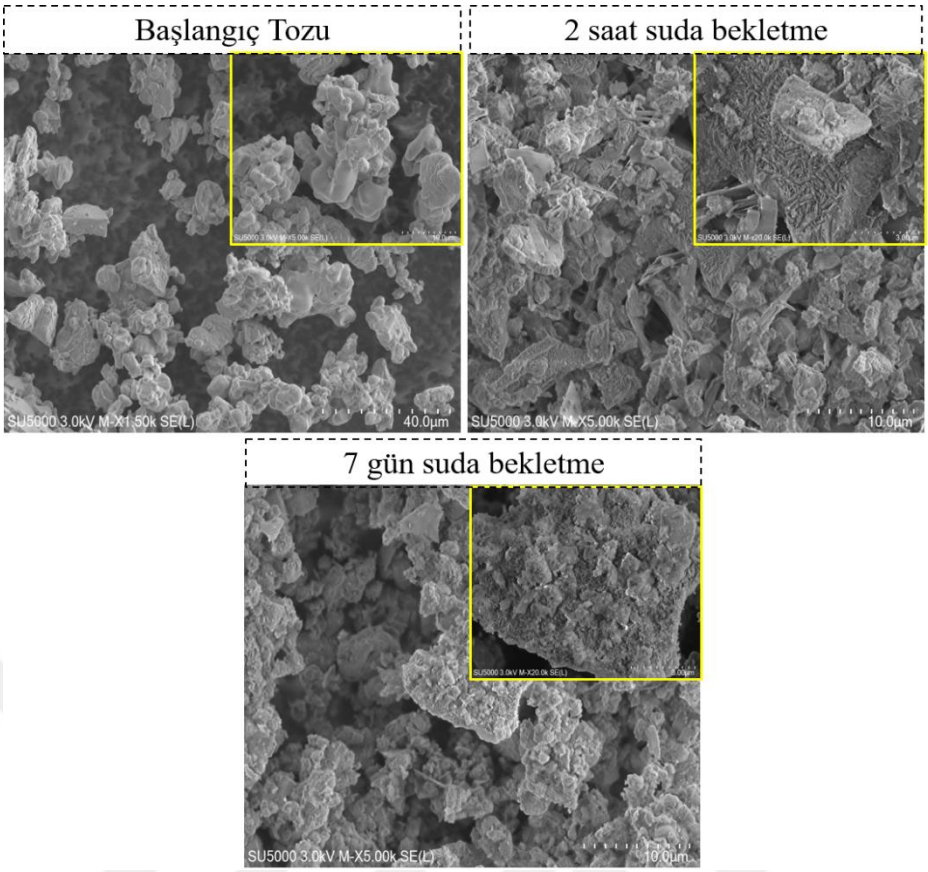
Çizelge 4.4. CA2-Mor ışıldar tozuna ait tane boyut analiz sonucundan elde edilen kümülatif çap yüzdeleri

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

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

4.2.5. SEM karakterizasyon sonuçları

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

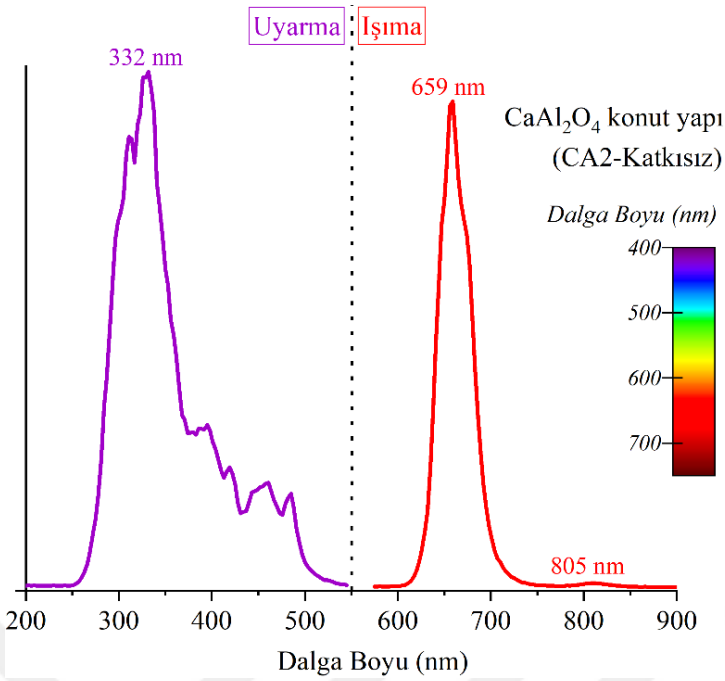


Şekil 4.24. CA2-Mor ışıldar başlangıç tozuna ve farklı sürelerde suda bekletilen tozlara ait SEM görüntüleri

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

4.2.6. PL spektrofotometre analiz sonuçları

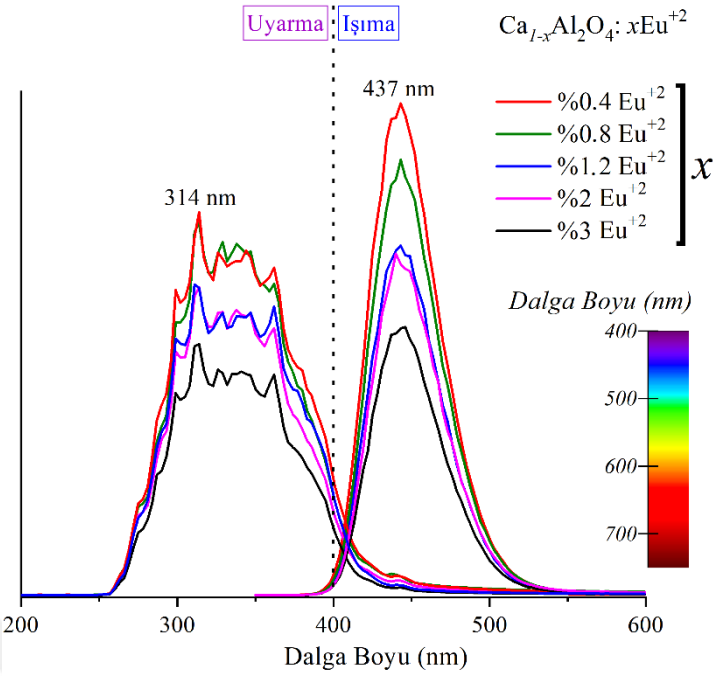
Şekil 4.25'de $CaAl_2O_4$ (CA2) konut kristaline ait fotolüminesans analiz sonucu verilmiştir.



Şekil 4.25. $CaAl_2O_4$ konut kristale ait uyarma ve ışıma spektrumu

$CaAl_2O_4$ konut kristalinin 332 nm'de uyarıldığı, 659 nm'de ise spektrumun kırmızı bölgesinde ışıma yaptığı görülmektedir. Elde edilen uyarma ve ışıma bantları, konut kristalin ısıl işlem ile sentezi esnasında oluşan kusurlardan kaynaklanmaktadır. Bu kusurlar elektron-boşluk tuzakları oluşturarak katkısız konutun ışıma karakteristiği kazanmasını sağlamıştır.

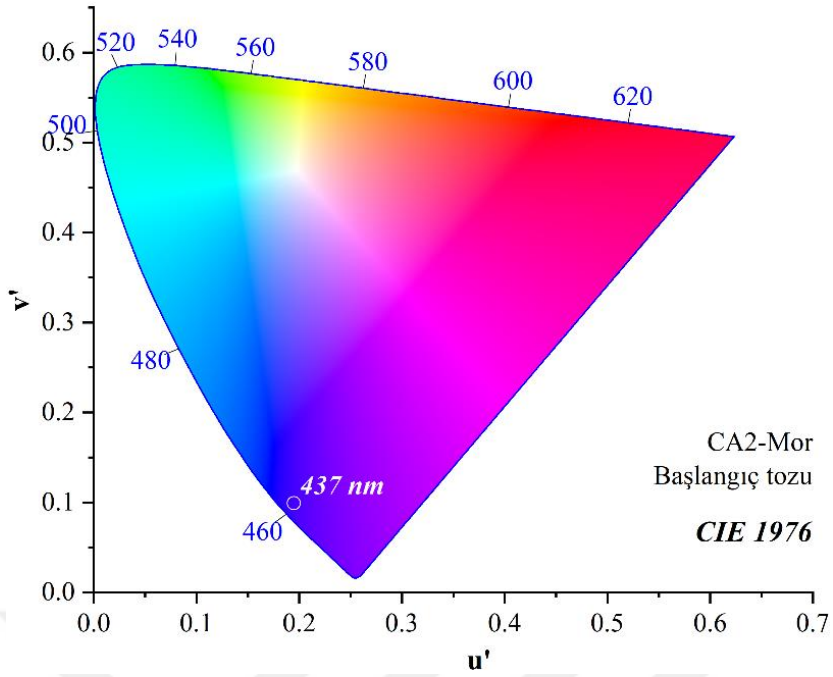
$CaAl_2O_4$ (CA2) konut kristale farklı oranlarda Eu^{+2} katkılanarak 1260 ºC'de 150 dakika ısıl işlem ile % 1.5 H_2, % 98.5 N_2 gaz atmosferinde üretilen ışıldarlara ait fotolüminesans analizleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.26. $Ca_{1-x}Al_2O_4$:xEu^{+2} (x=0.4, 0.8, 1.2, 2, 3) ışıldarlarına ait uyarma ve ışıma spektrumları

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

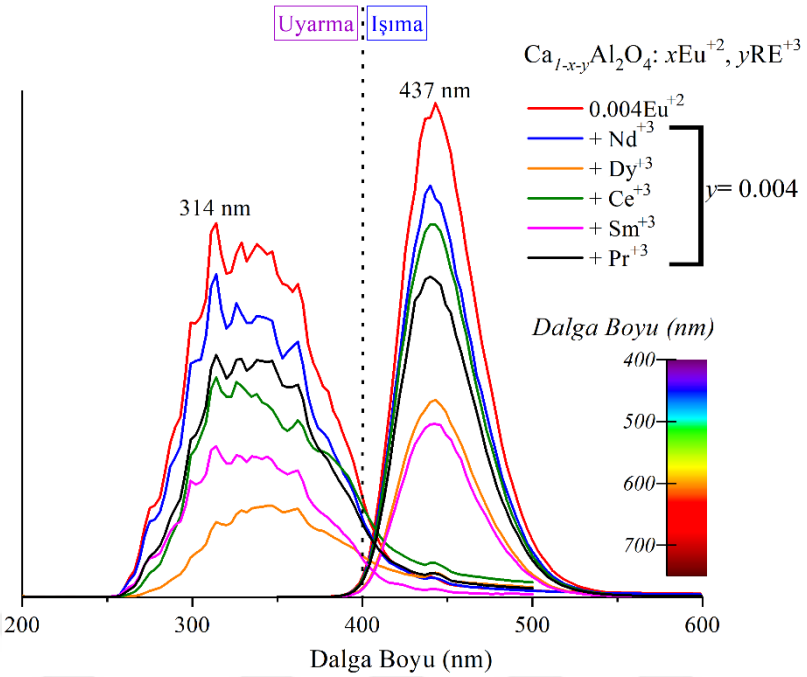
Şekil 4.27'de 314 nm uyarma altında oluşan ışımaya ait koordinatlar CIE 1976 renk diyagramında gösterilmiştir.



Şekil 4.27. CIE 1976 Renk diyagramında $CaAl_2O_4$:0.004Eu^{+2} ışıldarına ait renk koordinatları

$CaAl_2O_4$:0.004Eu^{+2} ışıldarının 437 nm'deki ışıma dalga boyuna ait Şekil 4.27'de verilen *CIE 1976* renk koordinatlarına göre (u'= 0.19471483981283; v'= 0.0992868643913424) mavi bölgede ışımanın oluştuğu görülmektedir.

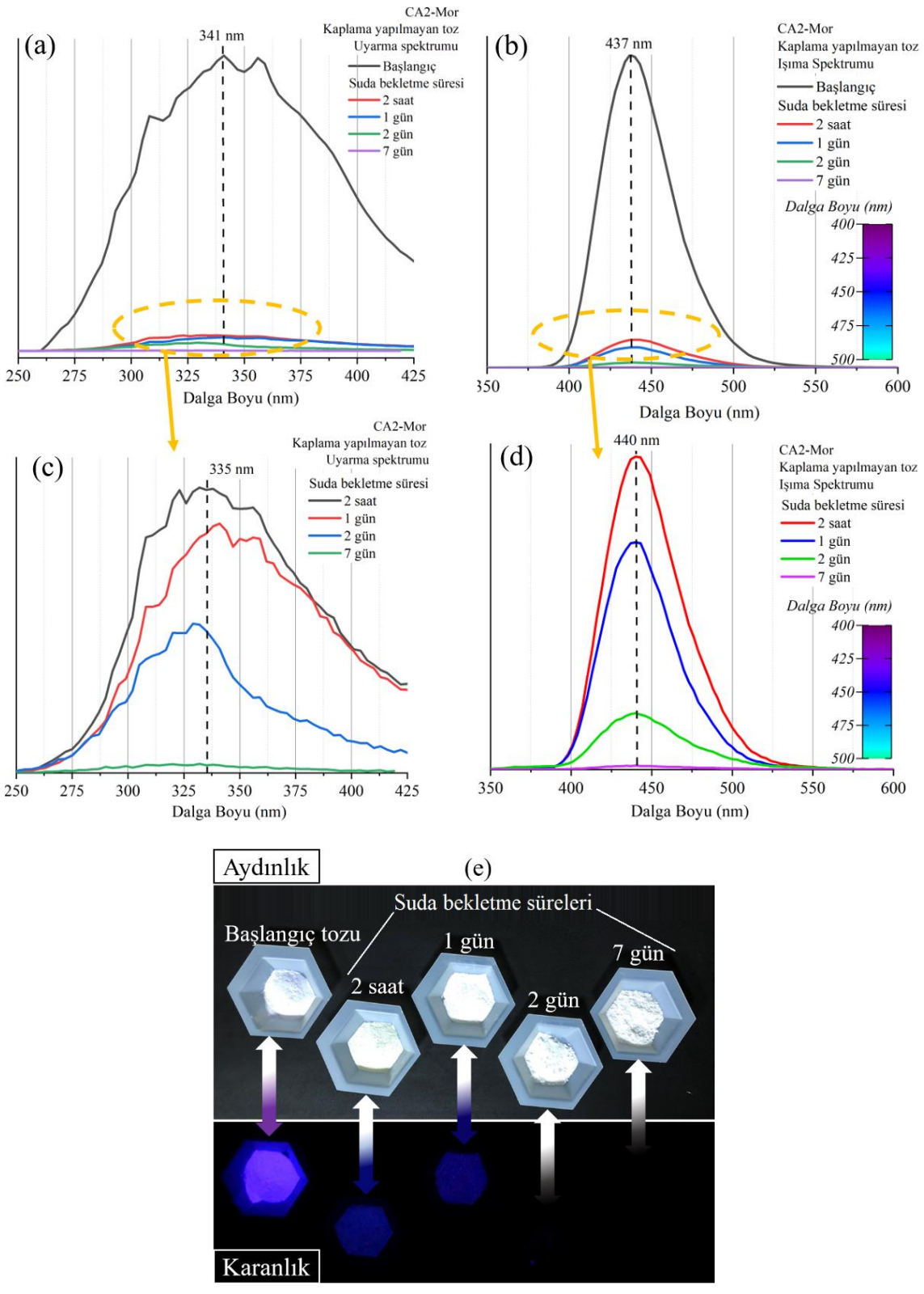
Bu aşamadan sonra ışıma merkezi Eu^{+2} ile birlikte yardımcı katkı olarak farklı nadir toprak iyonları ilave edilmiştir. Şekil 4.28'de $CaAl_2O_4$:0.004Eu^{+2} ışıldarına molce % 0.4 oranında ayrı ayrı neodmiyum (Nd^{+3}), disporsiyum (Dy^{+3}), seryum (Ce^{+3}), samaryum (Sm^{+3}) ve presedmiyum (Pr^{+3}) iyonları katkılanan numunelere ait uyarma ve ışıma spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.28. $Ca_{1-x-y}Al_2O_4$: xEu^{+2}, yRE^{+3} (x=y= 0.004) (RE^{+3}= Nd^{+3}, Dy^{+3}, Ce^{+3}, Sm^{+3}, Pr^{+3}) ışıldarlarına ait uyarma ve ışıma spektrumları

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

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



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

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

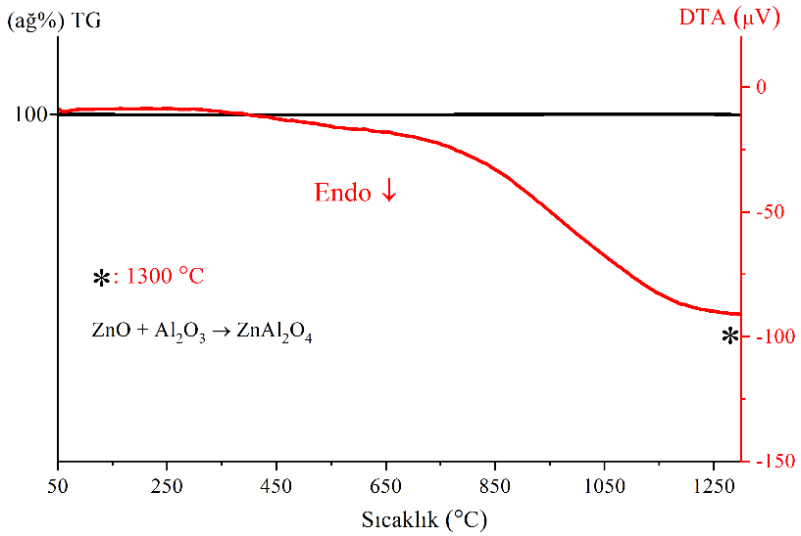
çalışmasına ait XRD analiz deseninde $CaAl_2O_4$ konut kristal tamamiyle bozunmuştu, dolayısıyla yapısal bozunma fotolüminesans analizine de doğrudan yansımıştır. Şekil 4.29 (a-c) uyarma spektrumları ile Şekil 4.29 (b-d) ışıma spektrumlarına göre 2 saat suda bekletilen ışıldar tozların şiddeti, ışıma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

Şekil 4.29 (e)'de verilen aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları incelendiğinde ışıma spektrumlarına paralel şekilde ışıldama şiddetleri suda bekletme süresi arttıkça düşmüştür. Bu ışıldar, 2 saat suda bekletildiğinde Şekil 4.21'de verilen XRD desenine göre bütünüyle yapısal bozunmaya uğramasına rağmen; gerek ışıma spektrumlarına göre, gerekse toza ait karanlık ortam fotoğrafında gözle görülür bir mor ışıma devam etmektedir. Işımada kararlılığı sağlayan 2 önemli etken ve şart; Eu^{+2} iyonlarının iyonik halinin korunmuş olması ve bu iyonların kristal yapıda bulunduğu konumdur. Bu çalışmada ise $CaAl_2O_4$ konut kristali $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ şeklinde bozunmasına rağmen aynı renkte ışımanın devam etmesi, yeni fazda kristal içerisinde Eu^{+2} iyonlarının başlangıç konuttaki gibi bir konumda olmasına bağlanabilir.

4.3. ZA2-Yeşil Işıldar Malzemelere Ait Deneysel Sonuçlar

4.3.1. Termal analiz sonucu

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



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

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

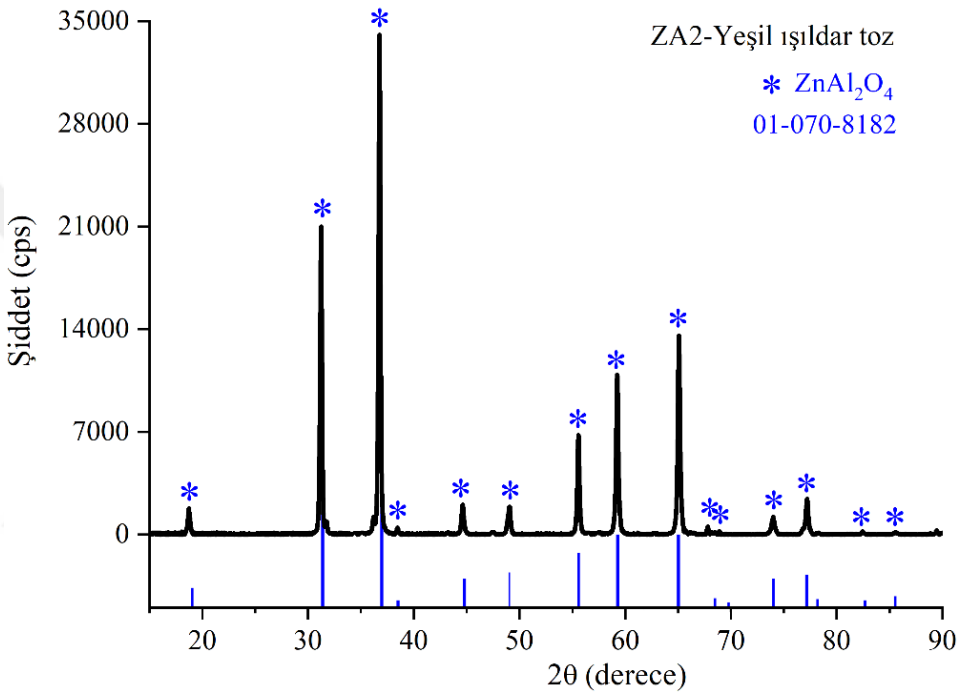
$BaAl_2O_4$ ve $CaAl_2O_4$ konut kristalli ışıldarlarının başlangıç madde stokiyometrik karışımları için yapılan detaylı TGA analizlerinin bu ışıldar toz için yapılmasına gerek duyulmamıştır. Çünkü DTA/TG eğrisinde (Şekil 4.30), beklendiği gibi TG herhangi bir ağırlık kaybını gösterir şekilde değişmemiş,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

4.3.2. XRD analiz sonuçları

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

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

No	h	k	l	d (Å)	2θ (°)	I/I_0
1	1	1	1	4.73389	18.730	5.2
2	2	2	0	2.86102	31.238	61.6
3	3	1	1	2.44243	36.768	100.0
4	4	0	0	2.02888	44.626	5.8
5	3	3	1	1.85580	49.048	5.5
6	4	2	2	1.65245	55.570	19.8
7	5	1	1	1.55857	59.239	32.0
8	4	4	0	1.43218	65.075	39.8
9	5	3	1	1.28000	73.997	3.5
10	6	2	0	1.23491	77.184	6.8

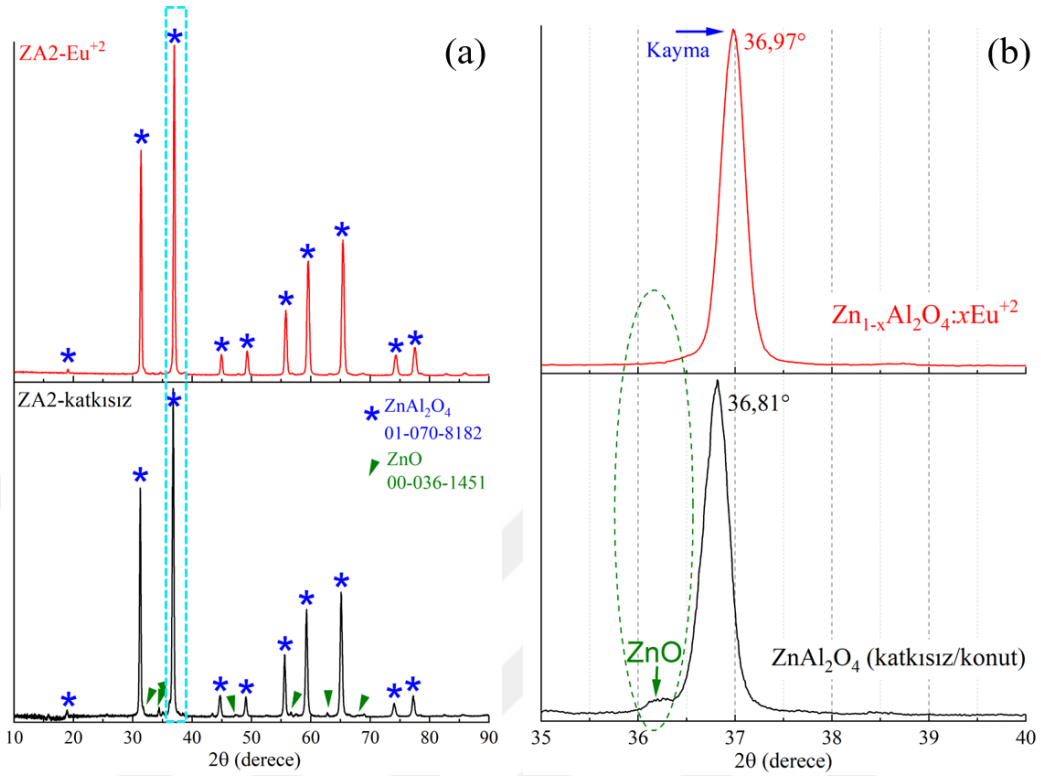


Şekil 4.31. ZA2-Yeşil ışıldar toza ait XRD deseni

ZA2-Yeşil ışıldar tozun Şekil 4.31'de verilen XRD desenine göre $ZnAl_2O_4$ konut kristali kübik kristal sisteminde tek fazlı olarak kristallenmiştir. 01-070-8182 numaralı PDF kart ile indislenen bu konut kristal için birim hücre parametreleri a=b=c=8.0843 Å ve α=β=γ=90° olarak belirlenmiştir.

ZA2-Yeşil ışıldarında $ZnAl_2O_4$ konutunun katkısız ve Eu^{+2}-katkılı çalışmalarına ait XRD analizleri de yapılmış ve desenler incelendiğinde önemli bir detay dikkat çekmiştir. Bu detay, Zn^{+2} ile Eu^{+2} arasındaki iyonik çap farkı ile doğrudan ilgilidir. $Zn_{1-x}Al_2O_4$: xEu^{+2} ışıldarında Eu^{+2} iyonlarının Zn^{+2} iyonlarının yerini aldığı varsayılarak ışıldar yapı oluşturulmuştur. Zn^{+2} iyonlarının çapı 0.74 Å iken Eu^{+2} iyonları 1.30 Å (He ve ark., 2018), dolayısıyla Eu^{+2} her ne kadar Zn^{+2}'nin yerini alsa da çap uyuşmazlığı (Eu^{+2} > Zn^{+2}) nedeniyle Eu^{+2}, Zn^{+2}'nin olması gereken yerde kristalde bir gerilmeye

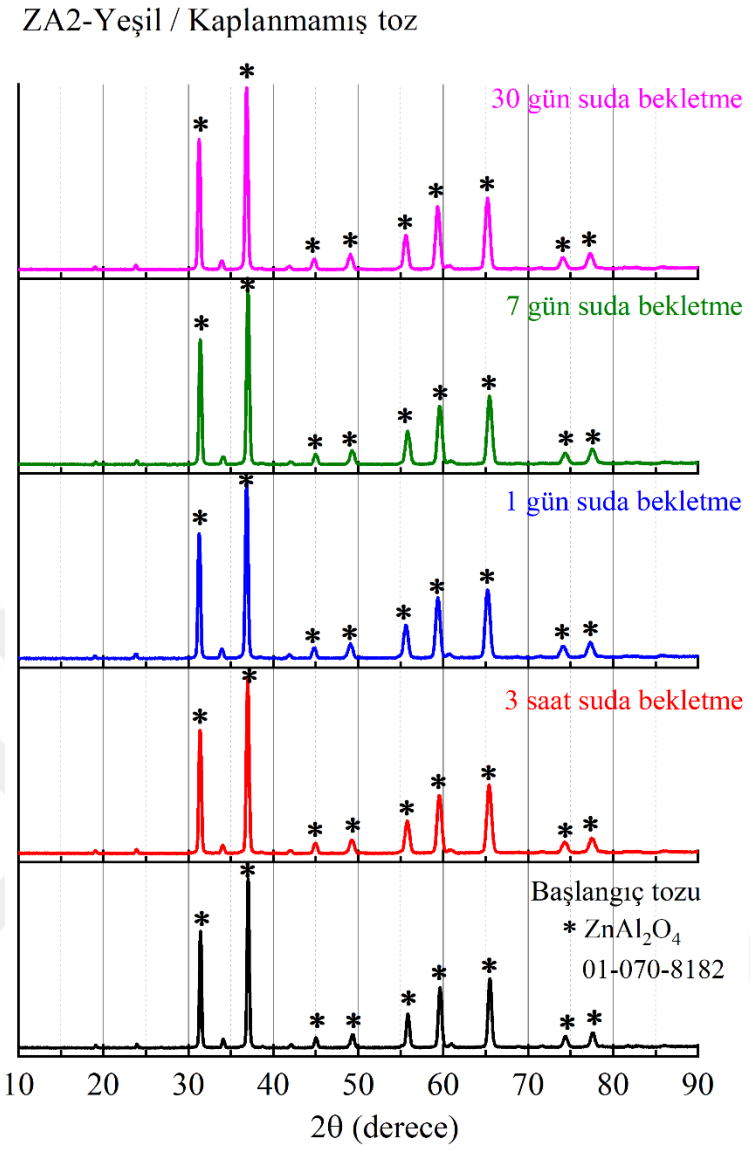
neden olacaktır. Bu gerilme kristalde kusur oluşumlarına neden olurken, Şekil 4.32'de verilen XRD desenine ise pik kayması (shift) şeklinde yansımıştır.



Şekil 4.32. ZA2-katkısız (konut) (a) ve ZA2-Yeşil (Eu^{+2} katkılı) (b) tozlara ait XRD desenleri

Şekil 4.32 (a-b) detaylı bir şekilde ele alındığında, Şekil 4.32 (a)'da öncelikle katkısız ve katkılı konut yapıya ait XRD desenlerinde bir fark vardır. Bu fark, katkısız $ZnAl_2O_4$'e ait XRD sonucunda $ZnAl_2O_4$'ın yanı sıra ZnO başlangıç maddesinin çok düşük şiddette piklerinin varlığı ile ortaya çıkmaktadır. Ancak, minör seviyedeki bu ZnO piklerinin bulunduğu $ZnAl_2O_4$ konut kristaline Eu^{2+} iyonlarının katkılanmasıyla başlangıç maddesi olan ZnO' e ait pikler ortadan kalkmaktadır. Eu^{2+} katkılanmasıyla tüm başlangıç maddesinin tepkime stokiyometrisi gereği $ZnAl_2O_4$ konut kristaline dönüştüğü görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.32 (b)'de 35-40° arasındaki maksimum pike ait desen incelendiğinde, Eu^{2+} katkılanmasıyla yaklaşık olarak $2\theta=0.16°$ bir kaymanın söz konusu olduğu belirlenmiştir (Kumari ve Dwivedi, 2016; Zhao ve ark., 2017).

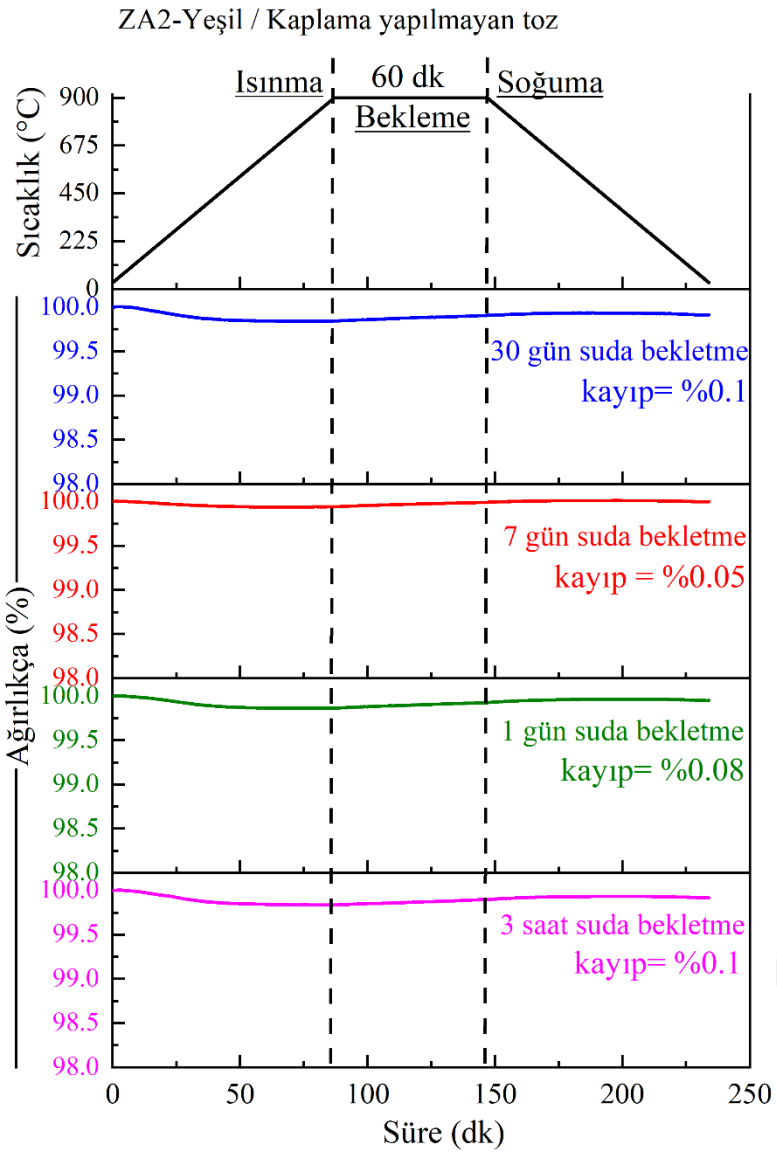
ZA2-Yeşil ışıldarının suda bekletme sonrasında elde edilen TGA ve FTIR sonuçlarına göre tozların 30 gün suda bekletme sonrasında dahi kararlılığını koruduğu tespit edilmişti. $ZnAl_2O_4$ konut yapının kararlılığını belirlemeye yönelik XRD analizleri de aynı sonucu vermektedir. Şekil 4.33'de başlangıç tozu ile 3 saat, 1 gün, 7 gün ve 30 gün suda bekletilen ışıldarlara ait XRD desenleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



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

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

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

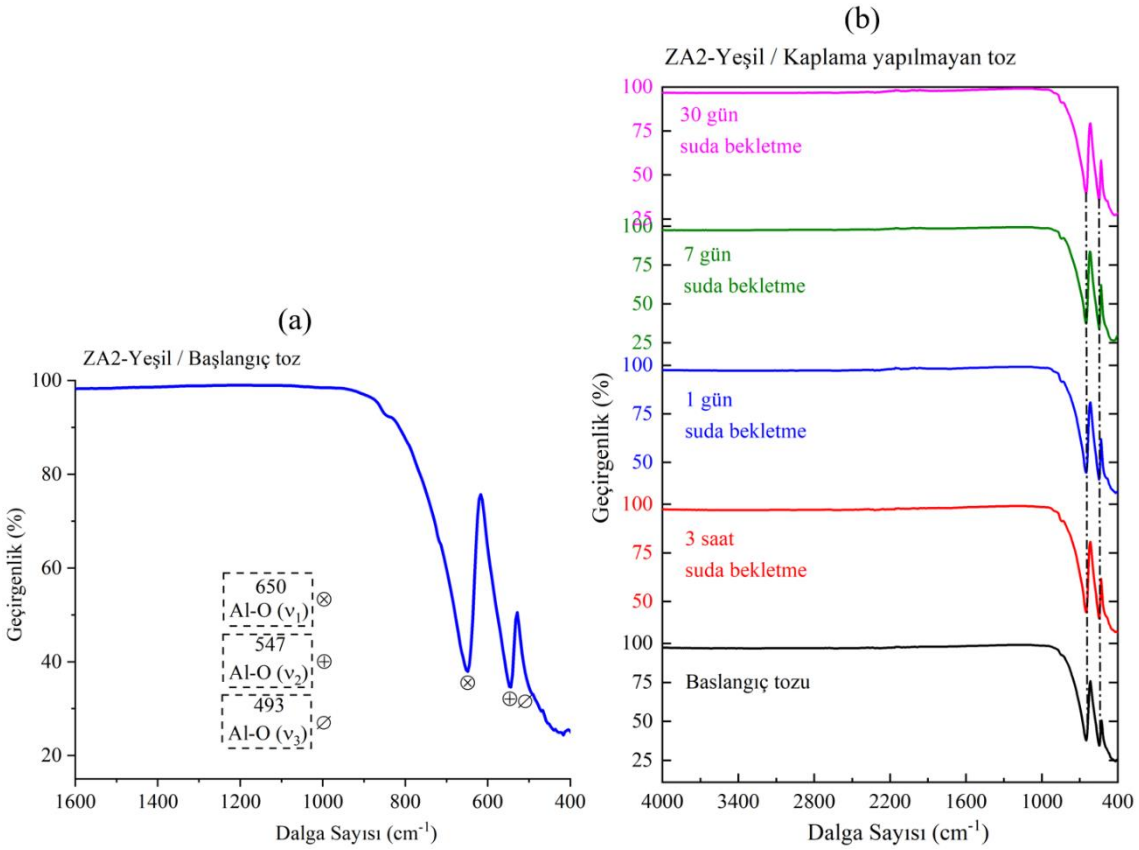


Şekil 4.34. Suda çeşitli sürelerde bekletilen ZA2-Yeşil ışıldar tozlara ait TGA analiz sonuçları

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

4.3.3. FT-IR analiz sonuçları

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



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

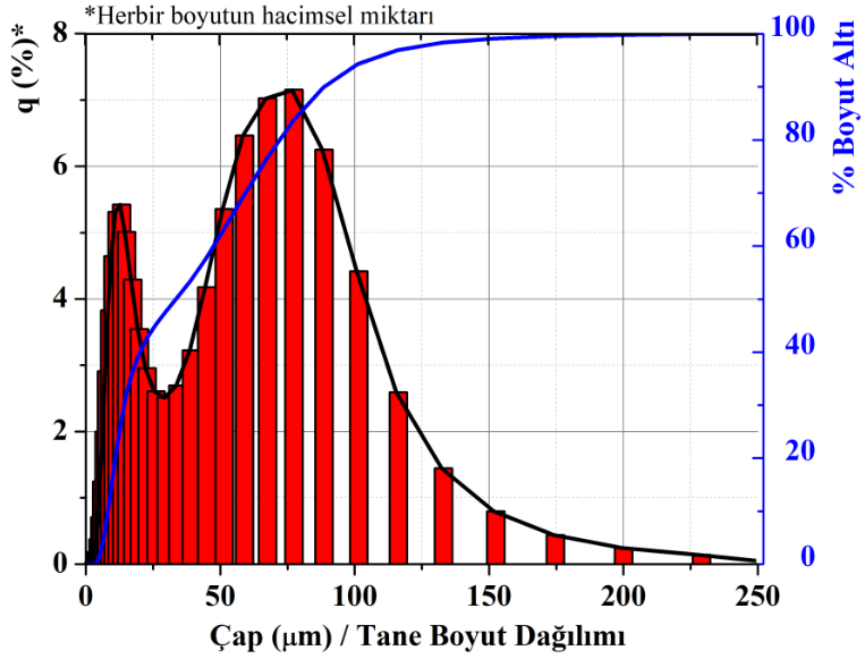
Şekil 4.35 (a)'da verilen FT-IR spektrumuna göre $ZnAl_2O_4$ konut kristalde yer alan 400 cm^{-1} ile 1000 cm^{-1} arasındaki tüm bandlar, bu yapının aktif kızılötesi (IR) titreşimsel modlarına aittir. 490 cm^{-1}-700 cm^{-1} arasındaki bandlar Al-O (493 cm^{-1}/ simetrik gerilme titreşimi-ν_1, 547 cm^{-1}/ simetrik bükülme titreşimi-ν_2 ve 650 cm^{-1}/ asimetrik gerilme titreşimi-ν_3), O-Al-O ve Al-O-Zn (gerilme) bağ titreşimlerine aittir (Song ve ark., 2012; Wang ve ark., 2015; Mekprasart ve ark., 2018).

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

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

4.3.4. Tane boyut dağılım analizi sonuçları

Tez çalışmalarında üretilen $ZnAl_2O_4:Eu^{+2}$ ışıldar tozlar için yapılan lazer saçılımlı tane boyut dağılımı analiz sonucu Şekil 4.36'da; kümülatif çap yüzdeleri ise Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.36. ZA2-Yeşil ışıldarına ait tane boyut dağılımı

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

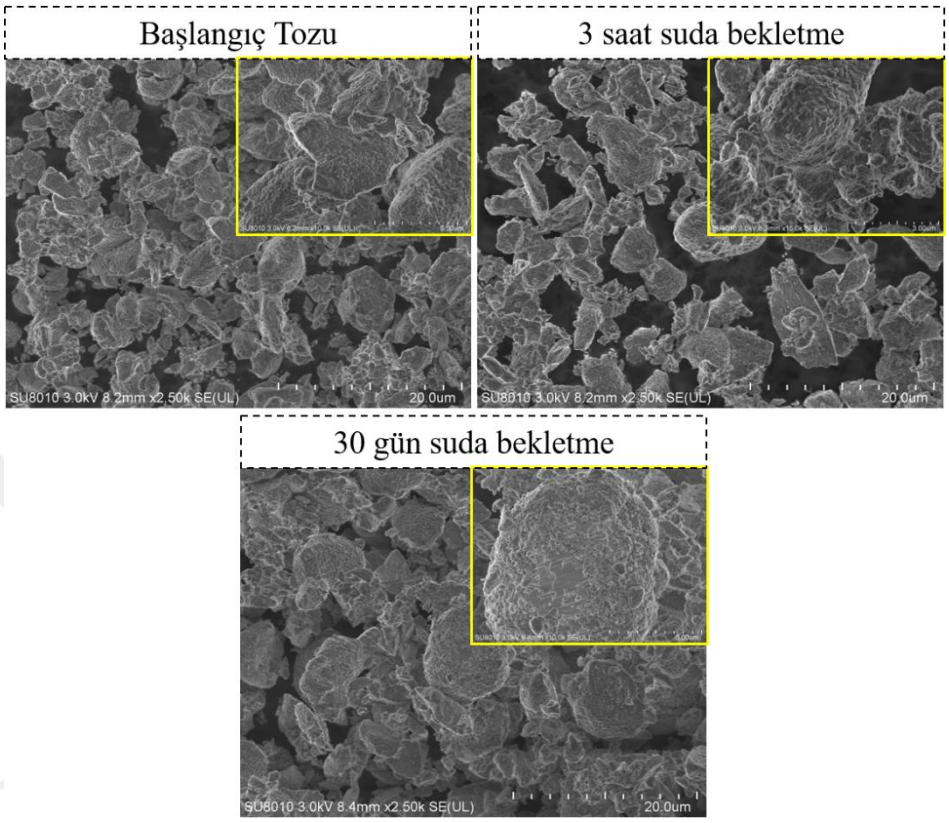
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
(%)	5	10	20	30	40	60	70	80	90	98
(µm)	6.87	8.43	11.21	14.51	20.38	47.69	59.55	72.15	88.81	128.51

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

4.3.5. SEM karakterizasyon sonuçları

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

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

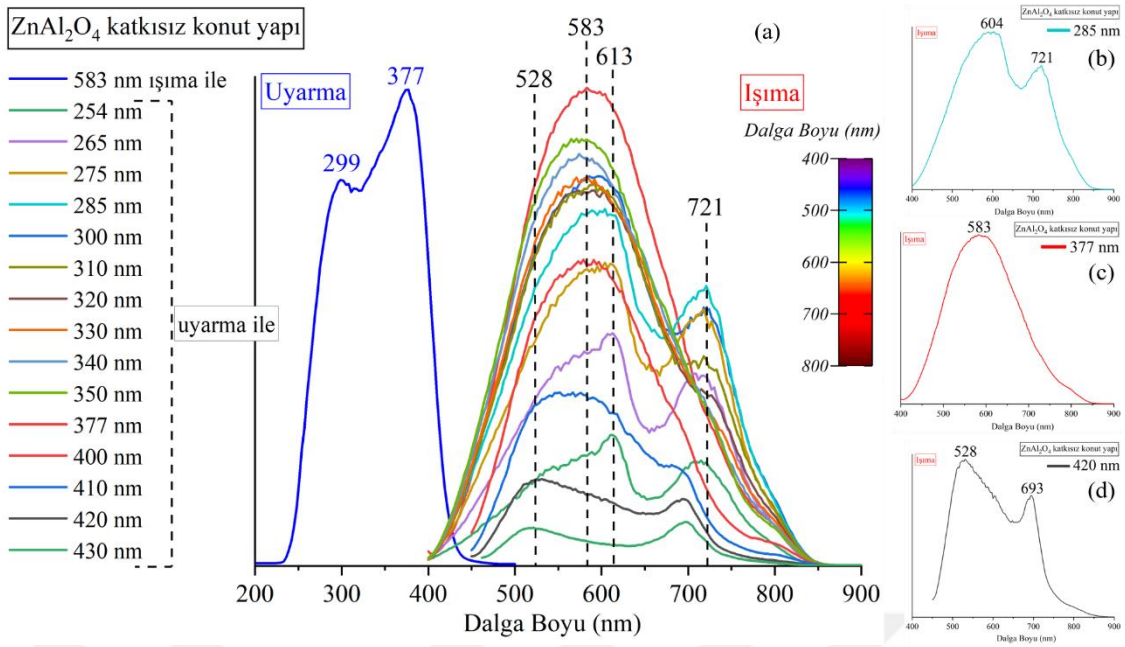


Şekil 4.37. ZA2-Yeşil başlangıç ışıldar tozu ile 3 saat ve 30 gün suda bekletilen tozlara ait SEM görüntüleri

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

4.3.6. PL spektrofotometre analiz sonuçları

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



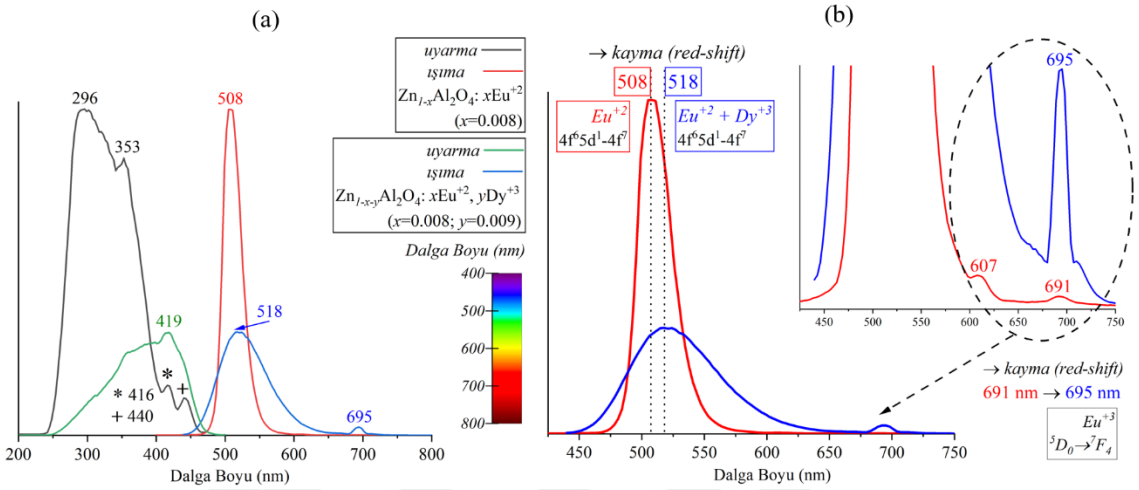
Şekil 4.38. $ZnAl_2O_4$ konut kristale ait uyarma ve ışıma spektrumları

Şekil 4.38'de verilen katkısız $ZnAl_2O_4$ kristalinde toza ait uyarma ve ışıma spektrumlarının (UV-A bölgede uyarma maksimum/377 nm, sarı/583 nm'de maksimum geniş band ışıma) kaynağı, herhangi bir ışıma merkezi ya da katkı iyonu değildir. Bu ışıma ya da farklı uyarmalar altında gerçekleşen ışımaların hepsi $ZnAl_2O_4$ konut kristaldeki kristal kusurların varlığına bağlanmaktadır.

Ancak, $ZnAl_2O_4$ kristalinin kristal hataları ve ışıma özellikleri ile ilgili literatürde yapılan detaylı çalışmalarda bu yapının, kristalde bulunan çeşitli kristal kusurları nedeniyle karmaşık bir ışıma karakteristiği gösterdiği anlaşılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda yapı, farklı sıcaklıklarda sentezlenmiş, geniş bir ışıma spektrumuna sahip olduğu belirlenmiştir. Çalışmalar kapsamında $ZnAl_2O_4$ sentez sıcaklığı arttıkça ışımanın mor-mavi bölgeden beyaz ışıma verecek bölgelere kaydığı görülmektedir. Bu ışıma kayması, $ZnAl_2O_4$ konut kristalinin sentez sıcaklığının değiştirilerek "ışıması ayarlanabilir" (tunable color-emitting) ışıldar madde olduğunu göstermektedir (Pathak ve ark., 2018).

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

ZA2- konut kristale katkı iyonları ilave etme çalışmaları ilk olarak Eu^{+2}-ışıma merkezi olmak üzere, $Zn_{1-x}Al_2O_4$: xEu^{+2} (x= 0.008) ve $Zn_{1-x-y}Al_2O_4$: xEu^{+2}, yDy^{+3} (x= 0.008; y= 0.009) ışıldarları ile başlanmıştır. Bu ışıldarlara katkılanan Eu^{+2} ve Dy^{+3} iyonları, Zn^{+2}-iyonlarının yerini alacak şekilde stokiyometrik hesaplamalar yapılmış ve üretilmişlerdir. Şekil 39'da bu çalışmalara ait uyarma ve ışıma spektrumları verilmiştir.

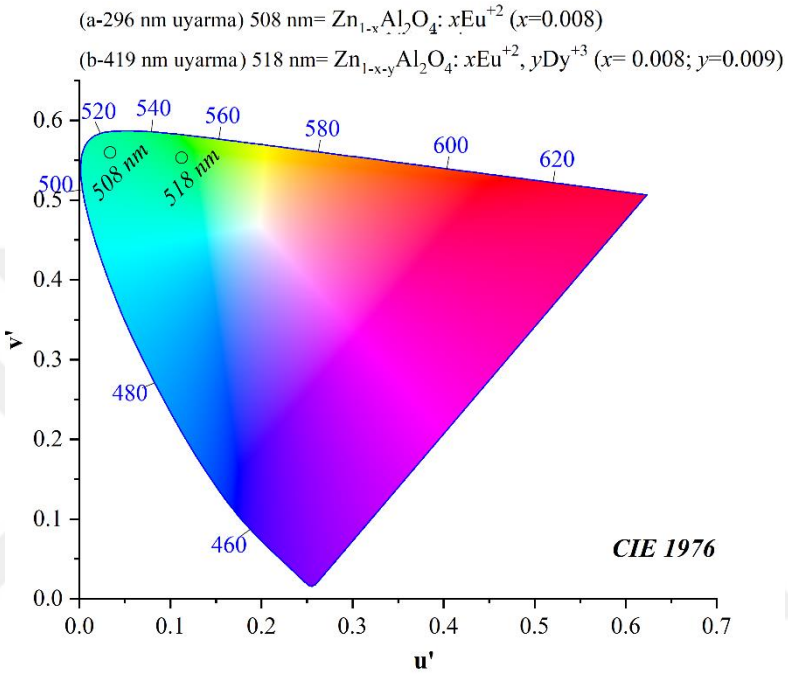


Şekil 4.39. $Zn_{1-x}Al_2O_4$: xEu^{+2} (x= 0.008) ve $Zn_{1-x-y}Al_2O_4$: xEu^{+2}, yDy^{+3} (x= 0.008; y= 0.009) ışıldarlarına ait karşılaştırmalı uyarma ve ışıma spektrumları

Şekil 4.39'da verilen uyarma ve ışıma spektrumlarında Eu^{+2} iyonunun $4f^65d^1$–$4f^7$ geçişi (515-535 nm) kaynaklı pikler elde edilmiş olup (He ve ark., 2018) $Zn_{1-x}Al_2O_4$: xEu^{+2} (x= 0.008) ışıldarı daha yüksek şiddette pik vermektedir. Dy^{+3} katkılı $Zn_{1-x-y}Al_2O_4$: xEu^{+2}, yDy^{+3} (x= 0.008; y= 0.009) ışıldarı ise yaklaşık olarak % 68 oranında daha düşük şiddettedir. Bu analizde dikkat çeken detay ise Dy^{+3} katkılı ışıldarın ışıma dalga boyunun (518 nm) yalnızca ışıma merkezli ışıldara (508 nm) göre 10 nm kadar ileride oluşmasıdır (Şekil 4.39 (b)). Aynı çalışmaya ait uyarma dalga boyunda da belirgin bir kayma söz konusudur (296 nm→419 nm). Elde edilen bu sonuçlar doğrudan XRD analizi ile Eu^{+2}, Dy^{+3} ve Zn^{+2} iyonlarının çapları ile ilişkilendirilebilir. $ZnAl_2O_4$ konut kristalde Zn^{+2} iyonlarının çapı 0.74 Å iken Eu^{+2} iyonları 1.30 Å (He ve ark., 2018) ve Dy^{+3} iyonları 1.05 Å (Kumari ve Dwivedi, 2016), dolayısıyla Eu^{+2} ve Dy^{+3} her ne kadar Zn^{+2}'nin yerini alacağı düşünülse de çap uyuşmazlığı (Eu^{+2} > Dy^{+3} > Zn^{+2}) nedeniyle Eu^{+2} ve Dy^{+3} birlikte Zn^{+2}'nin olması gereken yerlerde kristalde gerilmeye neden olacaktır. Bu gerilme kristalde kusur oluşumlarına neden olurken, XRD desenine ise pik kayması (shift) şeklinde yansımıştır. Benzer çalışmalarda da elde edilen sonuç, büyük çapta nadir toprak ya da herhangi türde katkı iyonları ve bunların artan konsantrasyonları konut kristallerde daha düşük çaptaki temel bileşenin yerini

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

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



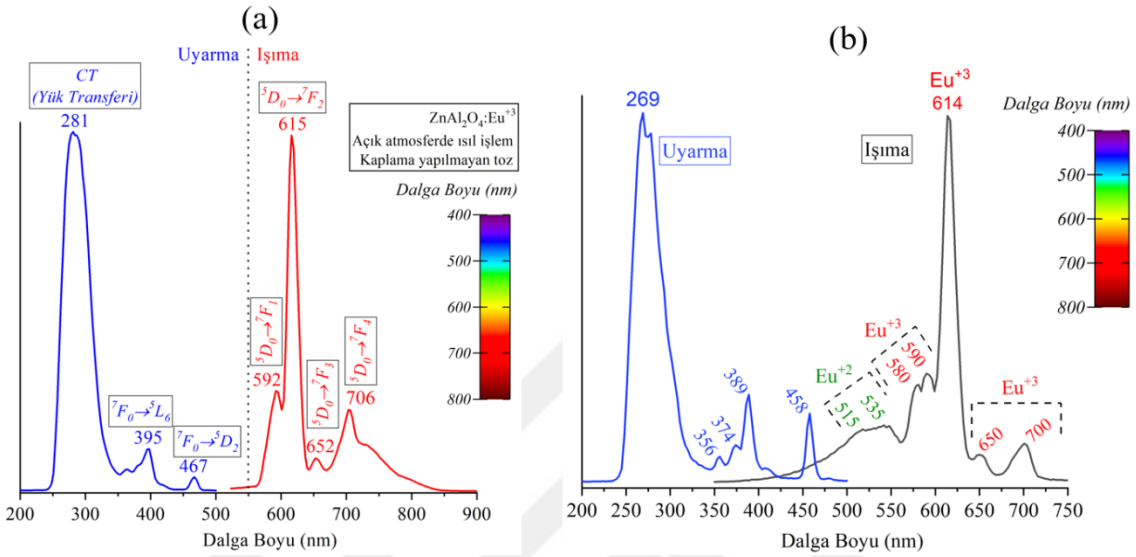
Şekil 4.40. CIE 1976 Renk diyagramında 508 nm'de ışıma yapan $Zn_{1-x}Al_2O_4$: xEu^{+2} (x= 0.008) ve 518 nm'de ışıma yapan $Zn_{1-x-y}Al_2O_4$: xEu^{+2}, yDy^{+3} (x= 0.008; y= 0.009) ışıldarlarına ait renk koordinatları

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

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

°C'de 5 saat (kül fırın) ve 1000 °C'de 2 saat (tüp fırın / % 1.5 H_2 + % 98.5 N_2) şeklinde gerçekleştirilmiştir. Üretilen bu ışıldarlar, fotolüminesans ve diğer analizleri yapıldıktan sonra ZA2-Yeşil ışıldarı olarak suda bekletme deneylerinde kullanılmıştır.

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



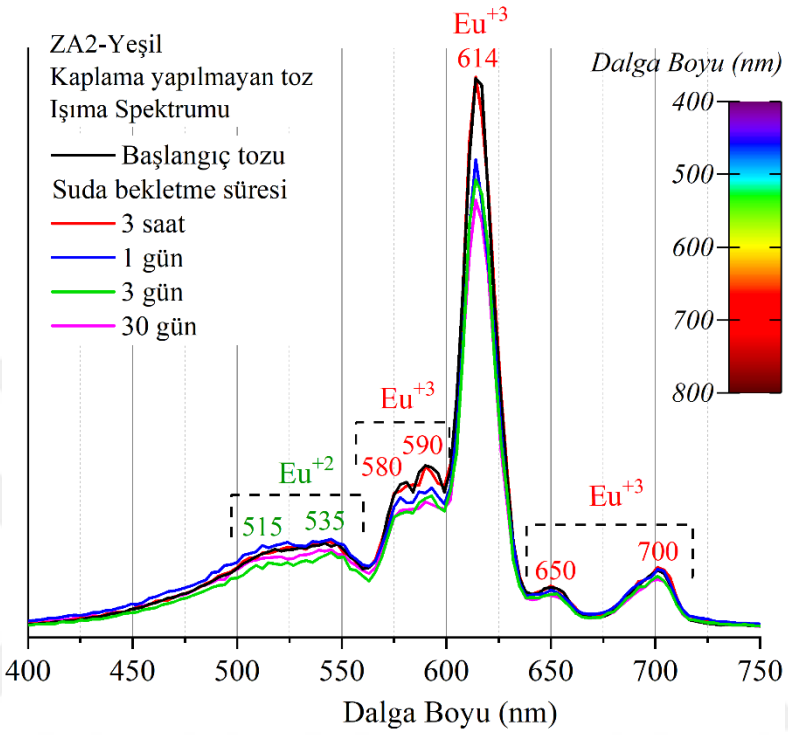
Şekil 4.41. $ZnAl_2O_4:Eu^{+3}$ (a) ve $ZnAl_2O_4:Eu^{+2/+3}$ (b) ışıldar tozlara ait fotolüminesans analiz sonuçları

Şekil 4.41 (a)'da verilen uyarma ve ışıma spektrumları doğrudan açık atmosferde, kül fırında ısıl işlemler uygulanan Eu^{+3}-katkılı $ZnAl_2O_4$ ZA2 konut kristale aittir. $ZnAl_2O_4:Eu^{+3}$ ışıldarına ait spektrumlar tamamıyla Eu^{+3} iyonuna ait geçişlerden oluşmaktadır. Özetle 281 nm (maksimum), 395 nm ve 467 nm uyarma bandları sırasıyla Eu^{+3} iyonlarına çevresindeki iyonlar tarafından yük transfer ($O^{-2}\rightarrow Eu^{+3}$) geçişi, $^7F_0\rightarrow{}^5L_6$, ve $^7F_0\rightarrow{}^5D_2$ geçişleri kaynaklıdır. 592 nm, 615 nm (maksimum), 652 nm ve 706 nm ışıma bandları ise Eu^{+3} iyonlarının sırasıyla $^5D_0\rightarrow{}^7F_J$ (J=0-4) geçişlerine aittir (Li ve ark., 2007; Silva ve ark., 2011; Koao ve ark., 2014).

Şekil 4.41 (b)'de verilen uyarma ve ışıma spektrumları ise % 1.5 H_2 + % 98.5 N_2 gaz karışımlı indirgen atmosferde quartz tüpte ısıl işlemleri tamamlanan Eu^{+2}-katkılı ışıldara aittir. Işıma spektrumunda ilk dikkat çeken nokta, ışıldarın maksimumu Eu^{+3}-iyonunun $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ geçişine ait dalga boyu (614 nm) olmakla birlikte (Li ve ark., 2007; Silva ve ark., 2011; Koao ve ark., 2014), Eu^{+2} iyonunun $4f^65d^1$–$4f^7$ geçişi (515-535 nm) kaynaklı geniş band pik de yer almaktadır (He ve ark., 2018). Bu pik, 614 nm'deki keskin pikte 580 nm ve 590 nm'de oluşan pikler gibi yarılma/yarım pik şeklindedir. Her

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

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



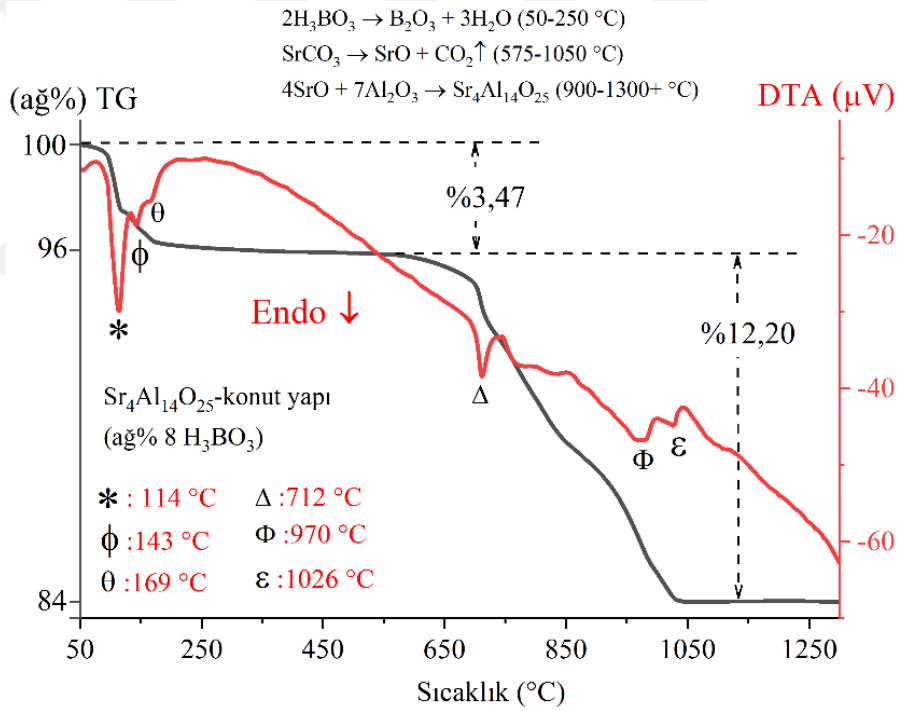
Şekil 4.42. Suda 3 saat, 1 gün, 3 gün ve 30 gün bekletilen ZA2-Yeşil ışıldar tozlara ait karşılaştırmalı ışıma spektrumları

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

4.4. SA14-MY Işıldar Malzemelere Ait Deneysel Sonuçlar

4.4.1. Termal analiz sonuçları

SA14-MY ışıldar tozların stokiyometrik olarak tartılan ve karıştırılan bileşenlerinin termal analizleri yapıldıktan sonra ısıl işlem süreçleri hakkında fikir sahibi olunmuştur. Deneysel çalışmalarda değinildiği gibi $Sr_4Al_{14}O_{25}$ konut kristali oluşturulurken kullanılan $SrCO_3$ ve H_3BO_3 (borik asit) bileşenleri ısıl süreçte dekompozisyona uğrarlar, daha sonra sırasıyla SrO ve B_2O_3 olarak, Al_2O_3 ile birlikte yapının oluşumunda rol alırlar. Bu ısıl dekompozisyonlar yine deneysel çalışmalarda verilen 3.4 ve 3.5 numaralı tepkimeler şeklinde gerçekleşmektedir. Isıl dekompozisyonlar ve bileşenlerin bileşik oluşturmaları hakkında Şekil 4.43'de verilen DTA/TG eğrilerinden bilgi sahibi olunmuştur.

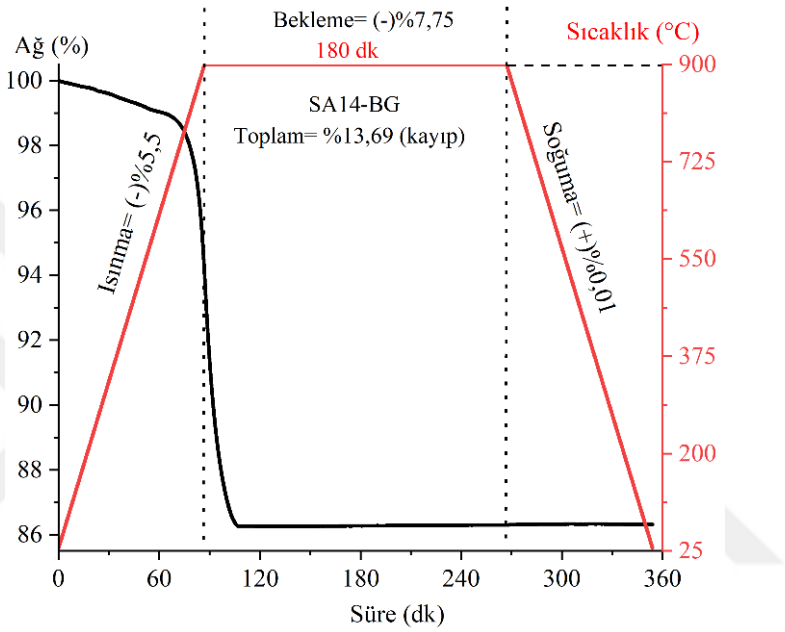


Şekil 4.43. $Sr_4Al_{14}O_{25}$ konut kristale ait sıcaklığa bağlı DTA/TG eğrileri

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

bozunması sırasında ortamdan su uzaklaşmasıdır. 550-1050 °C sıcaklık aralığındaki endotermik pik grupları ve TG'de % 12.20 (teorik % 12.20 CO_2↑) oranındaki ağırlık kaybı ise tepkime 3.4'de gerçekleşen $SrCO_3$'ün bozunarak CO_2'nin uzaklaşması nedeniyle oluşmuştur.

SA14-MY ışıldarına ait kimyasalların stokiyometrik karışımına ısıl işlemlerden önce detaylı TGA analizi de yapılarak $SrCO_3$ ve H_3BO_3'ün bozunması için gereken ön-ısıl işlem süreci ile ilgili bilgi sahibi olunmuştur (Şekil 4.44).



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

Şekil 4.44'de verilen sıcaklığa ve zamana bağlı TGA analizi, SA14-MY ışıldar tozunun kimyasallarında meydana gelecek olan bozunmalar için gereken ön-ısıl işlem sürecini belirlemek için yapılmıştır. TGA eğrisine göre 900 °C'ye kadar (% 5 .5) ve bu sıcaklıkta 3 saatlik bekleme süresince (% 7.75) önemli derecede ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Soğuma süresince ağırlıkta dikkate değer bir değişim olmamıştır (% 0.01 artış). Dolayısıyla bu ışıldar için TGA analizi ile belirlenen ön-ısıl işlem süreci 900 °C'de 3 saat bekletmek suretiyle yapıyı oluşturacak olan $SrCO_3$ ve H_3BO_3'ün tamamıyla bozunması (tepkime 4.4 ve 4.5) için yeterli olacağını göstermektedir.

4.4.2. XRD analiz sonuçları

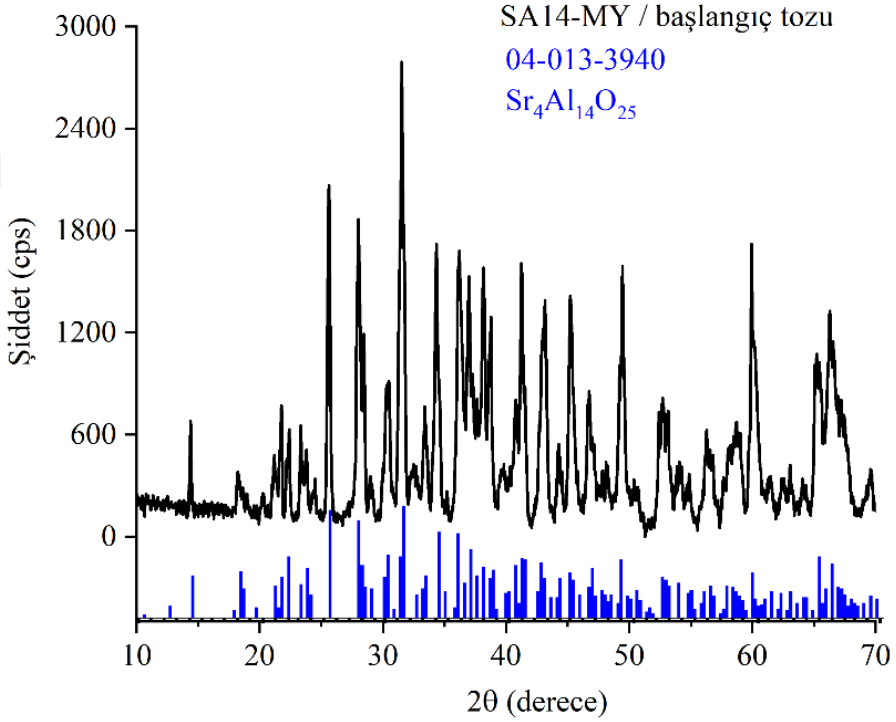
SA14-MY ışıldarında $Sr_4Al_{14}O_{25}$ konut kristalinin tek fazlı oluşumu için kül fırınında öncelikle 900 °C'de 3 saat ön-ısıl işlem, sonrasında tüp fırında 1350 ^oC'de 250 dakika ısıl işlem uygulanmıştır. Bu sürecin belirlenmesinde gerek daha önce bu konuda yapılmış çalışmaların gerekse bu konuda edinilen tecrübeler ve termal analizlerin katkısı olmuştur. Aşağıda bu ışıldara ait XRD verileri (Çizelge 4.7) ve kaydedilen toz deseni (Şekil 4.45) verilmiştir.

Çizelge 4.7. SA14-MY ışıldar tozlara ait XRD verileri

No	h	k	l	d (Å)	2θ (°)	I/I_0
1	2	0	0	12.29516	7.184	44.3
2	4	0	0	6.25186	14.156	38.3
3	0	0	1	4.93556	17.958	29.9
4	2	0	1	4.50694	19.682	19.4
5	0	2	0	4.28250	20.725	16.2
6	1	1	1	4.16605	21.311	43.5
7	6	0	0	4.05703	21.890	49.2
8	4	0	1	3.89510	22.812	12.5
9	3	1	1	3.80989	23.329	20.3
10	4	1	1	3.50027	25.426	100.0
11	0	2	1	3.23128	27.583	39.4
12	1	2	1	3.20463	27.817	53.3
13	6	0	1	3.14105	28.392	31.5
14	8	0	0	3.05135	29.245	30.8
15	3	2	1	2.98709	29.888	40.6
16	6	1	1	2.95811	30.188	61.0
17	4	2	1	2.84905	31.373	86.4
18	2	3	0	2.75845	32.431	7.7
19	7	1	1	2.71666	32.944	13.7
20	5	2	1	2.69618	33.201	15.8
21	8	0	1	2.60619	34.383	74.5
22	6	2	1	2.55944	35.031	22.8
23	8	1	1	2.50529	35.814	81.0
24	0	3	1	2.44771	36.686	70.7
25	9	0	1	2.40387	37.379	55.7
26	7	2	1	2.38030	37.763	56.2
27	3	3	1	2.34490	38.356	43.8
28	4	3	1	2.26472	39.770	5.7
29	8	2	1	2.23349	40.350	94.3
30	5	3	1	2.19886	41.013	65.6
31	0	4	0	2.12254	42.559	58.3
32	12	0	0	2.06066	43.902	16.0
33	7	0	2	2.01231	45.014	40.1
34	7	1	2	1.95302	46.459	34.8
35	8	3	1	1.92463	47.185	17.4
36	4	4	1	1.85671	49.023	33.4
37	7	2	2	1.81685	50.172	5.9
38	8	4	0	1.75071	52.207	25.5

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

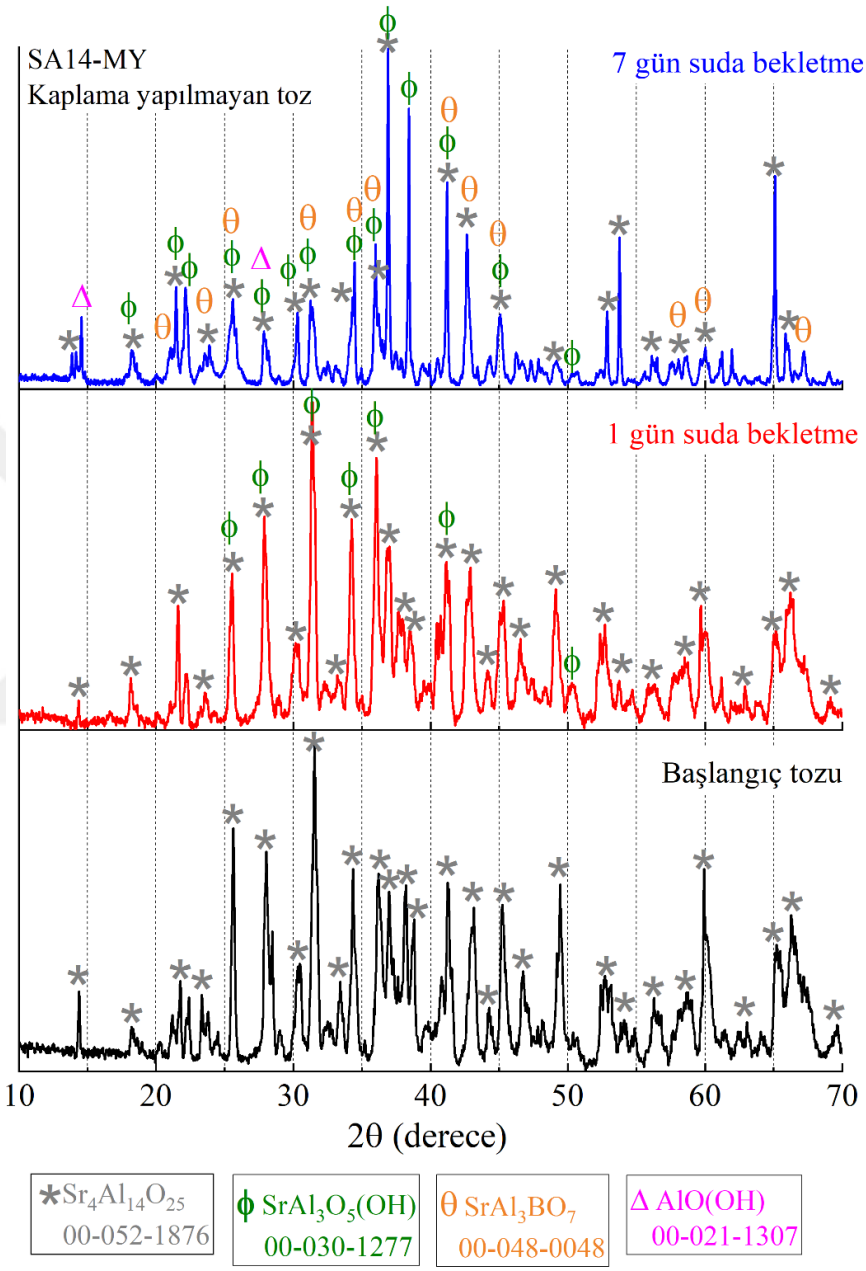
No	h	k	l	d (Å)	2θ (°)	I/I_0
39	13	1	1	1.73644	52.669	14.9
40	7	4	1	1.70746	53.634	9.2
41	6	3	2	1.68830	54.292	7.2
42	14	2	0	1.63987	56.034	10.5
43	1	4	2	1.59976	57.568	19.5
44	9	4	1	1.58947	57.976	16.9
45	3	5	1	1.57601	58.519	16.7
46	11	2	2	1.55057	59.575	24.1
47	1	2	3	1.52008	60.895	12.1
48	8	5	0	1.49606	61.979	14.5
49	7	0	3	1.48485	62.500	14.1
50	7	4	2	1.47035	63.187	4.2
51	14	3	1	1.46136	63.621	6.7
52	8	4	2	1.43666	64.847	37.3
53	0	6	0	1.41473	65.979	63.1
54	10	5	0	1.40384	66.557	13.3
55	2	5	2	1.39570	66.996	15.8
56	4	5	2	1.36242	68.859	7.1



Şekil 4.45. SA14-MY ışıldar tozlara ait XRD deseni

SA14-MY ışıldar tozlara ait Şekil 4.45'deki XRD desenine göre $Sr_4Al_{14}O_{25}$ konut kristali Ortorombik sistemde tek fazlı olarak kristallenmiş ve 04-013-3940 numaralı PDF kart ile indislenmiştir. Birim hücre parametreleri ise a=24.745 Å b=8.474 Å c=4.881 Å ve α=β=γ=90° olarak belirlenmiştir.

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



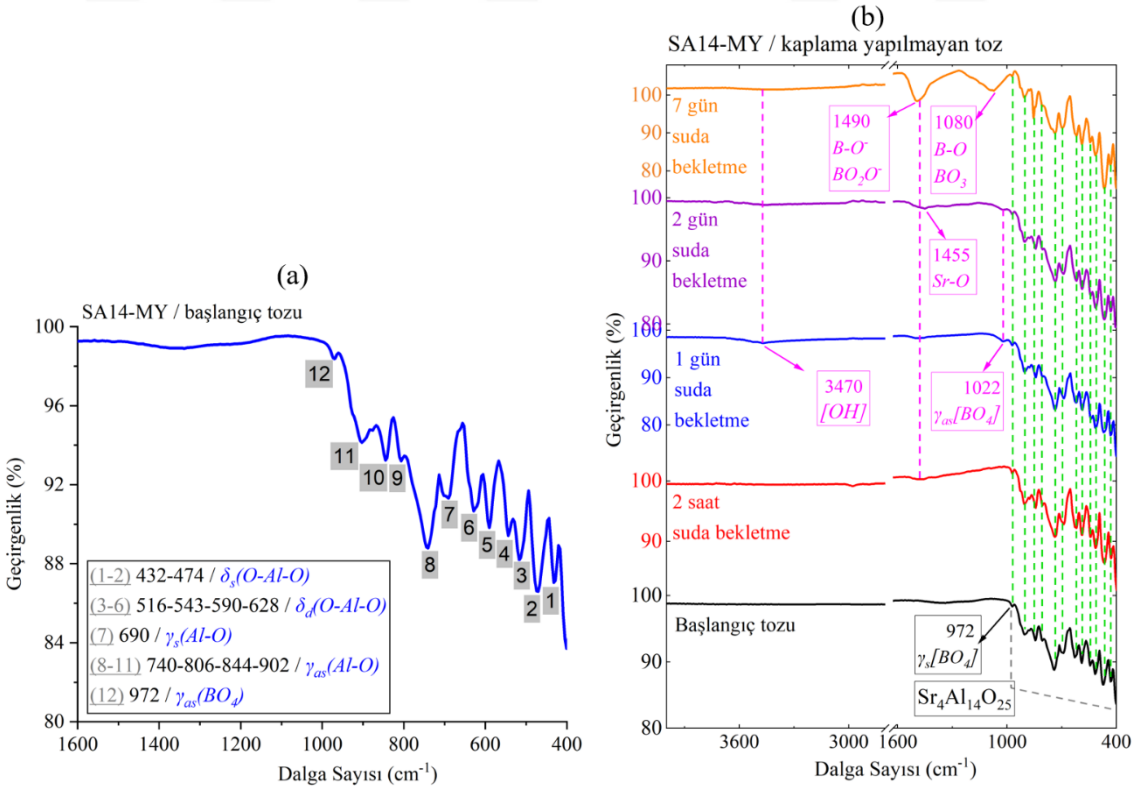
Şekil 4.46. SA14-MY başlangıç ışıldarı ile 1 gün ve 7 gün suda bekletilen tozlara ait karşılaştırmalı XRD desenleri

Şekil 4.46'da verilen XRD desenlerine göre SA14-MY ışıldarı suda 1 gün sonunda tanecik yüzeyinden başlayan kısmi bir yapısal bozunmaya uğramıştır. Bu süreç sonunda tozlar yine $Sr_4Al_{14}O_{25}$ konut kristale ait pdf kart ile indislenmiştir. Ayrıca, aynı desen $SrAl_3O_5(OH)$ fazı ile de indislenebilmiştir. Bu fazın varlığı taneciklerde yapısal

bozunmanın başladığını göstermektedir. Suda bekletme süresi 7 güne çıkartıldığında birden fazla ikincil faz oluşmuştur. XRD deseni de başlangıç tozun deseninden farklıdır. $SrAl_3O_5(OH)$ ve AlO(OH) gibi hidrat esaslı fazların yanı sıra $SrAl_3BO_7$ borat fazının indislenmiş olması, $Sr_4Al_{14}O_{25}$ konut kristali oluşturmak için ağırlıkça % 8 oranında ilave edilen H_3BO_3 varlığı ile ilişkilidir. Bu ışıldarlarda bor iyonları (B^{+3}, iyonik yarıçap= 0.11 Å), ısıl işlemlerde konut kristal oluşurken Al^{+3} (iyonik yarıçap= 0.39 Å) yerine geçmektedir (Clabau ve ark., 2005). Dolayısıyla suda bozunan konut kristaldeki bu bor iyonları $SrAl_3BO_7$ faz oluşumunda rol oynamıştır. Bu faz, $SrAl_4O_7$ fazı ile benzerdir. Diğer önemli husus ise, $Sr_4Al_{14}O_{25}$ yapısının bozunduğunda $SrAl_4O_7$ ve $SrAl_2O_4$ fazlarına dönüştüğü bu konuda yapılmış çalışmalarda da bahsedilmiştir (Capron ve ark., 2003). Bu ışıldarın sudaki yapısal kararlılığı BA2-Yeşil ve CA2-Mor ışıldarlarına göre daha uzun sürelidir, ancak kristal belirli bir zaman alsa da suda bozunmaktadır.

4.4.3. FT-IR analizi sonuçları

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



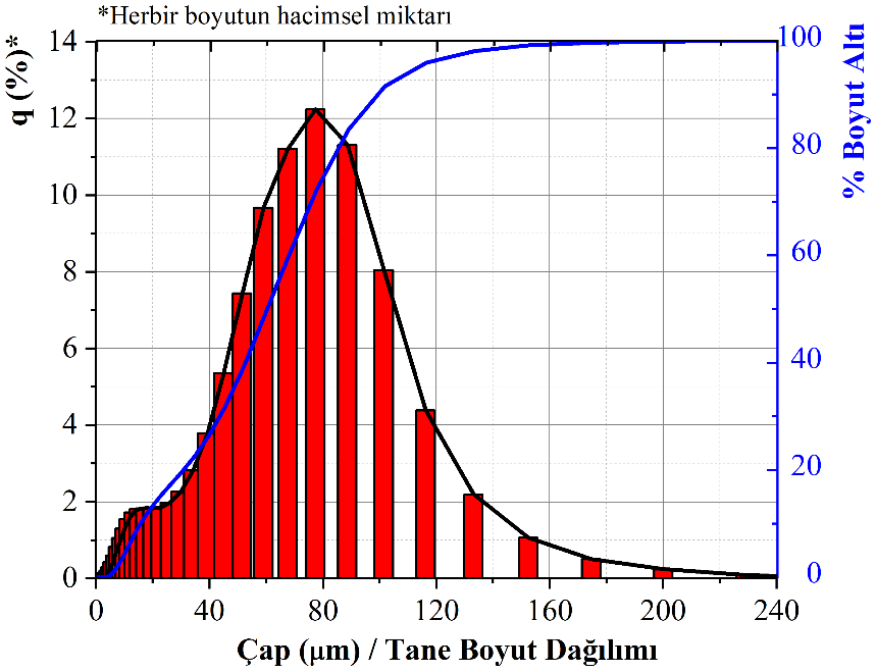
Şekil 4.47. SA14-MY (a) ışıldar başlangıç tozuna ve (b) farklı zaman aralıklarında suda bekletilen tozlara ait FTIR analiz sonuçları

Şekil 4.47 (a)'da verilen FTIR sonucuna göre SA14-MY ışıldarının 400 cm^{-1} ile 1050 cm^{-1} arasında oluşan tüm bandları, $Sr_4Al_{14}O_{25}$ konut kristalin aktif kızılötesi (IR) titreşimsel absorbsiyon pikleridir. 432 ve 474 cm^{-1}'deki pikler O–Al–O simetrik bağa aittir. 500 cm^{-1}-650 cm^{-1} arasındaki çoklu pik grubu asimetrik bükme bandı O-Al-O bağ titreşimlerine aittir. 690 cm^{-1} oluşan simetrik gerilme bandı Al-O titreşimleri, 700 cm^{-1}-950 cm^{-1} arasındaki bir diğer çoklu pik grubu ise asimetrik gerilme bandına aittir. Son olarak 972 cm^{-1}'deki pik zayıf pik, tetrahedral BO_4 birimlerinin B-O germe titreşimleri ile ilgilidir. Bu pik, ışıldar hazırlanırken ilave edilen borik asit nedeniyle, $Sr_4Al_{14}O_{25}$ kristalinde AlO_4 matrisi içindeki BO_4'ün varlığını göstermektedir (Thompson, 2012; Thompson ve ark., 2012; Li ve ark., 2017).

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

4.4.4. Tane boyut dağılım analizi sonuçları

Tez çalışmalarında üretilen ve öğütüldükten sonra 25-75 μm aralığında elenen SA14-MY ışıldar tozlar için yapılan lazer saçılımlı tane boyut dağılımı analiz sonucu Şekil 4.48'de; kümülatif çap yüzdeleri ise Çizelge 4.8'de verilmiştir.



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

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

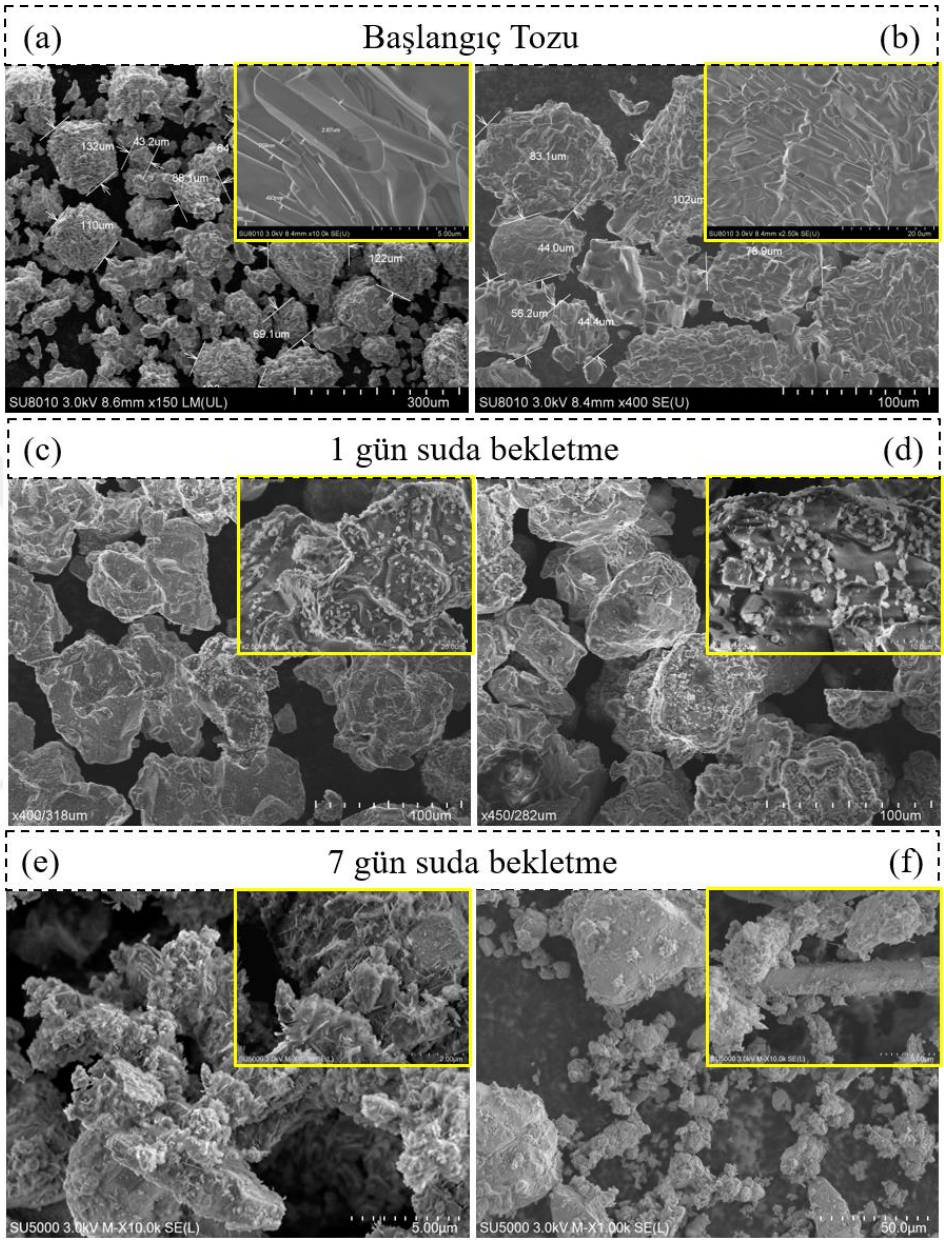
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
(%)	5	10	20	30	40	60	70	80	90	98
(µm)	10.25	15.28	30.42	43.13	52.15	67.57	75.49	84.95	98.86	132.09

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

4.4.5. SEM ve dijital optik mikroskop karakterizasyon sonuçları

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

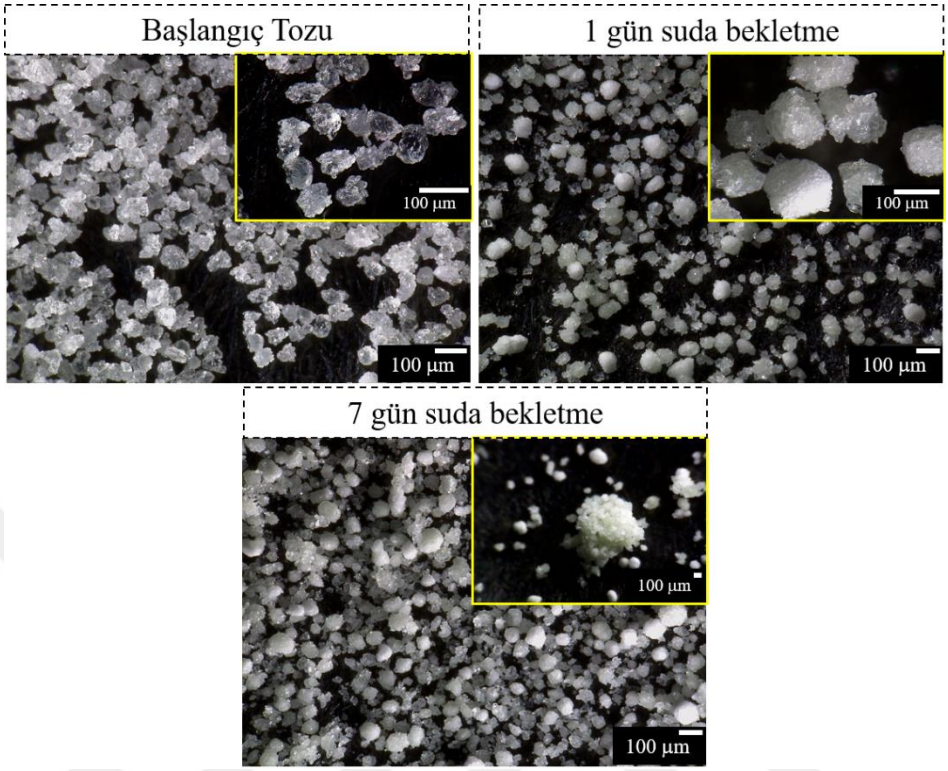
kalacak şekilde elekten geçirilmiştir. Ayrıca, Şekil 4.49 ve 4.50'de SA14-MY ışıldarının suda 1 gün ve 7 gün bekletilen çalışmalarına ait SEM ve dijital optik mikroskop görüntüleri de bir arada verilmiştir.



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

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

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

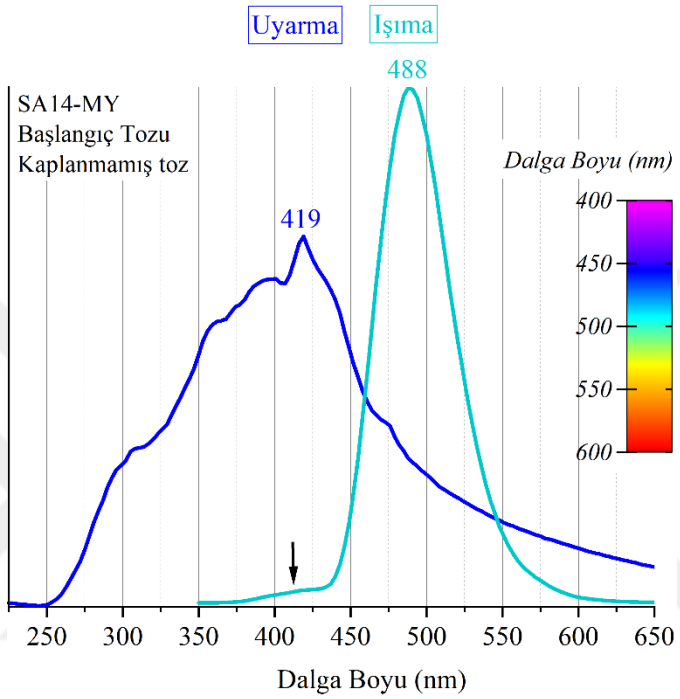


Şekil 4.50. SA14-MY ışıldar başlangıç tozu ile 1 gün ve 7 gün suda bekletilen tozlara ait dijital optik mikroskop görüntüleri

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

4.4.6. PL spektrofotometre analiz sonuçları

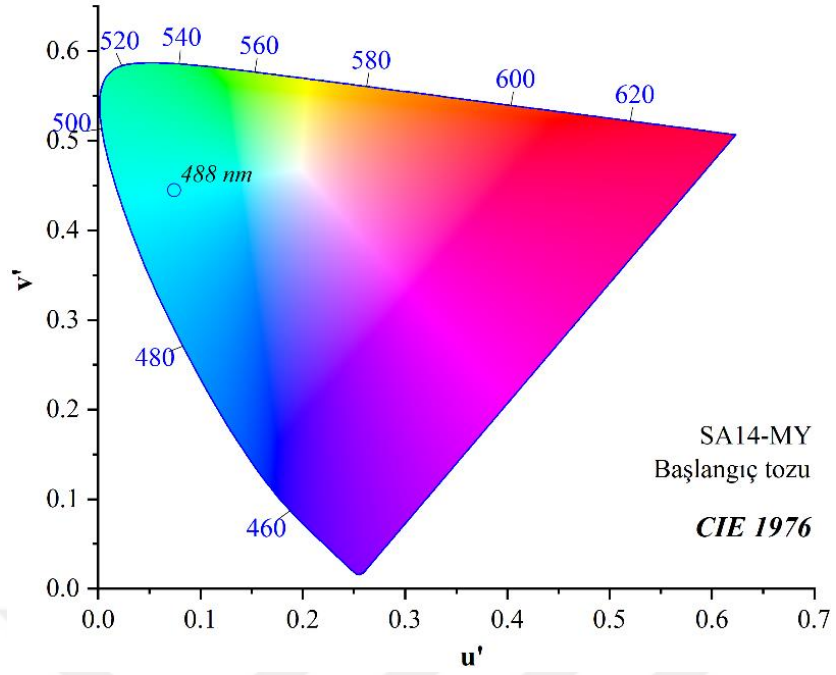
SA14-MY ışıldarının ışıma özellikleri ile ilgili çalışmalar, daha önceki tecrübeler ve belirlenmiş bir kompozisyon esas alınarak yapılmıştır. Şekil 4.51'de borik asit katkılı $Sr_{4-x-y}Al_{14}O_{25}:xEu^{+2}, yDy^{+3}$ (*x= 0.005; y= 0.015*) ışıldarına ait PL uyarma ve ışıma spektrumları verilmiştir.



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

SA14-MY ışıldar tozlar 900 °C 3 saat ön-ısıl işlem ve % 1.5 H_2, % 98.5 N_2 karışım gaz atmosferinde 1350 °C 250 dk ısıl işlem sonucunda üretilmiştir. Şekil 4.51'de gösterilen uyarma ve ışıma spektrumlarına göre 488 nm'deki ışıma spektrumu Eu^{+2} iyonunun $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ geçişi; 419 nm geniş band uyarma bandı Eu^{+2} iyonunun $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ geçişi kaynaklıdır. Ayrıca, ışıma spektrumunda aşağı yönlü siyah okla işaretlenen ve yaklaşık olarak 410 nm'de düşük şiddetteki pik oluşumu $Sr_4Al_{14}O_{25}$ konut kristalinde Sr^{+2} iyonlarının iki farklı kristalografik konumda olması ile ilgilidir. Bu durum şu şekilde açıklanabilir: Eu^{+2} (1.30 Å) ve Sr^{+2} (1.31 Å) iyonları birbirine oldukça yakın yarıçaplarda oldukları için konut kristalde her iki farklı Sr^{+2} konumunda Eu^{+2} iyonlarının da bulunma ihtimali vardır (Lin ve ark., 2002; Wu ve ark., 2008).

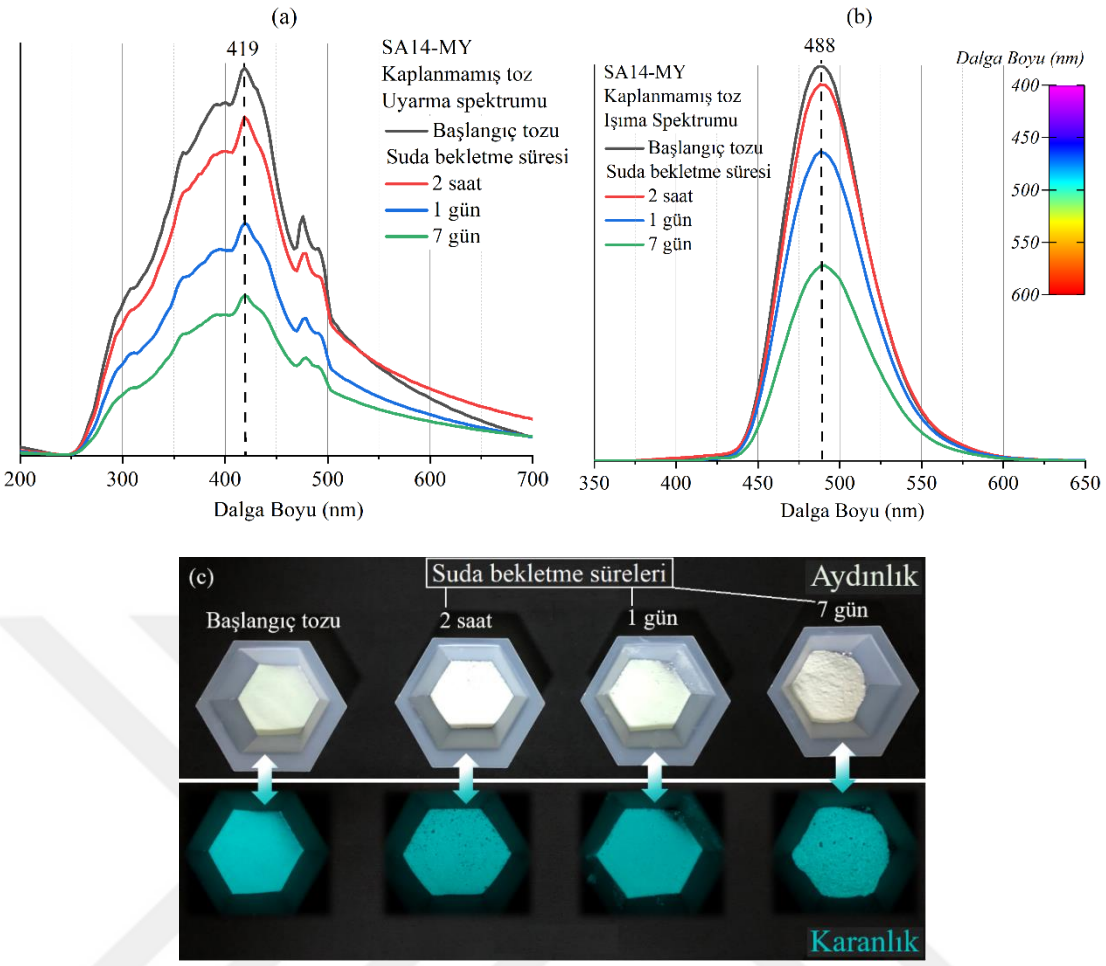
Şekil 4.52'de 419 nm uyarma altında oluşan ışımaya ait koordinatlar CIE 1976 renk diyagramında gösterilmiştir.



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

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

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



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

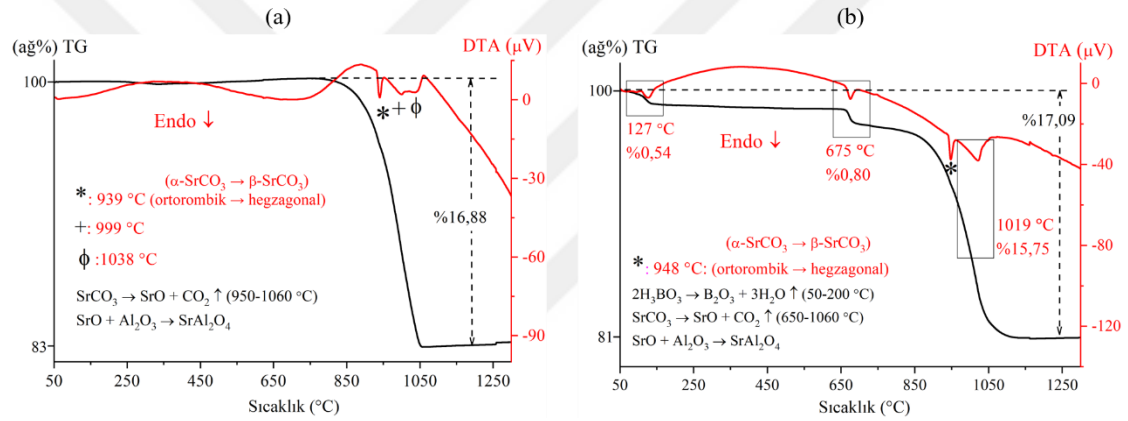
Şekil 4.53 (a) ve (b)'de verilen uyarma ve ışıma spektrumları, SA14-MY ışıldar tozlarının su içerisinde CA2-Mor ve özellikle BA2-Yeşil ışıldar tozlar gibi hızlı bozunmaya uğramadığını, ışıma dalga boyları değişmeksizin şiddetin düştüğünü, dolayısıyla ışıma özelliklerinin de bu ışıldarlarla aynı oranda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

4.5. SA2-Yeşil Işıldar Malzemelere Ait Deneysel Sonuçlar

4.5.1. Termal analiz sonuçları

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

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

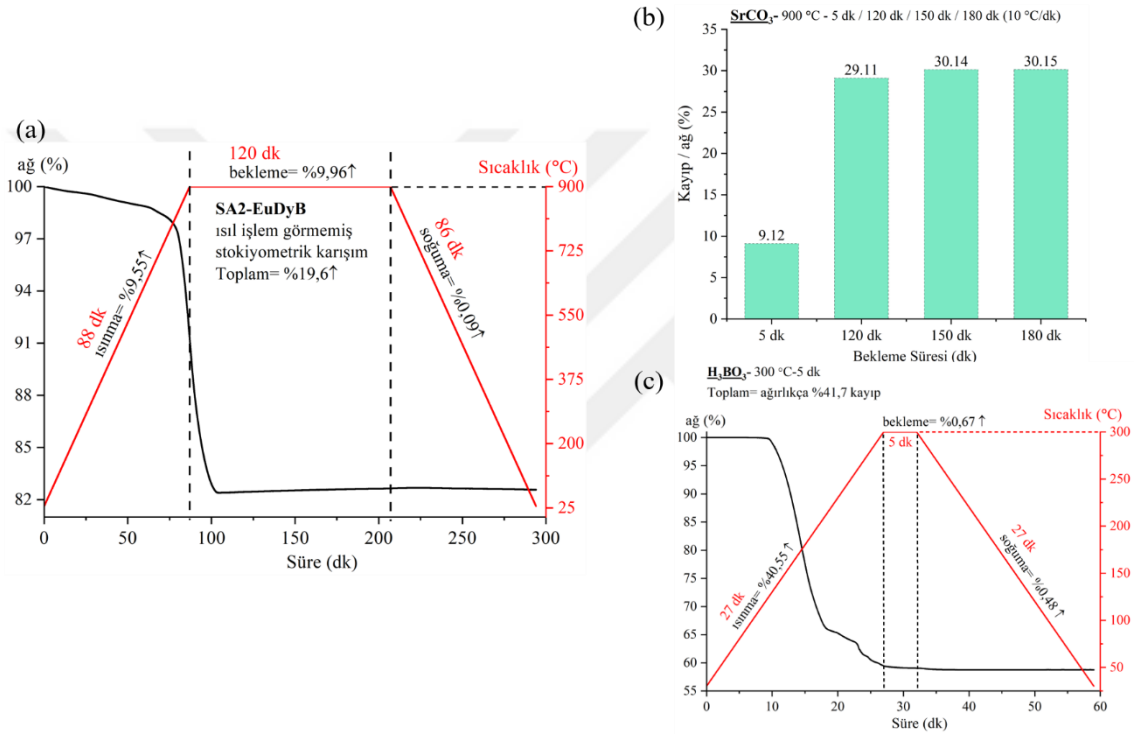


Şekil 4.54. H_3BO_3 (a) katkılamadan ve (b) katkılanarak hazırlanan, ısıl işlem uygulanmamış $SrAl_2O_4$ konut kristal çalışmasına ait sıcaklığa bağlı DTA/TG eğrileri

H_3BO_3 katkılamadan hazırlanan SA2-konut kristalin ısıl işlem görmemiş stokiyometrik karşımına ait Şekil 4.54 (a)'da verilen DTA/TG eğrisinde ağırlıkça yaklaşık % 17 (teorik % 17.28) düşüş, 3.4 numaralı tepkimede verilen 1 mol $SrCO_3$'ün ön-ısıl işlem sırasında SrO'ya ısıl bozunması ile ilgilidir. Isıl bozunmadan önce $SrCO_3$, ortorombikten hegzagonal (DTA, endotermik pik/939 °C) $SrCO_3$ polimorfuna dönüşmüştür (Weinbruch ve ark., 1992; Ptacek ve ark., 2015). TG eğrisinde ağırlık kaybı yaklaşık 950 °C-1060 °C sıcaklık aralığında tamamlanmıştır (DTA/999 °C ve 1038 °C endotermik pikler). Şekil 4.59 (b)'de ise H_3BO_3 katkılı konut kristalin karışımına ait DTA/TG eğrisi verilmiştir. Bu eğrinin Şekil 4.59 (a)'daki analiz sonucundan farkı yapı oluşum sıcaklığının düşürülmesine yardımcı olması için katkılanan H_3BO_3'ün ısıl bozunmasıdır. 50-200 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen bu bozunma TG eğrisinde ağırlıkça % 0.54 (teorik % 0.53 $H_2O\uparrow$) kayıp ve DTA'da 127

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

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



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

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

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

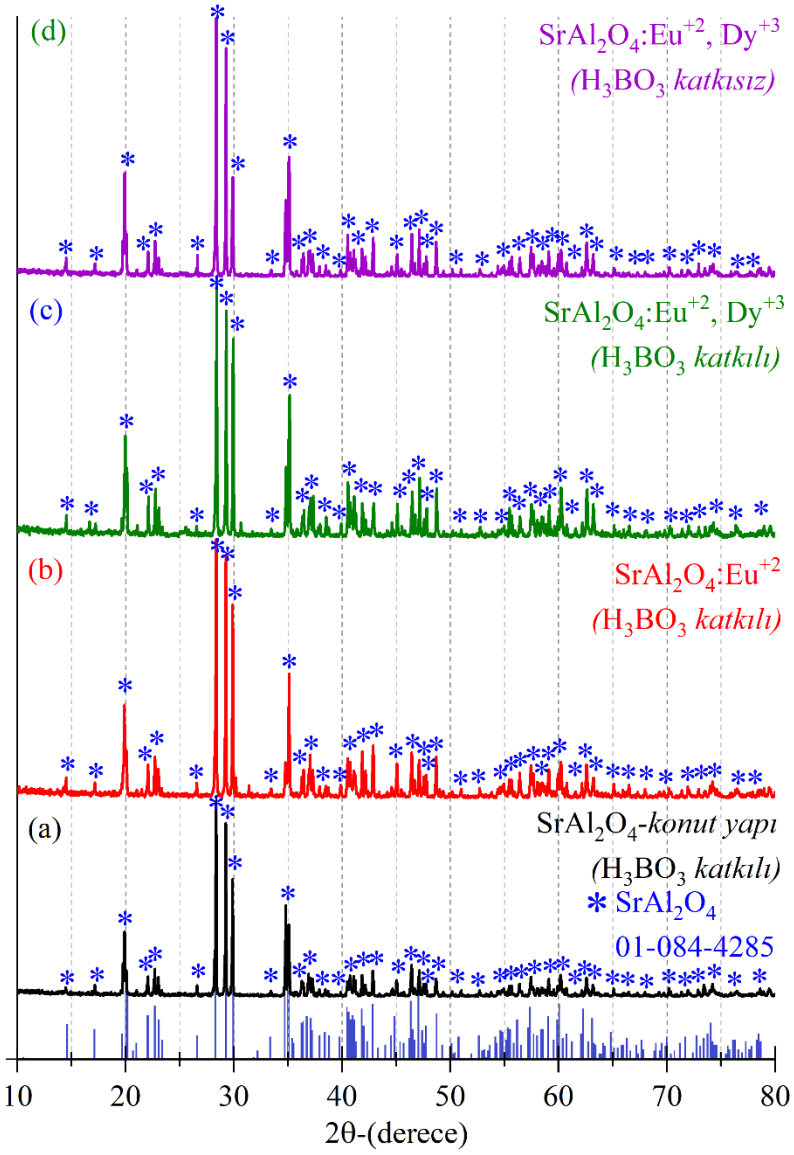
Sonuç olarak, Şekil 4.55 (a-b-c) birlikte değerlendirildiğinde SA2-Yeşil ışıldarının kimyasallarının ısıl bozunmaları için 900 °C'de 180 dk bir ön-ısıl işlem süreci uygun görülmüştür (Rojas-Hernandez ve ark., 2015).

4.5.2. XRD analiz sonuçları

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

Çizelge 4.9. H_3BO_3 katkılı SA2-Yeşil ışıldar tozlara ait XRD verileri

No	h	k	l	d (Å)	2θ (°)	I/I_0
1	-1	0	1	4.49775	19.723	3.8
2	1	1	1	3.89723	22.800	3.0
3	-1	2	1	3.35162	26.574	3.6
4	2	2	0	3.14255	28.378	84.3
5	2	1	1	3.05093	29.249	100.0
6	3	0	0	2.98818	29.877	77.7
7	-2	1	1	2.80621	31.864	3.0
8	3	1	0	2.68311	33.368	4.0
9	0	0	2	2.58107	34.728	35.4
10	0	3	1	2.56065	35.014	80.5
11	0	1	2	2.47425	36.278	15.9
12	-3	1	1	2.43756	36.844	17.0
13	-1	1	2	2.41439	37.210	24.7
14	3	2	0	2.37672	37.822	8.2
15	1	1	2	2.34204	38.404	5.2
16	3	1	1	2.29063	39.301	11.0
17	-2	0	2	2.26473	39.770	5.4
18	0	2	2	2.23070	40.402	34.9
19	-2	3	1	2.22098	40.587	27.5
20	0	4	0	2.20106	40.971	16.5
21	-1	2	2	2.16430	41.699	22.0
22	2	0	2	2.14932	42.003	11.6
23	4	0	0	2.11526	42.712	61.3
24	0	4	1	2.01930	44.849	14.8
25	-4	0	1	1.99016	45.543	13.7
26	-1	4	1	1.97990	45.792	6.9
27	0	3	2	1.93454	46.929	21.9
28	4	2	0	1.90110	47.806	7.6
29	1	3	2	1.86861	48.690	19.6
30	-4	2	1	1.79016	50.973	2.4
31	3	4	0	1.73713	52.646	2.6
32	-1	1	3	1.67267	54.841	6.0
33	-4	1	2	1.65199	55.587	9.4
34	1	4	2	1.63339	56.276	9.7
35	-2	0	3	1.61905	56.819	6.0
36	-5	1	1	1.60536	57.349	15.7
37	-1	2	3	1.58905	57.993	6.2
38	-2	4	2	1.57933	58.384	8.7
39	3	3	2	1.56485	58.978	14.4
40	1	2	3	1.55355	59.449	5.4
41	2	4	2	1.53788	60.117	19.4
42	-5	2	1	1.52725	60.579	7.1
43	-3	0	3	1.50819	61.427	2.2
44	4	2	2	1.49579	61.992	3.5
45	5	2	1	1.48568	62.461	19.3
46	0	6	0	1.47318	63.052	13.5
47	-4	3	2	1.45777	63.796	11.4
48	-5	1	2	1.43412	64.976	6.2
49	-3	2	3	1.40861	66.303	6.7
50	-5	3	1	1.40342	66.579	8.2
51	6	0	0	1.39740	66.904	2.9
52	1	6	1	1.38080	67.817	3.2
53	-6	1	1	1.35827	69.099	3.0



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

Şekil 4.56'de verilen $SrAl_2O_4$ konut kristalli çalışmalara ait XRD desenleri oldukça benzerdir. Işıldar malzemeler hazırlanırken Eu^{+2} ışıma merkezli ile Eu^{+2} ışıma merkezli ve Dy^{+3} katkılı çalışmalarda Eu^{+2} ve Dy^{+3} iyonları konut kristalde Sr^{+2} iyonlarının yerini alacak şekilde ilave edilmişlerdir. Sr^{+2} iyonlarının çapı 1.31 Å iken Eu^{+2} iyonları 1.30 Å ve Dy^{+3} iyonları 1.02 Å (Clabau ve ark., 2005), dolayısıyla Eu^{+2} ve Dy^{+3} her ikisi de Sr^{+2} yerine geçebilecek büyüklükte iyonlardır. Bu nedenle, $Sr_{1-x}Al_2O_4:xEu^{+2}$ ve $Sr_{1-x-y}Al_2O_4:xEu^{+2}, yDy^{+3}$ ışıldarlarına ait konut kristallerde herhangi bir gerilmeye bağlı hata olmayacağı için, XRD desenlerinde de pik kayması ya da ikincil fazlar nedeniyle pik oluşumları söz konusu olmamıştır.

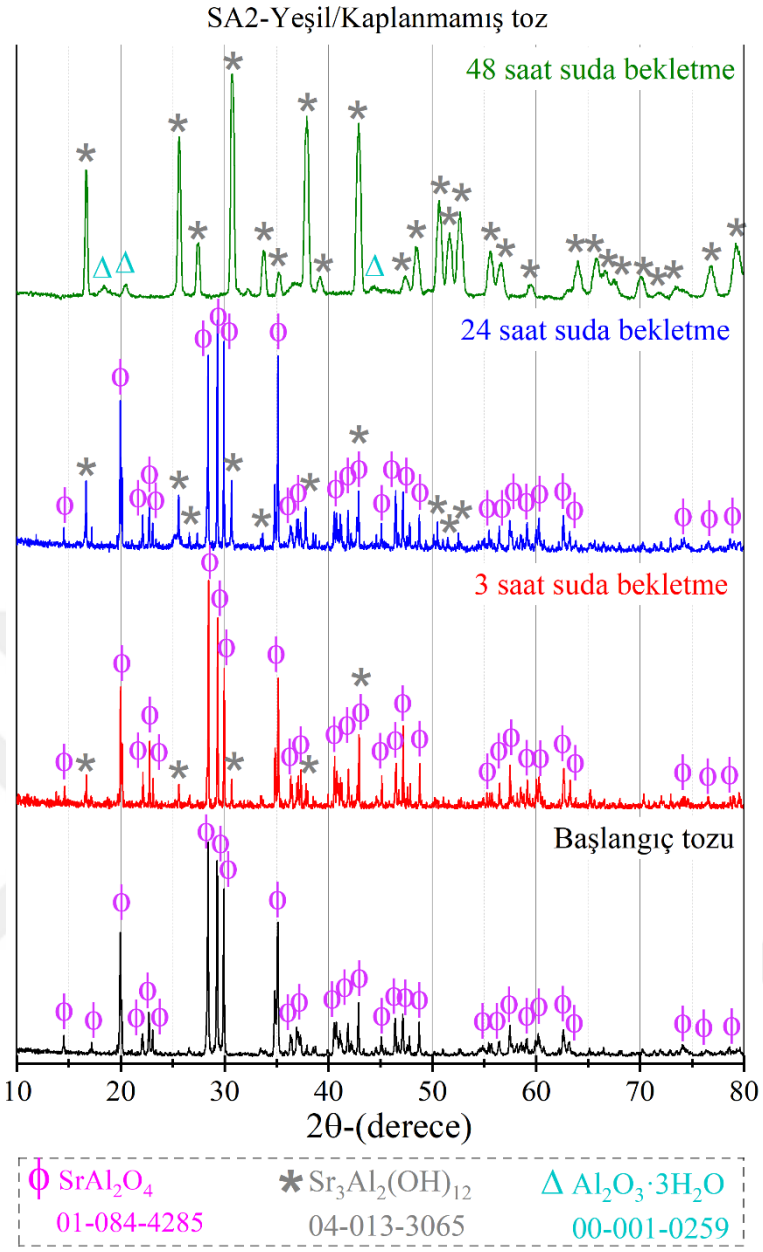
Üzerinde durulması gereken diğer önemli husus ise, katkısız konut ya da Eu^{+2} ve Eu^{+2}, Dy^{+3} katkılı konut çalışmalarında ısıl işlem sırasında yapı oluşumunu

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

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

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

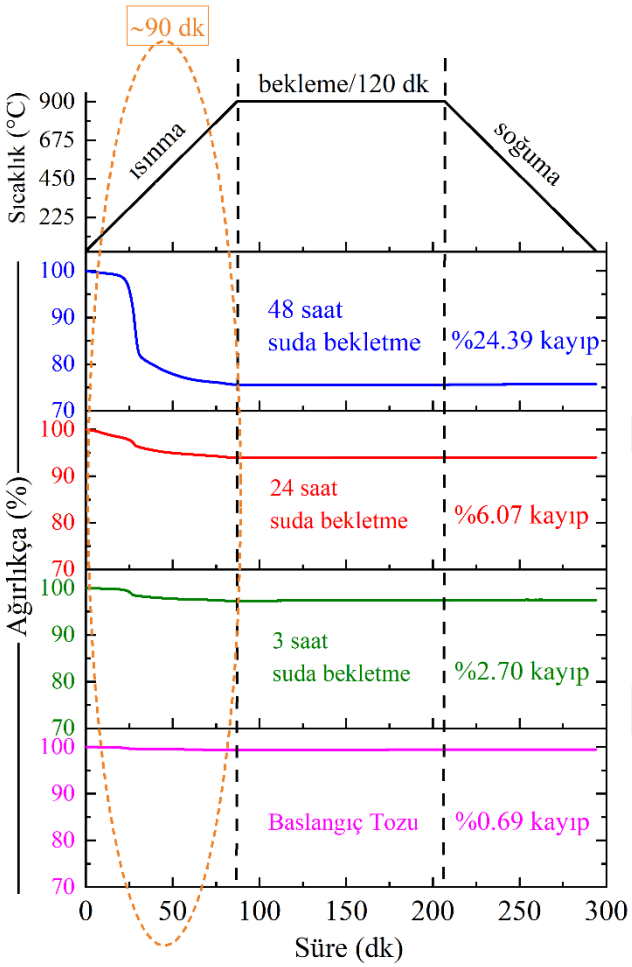
H_3BO_3 katkılı SA2-Yeşil ışıldar tozlara daha sonra suda bekletme deneyleri yapılmıştır. Sudan alınan numuneler önceki çalışmalarda olduğu gibi 100 °C'de 8 saat etüvde kurutulmuştur. Şekil 4.57'de verilen XRD desenleri 3 saat, 1 gün ve 2 gün suda bekletilen çalışmalara aittir.



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

Şekil 4.57'de verilen XRD desenlerine göre 3 saat ve 1 gün suda bekletilen SA2-Yeşil ışıldar tozlar $SrAl_2O_4$ konut kristalde indislenebilmişlerdir. Ancak, her iki çalışmada ikincil fazlar da oluşmaya başlamıştır. Işıldar tanecikler $Sr_3Al_2(OH)_{12}$ faz oluşumu ile bozunmaya başlamıştır. 2 gün suda bekletme çalışmasında ise tamamıyla farklı bir XRD deseni ile karşılaşılmıştır. $SrAl_2O_4$ fazı yerine büyük oranda $Sr_3Al_2(OH)_{12}$ ve az miktarda Al_2O_3-$3H_2O$ fazlı oluşmuştur. Bu ışıldar, 2 gün suda bekletildiğinde hızlı bir bozunmaya uğramıştır.

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

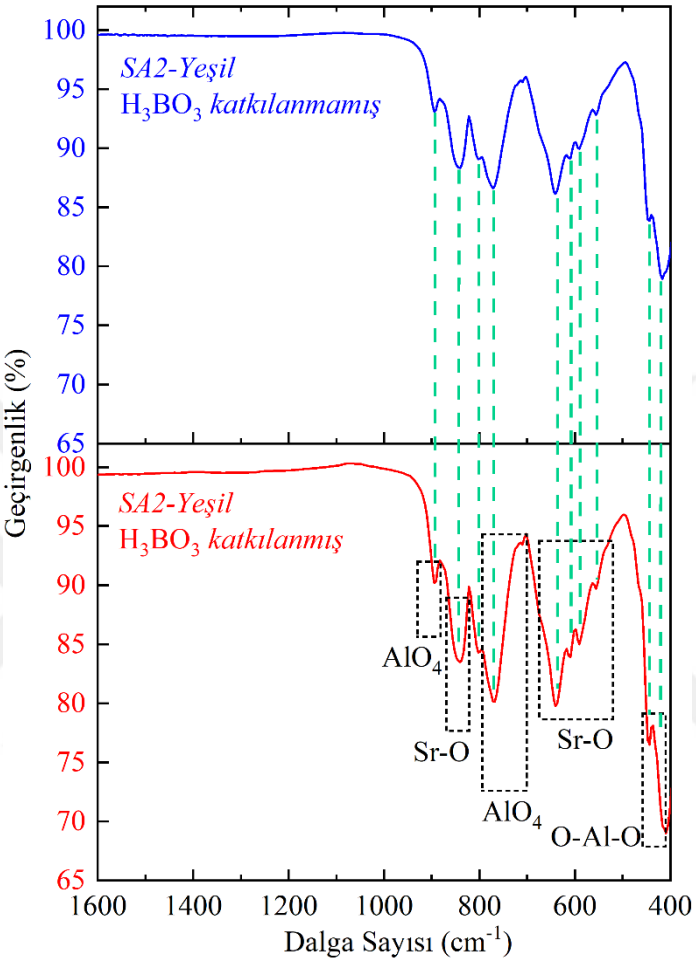


Şekil 4.58. Suda 3 saat, 1 gün ve 2 gün bekletilen SA2-Yeşil ışıldar tozlara ait TGA analiz sonuçları

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

4.5.3. FT-IR analiz sonuçları

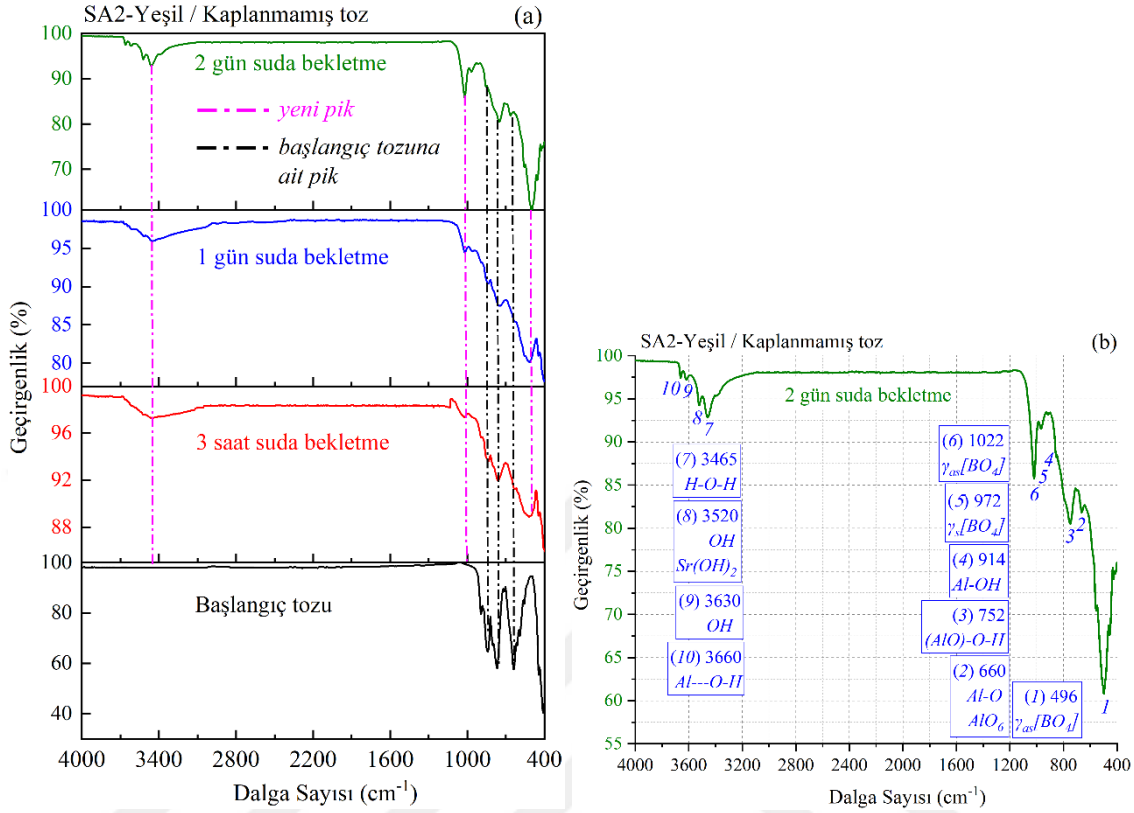
H_3BO_3 katkılanmadan ve katkılanarak hazırlanan SA2-Yeşil ışıldar tozlara ait FTIR analiz sonuçları Şekil 4.59'da verilmiştir.



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

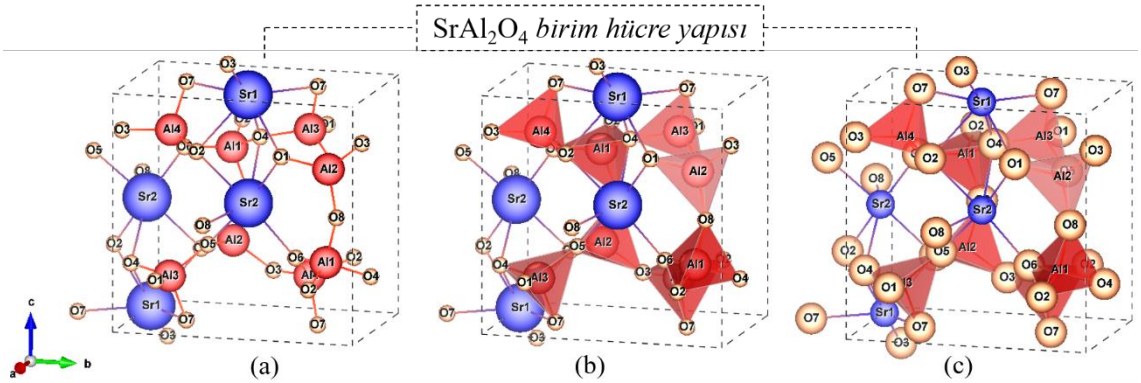
H_3BO_3 katkılanmadan ve katkılanarak hazırlanan SA2-Yeşil tozlara ait Şekil 4.59'de verilen FTIR analiz sonuçları oldukça benzerdir. FTIR spektrumlarına göre H_3BO_3 katkısız ve katkılı ışıldarlarda 400 cm^{-1} ile 1000 cm^{-1} arasındaki tüm bandlar bu kristalin aktif kızılötesi (IR) titreşimsel modlarına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

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



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

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



Şekil 4.61. $SrAl_2O_4$ birim hücre yapısında atomların dizilimi, AlO_4 tetrahedrası ile $Sr1^{+2}$ ve $Sr2^{+2}$ kristalografik konumlar. (a) Atomik çapa göre elementler, (b) atomik çapa göre ve AlO_4 tetrahedralar, (c) iyonik çapa göre elementler ve AlO_4 tetrahedralar (©Springer & Material Phases Data System (MPDS), 2016)

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

$$SrAl_2O_4 + 4H_2O \rightarrow Sr^{+2} + 2OH^- + 2Al(OH)_3 \downarrow \quad (4.6)$$

$$SrAl_2O_4 + H_2O \rightarrow Sr^{+2} + 2OH^- + Al_2O_3 \downarrow \quad (4.7)$$

$$3SrAl_2O_4 + 6H_2O \rightarrow Sr_3Al_2(OH)_{12} + 2Al_2O_3 \downarrow \quad (4.8)$$

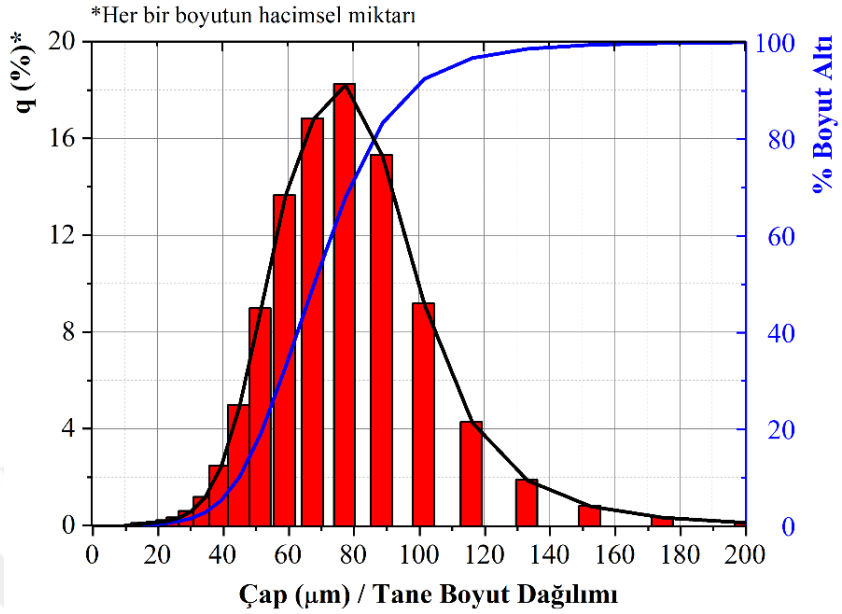
$$Sr_3Al_2(OH)_{12} \leftrightarrow [Sr_3Al_2(OH)_{11}]^+ + OH^- \quad (4.9)$$

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

4.5.4. Tane boyut dağılım analizi sonuçları

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

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



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

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

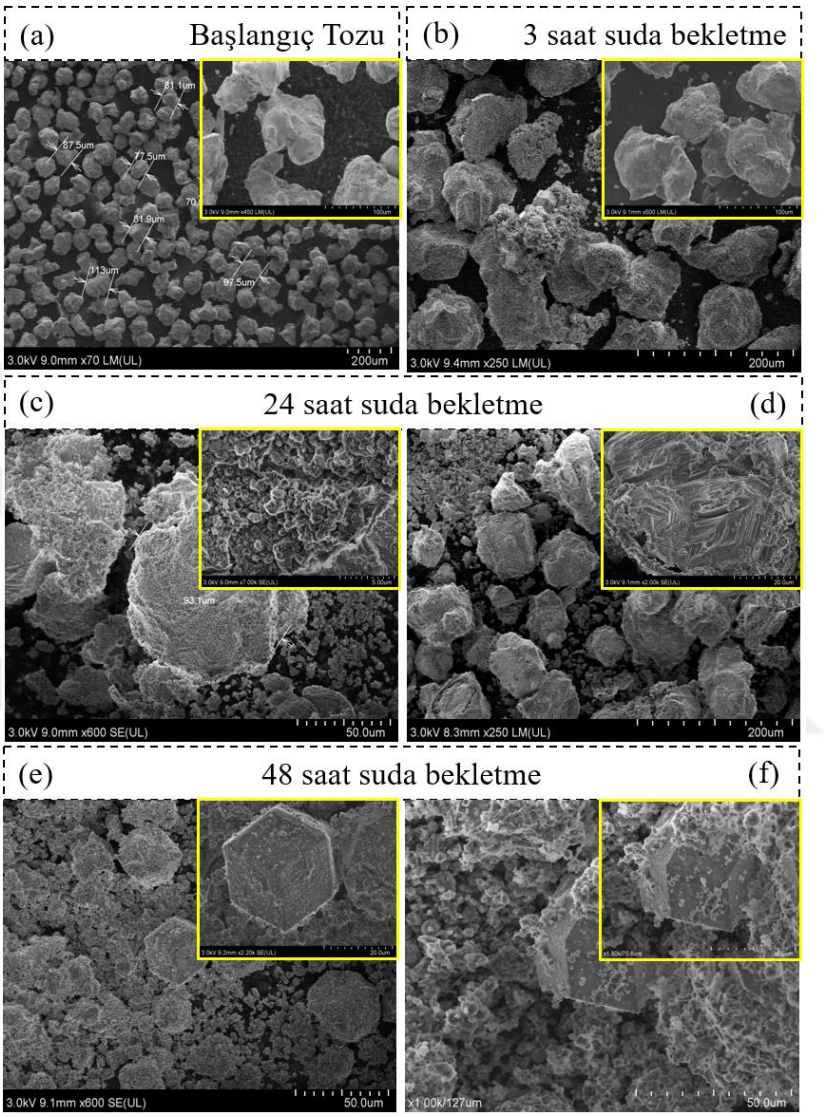
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
(%)	5	10	20	30	40	60	70	80	90	98
(µm)	38.66	44.64	51.87	57.29	62.43	72.89	78.74	86.03	97.81	127.01

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

4.5.5. SEM ve dijital optik mikroskop karakterizasyon sonuçları

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

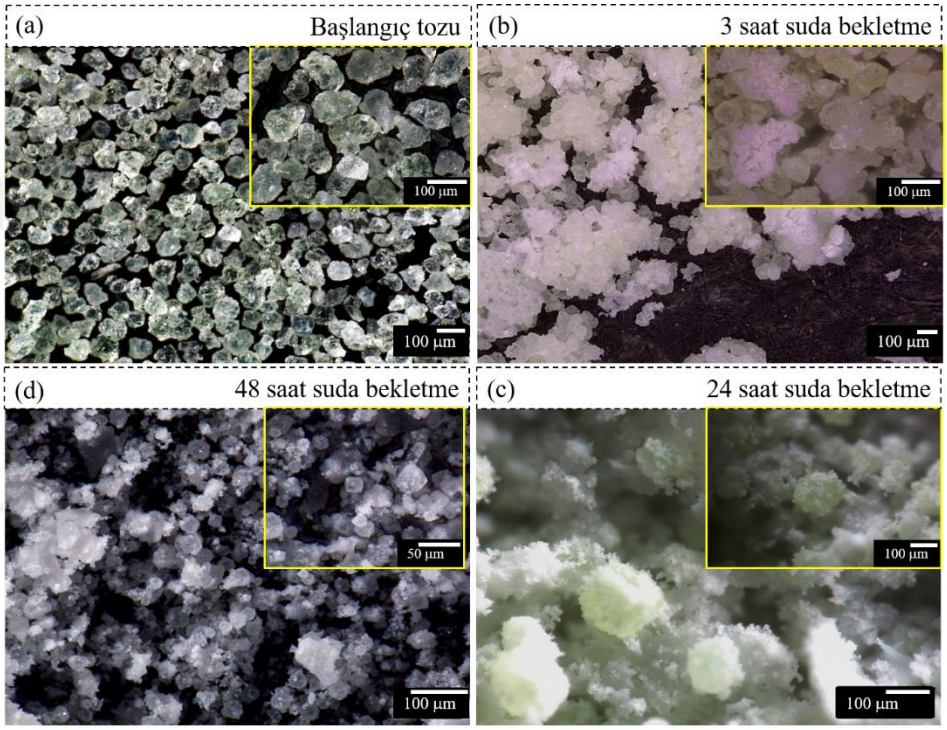
şekilli, pürüzlü ve kırık bir yüzey yapısına sahiptir. Tanecik boyutları ise 50 µm ile 120 µm arasında değişen dağılımdadır. Şekil 4.63 ve 4.64'de bu ışıldarın suda 3 saat, 1 gün ve 2 gün bekletilen tozlarına ait SEM ve dijital optik mikroskop görüntüleri de verilmiştir.



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

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

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



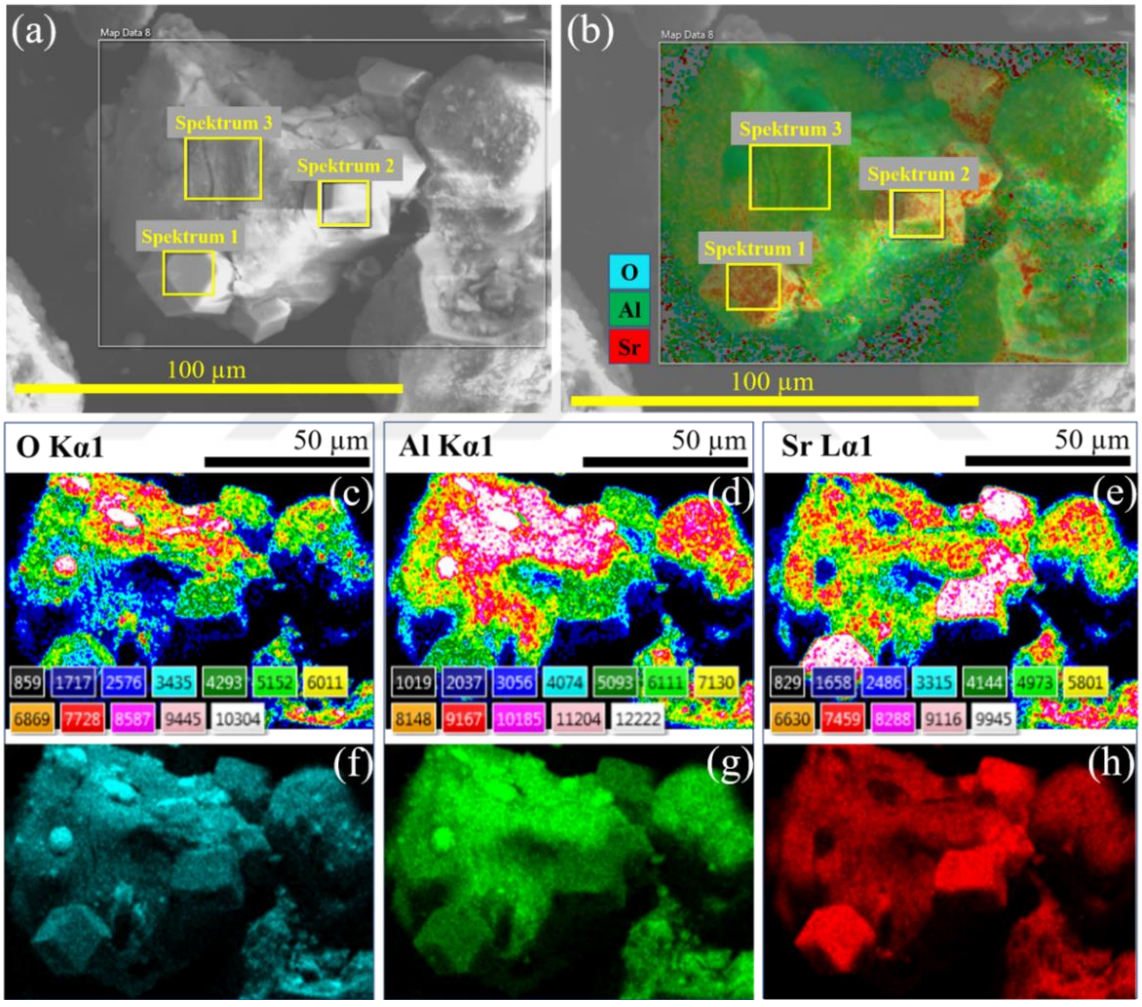
Şekil 4.64. SA2-Yeşil başlangıç ışıldar tozu (a) ile 3 saat (b), 1 gün (c) ve 2 gün (d) suda bekletilen tozlara ait dijital optik mikroskop görüntüleri

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

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

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

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



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

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

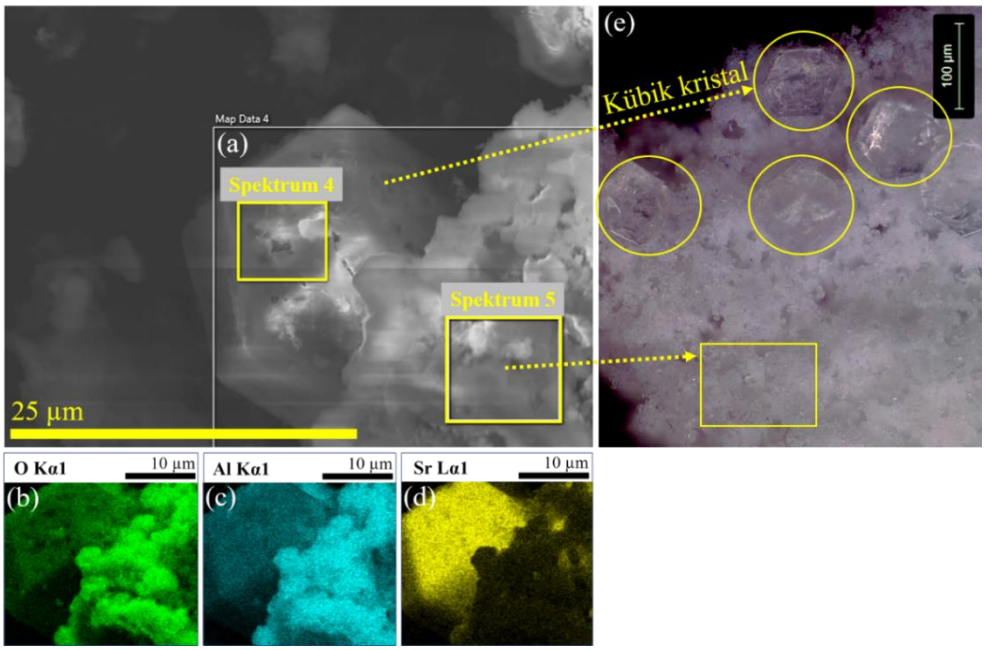
Şekil 4.65 (b)'deki SEM görüntüsünde SA2-Yeşil ışıldarında $SrAl_2O_4$ konut kristalini oluşturan Sr, Al ve O elementlerine ait elementel haritalama yapılmıştır. Bu haritalamada özellikle alüminyumca stronsiyumca zengin bölgeler dikkat çekmektedir.

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

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

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

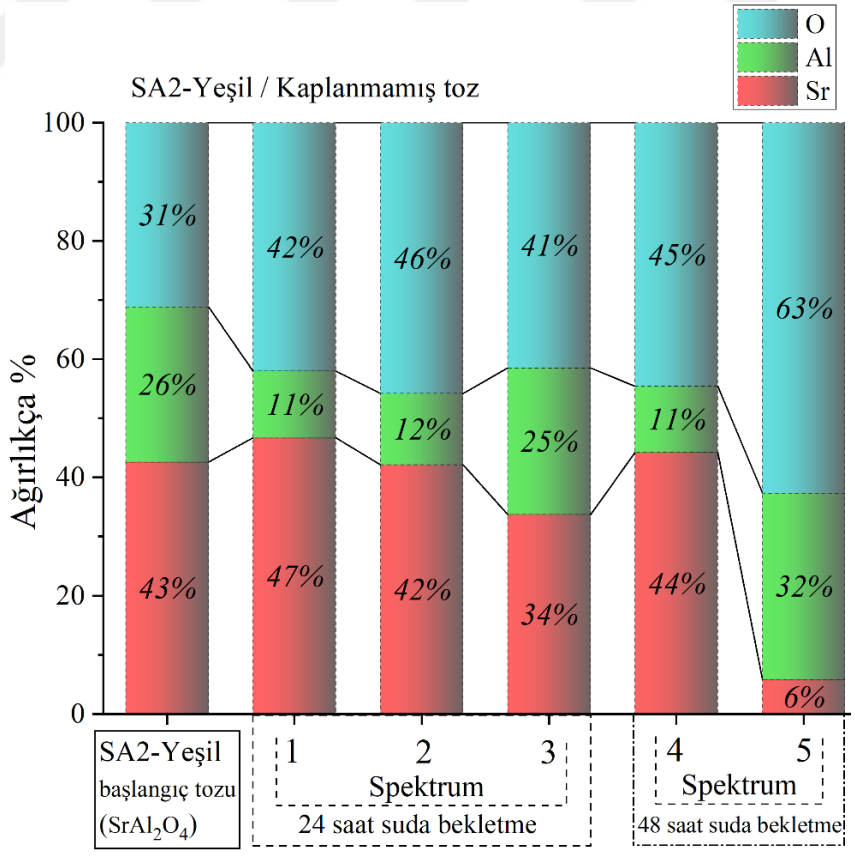
Şekil 4.66'da ise 48 saat suda bekletilen ışıldar taneciklere ait SEM görüntüsü (a) ile birlikte $SrAl_2O_4$ konut kristaldeki elementlere ait EDS elementel haritalama (b-d) ve bu çalışmanın dijital optik mikroskop görüntüsü (e) verilmiştir.



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

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

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



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

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

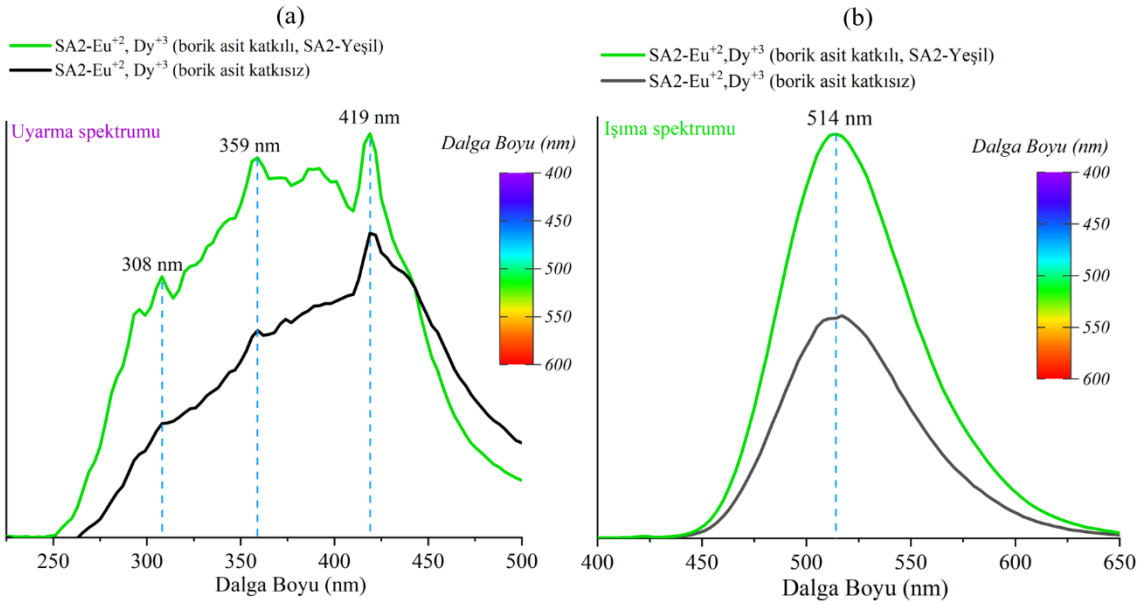
Şekil 4.67'de spektrum (1, 2 ve 4)'e ait bölgelerdeki her bir elemente ait yüzde, her bir spektrum bölgesi için birbirine yakın değerlerdedir. Bu bölgelerde Sr ve O yoğunlukta iken, Al elementine ait ağırlıkça yüzde küçük değerlerdedir. Spektrum (1, 2 ve 4)'e ait bölgelerdeki her bir elemente ait yüzdelerle yapılan hesaplamalarda bu üç element, $Sr_3Al_2(OH)_{12}$ kompozisyonunu oluşturmaktadır. Bu kompozisyon kübik kristallenmiştir (Qi ve ark., 2016) ve XRD analizinde 24 saat ile 48 saat suda bekletilen tozlarda bu faz indislenmiştir. Tüm bu veriler, $SrAl_2O_4$ konut kristalinin suda bozunması neticesinde kübik yapıda bir $Sr_3Al_2(OH)_{12}$ oluşumuna işaret etmektedir.

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

Şekil 4.67'de son olarak spektrum 5'e ait elementel yüzdeler bir yapı oluşturacak şekilde hesaplandığında Al_2O_3 ön plana çıkmaktadır. Bu noktada, 48 saat suda bekletilen tozlara ait XRD desenine ve indislenen fazlara bakıldığında büyük oranda $Sr_3Al_2(OH)_{12}$ olmak üzere, $Al_2O_3{\cdot}5H_2O$ fazı da dikkat çekmektedir. Dolayısıyla spektrum 5 bölgesindeki oluşumun, XRD analizinde de tespit edilen $Al_2O_3{\cdot}5H_2O$ olduğu tahmin edilmektedir.

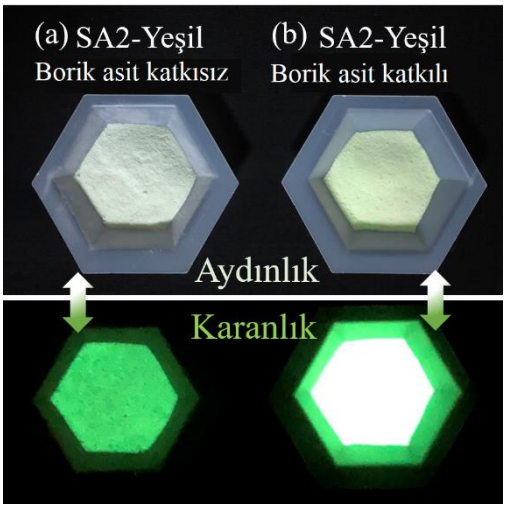
4.5.7. PL spektrofotometre analiz sonuçları

SA2-Yeşil ışıldar malzemeler $Sr_{1-x-y}Al_2O_4{:}xEu^{+2}$, yDy^{+3} (x=0.006; y=0.01) kompozisyonunda H_3BO_3 katkılı ve katkısız şekilde üretilmiştir. Şekil 4.68'de H_3BO_3 katkısız ve katkılı $SrAl_2O_4{:}Eu^{+2},Dy^{+3}$ ışıldar tozlara ait uyarma (a) ve ışıma (b) spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.68. H_3BO_3 katkılı ve katkısız $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$, Dy^{+3} ışıldar tozlara ait uyarma (a) ve ışıma (b) spektrumları

Şekil 4.68'de verilen H_3BO_3 katkılı ve katkısız $SrAl_2O_4:Eu^{+2},Dy^{+3}$ ışıldar tozlara ait uyarma ve ışıma spektrumlarına göre konut kristalin oluşum sıcaklığının düşmesine yardımcı olan H_3BO_3 katkısı, ışıldar taneciklerin ışıma karakteristiğini de (olumlu yönde) etkilediği, bu konuda yapılmış çalışmaları destekler şekilde belirlenmiştir (Yoon ve ark., 2015; Akmehmet ve ark., 2016). Ayrıca, bu iki çalışmada elde edilen tozlara ait aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları Şekil 4.69'da verilmiştir. Işıldar taneciklerin karanlık ortam fotoğrafları, 15 dakika morötesi ışık (360-395 nm) ile uyarıldıktan hemen sonra çekilmiştir.



Şekil 4.69. H_3BO_3 katkısız (a) ve katkılı (b) $SrAl_2O_4:Eu^{+2},Dy^{+3}$ ışıldar tozlara ait aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları

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

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

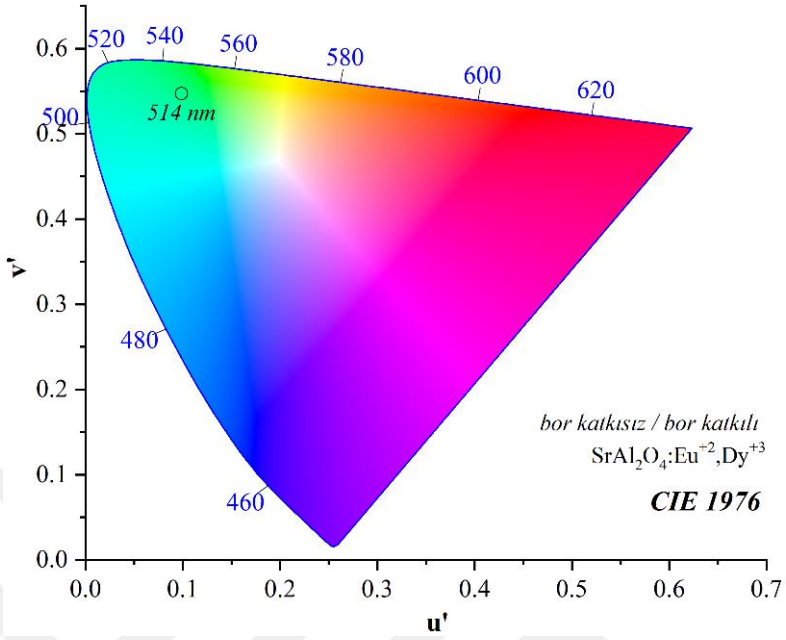
Bu konuda yapılan bir başka çalışmada, belirli oranlarda H_3BO_3 katkısı, $SrAl_2O_4$ konut kristalde bor kaynaklı hatalara neden olmaktadır. Burada B^{+3}, konut kristaldeki AlO_4 tetrahadralar gibi BO_4 tetrahedraların oluşumuna neden olmaktadır. Çünkü H_3BO_3 katkısı ile Al^{+3} iyonlarının yerine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

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

- 514 nm ışıma, Eu^{+2} iyonunun $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ geçişi,
- 419 nm maksimum uyarma bandı Eu^{+2} iyonunun $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ geçişi,

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

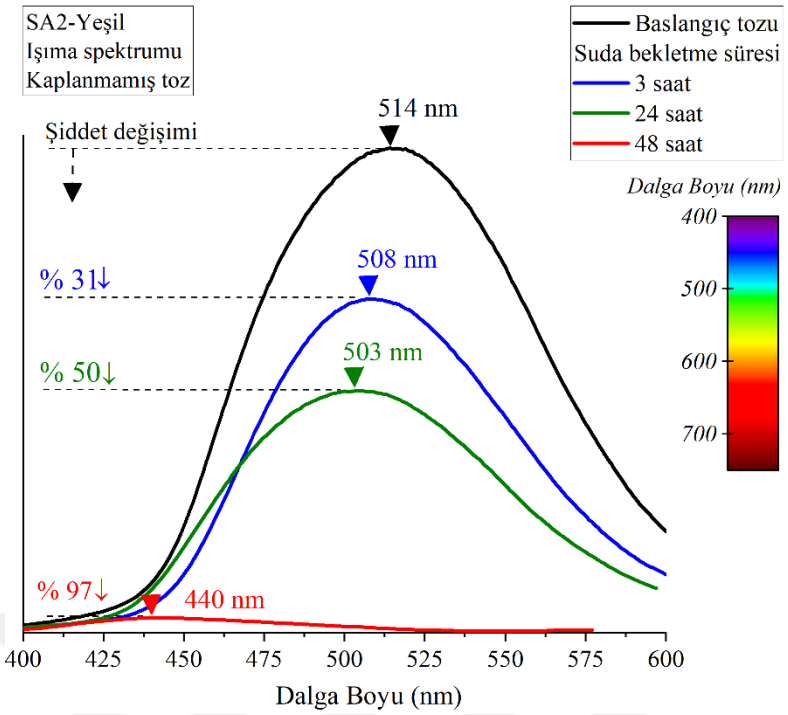
H_3BO_3 katkılı ya da katkısız SA2-Yeşil ışıldarının 514 nm'de ölçülen ışıma spektrumuna ait CIE 1976 renk diyagramı Şekil 4.70'de gösterilmiştir.



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

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

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



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

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

SA2-Yeşil ışıldar toz başlangıçta 514 nm'de yeşil ışıma yapıyorken, su içerisinde yapısal bozunmaya uğrayarak (büyük oranda $Sr_3Al_2(OH)_{12}$ fazı şeklinde) 440 nm civarında mavi renk bölgesinde ışımanın ölçülmüş olmasının nedeni Eu^{+2} iyonlarının konut kristalde yerini aldığı Sr^{+2} konumu (Sr1 ya da Sr2) ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Bu konuda daha önce yapılan çalışmalarda, $SrAl_2O_4$ konut kristalinde Şekil 4.61'de de gösterildiği üzere Sr^{+2} bulunduğu iki farklı konum (site) vardır. $Sr^{+2}(1)$ konumu civarında 6 adet oksijen iyonu bulunuyorken, $Sr^{+2}(2)$ civarında 7 adet oksijen iyonu bulunmaktadır. Konut kristale katkılanan Eu^{+2} ise bu her iki konumda da Sr^{+2} iyonları yerine geçebilir. Eu^{+2} iyonları $Sr^{+2}(1)$ konumundaki Sr^{+2} iyonları yerinde iken

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

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

Suda 2 gün bekletilen tozda ise 440 nm'de tespit edilen oldukça düşük şiddetteki ışıma, yapısal bozunmayla oluşan $Sr_3Al_2(OH)_{12}$ kübik yapısında Sr^{+2} iyonları yerinde yer alan Eu^{+2} iyonlarına ait geçiş olduğu düşünülmektedir. Ancak bu konuda henüz analize dayalı bir yorum yapmak mümkün değildir. $SrAl_2O_4$ konut kristalinde bozunmadan önce belirli ve oldukça az miktarda katkılanan Eu^{+2}, Sr^{+2} iyonlarının $Sr^{+2}(1)$ konumunda iken, konut kristal bozunduktan sonra yeni kristaldeki konumu ve iyonik hali ile ilgili x-ışını fotolektron spektroskopisi (XPS) ya da geçirimli elektron mikroskobu (TEM) gibi belirleyici analizlere ihtiyaç duyulmaktadır.

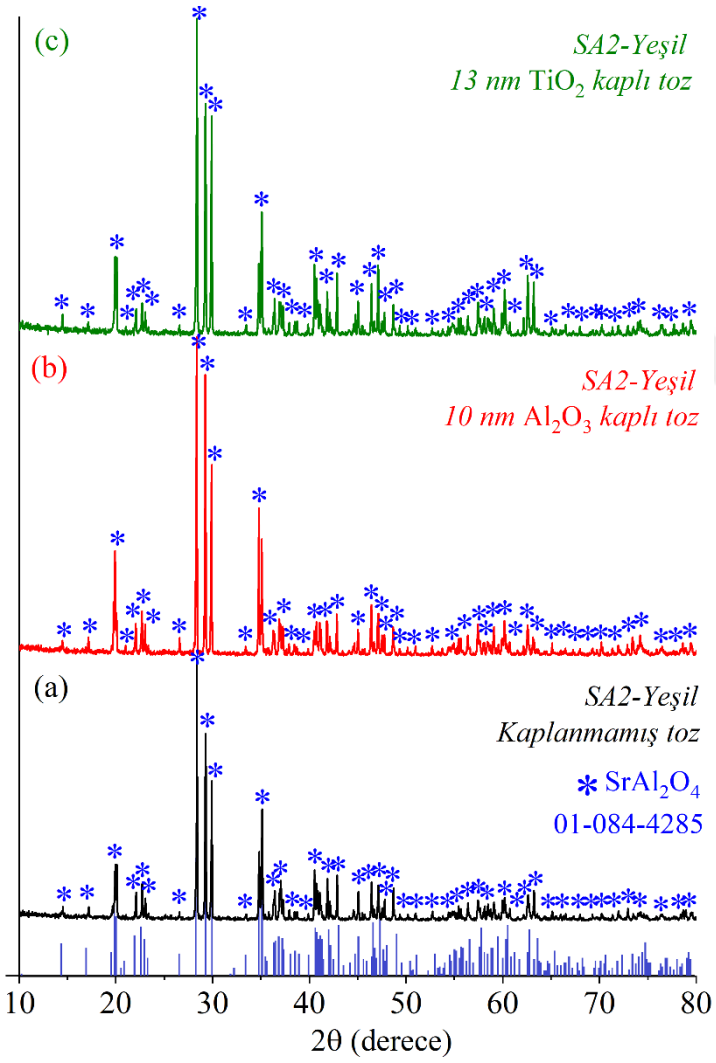
4.5.8. ALD yöntemi ile kaplanan ve suda bekletilen ışıldar tozlara ait analizler

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

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

4.5.8.1. XRD analiz sonuçları

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



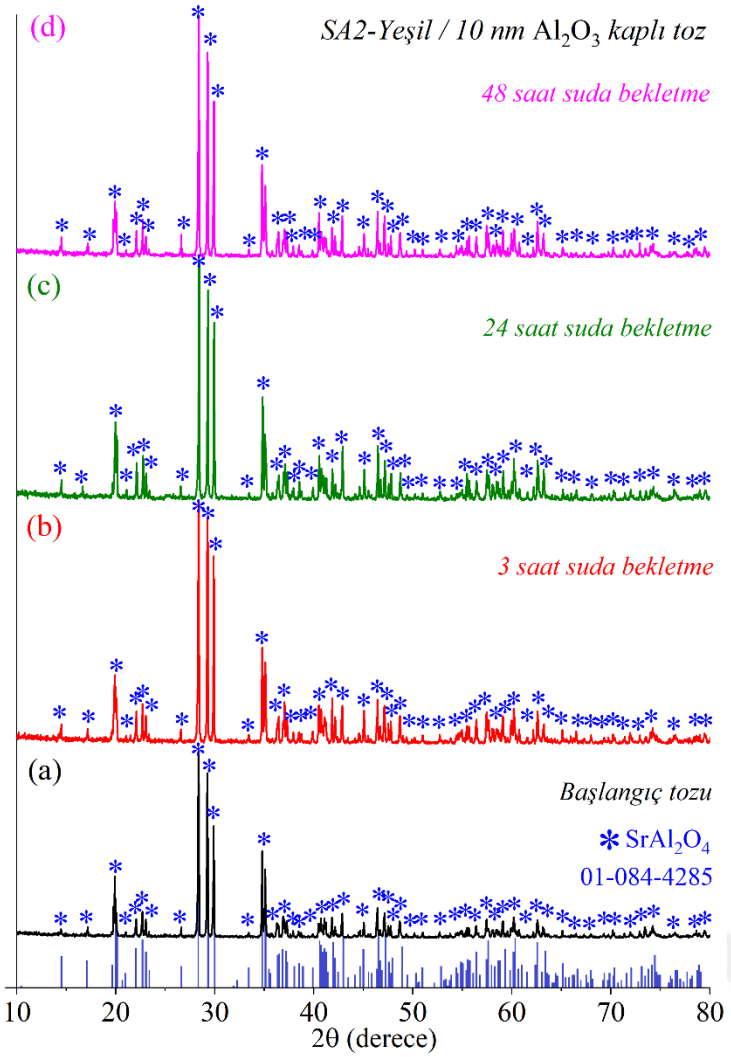
Şekil 4.72. Kaplanmamış SA2-Yeşil tozlar (a) ile 10 nm Al_2O_3 (b) ve 13 nm TiO_2 (c) kaplı tozlara ait XRD desenleri

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

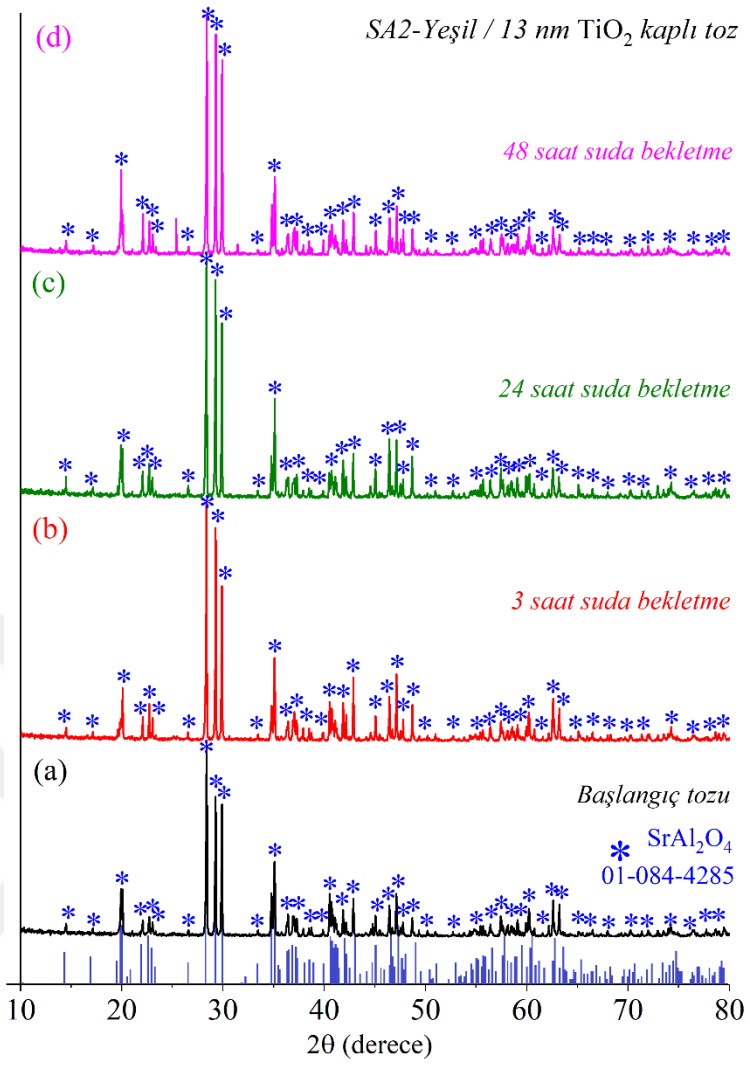
084-4285 numaralı PDF kart ile indislenmiştir. Şekil 4.72'deki XRD desenleri incelendiğinde kaplanmamış ışıldar tozlara ait desenler ile Al_2O_3 ve TiO_2 kaplı tozlara ait desenler benzerdir. Kaplı tanecikler de tek fazlı, $SrAl_2O_4$ konut kristalde ve 01-084-4285 numaralı pdf kart ile indislenmektedir.

ALD yönteminde hem Al_2O_3 hem de TiO_2 kaplama süreci 120 °C reaktör sıcaklığında gerçekleştiği için taneciklerin yüzeyinde amorf Al_2O_3 ve amorf TiO_2 nano-katmanlar elde edilmiştir. Al_2O_3'in 600-800 °C arasında değişen sıcaklıklardan sonra (amorf → γ-Al_2O_3 → δ-Al_2O_3 → θ-Al_2O_3 → α-Al_2O_3/korundum) (Dekker ve ark., 2006; Prokes ve ark., 2014; Broas ve ark., 2017), TiO_2'in ise 250 °C'den sonra (amorf → anataz TiO_2) (Keri ve ark., 2019) kristalin hale geldiği ve ALD sürecinden sonra herhangi bir ısıl işlem yapılmadığı için taneciklerin yüzeyindaki Al_2O_3 ve TiO_2 nano-katmanlar amorftur. Bu amorf nano-katmanlara ait ya da bu katmanların neden olduğu ikincil fazlara ait herhangi bir pik oluşumu XRD desenlerinde tespit edilmemiştir.

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



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

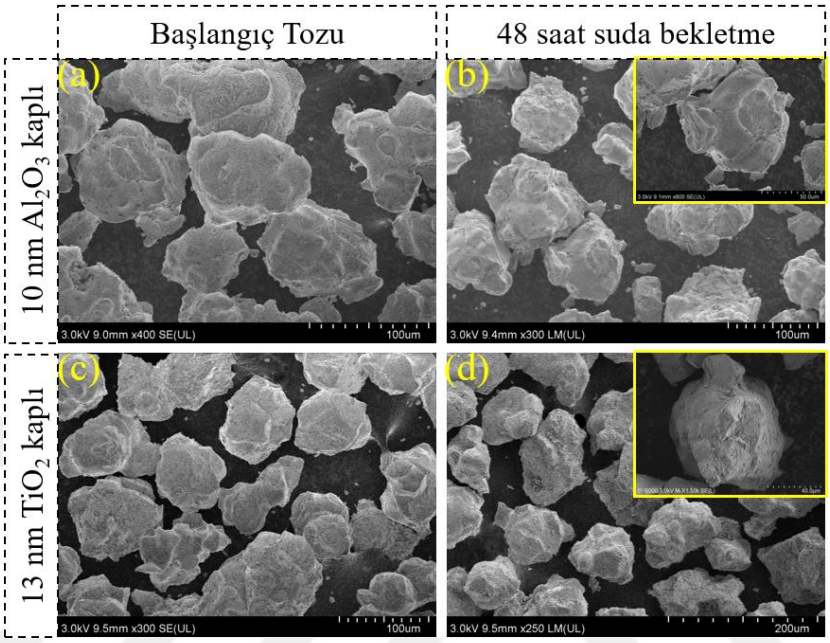


Şekil 4.74. 13 nm TiO_2 kaplı SA2-Yeşil başlangıç tozu (a) ile suda 3 saat (b), 24 saat (c) ve 48 saat (d) bekletilen tozlara ait XRD desenleri

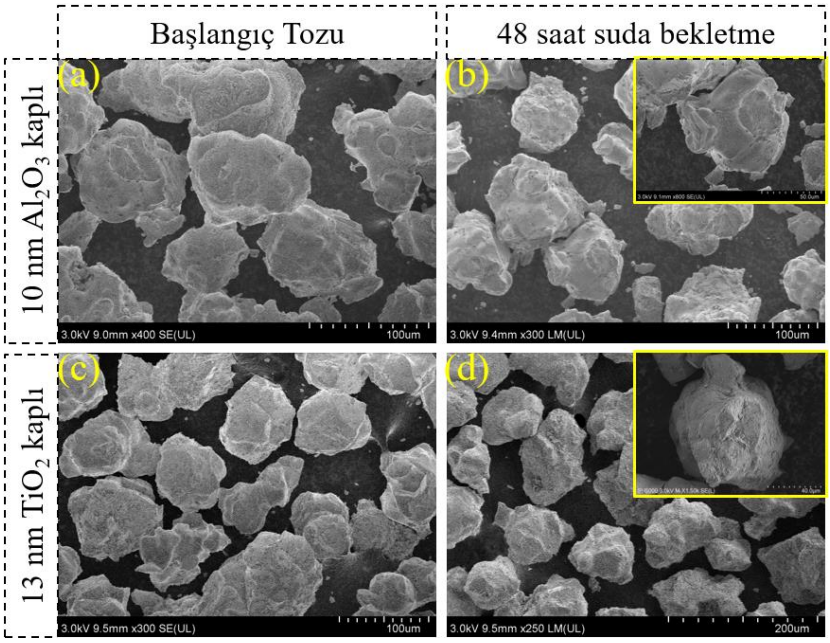
Şekil 4.73 ve 4.74'de verilen, suda 48 saate kadar bekletilmiş 10 nm Al_2O_3 ve 13 nm TiO_2 kaplı tozlara ait tüm XRD desenlerinin, kaplı başlangıç tozlarla aynı desenlere sahip olduğu görünmektedir. Yalnızca 13 nm TiO_2 kaplı tozlara ait 48 suda bekletme deney sonucunda XRD deseninde 25.39° ve 31.44°'de oluşan belirgin iki pik konut kristale ait değildir ve indislenememiştir. Kaplama sırasında topaklaşmış taneciklerin tüm yüzeylerinin kaplanmadığı da bu süreçte varsayıldığı için 48 saat suda kalan ve tüm yüzeyi homojen kaplanmayan tanecik(ler) hidroliz olabilmektedir. Ancak bu duruma sıklıkla rastlanmamıştır ve XRD analiz sonucu da bunu doğrular niteliktedir. Her iki metal oksit ile kaplama çalışması göstermiştir ki kaplı ışıldar tozlar su içerisinde 48 saate kadar yapısal dayanım göstermektedirler.

4.5.8.2. SEM ve dijital optik mikroskop karakterizasyon sonuçları

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

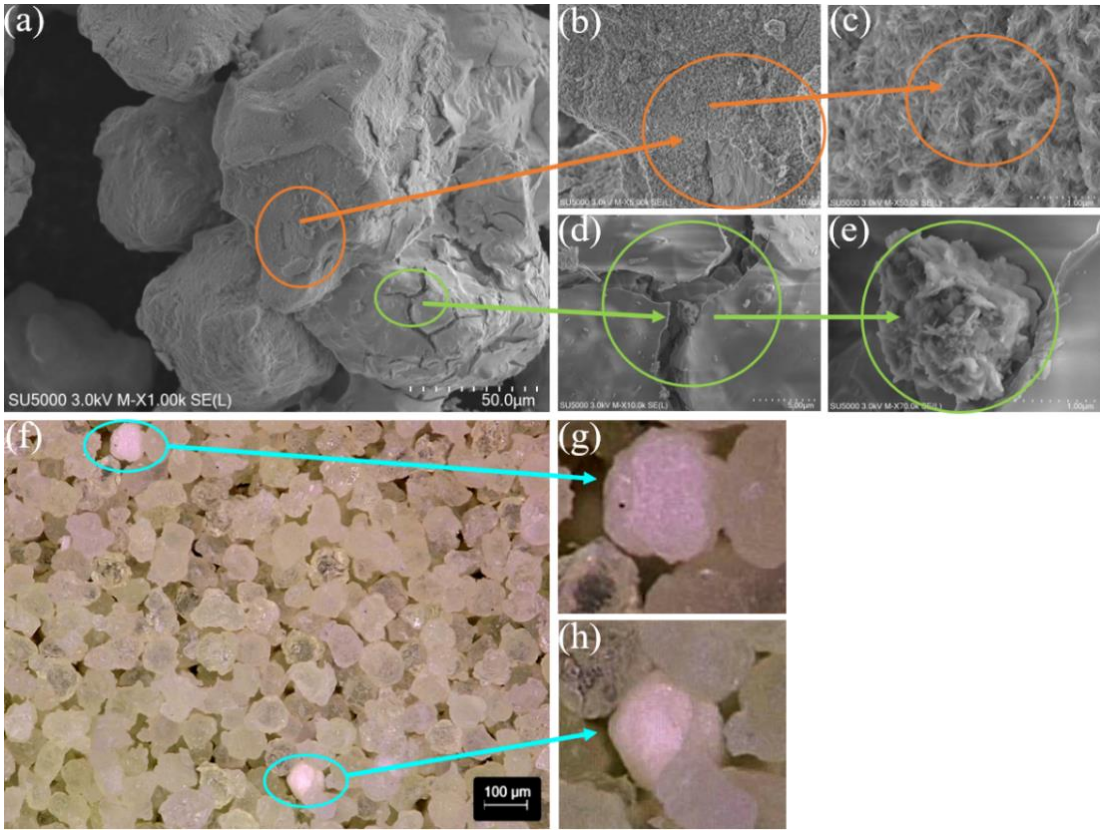


Şekil 4.75. 10 nm Al_2O_3 ve 13 nm TiO_2 kaplı SA2-Yeşil ışıldar toz çalışmalarında başlangıç tozlar (a-c) ile 48 saat suda bekletilen tozlara (b-d) ait SEM görüntüleri



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

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



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

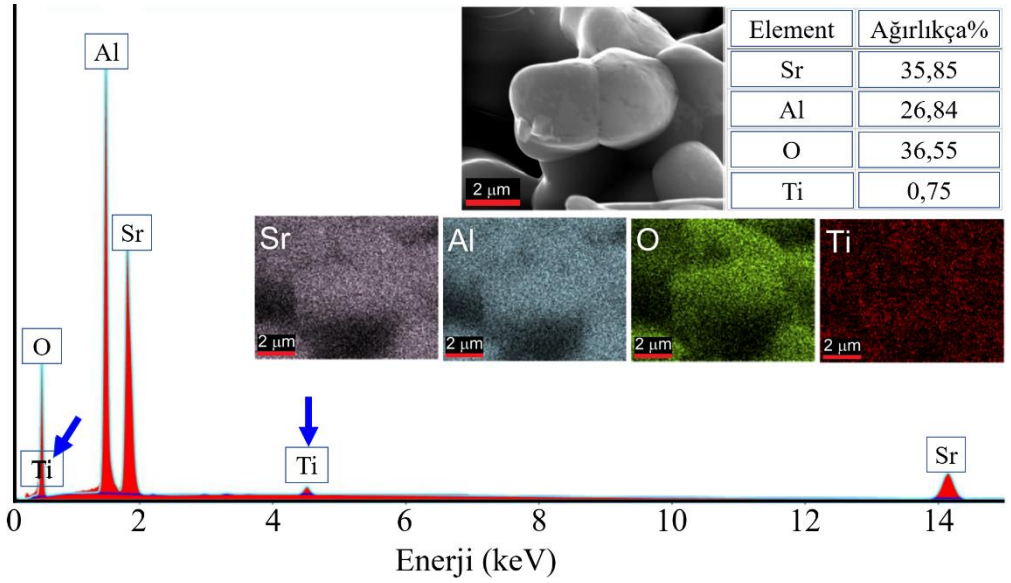
5 nm Al_20_3 kaplı SA2-Yeşil ışıldar tozların Şekil 4.77'de verilen SEM ve dijital optik mikroskop görüntülerinde kısmi olarak bozunmuş taneciklere rastlanmıştır. Şekil 4.77 (a-e) görüntülerinde homojen kaplanmadığı belirlenen tanecikte dikkat çekmektedir. Şekil 4.77 (a)'da SEM görüntüsünde topaklaşmış üç adet tanecik görülmektedir. Turuncu çember ile işaretlenen bölge yakınlaştırıldığında küçük iğnemsi oluşumlar tespit edilmiştir. Homojen kaplanmamış tanecik yüzeyindeki bu oluşumlar kısmi bozunmaya işaret etmektedir. Yeşil çemberle işaretlenen bölgede bulunan bir

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

5 nm Al_20_3 kaplı SA2-Yeşil ışıldar tozlara ait Şekil 4.77 (a-e)'de verilen dijital optik mikroskop görüntülerinde de az sayıda beyaz renkte taneciklere rastlanılmıştır. Bu görüntülerde beyaz tanecikler, kaplanmamış taneciklerin sudaki davranışları ile ilgili tecrübelere dayanarak, bozunma sürecindeki tanecikler olduğu anlaşılmaktadır. Bu tanecikler de 48 saat suda bekletilmelerine rağmen bütünüyle yapısal ve morfolojik değişime uğramamış, tanecik bütünlüğü korunmuştur. Sonuç olarak, optik mikroskop görüntülerinde de "kısmen" ya da "homojen olmayan" şekilde kaplandığı düşünülen taneler tespit edilmiştir. Bu çalışma ile 5 nm Al_2O_3 ile kaplanan ışıldar tozların 48 saat suda bekletilseler dahi kararlı bir şekilde kaldıkları sonucuna varılmasının yanı sıra homojen kaplanmamış taneciklerde gerçekleşen değişimlere de dikkat çekilmiştir.

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

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



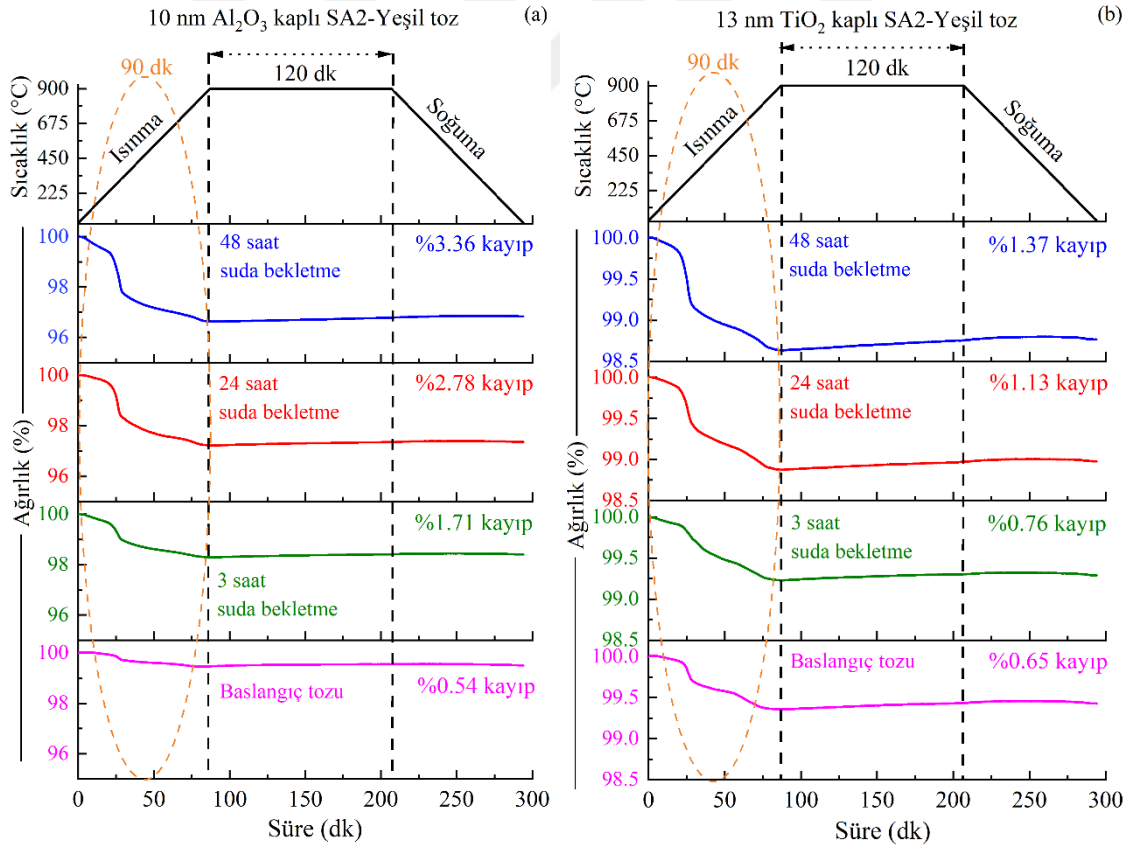
Şekil 4.78. 13 nm TiO_2 kaplı SA2-Yeşil ışıldar taneciklere ait SEM/EDS tekniği ile elementel analiz ve haritalama

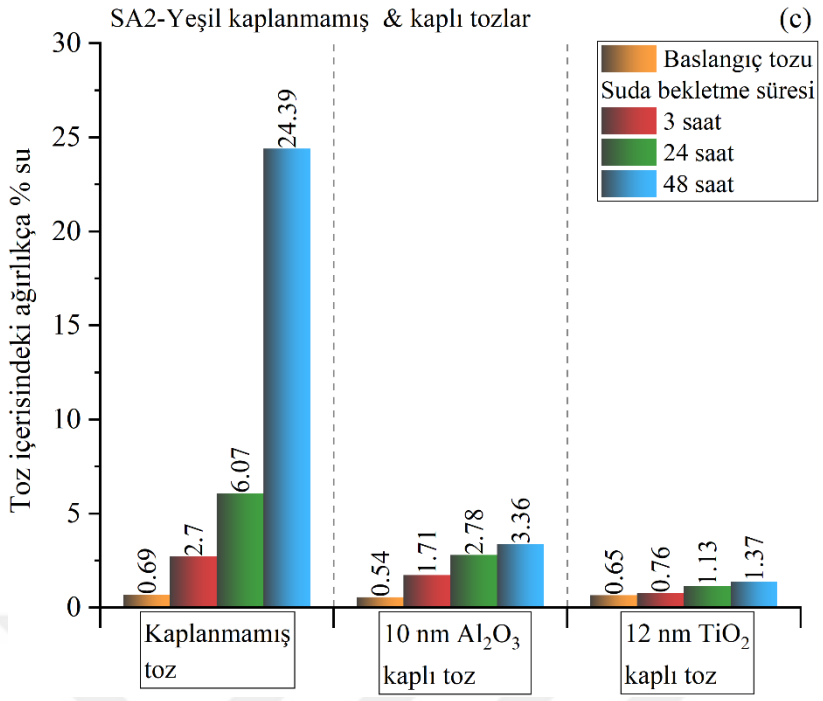
Şekil 4.78'de verilen sonuç, ışıldar taneciklere ALD ile kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleşip gerçekleşmediğinin tespiti için önemlidir. Bu çalışmada

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

4.5.8.4. TGA analiz sonuçları

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



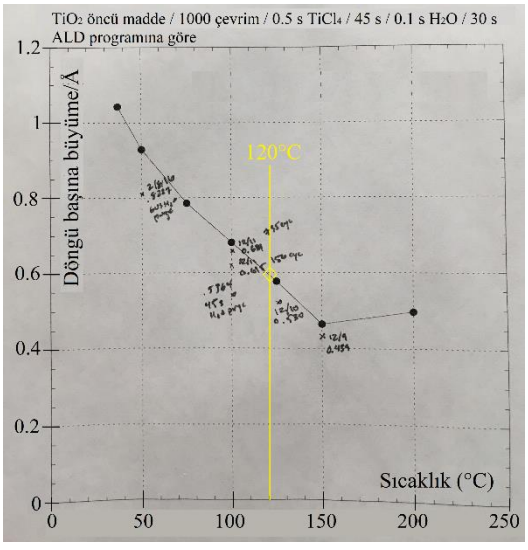


Şekil 4.79. 3 saat, 24 saat ve 48 saat suda bekletilen 10 nm Al_2O_3 (a) ve 13 nm TiO_2 (b) kaplı SA2-Yeşil toz çalışmalarına ait TGA sonuçları ile kaplanmamış ve kaplı tozlar içindeki ağırlıkça % su miktarına göre karşılaştırmalı bar grafiği (c)

ALD ile tanecik yüzeylerinin nano-kaplama sayesinde suya ya da neme dayanıklı hale geldiği XRD analizi ile teyit edilmekle birlikte, SEM ve dijital optik mikroskop görüntülerinde taneciklerde bozunma gözlenmemiştir. Ancak, 5 nm Al_2O_3 kaplı tozların 48 saat suda bekletme deneyinde bazı taneciklerde kısmi bozunma gözlenmiştir.

Şekil 4.79 (a-b)'de verilen TGA analiz sonuçlarına göre suda bekletilen kaplı ışıldar tozlarda 900 °C'ye kadar düşük miktarlarda ağırlık kaybı söz konusudur. Tozlarda gözlenen bu ağırlık kayıpları suda bekletme süresi ile az da olsa artmıştır. Bu noktada Şekil 4.79 (c) incelendiğinde suda bekletilen kaplanmamış tozlar ile 10 nm Al_2O_3 ve 13 nm TiO_2 kaplı tozların ısıl işleme tabi tutulmaları durumunda ağırlık kayıpları bir arada verilmiştir. Kaplanmamış tozlarda gözlenen önemli derecede ağırlık kaybı 3 saat ve 24 saat suda bekletme deneylerinden ziyade 48 saat suda bekletilen tozlarda gerçekleşmiştir. Bu tozlar yaklaşık olarak ağırlıkça % 25 oranında içerisinde "su" olan ikincil fazlara ayrışmıştır. 48 saat suda bekletilen tozlarda $SrAl_2O_4$ konut kristalinin bütünüyle yapısal bozunmaya uğradığı sonucuna varılmıştır. Benzer şekilde suda 48 saat bekletilen Al_2O_3 ve TiO_2 kaplı tozlarda ise sırasıyla % 3.36 ve % 1.37 oranında bir ağırlık kaybı söz konusu olmuştur. Dolayısıyla, aynı sürede suda bekletilmiş kaplanmamış ve kaplı ışıldar tanecikler arasındaki TGA analizi ile

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



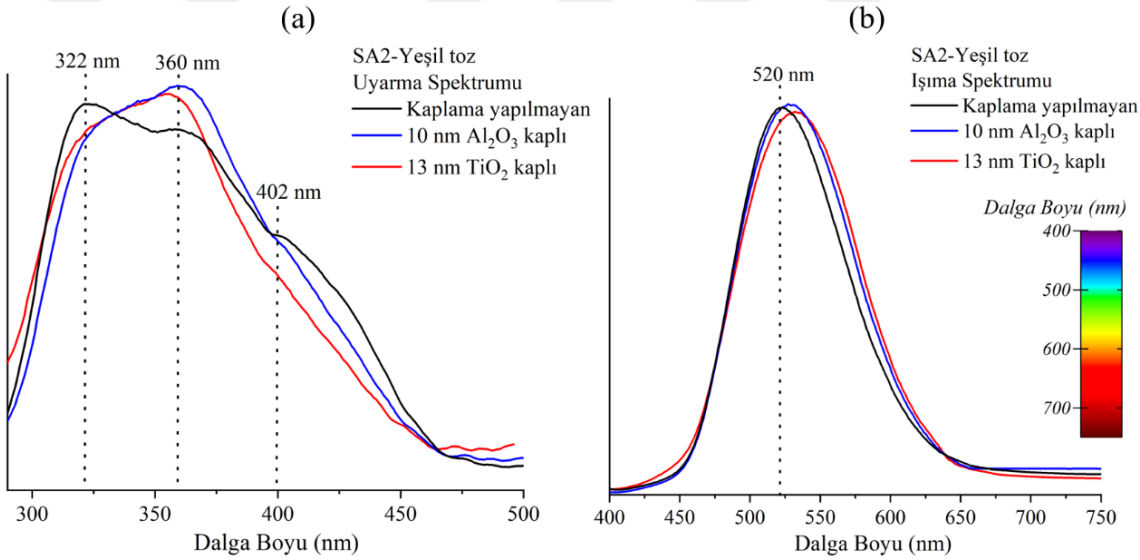
Şekil 4.80. ALD ile TiO_2 kaplama sürecinde her bir çevrim için sıcaklığa bağlı olarak kaplama kalınlığı miktarını belirlemeye yönelik çalışmalara ait grafik

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

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

4.5.8.5. PL spektrofotometre analiz sonuçları

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

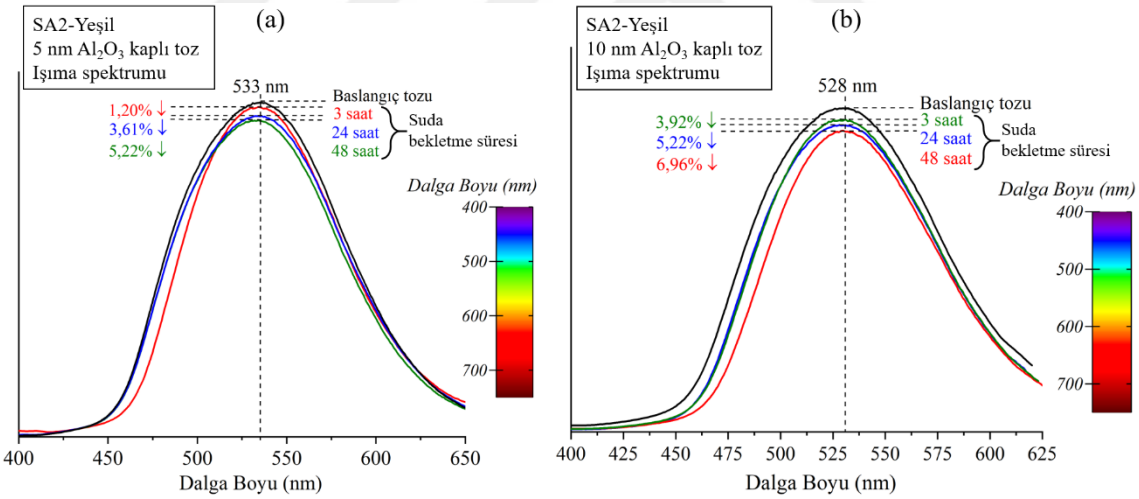


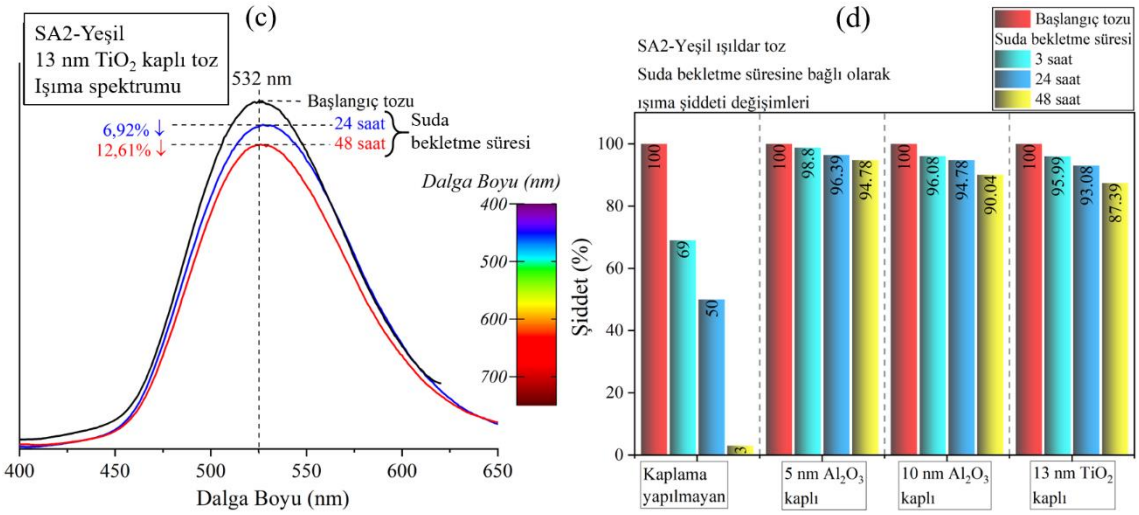
Şekil 4.81. SA2-Yeşil kaplanmamış tozlar ile 10 nm Al_2O_3 ve 13 nm TiO_2 kaplı tozlara ait uyarma (a) ve ışıma (b) spektrumları

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

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

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





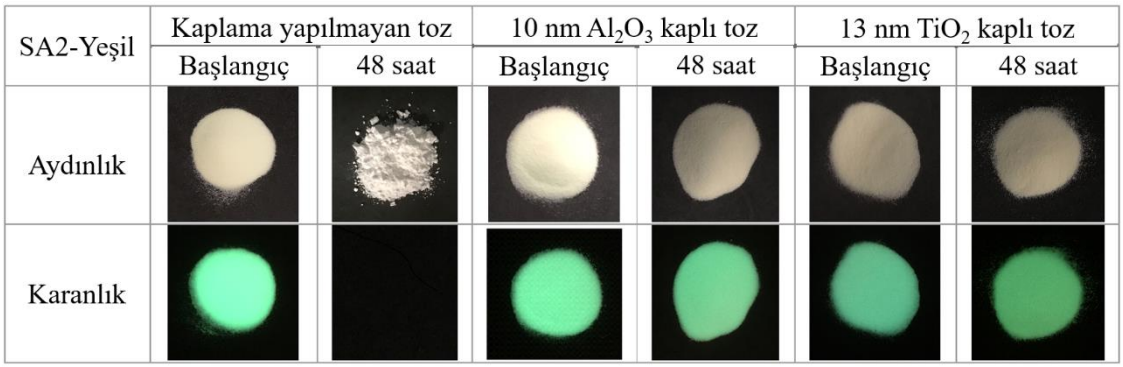
Şekil 4.82. Suda 3 saat, 24 saat ve 48 saat bekletilen SA2-Yeşil 5 nm Al_2O_3 (a), 10 nm Al_2O_3 (b) ve 13 nm TiO_2 (c) kaplı ışıldar tozlara ait ışıma spektrumları ve suda bekletme deney numunelerinden elde edilen ışıma şiddeti değişimlerini gösteren bar grafik (d)

Şekil 4.82 (a-b-c) dikkatli bir şekilde incelendiğinde öncelikle ışıldar tozlar için seçilen Al_2O_3 ya da TiO_2 metaloksit nano-katmanlar suya karşı ışıma özelliklerini korumaktadırlar. Kaplama malzemesine ek olarak kaplama kalınlığı da ışıma özellikleri-suda bekletme ilişkisinde önemli bir parametredir. Mali yönden ve süre tasarrufu açısından tanecik yüzeyleri 5 nm kaplı tozların su içerisinde 48 saat sonunda ışımalarının etkilenmemiş olması da önemli bir sonuçtur.

Şekil 4.82 (d)'de verilen bar grafikler, suda bekletilen kaplanmamış ışıldar tozlar ile Al_2O_3 ve TiO_2 kaplı tozların ışıma şiddetlerindeki değişimler bir arada ve kolay kıyaslanabilir şekilde oldukları için önemlidir. Kaplanmamış tozların suda yapısal kararlılıklarının olmadığı tez süresince yapılan çalışmalarda belirlendiği için ışıma şiddetlerinde önemli ölçüde meydana gelen düşüşler şaşırtıcı olmamıştır. Kaplı taneciklerde ise özellikle 48 saat suda bekletilmeleri neticesinde ışıma şiddetlerinde az da olsa bir düşüş söz konusu olmuştur. Bu düşüşler kaplanmış tozlar içindeki az sayıda kısmi kaplanmış taneciklere, dolayısıyla kısmi hidroliz olmuş taneciklere bağlanmıştır.

4.5.8.6. Işıldar taneciklere ait aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları

Kaplanmamış ve 10 nm Al_2O_3 ve 13 nm TiO_2 kaplı SA2-Yeşil ışıldarların başlangıç ve 48 saat suda bekletilen tozlarına ait aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları Şekil 4.83'de verilmiştir.

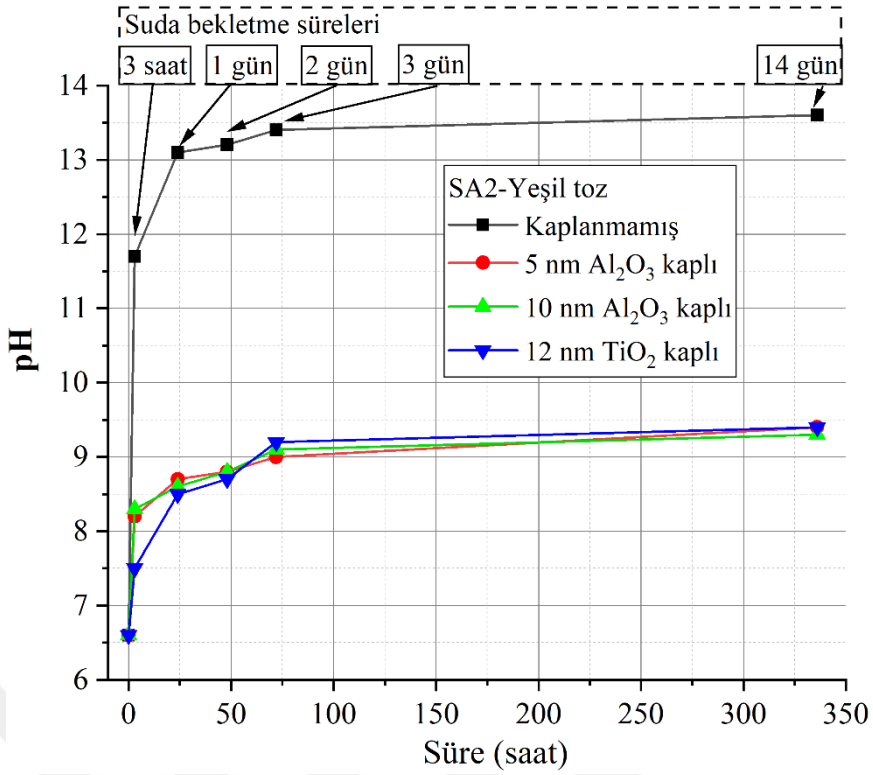


Şekil 4.83. SA2-Yeşil kaplama yapılmayan tozlar ile 10 nm Al_2O_3 ve 13 nm TiO_2 kaplı ışıldarların başlangıç ve 48 saat suda bekletilen tozlarına ait aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları

Şekil 4.83'de verilen fotoğraflarda karanlık ortam fotoğrafları her ışıldar toz 15 dk mor ötesi (360-395 nm) ışıkla uyarıldıktan hemen sonra çekilmiştir. Fotoğraflarda ilk dikkat çeken, 48 saat suda bekletilen kaplanmamış ışıldar tozun aydınlık ortam fotoğrafında başlangıç halinden tamamıyla farklı şekilde beyaz renkte topaklaşmış toz kümeleridir. Aynı toz, karanlık ortamda hiç ışıma yapmamaktadır. 10 nm Al_2O_3 ve 13 nm TiO_2 kaplı ışıldarların her ikisi de 48 saat suda bekletilmelerine rağmen aydınlık ve karanlık ortam fotoğrafları başlangıç halleri ile oldukça benzerdir. Ayrıca, kaplı ışıldar tozlar suda bekletildiklerinde hidrofobik (su sevmez) davranarak topaklaşma eğilimi göstermemişlerdir. Bu durum kaplanmamış tozlarda topaklaşma ve bozunmaları şeklinde gerçekleşmiştir.

4.5.8.7. pH ölçüm sonuçları

Tez çalışmalarında kaplı ve kaplanmamış SA2-Yeşil ışıldar tozların sudaki davranışları pH ölçümleri ile de incelenmiştir. Suda (deiyonize su) bekletilen ışıldar tozlar bozunduğu/hidrolize olduğu için Bölüm 4.5.3'de verilen 4.6-4.9 numaralı tepkimelere göre sudaki OH^- iyonları süspansiyonun pH değerinin arttırmıştır (Guo ve ark., 2007; Li ve ark., 2009). Şekil 4.84'de 14 güne kadar deiyonize suda bekletilen kaplanmamış SA2-Yeşil tozlar ile 5 nm Al_2O_3, 10 nm Al_2O_3 ve 13 nm TiO_2 kaplı tozların pH değerleri verilmiştir.

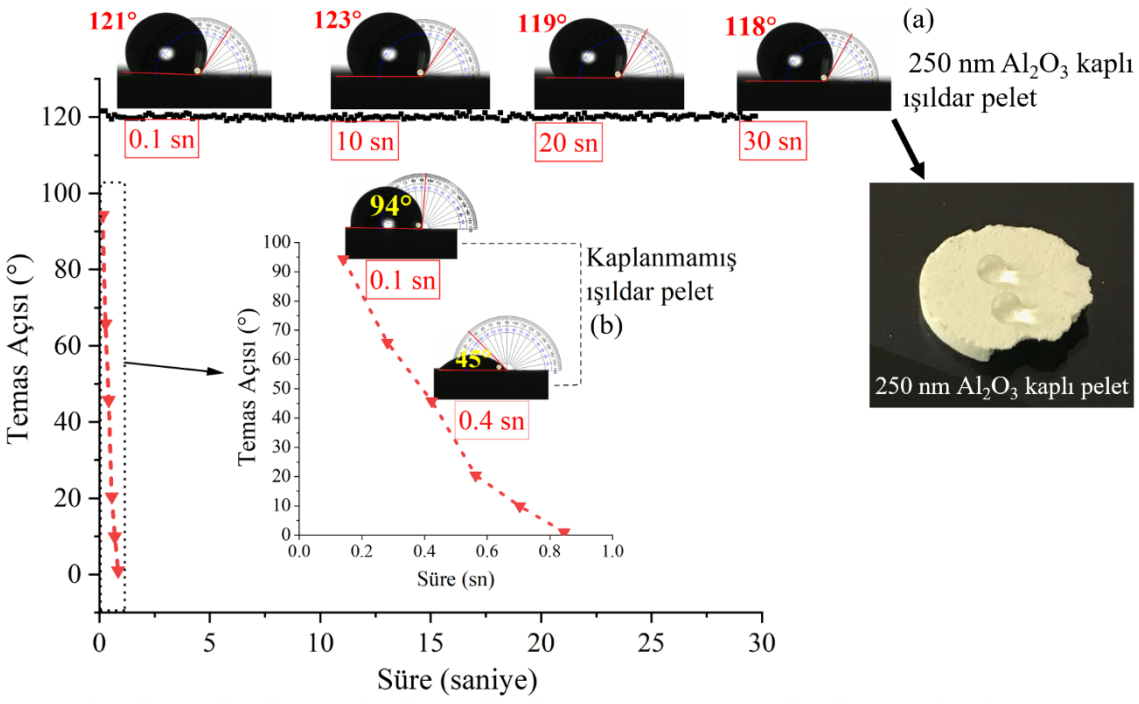


Şekil 4.84. 3 saat, 1 gün, 2 gün, 3 gün ve 14 gün deiyonize suda bekletilen kaplanmamış SA2-Yeşil tozlar ile 5 nm Al_2O_3, 10 nm Al_2O_3 ve 13 nm TiO_2 kaplı tozların pH değerleri

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

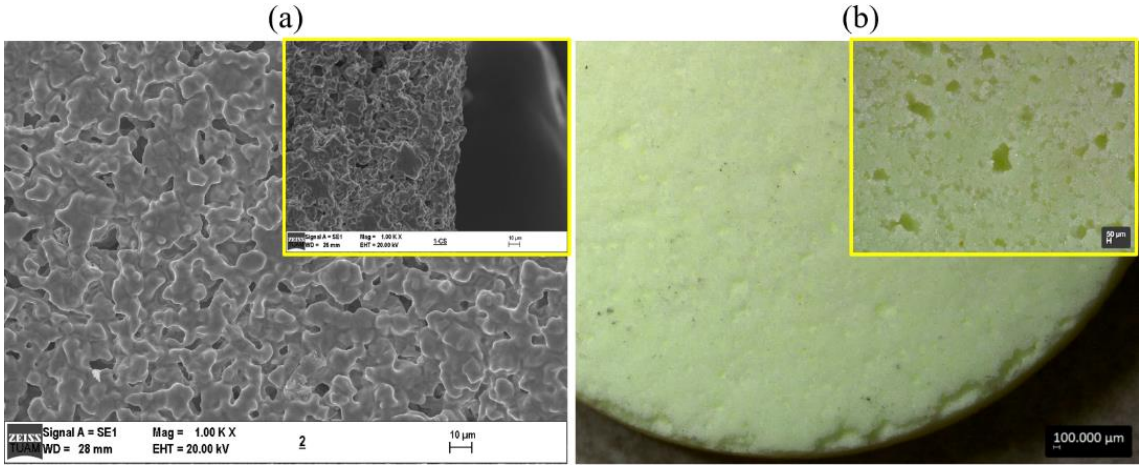
4.5.8.8. Temas açısı analiz sonuçları

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



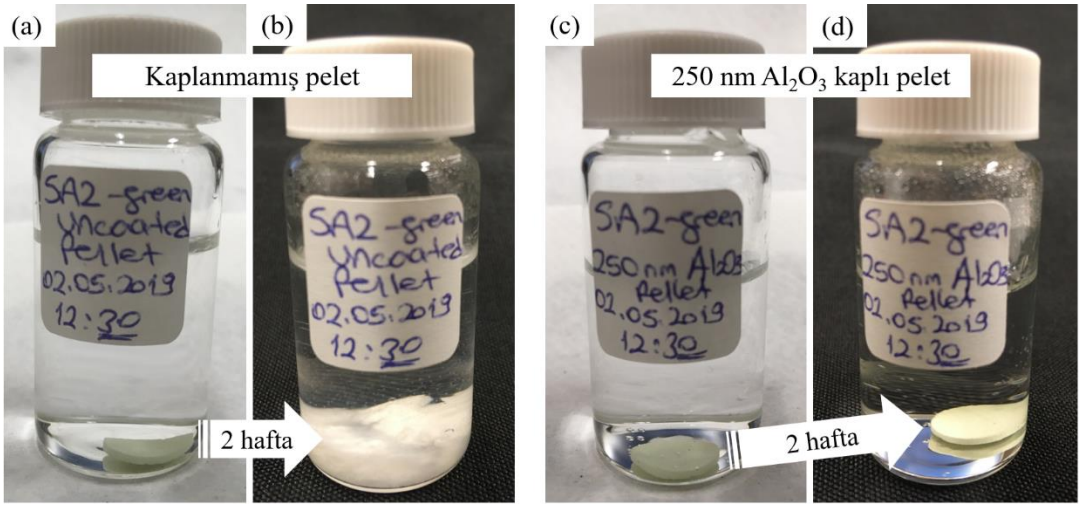
Şekil 4.85. SA2-Yeşil 250 nm Al_2O_3 kaplı ışıldar pelete (a) ve kaplanmamış ışıldar pelete (b) ait temas açısı analiz sonuçları

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



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

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



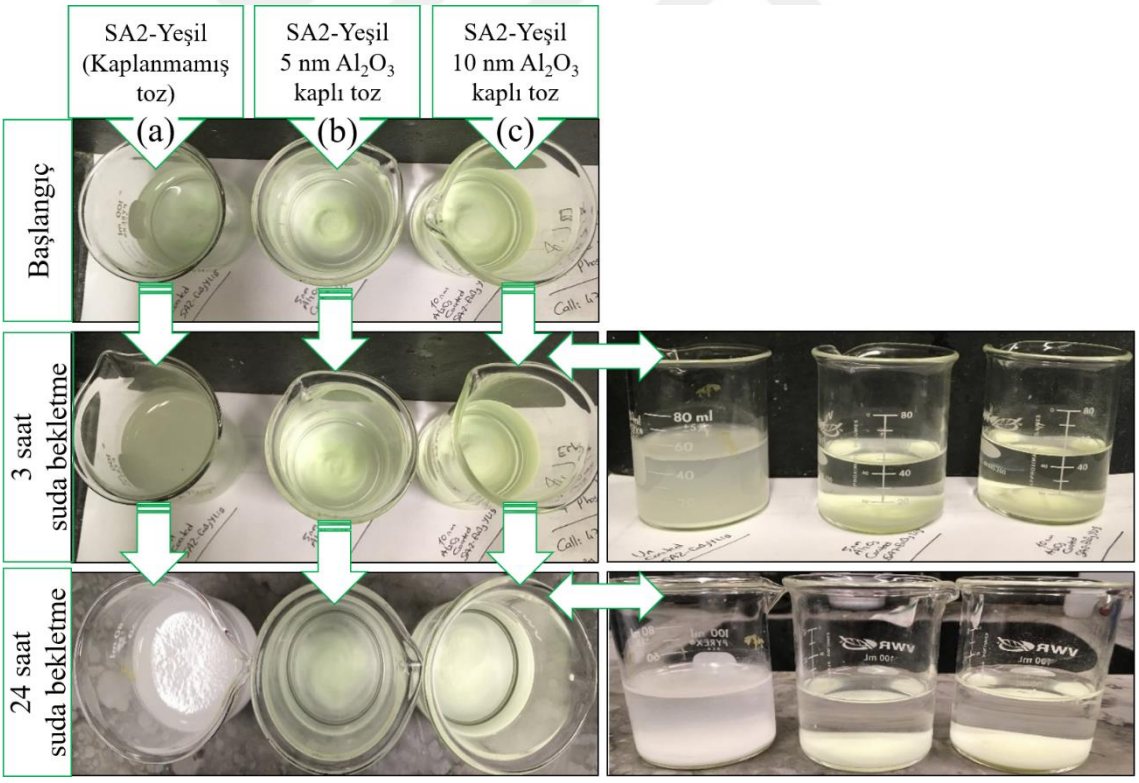
Şekil 4.87. SA2-Yeşil kaplanmamış pelet (a-b) ve 250 nm Al_2O_3 kaplı pelete (c-d) ait 2 hafta suda bekletme çalışmasına ait fotoğraflar

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

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

4.5.8.9. Suda bekletilen ışıldar taneciklere ait fotoğraflar

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

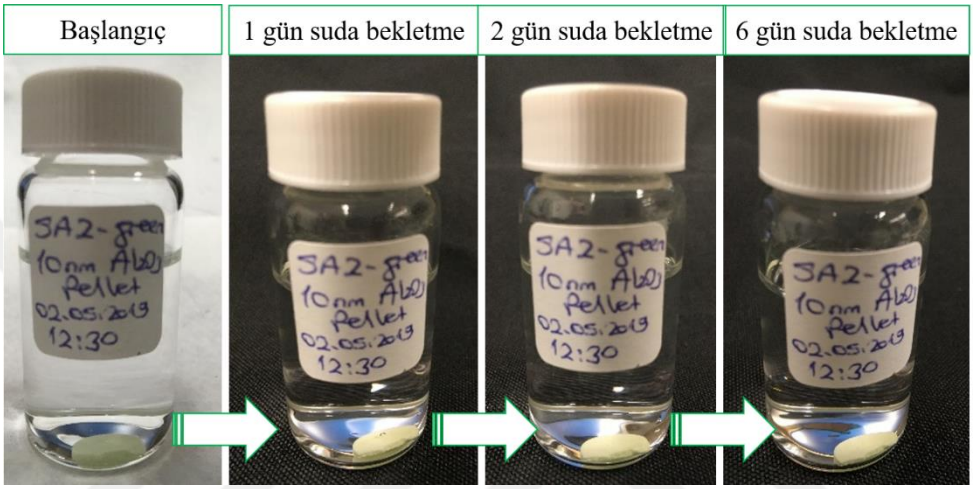


Şekil 4.88. Kaplanmamış tozlar (a) ile 5 nm (b) ve 10 nm (c) Al_2O_3 kaplı ışıldar tozların 3 saat ve 24 saat suda bekletme deneylerine ait fotoğraflar

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

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

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

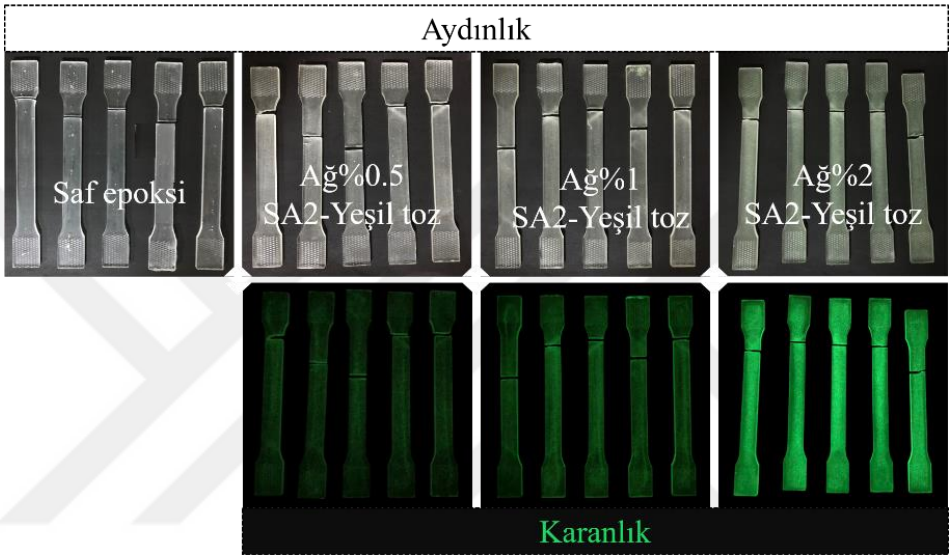


Şekil 4.89. 10 nm Al_2O_3 kaplı ışıldar peletin başlangıç hali ile 1 gün, 2 gün ve 6 gün suda bekletme deneylerine ait fotoğraflar

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

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

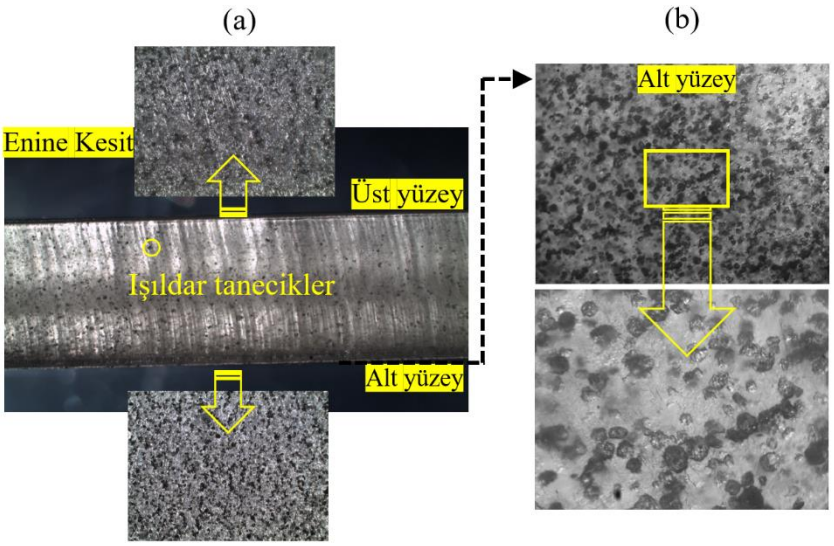
Çekme deneyleri sonrasında kopan saf epoksi ve epoksi-ışıldar toz kompozit numunelerinin kırılma yüzeylerine stereo mikroskop ve SEM analizleri yapılmıştır. Bu gözlemler numunelerin çekme eksenine dik yüzeylerine (kopma yüzeyi) yapılmıştır. Şekil 4.90'da çekme deneyleri yapılmış ve kopmuş numunelerin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



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

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

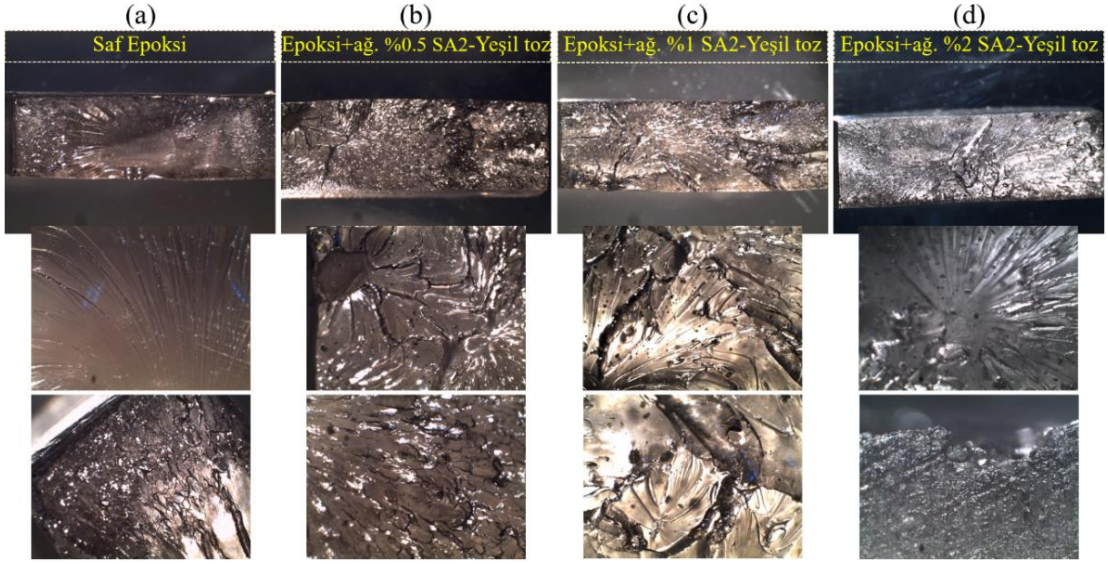
Şekil 4.91'de ağırlıkça % 2 SA2-Yeşil ışıldar toz içeren ve enine kesit görüntüsü verilen epoksi-ışıldar toz kompozit numunenin farklı yüzeylerinde ait görüntüler verilmiştir.



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

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

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



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

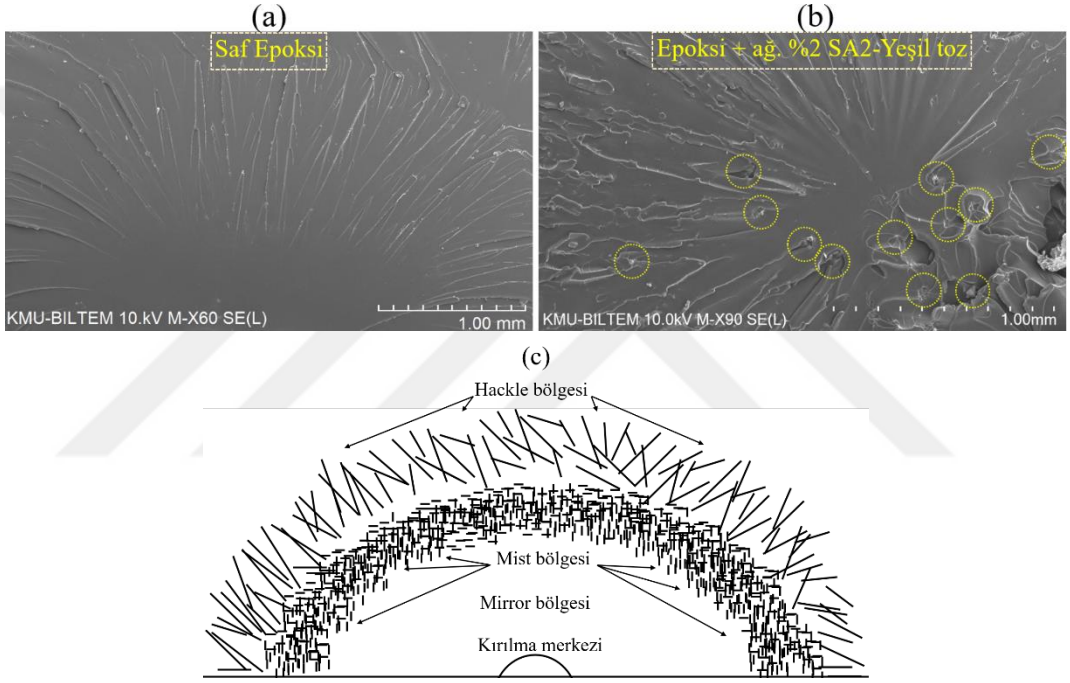
Şekil 4.92'de verilen stereo mikroskop görüntülerinde saf epoksi ile epoksi-ışıldar toz kompozit yapıların kırılma yüzeyleri arasında belirgin bir farkın olduğu söylenebilir.

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

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

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

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



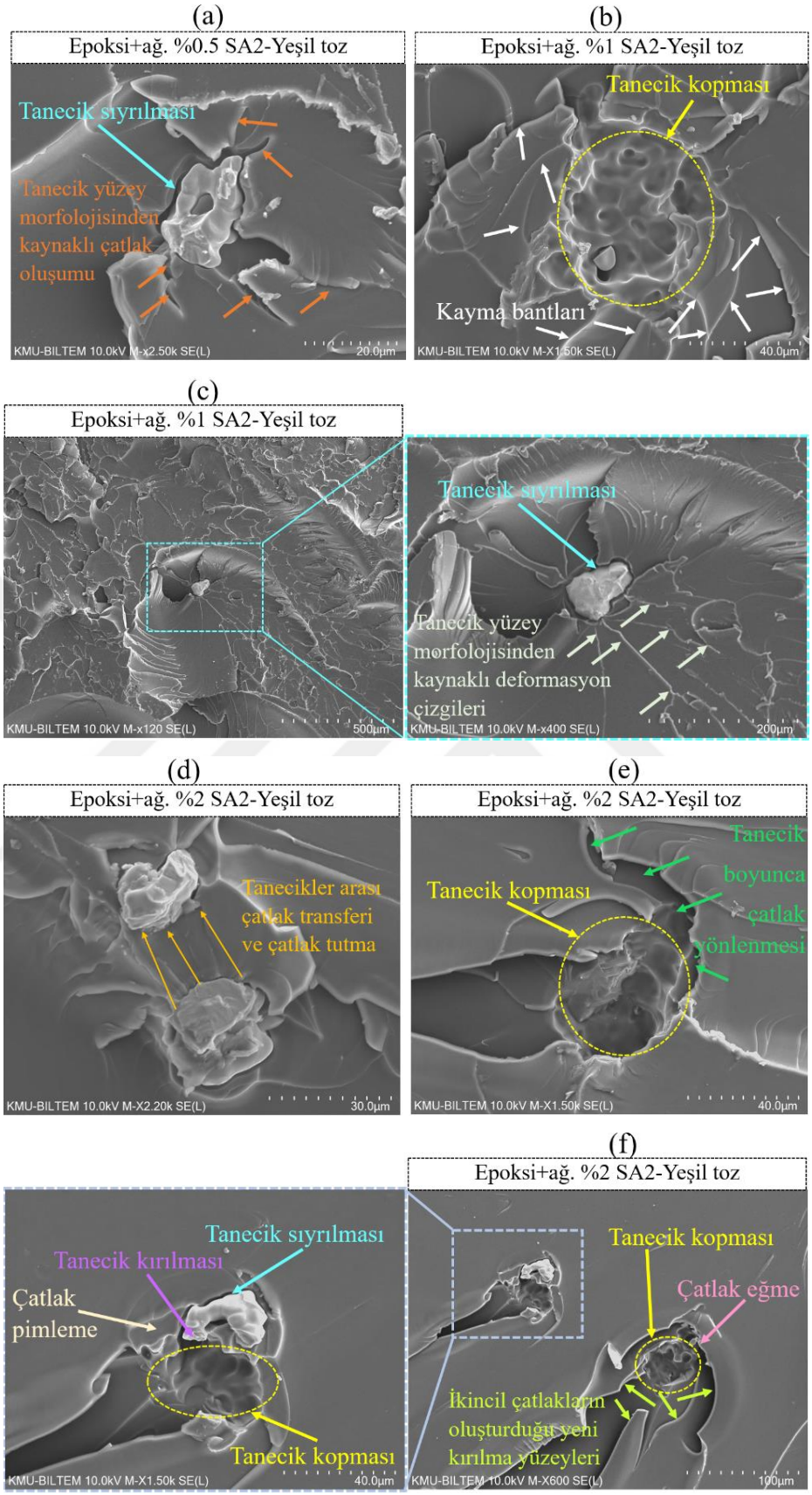
Şekil 4.93. Saf epoksi reçine (a) ile ağırlıkça % 2 SA2-Yeşil ışıldar toz içeren epoksi-ışıldar toz kompozit numunenin (b) çekme deneyi sonrası kırılma yüzeylerine dik olacak şekilde çekilen SEM görüntüsü ve kırılgan malzemelerde oluşan tipik kırılma yüzey özelliklerini gösteren şema (c) (Castilone ve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

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

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

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

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



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

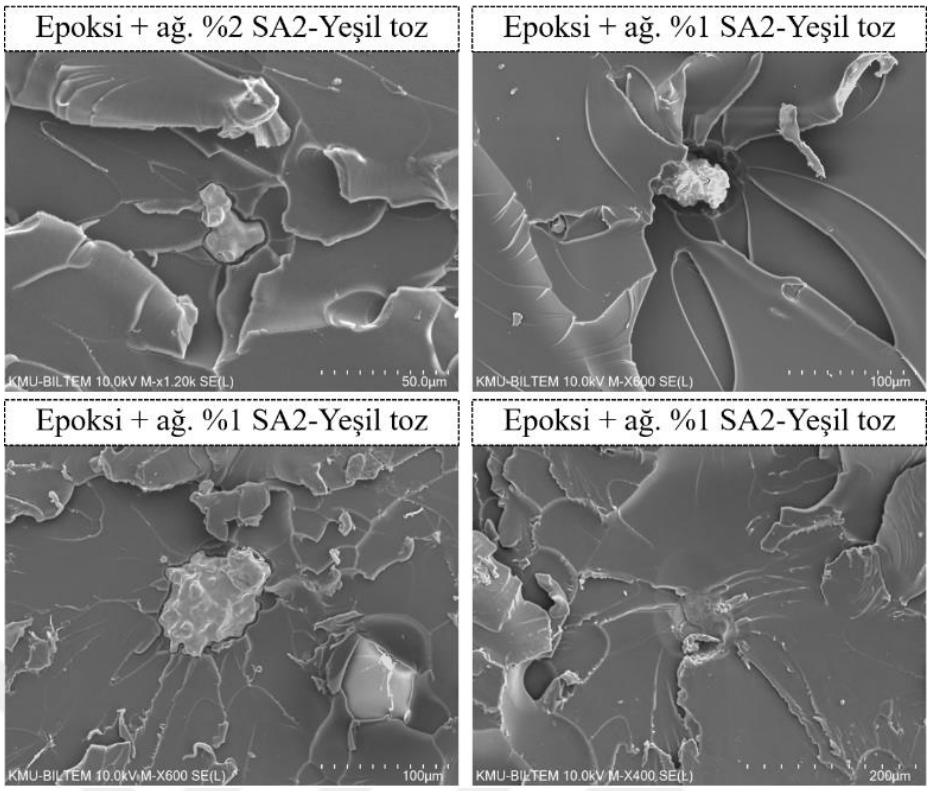
Şekil 4.94'de verilen SEM görüntülerine göre ışıldar tanecikler çekme deneyinde epoksi reçine matrisi içerisinde tanecik sıyrılması (particle pull-out), çatlak pimleme (crack pinning), çatlak eğilmesi (crack bowing) gibi tokluk arttırma mekanizmalarına neden olmaktadır (Albakry ve ark., 2003; Domun ve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

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

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

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

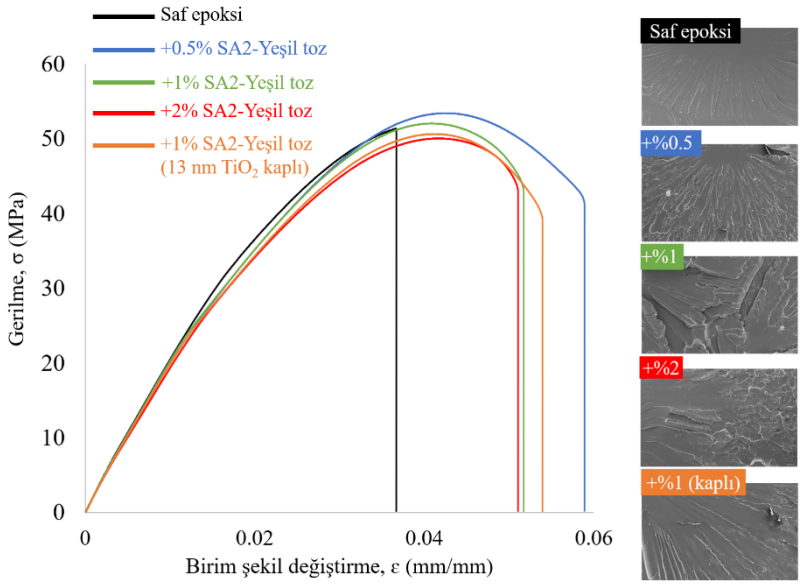
Tez çalışmalarında epoksi-ışıldar toz kompozitlerde görülen ve Şekil 4.94'de verilen tokluk arttırma mekanizmalarından, tanecik morfolojisine bağlı olarak tanecik çevresinde oluşan deformasyon farklılıklarına örnek olabilecek SEM görüntüleri Şekil 4.95'de verilmiştir.



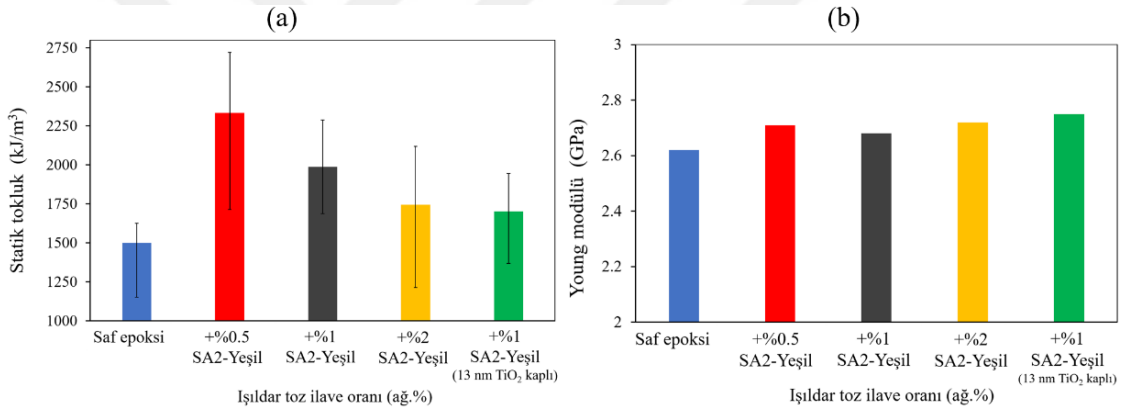
Şekil 4.95. Tanecik morfolojisine bağlı olarak tanecik çevresinde oluşan deformasyon farklılıklarına örnek SEM görüntüleri

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

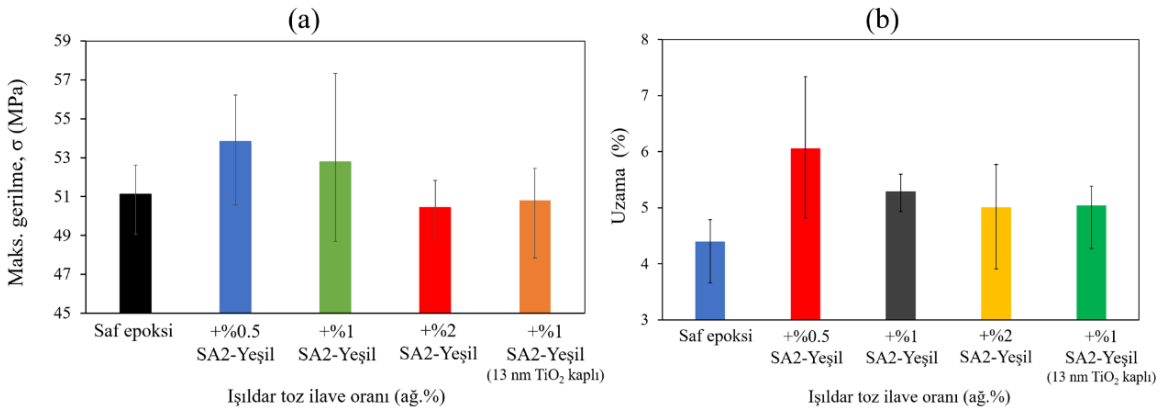
Saf epoksi ve farklı oranlarda SA2-Yeşil ışıldarı ilaveli epoksi-ışıldar toz kompozit numunelerin çekme deneyleri ile elde edilen gerilme-birim şekil değiştirme grafikleri, ilgili çalışmalarda seçili numunelere ait kırık yüzey SEM görüntüleri ile birlikte Şekil 4.96'da; gerilme-birim şekil değiştirme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



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



Şekil 4.97. Saf epoksi ve farklı oranlarda SA2-Yeşil ışıldarı ilaveli epoksi-ışıldar toz kompozit numunelerin gerilme-birim şekil değiştirme grafiklerinden faydalanılarak hesaplanan statik tokluk (a) ve Young modülü (b) değerleri



Şekil 4.98. Saf epoksi ve farklı oranlarda SA2-Yeşil ışıldarı ilaveli epoksi-ışıldar toz kompozit numunelerin maksimum gerilme (a) ve % uzama (b) değerleri

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

	+% 1 SA2-Yeşil toz			**+% 1 SA2-Yeşil toz (13 nm TiO_2 kaplı)**			**+% 2 SA2-Yeşil toz**		
	Gerilme (MPa)	Uzama (%)	Tokluk (kj/m^3)	Gerilme (MPa)	Uzama (%)	Tokluk (kj/m^3)	Gerilme (MPa)	Uzama (%)	Tokluk (kj/m^3)
1-	51.94	5.46	2034	51	4.95	1734	51.8	5.77	2120
2-	57.33	5.61	2288	50.6	5.39	1929	50	5.1	1787
3-	53.97	5.31	2046	52.1	5.33	1946	51.1	5.07	1810
4-	48.71	4.94	1689	47.9	4.28	1369	48.8	5.2	1798
5-	52.04	5.17	1883	52.5	5.27	1531	50.5	3.91	1214
Ort.	***52.798***	***5.3***	***1988***	***50.8***	***5.04***	***1702***	***50.4***	***5.01***	***1746***
Maks.	*57.33*	*5.61*	*2288*	*52.5*	*5.39*	*1946*	*51.8*	*5.77*	*2120*
Min.	*48.71*	*4.94*	*1689*	*47.9*	*4.28*	*1369*	*48.8*	*3.91*	*1214*
St. Sap.	3.16	0.26	221	1.82	0.46	251	1.15	0.68	328

Çizelge 4.12. Çekme deneyleri yapılan ağırlıkça % 1 ve % 2 ışıldar tozlu, ve % 1 13 nm TiO_2 kaplı ışıldar tozlu epoksi kompozit numunelere ait gerilme, uzama ve tokluk sonuçları ile ortalama değerleri, minimum/maksimum değerleri ve standart sapmaları

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

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

- % 0.5 ışıldar toz ilaveli epoksi kompozit numunenin kopma gerilmesi saf epoksiye göre % 5.3 oranında artmıştır. Aynı numunenin uzama miktarının da % 37.7 oranında arttığı hesaplanmıştır.
- % 1 ışıldar toz ilaveli epoksi kompozit numunenin kopma gerilmesi saf epoksiye göre % 3.3 oranında artıyorken, % 2 ışıldar tozlu epokside bu durum % 1.4 oranında düşüş şeklindedir. Benzer şekilde, her ne kadar uzama miktarı her iki numune için saf epoksiye göre sırasıyla % 20.5 ve % 13.9 artmış görünse de bu oranlar epoksi içerisindeki ışıldar toz miktarı arttıkça düşmüştür.
- % 1 13 nm TiO_2 kaplı ışıldar toz ilaveli epoksi numunede ise durum, kopma

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, inorganik yapıda alüminat esaslı belirli ışıldar malzemeler seçilerek öncelikle laboratuvarda katı-hal tepkimesi yöntemi ile üretilmiş; FTIR, XRD, SEM ve fotolüminesans (uyarma ve ışıma spektrumları) analizleri de yapılarak ilerleyen süreçte deneylerde kullanmak üzere "başlangıç tozları" hazırlanmıştır. Tez süresince $SrAl_2O_4$, $BaAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $Sr_4Al_2O_7$ ve $Sr_4Al_{14}O_{25}$ konut kristalleri herhangi bir katkılama yapılmadan başarıyla sentezlenmiştir. Bu yapılardan $Sr_4Al_2O_7$ hariç diğerlerine nadir toprak iyonları katkılamak suretiyle ışıldar malzemeler üretilmiştir. Üretilen ışıldarların hepsinde Eu^{+2}, ışıma merkezi olarak tercih edilmiştir. Isıl işlemler, farklı nadir toprak elementi iyonları ile katkılama, fırın atmosferi ve sıcaklığı gibi önemli parametreler dikkate alınarak ve süreç optimizasyonu sağlanarak ışıldar tozlar üretilmiştir. Tezde kullanılan ve optimum ışıma karakteristiğine sahip olduğu belirlenen ışıldar kompozisyonları şu şekildedir: $Sr_{1-x-y}Al_2O_4$:xEu^{+2}, yDy^{+3} (x= *0.003; y= 0.006*), $Ba_{1-x-y}Al_2O_4$:xEu^{+2}, yDy^{+3} (x= *0.008; y= 0.008*), $Ca_{1-x-y}Al_2O_4$:xEu^{+2}, yNd^{+3} (x= *0.004; y= 0.004*), $Zn_{1-x}Al_2O_4$:xEu^{+2} (x= *0.008*) ve $Sr_{4-x-y}Al_{14}O_{25}$:xEu^{+2}, yDy^{+3} (x= *0.005; y= 0.015*). Bu ışıldar tozlar tezde sırasıyla SA2-Yeşil, BA2-Yeşil, CA2-Mor, ZA2-Yeşil ve SA14-MY (MY=Mavimsi-Yeşil) şeklinde adlandırılmıştır.

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

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

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

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

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

SA14-MY ışıldarı için yapılan suda bekletme deneyleri bu yapının yavaş bir bozunma neticesinde ışıma özelliğini kaybettiğini göstermiştir. Bu ışıldarlar 7 gün sulu ortamda kalsalar dahi ışıma şiddetleri % 50 oranında düşmüş; XRD analizinde de stronsiyum borat fazları yanında hala $Sr_4Al_{14}O_{25}$ fazı indislenebilmiştir. 7 gün suda bekleyen tozlar mor ötesi ya da beyaz ışık ile uyarıldıklarında, karanlıkta hala gözle görülür mavimsi-yeşil renkte bir ışıma yapmaktadırlar.

Tez çalışmasında önemli bir yere sahip olan SA2-Yeşil ışıldarı için 3 saat, 24 saat ve 48 saat olmak üzere üç farklı zaman aralığında suda bekletme deneyi yapılmıştır. 3 saat suda bekleyen tozlar SEM ve dijital optik mikroskop ile incelendiklerinde taneciklerin agregalar şeklinde bir araya geldikleri gözlenmiştir. XRD analizi ile 3 saat ve 24 saat suda bekletilen tozlarda $SrAl_2O_4$ konut yapısı indislenebilmişken, 48 saat suda kalan numunelerde ise yapısal ve ışımalarındaki değişimler dikkat çekici şekilde hızlı olmuştur. Bu değişim XRD desenlerinde hidrat esaslı fazların indislenmesi, FTIR analizinde bu fazlara ait bağların absorbsiyon piklerinin oluşumu ile tespit edilmiştir. XRD analizinde indislenen $Sr_3Al_2(OH)_{12}$ yapısının kristal tipi kübiktir. Bu kübik kristal yapılar SEM ve dijital optik mikroskop görüntülerinde de tespit edilmiş olup, yapılan EDS analizlerinde $Sr_3Al_2(OH)_{12}$'e ait oldukları belirlenmiştir. Ayrıca, XRD analizlerinde ikincil faz olarak indislenen $Al_2O_3.3H_2O$, SEM görüntülerinde şekilsiz yığınlar şeklindedir ve EDS analizlerinde bu oluşumlar Al_2O_3 esaslı bir kompozisyona işaret etmektedir. Fotolüminesans analizinde ise 3 saat ve 24 saat suya maruz kalan tozlarda ışıma şiddeti kademeli olarak düşmekte ve ışıma bandı 520-530 nm aralığında iken; 48 saat sulu ortamda tutulan tozlarda yeşil

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

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

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

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

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

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

5.2 Öneriler

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

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

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

KAYNAKLAR

2012, SrAl2O4 Crystal Structure: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012" in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1705679). Villars, P., Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.

Abdelghany, A. M., Ouis, M. A., Azooz, M. A., ElBatal, H. A. ve El-Bassyouni, G. T., 2016, Role of SrO on the bioactivity behavior of some ternary borate glasses and their glass ceramic derivatives, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 152, 126-133.

Akmehmet, G. I., Sturm, S., Bocher, L., Kociak, M., Ambrozic, B. ve Ow-Yang, C. W., 2016, Structure and Luminescence in Long Persistence Eu, Dy, and B Codoped Strontium Aluminate Phosphors: The Boron Effect, *Journal of the American Ceramic Society*, 99 (6), 2175-2180.

Albakry, M., Guazzato, M. ve Swain, M., 2003, Fracture toughness, microstructure and toughening mechanism of leucite and lithium disilicate glass ceramics., *Bioceramics 15*, 240-2, 955-958.

Aroz, R., Lennikov, V., Cases, R., Sanjuan, M. L., de la Fuente, G. F. ve Munoz, E., 2012, Laser synthesis and luminescence properties of SrAl2O4:Eu2+, Dy3+ phosphors, *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (16), 4363-4369.

Arvanitidis, I., Sichen, D. ve Seetharaman, S., 1996, A study of the thermal decomposition of BaCO3, *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 27 (3), 409-416.

Awaja, F., Zhang, S. N., Tripathi, M., Nikiforov, A. ve Pugno, N., 2016, Cracks, microcracks and fracture in polymer structures: Formation, detection, autonomic repair, *Progress in Materials Science*, 83, 536-573.

Becker, J. S., 2003, Atomic layer deposition of metal oxide and nitride thin films, *Harvard University*, Cambridge, Massachusetts, 154.

Benourdja, S., Kaynar, U. H., Ayvacikli, M., Karabulut, Y., Guinea, J. G., Canimoglu, A., Chahed, L. ve Can, N., 2018, Preparation and cathodoluminescence characteristics of rare earth activated BaAl2O4 phosphors, *Applied Radiation and Isotopes*, 139, 34-39.

Blasse, G. ve Grabmaier, B. C., 1994, Luminescent materials, *Berlin ; New York*, Springer-Verlag, p.

Botterman, J., Joos, J. J. ve Smet, P. F., 2014, Trapping and detrapping in SrAl2O4:Eu,Dy persistent phosphors: Influence of excitation wavelength and temperature, *Physical Review B*, 90 (8).

Broas, M., Kanninen, O., Vuorinen, V., Tilli, M. ve Paulasto-Krockel, M., 2017, Chemically Stable Atomic-Layer-Deposited Al2O3 Films for Processability, *Acs Omega*, 2 (7), 3390-3398.

Capron, M., Fayon, F., Massiot, D. ve Douy, A., 2003, Sr4Al14O25: Formation, stability, and Al-27 high-resolution NMR characterization, *Chemistry of Materials*, 15 (2), 575-579.

Castilone, R. J., Glaesemann, G. S. ve Hanson, T. A., 2002, Relationship between mirror dimensions and failure stress for optical fibers, *Optical Fiber and Fiber Component Mechanical Reliability and Testing Ii*, 4639, 11-20.

Clabau, F., Rocquefelte, X., Jobic, S., Deniard, P., Whangbo, M. H., Garcia, A. ve Le Mercier, T., 2005, Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-

lasting phosphors Eu2+-doped SrAl2O4 with codopants Dy3+ and B3+, *Chemistry of Materials*, 17 (15), 3904-3912.

Clabau, F., Rocquefelte, X., Jobic, S., Deniard, P., Whangbo, M. H., Garcia, A. ve Le Mercier, T., 2007, On the phosphorescence mechanism in SrAl2O4 : Eu2+ and its codoped derivatives, *Solid State Sciences*, 9 (7), 608-612.

Dekker, J., Kolari, K. ve Puurunen, R. L., 2006, Inductively coupled plasma etching of amorphous Al2O3 and TiO2 mask layers grown by atomic layer deposition, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 24 (5), 2350-2355.

Domun, N., Hadavinia, H., Zhang, T., Sainsbury, T., Liaghat, G. H. ve Vahid, S., 2015, Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials - a review of the current status, *Nanoscale*, 7 (23), 10294-10329.

Dorenbos, P., 2005, Mechanism of persistent luminescence in Eu2+ and Dy3+ codoped aluminate and silicate compounds, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (7), H107-H110.

Du, Q., Swain, M. V. ve Zhao, K., 2014, Fractographic analysis of anterior bilayered ceramic crowns that failed by veneer chipping, *Quintessence International*, 45 (5), 369-376.

Dutczak, D., Justel, T., Ronda, C. ve Meijerink, A., 2015, Eu2+ luminescence in strontium aluminates, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (23), 15236-15249.

Erfani, M., Saion, E., Soltani, N., Hashim, M., Abdullah, W. S. B. W. ve Navasery, M., 2012, Facile Synthesis of Calcium Borate Nanoparticles and the Annealing Effect on Their Structure and Size, *International Journal of Molecular Sciences*, 13 (11), 14434-14445.

Fan, G. Y., Wang, Y. H. ve Wang, C. Y., 2014, One-pot synthesis of aluminum oxyhydroxide matrix-entrapped Pt nanoparticles as an excellent catalyst for the hydrogenation of nitrobenzene, *Rsc Advances*, 4 (21), 10997-11002.

Feng, A. ve Smet, P. F., 2018, A Review of Mechanoluminescence in Inorganic Solids: Compounds, Mechanisms, Models and Applications, *Materials*, 11 (4).

Fernandez-Carrasco, L., Torrens-Martin, D., Morales, L. M. ve Martinez-Ramirez, S., 2012, Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials, *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, 369-382.

Figueira, R. B., Fontinha, I. R., Silva, C. J. R. ve Pereira, E. V., 2016, Hybrid Sol-Gel Coatings: Smart and Green Materials for Corrosion Mitigation, *Coatings*, 6 (1).

Fujio, Y., Xu, C. N., Terasawa, Y., Sakata, Y., Yamabe, J., Ueno, N., Terasaki, N., Yoshida, A., Watanabe, S. ve Murakami, Y., 2016, Sheet sensor using SrAl2O4:Eu mechanoluminescent material for visualizing inner crack of high-pressure hydrogen vessel, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2), 1333-1340.

Galvan-Ruiz, M., Hernandez, J., Banos, L., Noriega-Montes, J. ve Rodriguez-Garcia, M. E., 2009, Characterization of Calcium Carbonate, Calcium Oxide, and Calcium Hydroxide as Starting Point to the Improvement of Lime for Their Use in Construction, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 21 (11), 694-698.

George, S. M., 2010, Atomic Layer Deposition: An Overview, *Chemical Reviews*, 110 (1), 111-131.

Gnidakouong, J. R. N. ve Yun, G. J., 2019, Dislocation density level induced divergence between stress-free afterglow and mechanoluminescence in SrAl2O4: Eu2+, Dy3+, *Ceramics International*, 45 (2), 1794-1802.

Guo, C. F., Luan, L., Huang, D. X., Su, Q. ve Lv, Y. H., 2007, Study on the stability of phosphor SrAL(2)O(4): Eu2+, Dy3+ in water and method to improve its moisture resistance, *Materials Chemistry and Physics*, 106 (2-3), 268-272.

Han, S. D., Singh, K. C., Cho, T. Y., Lee, H. S., Jakhar, D., Hulme, J. P., Han, C. H., Kim, J. D., Chun, I. S. ve Gwaka, J., 2008, Preparation and characterization of long persistence strontium aluminate phosphor, *Journal of Luminescence*, 128 (3), 301-305.

He, C., Ji, H. P., Huang, Z. H., Zhang, X. G., Liu, Y. G., Fang, M. H., Wu, X. W. ve Min, X., 2018, Preparation, structure, luminescence properties of europium doped zinc spinel structure green-emitting phosphor ZnAl2O4:Eu2+, *Journal of Rare Earths*, 36 (9), 931-938.

Hoque, M. A., Bradley, R. K., Fan, J. J. ve Fan, X. J., 2019, Effects of humidity and phosphor on silicone/phosphor composite in white light-emitting diode package, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*.

Horiba, 2019, The LA-960 laser diffraction instrument.

Jamalaiah, B. C. ve Babu, Y. R., 2018, Near UV excited SrAl2O4:Dy3+ phosphors for white LED applications, *Materials Chemistry and Physics*, 211, 181-191.

Janakova, S., Salavcova, L., Renaudin, G., Filinchuk, Y., Boyer, D. ve Boutinaud, P., 2007, Preparation and structural investigations of sol-gel derived Eu3+-doped CaAl2O4, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68 (5-6), 1147-1151.

Ji, P. T., Chen, X. Y. ve Wu, Y. Q., 2011, Encapsulating MAl2O4:Eu2+, Dy3+ (M = Sr, Ca, Ba) phosphors with triethanolamine to enhance water resistance, *Applied Surface Science*, 258 (5), 1888-1893.

Johnson, R. W., Hultqvist, A. ve Bent, S. F., 2014, A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications, *Materials Today*, 17 (5), 236-246.

Katsumata, T., Kubo, H., Komuro, S. ve Aizawa, H., 2014, Trap Levels in Eu and other Rare-Earth Ions Codoped CaAl2O4 Phosphors, *Journal of the American Ceramic Society*, 97 (6), 1704-1707.

Kaya, F., 2004, Ana Hatları İle Yapıştırıcılar, Birsen Yayınevi, p.

Kaya, S. Y., Karacaoglu, E. ve Karasu, B., 2012, Effect of Al/Sr ratio on the luminescence properties of SrAl2O4:Eu2+, Dy3+ phosphors, *Ceramics International*, 38 (5), 3701-3706.

Keri, O., Kocs, L., Horvolgyi, Z., Baji, Z., Laszlo, K., Takats, V., Erdelyi, Z. ve Szilagyi, I. M., 2019, Photocatalytically Active Amorphous and Crystalline TiO2 Prepared by Atomic Layer Deposition, *Periodica Polytechnica-Chemical Engineering*, 63 (3), 378-387.

Kim, G. W. ve Kim, J. S., 2014, Dynamic torsional response analysis of mechanoluminescent paint and its application to non-contacting automotive torque transducers, *Measurement Science and Technology*, 25 (1).

King, D. M., Liang, X. H., Zhou, Y., Carney, C. S., Hakim, L. F., Li, P. ve Weimer, A. W., 2008, Atomic layer deposition of TiO2 films on particles in a fluidized bed reactor, *Powder Technology*, 183 (3), 356-363.

Koao, L. F., Dejene, F. B., Kroon, R. E. ve Swart, H. C., 2014, Effect of Eu3+ on the structure, morphology and optical properties of flower-like ZnO synthesized using chemical bath deposition, *Journal of Luminescence*, 147, 85-89.

Kumar, A., Yadav, N., Bhatt, M., Mishra, N. K., Chaudhary, P. ve Singh, R., 2015, Sol-Gel Derived Nanomaterials and It's Applications: A Review, *Research Journal of Chemical Sciences*, 5(12), 98-105.

Kumar, K., Singh, A. K. ve Rai, S. B., 2013, Laser excited long lasting luminescence in CaAl2O4: Eu3+/Eu2+ + Nd3+ phosphor, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 102, 212-218.

Kumari, P. ve Dwivedi, Y., 2016, Structural and photophysical investigations of bright yellow emitting Dy: ZnAl2O4 nanophosphor, *Journal of Luminescence*, 178, 407-413.

Kuo, K. T., Lee, S. P., Chen, S. Y., Cheng, B. M., Lu, H. C., Liu, D. M. ve Ting, C. C., 2008, BaMgAl10O17 : Eu blue phosphors with MgO coating and microwave irradiation, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69 (2-3), 446-450.

Lee, Y., DuMont, J. W. ve George, S. M., 2016, Trimethylaluminum as the Metal Precursor for the Atomic Layer Etching of Al2O3 Using Sequential, Self-Limiting Thermal Reactions, *Chemistry of Materials*, 28 (9), 2994-3003.

Leem, J., Park, I., Li, Y., Zhou, W., Jin, Z., Shin, S. ve Min, Y. S., 2014, Role of HCl in Atomic Layer Deposition of TiO2 Thin Films from Titanium Tetrachloride and Water, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 35 (4), 1195-1201.

Leskela, M. ve Ritala, M., 2003, Atomic layer deposition chemistry: Recent developments and future challenges, *Angewandte Chemie-International Edition*, 42 (45), 5548-5554.

Li, F. F., Li, Z. H., Wang, X. M., Zhang, M. X., Shen, Y., Cai, P. ve He, X. Y., 2017, Crystal structure and luminescent property of flaky-shaped Sr4Al14O25:Eu2+, Dy3+ phosphor doped with Er3+ ions, *Journal of Alloys and Compounds*, 692, 10-21.

Li, R. F., Ye, J. W., Wang, J. H., Lu, X. B., Lin, Y. A. ve Ning, G. L., 2009, Surface modification of SrAl2O4:Eu2+, Dy3+ phosphors using silica encapsulation, *Powder Technology and Application*, 58, 199-204.

Li, Y. C., Chang, Y. H., Lin, Y. F., Chang, Y. S. ve Lin, Y. J., 2007, Synthesis and luminescent properties of Ln(3+) (Eu3+, Sm3+, Dy3+)-doped lanthanum aluminum germanate LaAlGe2O7 phosphors, *Journal of Alloys and Compounds*, 439 (1-2), 367-375.

Lin, J., Huang, Y., Zhang, J., Shi, F. J., Wei, S. Y., Gao, J. M., Huang, Z. X., Ding, X. X. ve Tang, C. C., 2008, Fabrication of BN nanosheets-coated SrAl2O4 : Eu2+ as a new water-resistant phosphor by a one-pot method, *Materials Chemistry and Physics*, 108 (2-3), 440-444.

Lin, Y. H., Zhang, Z. T., Tang, Z. L., Zhang, J. Y., Zheng, Z. S. ve Lu, X., 2001, The characterization and mechanism of long afterglow in alkaline earth aluminates phosphors co-doped by Eu2O3 and Dy2O3, *Materials Chemistry and Physics*, 70 (2), 156-159.

Lin, Y. H., Tang, Z. L., Zhang, Z. T. ve Nan, C. W., 2002, Anomalous luminescence in Sr4Al14O25 : Eu, dy phosphors, *Applied Physics Letters*, 81 (6), 996-998.

Lu, X., Zhong, M. J., Shu, W. G., Yu, Q. M., Xiong, X. Q. ve Wang, R. Q., 2007, Alumina encapsulated SrAl2O4 : Eu2+, DY3+ phosphors, *Powder Technology*, 177 (2), 83-86.

Mao, Q. N., Chen, Z. A., Ji, Z. G. ve Xi, J. H., 2017, UV-assisted mechanoluminescence properties of SrAl2O4:(Eu,Dy) for impact sensing, *Journal of Materials Science*, 52 (14), 8370-8376.

Marquez-Herrera, A., Ovando-Medina, V. M., Castillo-Reyes, B. E., Zapata-Torres, M., Melendez-Lira, M. ve Gonzalez-Castaneda, J., 2016, Facile Synthesis of SrCO3-Sr(OH)(2)/PPy Nanocomposite with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light, *Materials*, 9 (1).

Matsuo, H., Ikeda, K., Hata, S., Nakashima, H., Yamada, H. ve Xu, C. N., 2013, Phase transformation behavior and pseudoelastic deformation in SrAl2O4, *Journal of Alloys and Compounds*, 577, S507-S516.

Mekprasart, W., Boonyarattanakalin, K., Pecharapa, W. ve Ishihara, K. N., 2018, Optical characteristics of samarium doped ZnAl2O4 nanomaterials synthesized by vibrational milling process, *Materials Today-Proceedings*, 5 (6), 14126-14130.

Mishra, G. C., Satapathy, K. K., Dhoble, S. J. ve Kher, R. S., 2017, Urea assisted self combustion synthesis of CaAl2O4:Eu phosphor and its mechanoluminescence characterization, *New Journal of Chemistry*, 41 (5), 2193-2197.

Nag, A. ve Kutty, T. R. N., 2003, Role of B2O3 on the phase stability and long phosphorescence of SrAl2O4 : Eu, Dy, *Journal of Alloys and Compounds*, 354 (1-2), 221-231.

Pardhi, S. A., Nair, G. B., Sharma, R. ve Dhoble, S. J., 2017, Investigation of thermoluminescence and electron-vibrational interaction parameters in SrAl2O4:Eu2+, Dy3+ phosphors, *Journal of Luminescence*, 187, 492-498.

Park, J. Y., Ko, Y. B., La, M. ve Yoon, G. S., 2018, A Study on Mechanical Characteristics of Phosphor Film Containing Methyl Silicone Resin Based on Crosslinking Reaction Analysis, *Polymers*, 10 (4).

Pascuta, P., Lungu, R. ve Ardelean, I., 2010, FTIR and Raman spectroscopic investigation of some strontium-borate glasses doped with iron ions, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 21 (6), 548-553.

Pathak, N., Ghosh, P. S., Saxena, S., Dutta, D., Yadav, A. K., Bhattacharyya, D., Jha, S. N. ve Kadam, R. M., 2018, Exploring Defect-Induced Emission in ZnAl2O4: An Exceptional Color-Tunable Phosphor Material with Diverse Lifetimes, *Inorganic Chemistry*, 57 (7), 3963-3982.

Pawade, V. B., Dhoble, N. S. ve Dhoble, S. J., 2014, Rare earth (Eu2+,Ce3+) activated BaAl2Si2O8 blue emitting phosphor, *Journal of Rare Earths*, 32 (7), 593-597.

Prokes, S. M., Katz, M. B. ve Twigg, M. E., 2014, Growth of crystalline Al2O3 via thermal atomic layer deposition: Nanomaterial phase stabilization, *Apl Materials*, 2 (3).

Ptacek, P., Bartonickova, E., Svec, J., Opravil, T., Soukal, F. ve Frajkorova, F., 2015, The kinetics and mechanism of thermal decomposition of SrCO3 polymorphs, *Ceramics International*, 41 (1), 115-126.

Puurunen, R. L., 2005, Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process, *Journal of Applied Physics*, 97 (12).

Qi, J. Q., Zhang, X. Y., Han, X. M., Li, Y. Y., Wu, X. Y., Zhong, R. X. ve Guo, R., 2016, Direct synthesis of Sr3Al2(OH)(12) from solution for preparation of fine-grained Sr3Al2O6 phosphors at low temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 678, 421-426.

Qiu, G. M., Chen, Y. J., Cui, J. Q., Geng, X. J., Wang, H. ve Song, B., 2007, Synthesis of Long Afterglow Phosphors Doped B SrAl2O4 : Eu2+, Dy3+ and Its Luminescent Properties, *Journal of Rare Earths*, 25, 86-89.

Rahimi, M. R., Yun, G. J. ve Choi, J. S., 2014, A predictive mechanoluminescence transduction model for thin-film SrAl2O4:Eu2+, Dy3+ (SAOED) stress sensor, *Acta Materialia*, 77, 200-211.

Rai, R. K., Upadhyay, A. K., Kher, R. S., Dhoble, S. J. ve Mehta, M., 2011, BaAl2O4:Eu - Phosphor for mechanoluminescence dosimetry, *Radiation Measurements*, 46 (12), 1393-1396.

Rojas-Hernandez, R. E., Rubio-Marcos, F., Goncalves, R. H., Rodriguez, M. A., Veron, E., Allix, M., Bessada, C. ve Fernandez, J. F., 2015, Original Synthetic Route To Obtain a SrAl2O4 Phosphor by the Molten Salt Method: Insights into the Reaction Mechanism and Enhancement of the Persistent Luminescence, *Inorganic Chemistry*, 54 (20), 9896-9907.

Rossiter, B. W. ve Baetzold, R. C., 1993, Physical methods of chemistry. Supplement and cumulative index, 10, *New York*, J. Wiley & Sons, p.

Satapathy, K. K., Mishra, G. C. ve Khan, F., 2015, ZnAl2O4:Eu novel phosphor: SEM and mechanoluminescence characterization synthesized by solution combustion technique, *Luminescence*, 30 (5), 564-567.

Scientific, H., 2019, A Guidebook to Particle Size Analysis, 9755 Research Drive, Irvine, CA 92618 USA, https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/eMag/PSA/Guidebook/pdf/PSA_Guidebook.pdf: [9 Kasım].

Shannon, R. D., 1976, Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, 32 (Sep1), 751-767.

Shrivastava, R. ve Kaur, J., 2015, Characterisation and Mechanoluminescence studies of Sr2MgSi2O7: Eu2+, Dy3+, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 8 (2), 201-207.

Silva, D., Abreu, A., Davolos, M. R. ve Rosaly, M., 2011, Determination of the local site occupancy of Eu3+ ions in ZnAl2O4 nanocrystalline powders, *Optical Materials*, 33 (8), 1226-1233.

Smith, R. L. ve Mecholsky, J. J., 2011, Application of atomic force microscopy in determining the fractal dimension of the mirror, mist, and hackle region of silica glass, *Materials Characterization*, 62 (5), 457-462.

Song, H. J., Chen, D. H., Tang, W. J. ve Peng, Y. H., 2008, Synthesis of SrAl2O4 : Eu2+, Dy3+, Gd3+ phosphor by combustion method and its phosphorescence properties, *Displays*, 29 (1), 41-44.

Song, X. Y., Zheng, S. H., Zhang, J., Li, W., Chen, Q. ve Cao, B. Q., 2012, Synthesis of monodispersed ZnAl2O4 nanoparticles and their tribology properties as lubricant additives, *Materials Research Bulletin*, 47 (12), 4305-4310.

Sun, F. L. ve Zhao, J. W., 2011, Blue-green BaAl2O4:Eu2+,Dy3+ phosphors synthesized via combustion synthesis method assisted by microwave irradiation, *Journal of Rare Earths*, 29 (4), 326-329.

ten Kate, O. M., Zhang, Z. J., van Ommen, J. R. ve Hintzen, H. T., 2018, Dependence of the photoluminescence properties of Eu2+doped M- Si- N (M = alkali, alkaline earth or rare earth metal) nitridosilicates on their structure and composition, *Journal of Materials Chemistry C*, 6 (21), 5671-5683.

Thompson, N., 2012, An Approach to the Synthesis of Strontium Aluminate Based Nanophosphors, *RMIT University*, 179.

Thompson, N., Murugaraj, P., Rix, C. ve Mainwaring, D. E., 2012, Role of oxidative pre-calcination in extending blue emission of Sr4Al14O25 nanophosphors formed with microemulsions, *Journal of Alloys and Compounds*, 537, 147-153.

Wako, A. H., Dejene, B. F. ve Swart, H. C., 2014, Roles of doping ions in afterglow properties of blue CaAl2O4:Eu2+,Nd3+ phosphors, *Physica B-Condensed Matter*, 439, 153-159.

Wang, S. F., Sun, G. Z., Fang, L. M., Lei, L., Xiang, X. ve Zu, X. T., 2015, A comparative study of ZnAl2O4 nanoparticles synthesized from different aluminum salts for use as fluorescence materials, *Scientific Reports*, 5.

Weckman, T. ve Laasonen, K., 2015, First principles study of the atomic layer deposition of alumina by TMA-H2O-process, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (26), 17322-17334.

Weimer, A. W., 2019, Particle atomic layer deposition, *Journal of Nanoparticle Research*, 21 (1).

Weinbruch, S., Buttner, H. ve Rosenhauer, M., 1992, The Orthorhombic-Hexagonal Phase-Transformation in the System Baco3-Srco3 to Pressures of 7000-Bar, *Physics and Chemistry of Minerals*, 19 (5), 289-297.

Wu, Z. C., Shi, J. X., Wang, J., Gong, M. L. ve Su, Q., 2008, Synthesis and luminescent properties of Sr4Al14O25 : Eu2+ blue-green emitting phosphor for white light-emitting diodes (LEDs), *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 19 (4), 339-342.

Xiong, M., Xi, X., Gong, H. ve Shui, A. Z., 2017, Effects of SiO2 coating on luminescence property and thermostability of Sr2MgSi2O7: Eu2+, Dy3+ phosphors, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 81 (3), 894-902.

Yen, W. M. ve Weber, M. J., 2004, Inorganic phosphors : compositions, preparation and optical properties, *Boca Raton, FL*, CRC Press, p.

Yen, W. M., Shionoya, S., Yamamoto, H. ve CRCnetBase ebooks: ENGnetBASE., 2007, Fundamentals of phosphors. Boca Raton, FL, CRC Press,.

Yoon, S., Bierwagen, J., Trottmann, M., Walfort, B., Gartmann, N., Weidenkaff, A., Hagemann, H. ve Pokrant, S., 2015, The influence of boric acid on improved persistent luminescence and thermal oxidation resistance of SrAl2O4:Eu2+, *Journal of Luminescence*, 167, 126-131.

Zhai, B. G., Ma, Q. L., Xiong, R., Li, X. Z. ve Huang, Y. M., 2016, Blue-green afterglow of BaAl2O4:Dy3+ phosphors, *Materials Research Bulletin*, 75, 1-6.

Zhang, J. C., Xu, C. N., Kamimura, S., Terasawa, Y., Yamada, H. ve Wang, X. S., 2013, An intense elastico-mechanoluminescence material CaZnOS:Mn2+ for sensing and imaging multiple mechanical stresses, *Optics Express*, 21 (11), 12976-12986.

Zhao, Y. P., Li, Y. H., Ren, X. P., Gao, F. ve Zhao, H. Y., 2017, The Effect of Eu Doping on Microstructure, Morphology and Methanal-Sensing Performance of Highly Ordered SnO2 Nanorods Array, *Nanomaterials*, 7 (12).

Zhou, Z., Zhou, N., Lu, X. Y., ten Kate, M., Valdesueiro, D., van Ommen, J. R. ve Hintzen, H. T., 2016, Performance improvement by alumina coatings on Y3Al5O12:Ce3+ phosphor powder deposited using atomic layer deposition in a fluidized bed reactor, *Rsc Advances*, 6 (80), 76454-76462.

Zhu, Z. R., Liu, F. Y. ve Zhang, W., 2015, Fabricate and characterization of Ag/BaAl2O4 and its photocatalytic performance towards oxidation of gaseous toluene studied by FTIR spectroscopy, *Materials Research Bulletin*, 64, 68-75.

Zotti, A., Zuppolini, S., Zarrelli, M. ve Borriello, A., 2016, Fracture Toughening Mechanisms in Epoxy Adhesives, *Adhesives - Applications and Properties*, 237-269.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

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

EĞİTİM

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

İŞ DENEYİMLERİ

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

UZMANLIK ALANI

Malzeme mühendisliği, Seramik malzemeler, Fosforesans malzemeler, Lüminesans

YABANCI DİLLER

İngilizce (ÜDS: 70)

YAYINLAR

+ **Karacaoglu E.**, Öztürk E., Uyaner M. Losego M.D. (***2020***). Atomic Layer Deposition (ALD) of nanoscale coatings on $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$-based phosphor powders to prevent aqueous degradation. *Journal of the American Ceramic Society.* (Kabul Edildi-*Doktora Tez çalışmasından yapılmıştır*)
+ Ozturk, E., Kalem, V., & **Karacaoglu, E.** (***2020***). Photoluminescence and piezoelectric behaviour of $Y_2Zr_2O_7$ pyrochlore based multifunctional materials and the influence of Eu^{3+} and Sm^{3+}. *Luminescence.* (Basımda)
+ Orturk, E., Kalem, V., & **Karacaoglu, E.** (***2019***). Enhancement of Curie temperature and photoluminescent properties of $Nd_2Mo_2O_7$, $Ho_2Mo_2O_7$, and $Gd_2Mo_2O_7$. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. doi:10.1111/ijac.13373
+ Ozturk, E., & **Karacaoglu, E.** (***2018***). The effect of ligand-to-Eu^{3+} charge-transfer transitions (LMCT) on the photoluminescence intensity of M_2SiO_4: Eu^{3+} (M = Ca,

Zn) type phosphors. *Materials Science-Poland, 36*(3), 509-513. doi:10.2478/msp-2018-0059

+ Ozturk, E., & **Karacaoglu, E.** (***2018***). Eu^{3+}- and Ho^{3+}-doped $Ba_3Al_2O_6$- and $MgAl_2O_4$-type phosphors and their photoluminescent properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 131*(3), 2261-2265. doi:10.1007/s10973-017-6786-2
+ Ozturk, E., **Karacaoglu, E.**, & Uzun, E. (***2018***). Synthesizing and photoluminescence properties of Eu^{3+}-doped germanate and Dy^{3+}-doped silicate hosts. *Journal of Luminescence, 204*, 51-58. doi:10.1016/j.jlumin.2018.07.039
+ Halefoglu, Y. Z., Yuksel, M., Derin, H., Can, N., Topaksu, M., Ozturk, E., & **Karacaoglu, E.** (***2018***). Preparation and photoluminescence properties of aluminate phosphors produced by combustion synthesis. *Applied Radiation and Isotopes, 142*, 46-50. doi:10.1016/j.apradiso.2018.09.012
+ **Karacaoglu, E.**, & Gul, M. (***2017***). The effects of activator and co-dopant concentrations on the photoluminescence properties of $(Ba,Ca)_2SiO_4$ compound. *Journal of the Australian Ceramic Society, 53*(2), 667-672. doi:10.1007/s41779-017-0078-y
+ Ozturk, E., & **Karacaoglu, E.** (***2017***). Dy^{3+}-activated M_2SiO_4 (M = Ba, Mg, Sr)-type phosphors. *Bulletin of Materials Science, 40*(1), 25-30. doi:10.1007/s12034-016-1349-x
+ Uzun, E., Ozturk, E., Ozpozan, N. K., & **Karacaoglu, E.** (***2016***). Thermoluminescence and photoluminescence properties of Mn^{4+}, $Pr^{3+/4+}$, Nd^{3+} and Eu^{3+} in $MgAl_2Si_2O_8$. *Journal of Luminescence, 173*, 73-81. doi:10.1016/j.jlumin.2015.12.043
+ **Karacaoglu, E.**, & Karasu, B. (***2015***). Effect of activators and calcination on luminescence properties of akermanite type phosphors. *Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry, 54*(11), 1394-1401. Retrieved from <Go to ISI>://WOS:000365929400004 (*Yükseklisans tez çalışmasından yapılmıştır*)
+ Kayacı N., Dayan S., Küçük A.K., Özpozan Kalaycıoğlu N., Öztürk E., **Karacaoglu E.**, Synthesis and characterization of new phosphor based $MTiO_3$, ***J Nuclear Science***. (2015)
+ Ozturk, E., & **Karacaoglu, E.** (***2015***). Investigation of phase formation dependency of photoluminescence properties of Eu^{3+} in $Mg_4Al_2O_7:Eu^{3+}$, Dy^{3+} and $Ca_4Al_2O_7:Eu^{3+}$, Dy^{3+} red-emitting phosphors. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 120*(2), 1139-1143. doi:10.1007/s10973-015-4439-x
+ Ozturk, E., & **Karacaoglu, E.** (***2015***). Luminescence properties of $M_2TiO_4:Eu^{3+}$, Li^+ (M= Mg, Ca) and $MgAl_2O_4:RE^{3+}$ (RE^{3+}= Ho^{3+}, Sm^{3+}, and Yb^{3+}). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 119*(2), 1063-1071. doi:10.1007/s10973-014-4269-2
+ **Karacaoglu E.**, Karasu B., Öztürk E., The investigations on luminescence characteristics and influence of doping and co-doping different rare earth ions in white phosphorescence materials having different luminescent centers, ***Adv Sci Tech***. 90, 133-140 (2014)
+ **Karacaoglu, E.**, & Karasu, B. (***2013***). The effects of re-firing process under oxidizing atmosphere and temperatures on the properties of strontium aluminate phosphors. *Materials Research Bulletin, 48*(10), 3702-3706. doi:10.1016/j.materresbull.2013.05.078

+ Kaya, S. Y., **Karacaoglu, E.**, & Karasu, B. (***2012***). Effect of Al/Sr ratio on the luminescence properties of $SrAl_2O_4$:Eu^{2+}, Dy^{3+} phosphors. *Ceramics International, 38*(5), 3701-3706. doi:10.1016/j.ceramint.2012.01.013
+ Kaya, S. Y., **Karacaoglu, E.**, & Karasu, B. (***2012***). Particle size influence of starting batches on phosphorescence behaviour of $Sr_4Al_{14}O_{25}$ based bluish green phosphors. *Advances in Applied Ceramics, 111*(7), 393-397. doi:10.1179/1743676112y.0000000005
+ El Kazazz, H., **Karacaoglu, E.**, Karasu, B., & Agatekin, M. (***2011***) Production of violet-blue emitting phosphors via solid state reaction and their uses in outdoor glass fountain, *The Journal of American Science*, 7, 12, 998-1004
+ Kaya Yesilay, S., Karasu, B., Kaya, G., & **Karacaoglu, E.** (***2010***) Effects of firing temperature and time on the luminescency of phosphors in strontium aluminate system co-doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 and prepared by solid state reaction processing, *Advances in Science and Technology*. 62, 82-87
+ Kaya Yesilay, S., Karasu, B., Kaya, G., **Karacaoglu E.** (***2010***) Influences of Eu^{2+} and Dy^{3+} contents on the properties of long afterglow strontium aluminate phosphors, *Advances in Science and Technology*. 62, 88-94
+ Kaya, G., Karasu, B., & **Karacaoglu, E.** (***2009***) Effects of Fritted Borax Solid Wastes on the Properties of Brick Bodies, *Silicates Industriels*. 74, 11-12, 363-367
+ Kaya, G., Karasu, B., & **Karacaoglu, E.** (***2006***). Utilizing of borax solid wastes in roof tile and brick bodies. *Sohn International Symposium Advanced Processing of Metals and Materials, Vol 1*, 535-+. Retrieved from <Go to ISI>://WOS:000241785700049