

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**BAZI METAL BORATLI BİLEŞİKLERİN LÜMİNESANS
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

FATİH ÖZDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Halil GÜLER (Tez Danışmanı)
Prof. Dr. Orhan ZEYBEK
Dr. Öğr. Üyesi Ali ÇETİN**

BALIKESİR, HAZİRAN-2024

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Bazı Metal Boratlı Bileşiklerin Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Fatih ÖZDEMİR

ÖZET

**BAZI METAL BORATLI BİLEŞİKLERİN LÜMINESANS ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FATİH ÖZDEMİR
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF.DR. HALİL GÜLER)
BALIKESİR, HAZİRAN - 2024**

Bu derleme tez çalışmamızda, son yıllarda yayımlanan makaleleri ele alarak özellikle bazı kristal ve amorf formda olan metal boratlı bileşiklerin lüminesans özellikleri hakkında yapılan bilimsel çalışmaları inceledik.

Lüminesans ışımının genel tarihçesinden bahsettik ve ışıma ile ilgili literatürde yer alan teorik bilgi birikimini kısaca bu tezde özetledik. Lüminesans türlerini, kullanılan enerji kaynaklarına göre oluşan ışımaları sınıflandırıp, bunlar hakkında teorik ve deneysel bilgiler verdik. Nadir toprak elementi katkılı boratlı bileşiklerde yapılan çalışmaları dikkate aldığımızda, $MMeR(BO_3)_2$ (M, Me ve R sembolleri sırasıyla alkali metaller, alkali toprak metalleri ve nadir toprak elementleri) formülüne sahip bileşiklerin kristal ve amorf formdaki yapıları ve gösterdikleri lüminesans özellikleri hakkında yapılan bilimsel çalışmaları detaylı bir şekilde bu tezde belirtmeye çalıştık.

ANAHTAR KELİMELEER: Lüminesans, lüminesans türleri, metal boratlar, nadir toprak metalleri

Bilim Kod / Kodları: 20103

Sayfa Sayısı: 62

ABSTRACT

INVESTIGATION OF LUMINESCENCE PROPERTIES OF SOME METAL BORATE COMPOUNDS

MSC THESIS

FATİH ÖZDEMİR

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF.DR. HALİL GÜLER)

BALIKESİR, JUNE - 2024

In this compilation thesis study, we examined the scientific studies on the luminescence properties of metal borate compounds, especially in some crystalline and amorphous forms, by considering the articles published in recent years.

We talked about the general history of luminescence and briefly summarized the theoretical knowledge in the literature on luminescence in this thesis. We classified the luminescence types according to the energy sources used and gave information about them. Considering the studies on rare earth element-doped borate compounds, we can see the scientific studies on the crystalline and amorphous structures of compounds with the formula $MMeR(BO_3)_2$ (the symbols M, Me and R are alkali metals, alkaline earth metals and rare earth elements, respectively) and their luminescence properties. We tried to explain the studies in detail in this thesis.

KEYWORDS: Luminescence, luminescence types, metal borates, rare earth metals

Science Code / Codes : 20103

Pages Number: 62

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Kimyasal Maddelerde Işıldama	1
1.2 Lüminesans Işımanın Tarihi Arka Planı	2
1.2.1 Fotolüminesans (Işık Fotonları Tarafından Uyarılan)	3
1.2.2 Katot Lüminesansı (Elektron Bombardımanı ile Uyarılan)	4
1.2.3 Radyolüminesans (X Işınları veya Nükleer Radyasyonla Uyarılan)	4
1.2.4 Elektrolüminesans (Elektrik Alanla Uyarılan)	4
1.2.5 Kemilüminesans (Kimyasal Reaksiyonla Uyarılan)	5
1.2.6 Biyolüminesans (Biyokimyasal Reaksiyonla Uyarılan)	5
1.2.7 Tribolüminesans (TL) (Mekanik Gerilmelerle Uyarılan)	5
1.2.8 Termoluminesans (İyonlaştırıcı Radyasyonla Uyarılan)	5
1.2.9 Sonolüminesans (SL)	6
1.3 Lüminesans ve Stokes Yasası	6
1.3.1 Uyarılmış Hallerin Üretim ve Bozunma Süreci	8
1.3.2 Konfigürasyonel Koordinat Modeli	9
1.3.3 Lüminesans Mekanizması	12
1.4 Floresansın Uygulamaları	15
1.4.1 Biyolojik Uygulama	15
1.4.2 Floresanometre	15
1.4.3 Floresan Mikroskopisi	15
1.4.4 Floresan Lamba / Kompakt Floresan Lambalar	15
1.4.5 Floresan Ekran	16
1.4.6 Adli Bilim	16
1.4.7 Kimyasal Analizde Floresans	16
1.4.8 Radyasyon Hizmetlerinde Luminesan Cihazlar	16
1.4.9 Tıbbi Uygulamalar	16
1.4.10 Luminesans Yoluyla Malzemelerin Mekanik Davranışı	17
1.4.11 Cevher Biliminde Floresans	17
1.4.12 Işık Yayan Diyot (LED)	17
2. ARAŞTIRMALAR, YAYINLAR VE MAKALELER	19
2.1 Boratlı Bileşiklerin Luminesans Özellikleri	19
2.2 Lüminesans Özellikli Nadir Toprak Elementi Katkılı Boratlı Bileşiklerde Yapılan Çalışmalar	20
2.3 Borat Tozlarının Katı Hal Sentezi	21

2.4 K _{Ba} R(BO ₃) ₂ Borat Ailesi Malzemeleri.....	22
2.5 K _{Ba} R(BO ₃) ₂ Temelli Fosfor Malzemeleri	24
2.6 K _{Sr} R(BO ₃) ₂ Borat Ailesi Malzemeleri.....	26
2.7 A ₃ Ln(BO ₃) ₂ (A = Na, K; Ln = Eu, Tb) Tipli Bazı Alkali Nadir Toprak Boratların Lüminesans Özellikleri	27
2.8 Ce ³⁺ /Dy ³⁺ Katkılı Lityum Borat Camların Lüminesans Özellikleri	35
2.9 Baryum çinko borat camlarında üç katkılı Ln ³⁺ iyonlarının oda ve kriyojenik sıcaklıklarda lüminesans davranışları	42
3. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	54
4. KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ	62

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Emisyon süresine göre lüminesansın sınıflandırılması.....	7
Şekil 1.2: Moleküler sistemlerde fotofiziksel süreçleri açıklayan Jablonski diyagramı.....	9
Şekil 1.3: Konfigürasyonel koordinat modelinin şematik bir gösterimi.	10
Şekil 2.1: $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$ 'nin $\text{R}=\text{Y}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Tm} (\text{CuK}_\alpha)$ ile izostrükel X-ışını toz kırınım desenleri.....	23
Şekil 2.2: $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$ 'nin kristal yapısındaki R, Ba ve K atomlarının koordinasyonu....	24
Şekil 2.3: Ce^{3+} ve Eu^{3+} veya Ce^{3+} ve Tb^{3+} arasında enerji transferinin şematik diyagramı.	26
Şekil 2.4: X-ışını kırınımı	29
Şekil 2.5: X-ışını kırınımı	29
Şekil 2.6: UV uyarımı altında (a) $\text{K}_3\text{Eu}(\text{BO}_3)_2$, (b) $\text{K}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_2$ ve (c) bunların kristal görüntüleri (üst ve alt, sırasıyla).	30
Şekil 2.7: $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{BO}_3)_2$ (a) $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{BO}_3)_2$ ve (b) $\text{K}_3\text{Eu}(\text{BO}_3)_2$ emisyon spektrumları 375 nm uyarım altında oda sıcaklığı.....	30
Şekil 2.8: Odadaki (a) $\text{Na}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_2$ ve (b) $\text{K}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_2$ emisyon spektrumları	31
Şekil 2.9: (a) $\text{K}_3\text{Eu}(\text{BO}_3)_2$, (b) $\text{K}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_2$ ve (c)'nin kristal görüntüleri (üstte).....	32
Şekil 2.10: $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{BO}_3)_2$ ve $\text{K}_3\text{Eu}(\text{BO}_3)_2$ 'nin radyo lüminesans spektrumları oda sıcaklığında ölçülmüştür.....	34
Şekil 2.11: $\text{Na}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_2$ ve $\text{K}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_2$ 'nin radyo lüminesans spektrumları oda sıcaklığında ölçülmüştür.....	34
Şekil 2.12: Dört boratın ve ticari ürünlerin radyo lüminesans çıktı karşılaştırması.....	35
Şekil 2.13: (a) 350 nm uyarılma altında $\text{Mg}_2:\text{Dy}1$, $\text{Ca}_2:\text{Dy}1$ ve $\text{Sr}_2:\text{Dy}1$ camların fotolüminesans spektrumları ve (b) 270 nm uyarılma altında $\text{Mg}_3:\text{Ce}1$, $\text{Ca}_3:\text{Ce}1$ ve $\text{Sr}_3:\text{Ce}1$ camların fotolüminesans spektrumları.....	37
Şekil 2.14: 270 nm uyarım altında Ce^{3+} iyonlarının emisyon bantları (kesikli çizgiler) ve çalışılan camlardaki 486 nm emisyon kaydında Dy^{3+} iyonlarının uyarım bantları (dolu çizgiler).	40
Şekil 2.15: Ce^{3+} ve Dy^{3+} iyonlarının enerji seviye diyagramı ve olası enerji transferleri... 41	41
Şekil 2.16: Ce/Dy ile co-doped alkali-toprak lityum borat camlarının fotolüminesans spektrumları.....	41
Şekil 2.17: T1, T2 ve T3 Cam örneklerinin resimleri.....	43
Şekil 2.18: T1, T2 ve T3 Camlarının absorpsiyon spektrumları.....	44
Şekil 2.19: T1, T2 ve T3 camlarının FTIR spektrumu.....	45
Şekil 2.20: Tb^{3+} iyonları için T1, T2 ve T3 camlarının uyarılma spektrumları.....	46
Şekil 2.21: Tb^{3+} iyonları için 370 nm de T1, T2 ve T3 camlarının uyarılma spektrumları.....	47
Şekil 2.22: Tb^{3+} iyonları için 373 nm'de T2 camının düşük sıcaklık fotolüminesans spektrumları.....	48
Şekil 2.23: T1, T2 ve T3 camlarının Gd^{3+} iyonları için uyarılma spektrumları.....	49
Şekil 2.24: T1, T2 ve T3 camlarının Gd^{3+} iyonları için 275 nm'de emisyon spektrumları.....	50
Şekil 2.25: T1, T2 ve T3 camlarının enerji seviyesi diyagramı.....	51
Şekil 2.26: T1, T2 ve T3 camlarının Er^{3+} iyonları için uyarılma spektrumları.....	51
Şekil 2.27: T1, T2 ve T3 camlarının Er^{3+} iyonları için 522 nm'de emisyon spektrumları.....	52
Şekil 2.28: UV ışığıyla aydınlatılan T1, T2 ve T3 camların fotoğrafı.....	53

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ tabanlı fosforların fotolüminesans parametreleri.....21

SEMBOL LİSTESİ

NM	: Nanometre
BL	: Biyolüminesans
KL	: Kemilüminesans
SL	: Sonolüminesans
RL	: Radyolüminesans
TL	: Tribolüminesans
TSL	: Termal Uyarılmış Lüminesans
CRT	: Katok Işını Tüpleri
NIR	: Yakın Kızılötesi Yansıtma
UV	: Ultraviyole
LED	: Işık Yayan Diyot
PLM	: Kalıcı Lüminesan Malzemeler

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmamın her aşamasında bilgi birikimi ve tecrübesi ile her zaman destek olan çok değerli danışmanım Prof. Dr. Halil GÜLER'e, eğitim alanımın her döneminde en büyük güvencem olan babam Hidayet ÖZDEMİR'e, daima yanımda olan annem Nazmiye ÖZDEMİR'e, kardeşim Semra ÖZDEMİR ve bana güvenen değerli eşim Şükran ÖZDEMİR'e de desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Balıkesir 2024

Fatih ÖZDEMİR

1. GİRİŞ

Tezin giriş kısmında lüminesans ile ilgili literatür de yer almış olan genel teorik bilgileri vereceğiz daha sonra tez konu başlığımıza uygun olarak literatürde, özellikle son yıllarda yayımlanmış olan makalelerdeki bazı metal boratlı bileşiklerin lüminesans özelliklerinin incelendiği çalışmaların deneysel sentez koşullarını ve kazanılan karakteristik ışıltama davranışlarının analizlerini inceleyerek bu konu hakkında derleme bir yüksek lisans tezini sunacağız.

1.1 Kimyasal Maddelerde Işıltama

Lüminesans ya da ışıltama, bazı kimyasal maddelerin ısısı değışmeksizin elektromanyetik ışıltım yayması olayıdır diyebiliriz. Lüminesans olayını diğerk elektromanyetik ışıltımlardan farklı kılan olgu, ışıltıma sırasında kaynağın ısısında herhangi bir değışme yaşanmamasıdır. Bu yönüyle lüminesansın kara cisim ışıltımasından farkı enerji değışikliği olmamasıdır. Bu neden ile soğuk ışıltı olarak adlandırılmıştır. Işıltama olayını tarif edersek, herhangi bir maddenin dış bir kaynaktan soğurduğu enerjinin bir kısmını foton enerjisi olarak ışıltı salmasıdır diyebiliriz. Işıltama olaylarına örnekler verirsek, floresans lambaları, ledler ve katot ışıltı tüpleri olarak monitörler söylenebilir.

Lüminesansın oluşmasına neden olan enerji çeşitleri; elektron akışı, elektrik ya da manyetik alan, morötesi ışıltım, alfa parçacıkları salınımı durumundadır. Bu yöntemle uyarılan maddeler kararlı hallerine dönerken dışarıya enerji ya da elektromanyetik ışıltım (ya da ikisi de birlikte) yoluyla enerji saçarlar. Atomdaki bu uyarılma en dış yörüngedeki elektron kabuğunda gerçekleşir. Belirtilen yolla uyarılan atomun en dış elektron kabuğundaki elektron bir üst enerji düzeyine soğurulur. Fakat bu enerji düzeyi kararsız olduğundan tekrar eski enerji düzeyine geri döner. Bu, elektronun aldığı enerjiyi geri vermesi şeklinde gerçekleşir.

Herhangi bir atom tarafından açığa çıkan ışıltımın frekansı, elektronun çekirdek çevresindeki dönüş frekansı ile ilişkilidir. Atomların dış elektron kabukları değışik olduğundan açığa çıkan enerjinin frekansı da farklı olacaktır. Elektron çekirdeğe yakınsa dönüş frekansı artar, böylece açığa çıkan ışıltımın frekansı yüksek olur.

Lüminesans özelliği maddelerin değışik koşullar altında aktivatör denilen katkılandırılan maddelerin etkileri neticisinde gelişmektedir.

1.2 Lüminesans Işımanın Tarihi Arka Planı

Işık yayan malzemeler (fosforlar veya lüminesanslar); doğal olarak ışık yayan kuzey ışıkları, ateş böcekleri, fosforlu ağaçlar, çürüyen balık ve et gibi örneklerden dolayı insanları antik çağlardan beri cezbetmektedir [1]. Fosforlu malzemeler (fosforlar), genellikle optik ışınlar veya bir elektron demeti gibi bir uyarıcıya yanıt olarak ışık yayabilen ısıtma etkisi olmadan bir ana kafes içeren veya içermeyen katı inorganik malzemelerdir [2]. "Fosfor" kelimesi, Yunanca'da "ışık taşıyan" anlamına gelir (Phos "ışık" + Phoros "getiren") ve fosfor terimi, floresan veya fosforesan ışıma için kullanılır. Fosfor kelimesi 17. yüzyılda ortaya çıkmış olup anlamını halen korumaktadır. Baryum sülfat, bilinen en eski doğal olarak bulunan fosforlardan biridir [3].

Tarihsel kaynaklarda yer alan İtalya'nın Bologna şehrinden simyacı Vincentinus Casciarolo'nun Bolognian taşını ($BaSO_4$) soylu bir metal elde etmek için odun kömürü fırınında ateşlediği deney anlatılmaktadır. Bu deneyle Casciarolo metalleri elde edemedi, ancak baryum sülfat mineralinin karbotermal indirgenmesi sonucunda ($BaSO_4 + 2C \rightarrow BaS + 2CO_2$) güneş ışınlarına maruz kaldıktan sonra karanlıkta kırmızı bir ışıma elde ettiğini gözlemledi. BaS, iyi bilinen bir fosfor ana malzemesidir [4].

Malzemelerin ışıma özelliklerinin anlaşılabilmesi, 1886'da Verneuil'in saf CaS'ün, iz bırakan iyonlar olmadan kendiliğinden ışıma özellikleri göstermediğini kanıtlamasıyla başladı. Daha sonra ışımının gerçekleşebilmesi için çinko sülfürden (ZnS) Cu, kırmızı baryum sülfür (BaS) ışımının gerçekleşebilmesi için de iz bırakan Cr iyonların gerekliliği onaylandı. Şu anda, geleneksel yöntemlerle binlerce fosfor ana malzemesi sentezlenmektedir. Her biri UV, görünür ve yakın-kızılötesi (NIR) dalga boylarının uyarılması altında bu malzemelerin verimli lüminesans özellikler sergilediği anlaşılmıştır.

Daha önce belirttiğimiz gibi, günümüzde "soğuk ışık" için lüminesans terimi kullanılmaktadır. Bu tür ışımalar normal ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Bu nedenle lüminesans, bir maddenin elektronik durumunun, ışığın belirli bir dalga boyunda emilmesini ve kullanılan uyarma enerjisini içeren bazı harici enerji kaynakları (optik radyasyonlar veya bir elektron ışını) tarafından uyarıldığı bir ışık emisyonu olgusu olarak tanımlanır. Burada, "ışık" kelimesi sadece 400-700 nm görünür bölgedeki elektromanyetik radyasyonla ilgili değil, aynı zamanda çevresel bölgelerdeki ışıkla da ilgilidir. Yakın- ultraviyole (UV) ve yakın-kızılötesi (NIR) bölgelerden bahsetmektedir.

Kelime olarak lüminesans kelimesi, ilk kez 1888'de Alman fizikçi Eilhardt Wiedemann tarafından kullanılmıştır. Latince "Lumen" ışık anlamına gelir. Bu fenomeni sergileyen malzemelere "lüminesans malzemeler" denir [5]. Belirli bir ışık radyasyonuna maruz kaldığında bir maddeden ışık yayılması, girişim radyasyonu kesildiğinde ışık yayılmasının da sona erdiği bir floresans olarak bilinirken, fosforesans fenomeni floresansın aksine farklıdır. Fosforesans durumunda, madde, uyarıcı kaynağın sona ermesinden sonra insan gözü tarafından algılanabilen son bir parlaklık gösterir ve madde birkaç saniye boyunca ışık yaymaya devam eder. Bu fosforesans fenomeni sadece inorganik malzemeler için geçerlidir, organik moleküller için farklı bir terim kullanılır. Organik moleküller, tekli uyarılmış durumdan meydana gelen floresans yayılımını gösterirken, üçlü uyarılmış durumda fosforesans süreci gerçekleşir.

Bu nedenle lüminesans terimi, maddenin parlaklığının bozunma süresine (t) dayanarak iki şekilde sınıflandırılabilir:

- i) Floresans ($t < \% 10$) (sıcaklık bağımsız süreç olarak bilinir)
- ii) Fosforesans ($t > \% 10$) (sıcaklık bağımlı süreç olarak bilinir)

Bu nedenle, lüminesans olgusunu sergileyen katılar genellikle fosforlar olarak adlandırılır. Fosforlar genellikle görünür renk yayılımını sağlayacak şekilde tasarlanmış mikrokristalin tozlar veya ince filmlerdir [6]. Günümüzde, kalıcı lüminesans gösteren çeşitli malzemeler vardır. Kalıcı lüminesans, uyarıcı kaynağın sona ermesinden sonra ışık yayılmasının belirli bir süre devam ettiği olaydır (birkaç dakikadan birkaç saate kadar). Kalıcı lüminesans malzemelerinin (PLM) pek çok uygulaması vardır. Örnek olarak; fototerapi, veri depolama, biyogörüntüleme ve güvenlik teknolojileri gibi birçok bilim ve teknoloji alanında yaygın olarak kullanılmaktadır [7]. Bu malzemelerin PL yayılımının kökenleri hala tartışmalıdır ve bu alanlardaki malzemelerin uygulamaları hızla büyümektedir. Kalıcı lüminesans malzemelerinden (PLM) PL yayılımını ilk kez 17. yüzyılda barit (Bologna taşı) mineralinde gözlemlenmiştir [8]. Farklı uyarıcı kaynaklara bağlı olarak, lüminesans aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

1.2.1 Fotolüminesans (Işık Fotonları Tarafından Uyarılan)

PL, elektromanyetik radyasyonun (fotonlar) emiliminden sonra herhangi bir maddenin ışık yayılma olgusunu tanımlar. PL (Fotolüminesans) durumunda ışık yayılması, uyarıcı ışığın

emilimiyle oluşan uyarılmış elektronik durumlarından kaynaklanır. Fotolüminesans, malzeme bilimi, biyoloji ve tıp gibi birçok bilimsel ve teknolojik alanda potansiyel bir kullanıma sahiptir. Günümüzde fotolüminesansın uygulamalarına dayalı birçok teknoloji geliştirilmiştir. Örneğin; floresan mikroskopi, floresan tüpler ve lambalar, optik beyazlatıcılar, plazma ekran panelleri, kriminalistik, hidrojeolojide izleyiciler, vurgu boya ve mürekkepler, gizli mürekkepler, fototerapi lambaları, fosforesan etiketler, güvenlik işaretleri ve sahtecilik tespiti (güvenlik belgeleri, banknotlar), fosfora dönüştürülmüş beyaz LED'ler, iç mekân bitki yetiştirme aydınlatması vb [9].

1.2.2 Katot Lüminesansı (Elektron Bombardımanıyla Uyarılan)

Katot lüminesansı, ışık emisyonunun, elektronların lüminesans bir malzemeye çarptığında olduğu optik ve elektromanyetik bir fenomendir. Katot lüminesans fenomeni, mineraller, seramikler, yarı iletkenler ve jeobilim gibi inorganik bileşikler incelemek için taramalı elektron mikroskopunda kullanılır. Organik bileşikler incelemek için nadiren kullanılmaktadır [10]. Bu, bir malzemenin ışık taşınımını, saçılmasını ve elektronik yapısını incelemek için kullanılabilir ve temel araştırma yanında uygulamalı araştırma için de değerli bilgiler sağlar.

1.2.3 Radyolüminesans (X Işınları veya Nükleer Radyasyonla Uyarılan)

Radyolüminesans, lüminesans malzemelerinin X-ışınları, gama ışınları veya nükleer radyasyon (alfa veya beta parçacıkları ve kozmik ışınlar gibi) gibi uyarıcı kaynaklarla uyarılmasıyla ışık yayılmasını içerir. Bu olay, radyonüklid görüntüleme, radyasyon terapisi takibi, fotodinamik terapi, X-ışını görüntüleme, yayılmış optik tomografi ve nanopartikül tabanlı moleküler görüntüleme gibi alanlarda kullanılır [11].

1.2.4 Elektrolüminesans (Elektrik Alanla Uyarılan)

Elektrolüminesans (EL) malzemeleri, elektrik akımı veya güçlü bir elektrik alan uygulandığında ışık yayan malzemelerdir. EL malzemeleri, paneller, şeritler, levha ruloları, teller ve ipler olarak geniş çapta bulunur. Gece lambaları, bilgisayar/ cihaz ekranları, otomobil ekranları, fosforesan karbon noktaları (CD'ler), elektrolüminesans LED'ler ve LCD arka aydınlatmaları gibi birçok alanda kullanımı mevcuttur. EL filmi, karmaşık 3D şekiller oluşturmak, reklamcılık ve işaretler için kullanılır. Yarı iletkenler en yaygın olarak bulunan elektrolüminesans malzemeleridir [12].

1.2.5 Kemilüminesans (Kimyasal Reaksiyonla Uyarılan)

Kemilüminesans (KL), kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan ışık yayılmasıdır. KL fenomeni, spektrometrik biyosensörler, immünosensörler, katalizörler ve floresans alıcıları olarak kullanılan analizler için uygundur [13,14].

1.2.6 Biyölüminesans (Biyokimyasal Reaksiyonla Uyarılan)

Biyölüminesans (BL), kimyasal enerjinin ışık enerjisine dönüştürülmesi yoluyla gerçekleşen enzimatik reaksiyonlar aracılığı ile ışık yayılmasıdır. Işık kaynağına ihtiyaç duymadan bazı canlı organizmalarda bulunur. Bu nedenle, ışığın yansımaları, ışığın saçılması ve otoluminesans gibi sorunlarla ilgili zorlukları önler. BL görüntüleme, gen ifadesini, hücrel ve hücrel içi hareketliliği, hücrelerde, dokularda, organlarda ve kanser tümörlerinde protein etkileşimlerini izlemek için kullanılabilir. Bu, BL sistemlerindeki luciferaz-luciferin çiftlerinin çeşitliliği nedeniyle mümkün olmuştur ve günümüzde BL görüntüleme, çok bileşenli tespitleri eşzamanlı olarak belirleme başarısına ulaşmıştır [15].

1.2.7 Tribölüminesans (TL) (Mekanik Gerilmelerle Uyarılan)

Tribölüminesans, belirli malzemelere uygulanan mekanik gerilme (ovma, ezme, darbe, germe ve sıkıştırma gibi) sonucunda ortaya çıkan ışık yayılma sürecidir. "Triboluminesans" kelimesi, "sürtmek" anlamına gelen Yunanca "tribein" kelimesinden gelir. Triboluminesans terimi bazen mekanoluminesans için de kullanılır [16]. TL fenomeni ile gerçek zamanlı yüzey çatlak izleme yapılır. Örnek olarak darbe/yük sensörleri, havacılık darbe sensörleri, aydınlatma, görüntüleme ve göstergeleme, basınç sensörü, gerilim/şekil sensörü, biyomedikal tanı/akıllı cilt, mekanik-ışık elektrik dönüşümü ve biyolojik dokulardaki mekanik davranışların tespiti gibi alanlarda kullanılır [17].

1.2.8 Termoluminesans (İyonlaştırıcı Radyasyonla Uyarılan)

Farklı türlerdeki ışınlarla (gama ışınları, X-ışınları, elektronlar ve nötronlar gibi) ışılandıktan sonra ışık yayılması yapan bu olaylar termoluminesans veya termal olarak uyarılmış lüminesans (TSL) olarak bilinir. İyonlaştırıcı radyasyondan radyasyon dozlarının ölçülmesi, kişisel dozimetri, çevresel dozimetri, tıbbi araştırma, dünya ve uzay bilimleri için kullanılır. Uzun süre ışıldayan fosforlar, sintilatörler veya katot ışını tüpleri (CRT'ler), eski seramik örneklerin tarihlenmesi ve kalıcı lüminesans fosforu radyasyon tespiti olarak kullanılır [18].

1.2.9 Sonoluminesans (SL)

Ultrasonik dalgaların uyarılması nedeni ile ışığın üretilmesi olgusu olarak tanımlanmaktadır. Sonoluminesans, ses dalgaları aracılığıyla ultrasonik dalgaları içeren seslerin uyarılmasından kaynaklanan ışığın yayılması olayıdır. Sonoluminesans etkisi ilk olarak 1934 yılında Köln Üniversitesi'nde sonar üzerine yapılan çalışmaların bir sonucu olarak keşfedildi. H. Frenzel ve H. Schultes, bir ses dalgası dönüştürücüsünü fotoğraf geliştirici sıvı dolu bir tanka yerleştirdi. Geliştirme sürecini hızlandırmayı ummuşlardı. Bunun yerine, ses dalgaları açıkken sıvıdaki kabarcıkların ışık yaydığını fark ettiler. Erken deneylerdeki karmaşık çevresel koşullar nedeniyle bu olayı analiz etmek çok zordu, çünkü birçok kısa ömürlü kabarcık vardı. Bu olaya şimdi çoklu kabarcık sonoluminesans denir.

Sonoluminesans, laboratuvar ortamında yapılan deneylerde özellikle ilgi çekmiştir, bu olayın fiziksel temellerini anlamak için çeşitli teoriler geliştirilmiştir. Ancak şu anda endüstriyel veya ticari kullanımlar için uygulamaları oldukça sınırlıdır.

Bu şekilde, lüminesansın çeşitli türlerini ve özelliklerini kapsayan bir genel bakış açısı sunmuş olduk.

1.3 Lüminesans ve Stokes Yasası

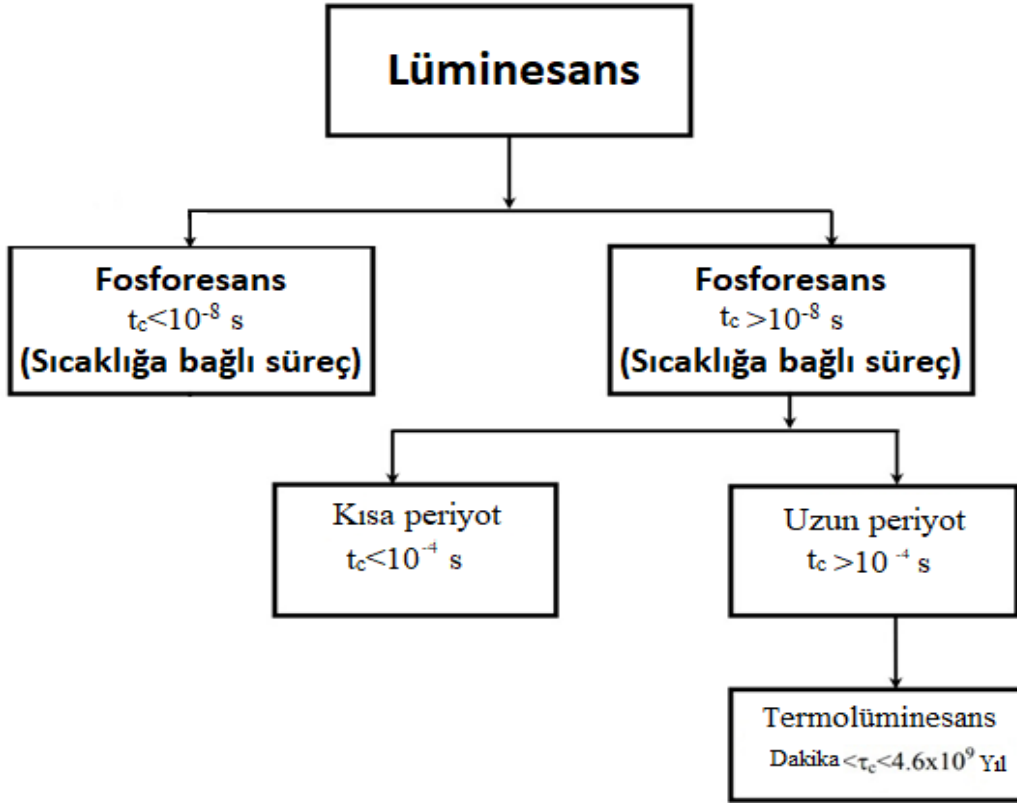
Lüminesans sürecinde, bir maddeye radyasyon geldiğinde enerjisinin bir kısmı emilir ve daha uzun dalga boylu bir ışık olarak yeniden yayılır (Stokes yasası). Lüminesans sürecinde yayılan ışığın dalga boyu, gelen radyasyonun değil lüminesan maddenin karakteristiğidir. Yayılan ışık görünür ışık, ultra-viyole veya kızılötesi ışık olabilir. Kara cisim ışımasını içermeyen bu soğuk emisyon, yani lüminesans, iki adımdan oluşur:

1. Katı bir maddenin elektronik sisteminin daha yüksek enerji durumuna uyarılması
2. Uyarılma sonrası fotonların ya da basitçe ışığın yayılması olayıdır diyebiliriz.

Işık emisyonu, radyasyonun emiliminden sonra karakteristik zaman t_c 'de gerçekleşir, bu parametre lüminesans sürecini floresans ve fosforesans olarak alt sınıflandırmamıza izin verir. Lüminesans, emisyon süresi (t_c) temelinde iki kısma ayrılarak sınıflandırılabilir:

- i) Floresans burada $t_c < 10^{-8}$ s (Sıcaklıktan bağımsız süreç) ve
- ii) Fosforesans $t_c > 10^{-8}$ s (Sıcaklığa bağlı süreç)

Fosforesans fenomeni ayrıca iki kısma ayrılabilir: (a) kısa periyot $t_c < 10^{-4}$ s ve (b) uzun periyot $t_c > 10^{-4}$ s, Termolüminesans olarak adlandırılır, emisyon, (dakika $< t_c < 4.6 \times 10^9$ yıl) uzun periyot kategorisine girer. Yukarıda bahsedilen her bir sürecin bilim ve teknoloji alanında kendi önemi ve avantajları vardır [19].



Şekil 1.1: Emisyon süresine göre lüminesansın sınıflandırılması.

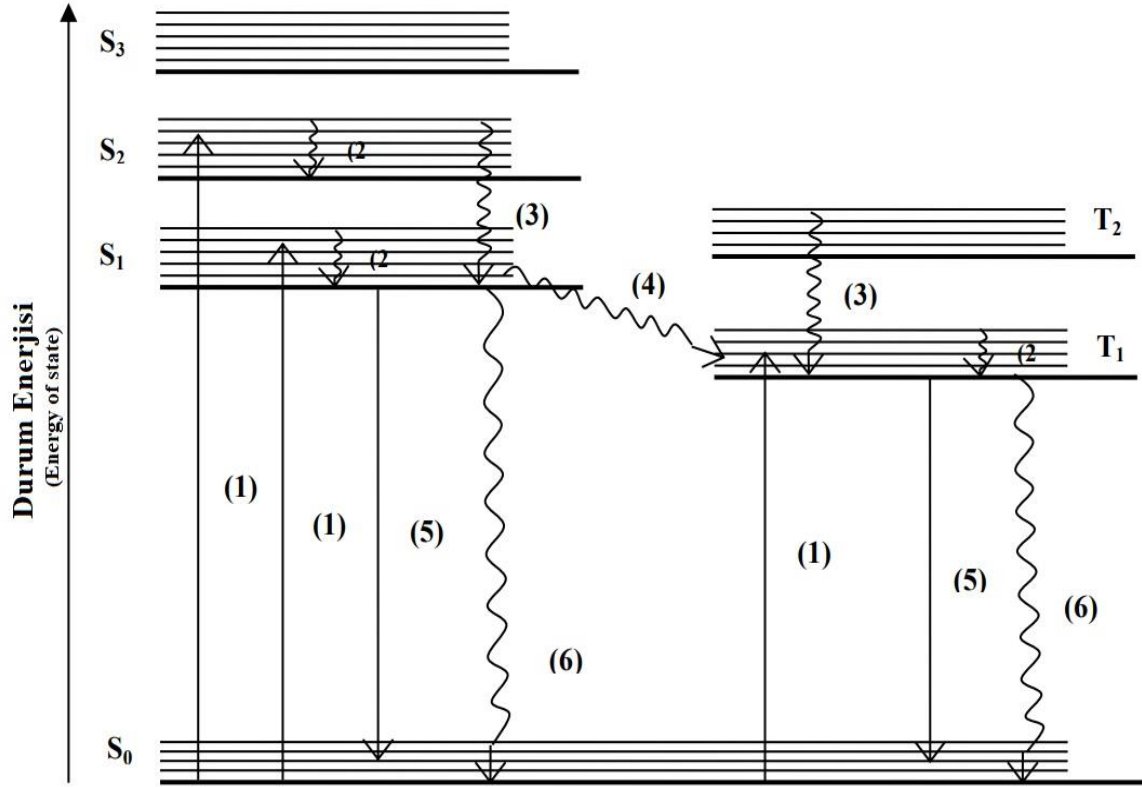
Lüminesans özelliği gösteren katılar genellikle fosfor olarak adlandırılır. Floresan emisyonunun $t_c < 10^{-8}$ s olarak kendiliğinden olduğu görülür. Bu nedenle floresan emisyonunun, radyasyonun emilmesiyle eşzamanlı olarak gerçekleştiği ve radyasyon kesildiğinde hemen durduğu görülür. Öte yandan fosforesans, radyasyon emilimi ile tam yoğunluğa ulaşma süresi ' t_{max} ', arasındaki gecikme ile karakterize edilir. Ayrıca fosforesansın, uyarım ortadan kalktıktan sonra bir süre daha devam ettiği görülür. Gecikme süresi çok daha kısa ise floresan ve fosforesans arasında ayırım yapmak daha zordur. Bu nedenle fosforesans, kısa periyotlu ($t_c < 10^{-4}$ s) ve uzun periyotlu ($t_c > 10^{-4}$ s) fosforesans

olmak üzere iki ana türe ayrılır. Floresans esasen sıcaklıktan bağımsızdır, oysa fosforesansın bozunması güçlü bir sıcaklık bağımlılığı sergiler.

Lüminesans olaylarının soy ağacı şekil 1.1'de gösterilmektedir. Hem organik hem de inorganik çok sayıda madde lüminesans özelliği gösterir ancak lüminesansın çeşitli uygulamalarında kullanılan malzemeler, alkali ve toprak alkali halojenürler, Kuvars (SiO_2), Oksitler, Fosfatlar, Boratlar ve Sülfatlar gibi inorganik katı yalıtkan malzemeleri içerir [20].

1.3.1 Uyarılmış Hallerin Üretim ve Bozunma Süreci

Uyarılmış hallerin üretim ve bozunma süreçleri Jablonski diyagramı adı verilen bir enerji durumu diyagramı kullanılarak tanımlanır. Jablonski diyagramı (şekil 1.2) uyarılmış hal molekülleri için gevşeme mekanizmalarının çoğunu tanımlar. Temel hal S ve en düşük singlet ve triplet haller (S_1 ve T_1) bir molekülü oluşturan atomların vibronik hareketlerinin varlığı nedeniyle çoklu titreşim hallerinden oluşur. Bir moleküle HOMO - LUMO (en yüksek dolu moleküler orbital - en düşük boş moleküler orbital) enerji farkından daha büyük bir enerji verildiğinde, ya S_1 halleri içinde daha yüksek bir vibronik hal ya da daha yüksek singlet uyarılmış haller içinde S_2 ve S_3 üretilir. S_1 'nin daha yüksek vibronik halleri, pikosaniye ölçeğinde bir zaman içinde S_1 'nin en düşük vibronik haline gevşer. S_2 ve S_3 gibi daha yüksek enerjili singlet haller, ışımsal olmayan iç dönüşüm süreçleri yoluyla S_1 durumuna gevşer. Üçüz haller genellikle $S_1 \rightarrow T_1$ 'den sistemler arası geçiş süreçleri yoluyla üretilir. Böylece ışımsal geçişler S_1 veya T_1 'nin en düşük uyarılmış durumlarından S_0 temel durumuna elektronik geçiş olarak gerçekleşir. S_1 'den S_0 'ya ışımsal geçiş, spine izin verilen bir geçiş olarak sınıflandırılır ve bu nedenle geçişin zaman ölçeği birkaç nanosaniye mertebesindedir. Öte yandan T_1 'den S_0 'ya geçişin zaman ölçeği çok daha uzundur. Mikrosaniye ile milisaniye arasında değişir çünkü süreç spin yasaklıdır. Bu nedenle bir emisyon spektrumu molekülün absorpsiyon spektrumunun ayna görüntüsü gibi görünür [21-23].



Şekil 1.2: Moleküler sistemlerde fotofiziksel süreçleri açıklayan Jablonski diyagramı. (1) fotoabsorpsiyon, (2) titreşimsel gevşeme (rahatlama), (3) içsel dönüşüm, sistemler arası geçiş: (5) radyatif (ışımasal) geçiş ve (6) radyatif olmayan(ışımaz) geçiş [23].

1.3.2 Konfigürasyonel Koordinat Modeli

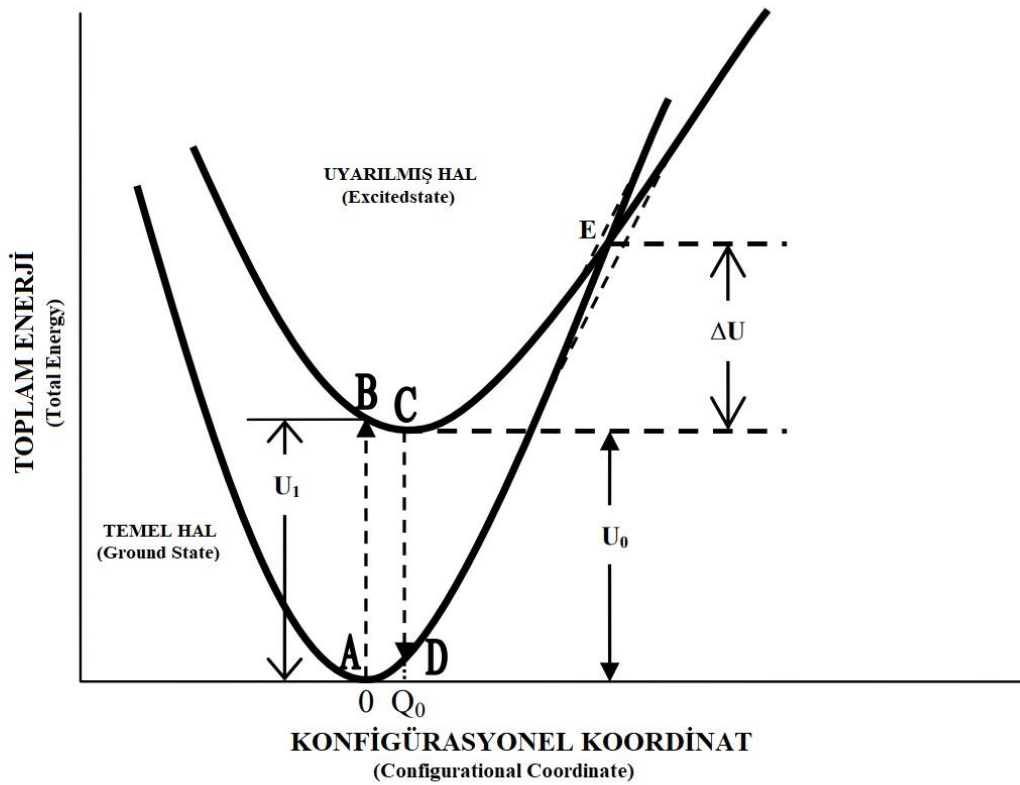
Lüminesan malzemelerin çoğu şeffaf bir ana kristal ve aktivatör adı verilen bir lüminesan iyondan oluşur. Aktivatör, ana kristale kasıtlı olarak eklenen çok az miktarda safsızlık atomundan oluşur. Lüminesan malzemenin emisyon ve uyarma özellikleri çoğu zaman aktivatör tarafından belirlenir. Eu^{+3} ve Eu^{+2} gibi aktivatörlerin lüminesans özellikleri konfigürasyonel koordinat modeli ile açıklanmaktadır [21, 22, 24].

Fosforun lüminesans özelliklerinden aktivatör sorumlu olsa da çevredeki atomların titreşimlerinin de optik özellikler üzerinde etkisi vardır. Konfigürasyonel koordinat modeli, ışıldayan bir iyon ve onun en yakın komşu bölgelerini ışıldayan merkez olarak adlandıran izole bir molekül gibi seçerek bu gerçeği açıklamak için kullanılır. Bu şekilde kafesin çok sayıdaki gerçek titreşim modu, az sayıda veya belirli normal koordinatların bir kombinasyonu ile yaklaşılabılır. Bu normal koordinatlara konfigürasyonel koordinatlar denir. Konfigürasyonel koordinat modeli, lokalize bir merkezin optik özelliklerini, her biri

konfigürasyonel koordinatların fonksiyonu olarak molekülün temel veya uyarılmış durumundaki toplam enerjisini temsil eden potansiyel eğriler temelinde açıklar. Burada toplam enerji, elektron enerjisi ve iyon enerjisinin toplamı anlamına gelmektedir. Basitlik açısından, temel ve uyarılmış hallerin titreşim frekanslarının genellikle aynı olduğu varsayılır.

Konfigürasyonel koordinat modeli aşağıdaki gibi çok faydalı bilgiler sağlar:

- Stokes kayması; soğurma ve emisyon arasındaki enerji farkı.
- Soğurma ve emisyon bantlarının sıcaklık bağımlılığı ve genişlikleri.
- Lüminesansın termal olarak söndürülmesi. Bu model termal söndürmenin sadece niteliksel bir açıklamasını verir. Nicel açıklama için çok boyutlu bir model kullanmak gerekir.



Şekil 1.3: Konfigürasyonel koordinat modelinin şematik bir gösterimi. Temel durum ve uyarılmış durum arasındaki geçişler, kesikli oklarla gösterilmiştir. A → B (ışığın emilimi) ve C → D (ışığın yayılması).

Eğrilerin parabolik şekli, lüminesan iyon ile en yakın komşu iyon arasındaki bağların harmonik olduğu varsayılan titreşim hareketinden kaynaklanır ve Hooke yasası ile ifade edilir. Q'nun daha büyük değeri Q_0 daha büyük bir Stokes kaymasına ve daha geniş soğurma ve emisyon bantlarına neden olur.

Optik soğurma ve emisyon süreçleri Şekil 1.3'te gösterilmiştir. Bu süreçlerin 0 K'de gerçekleştiği ve ışıldayan iyonun çekirdeğinin soğurma sırasında konumunu değiştirmedeği varsayılmaktadır (Franck Condon Prensipli). Temel durumun en düşük titreşim seviyesinden emilim $A \rightarrow B$ oku ile gösterilmektedir. Seviyelerin dalga fonksiyonları bilinmekte ve en düşük titreşim seviyesinde, sistemi bulmanın en yüksek olasılığı denge konumuna yakındır. Bununla birlikte, daha yüksek titreşim seviyeleri için en yüksek olasılık konumu parabollerin kenarlarındadır. B durumundan C denge konumuna geçiş gevşemedir çünkü aynı durumda ışık emisyonu yoluyla enerji kaybetme olasılığı kafes titreşimlerinin oluşmasından yaklaşık 10^5 kat daha düşüktür. Kendiliğinden emisyon gerçekleşir ($C \rightarrow D$) ve döngü, D temel durumundaki yüksek titreşim seviyesinden A denge konumuna ikinci gevşeme ile tamamlanır. Başka bir deyişle, emilimden sonra ($A \rightarrow B$), ışıldayan merkez daha yüksek enerjide ($B \rightarrow C$) yeni bir denge konumuna Q_0 genişler. Daha sonra enerjinin büyük bir kısmı emisyon yoluyla kaybedilir ($C \rightarrow D$). Temel durumun denge konumuna gevşeme süreci ($D \rightarrow A$) ile ışıldayan merkez tekrar büzülür.

Şekil 1.3'te gösterildiği gibi, iki parabol kesiştiğinde, uyarılmış durumdaki bir elektron, termal bir bariyer üzerinden E kesişimi yoluyla ışıınımsız olarak temel duruma geri dönebilir. Işıınımsız geçiş olasılığı, W_{NR} , üstel olarak elektronu uyarılmış halin denge konumundan parabollerin E kesişimine uyararak için gereken aktivasyon enerjisi ΔU 'ya bağlıdır;

($W_{NR} = s \cdot \exp(-\Delta U/kT)$), burada k Boltzmann sabiti ve s frekans faktörüdür. ΔU bir termal enerjidir. Daha yüksek sıcaklıklarda, ışıınımsal olmayan geçiş olasılığı, T'ye üstel bağımlılık nedeniyle daha yüksektir. Yukarıda açıklanan durum, ışıınımsal olmayan geçiş için tek olası yol değildir. Işıınımsal olmayan bozunma süreci, uyarılmış halin denge konumu temel halin konfigürasyonel koordinat eğrisinin dışına yerleştirildiğinde gözlemlenebilir. Bu durumda, uyarılmış hal B'den C'ye gevşerken temel hal ile kesişir. W genellikle termal gevşeme süreçleri tarafından yönetilsede, iki lüminesan iyon arasındaki rezonans enerji transferi ile artırılabilir [25].

1.3.3 Lüminesans Mekanizması

Katı bir malzemeden lüminesans üretimi katılar için bant teorisinden anlaşılabilir [22-26]. Yalıtılmış bir atom, elektronları çekirdeği çevreleyen orbitallerinde taşır. Bu orbitaller gezegenlerin güneş etrafındaki yörüngelerine benzer, ancak bu durumda sistemi atomdaki gibi elektromanyetik kuvvet yerine yerçekimi bağlar. Elektronlar yalnızca enerji kaybetmeden yörüngede dönmelerine izin veren ayrık yörüngeleri işgal edebilirler. Bu izin verilen yörüngeler kuantum mekaniği yasalarından belirlenebilir. Ayrıca, elektronların orbitallerini karşıt spinli en fazla bir başka elektronla paylaşabilmeleri nedeniyle (Pauli Dışlama İlkesi), bazı elektronların çekirdekten uzak orbitalleri işgal etmeleri gerekir çünkü çekirdeğe daha yakın olan daha düşük enerjili orbitaller doludur.

Boşluklar, dolu orbitallerdeki elektronun bir foton, hızlı bir elektron veya başka bir işlem gibi bir radyasyon darbesi ile yerinden çıkarılmasıyla oluşturulabilir. Bu gerçekleştiğinde, bir dış seviyeden bir elektron, içteki daha düşük enerjili seviyeyi yeniden işgal etmek için aşağı düşecektir. Fazla enerji foton olarak yayılır. Bazı geçişler için bu foton görünür spektrum içinde olabilir. Elektrik akımlarıyla bombardıman edilen deşarj tüplerindeki gazlar, yalnız gaz atomlarındaki izin verilen enerji seviyeleri arasındaki geçişlerin karakteristik bir spektrumunu sergileyebilir.

Katılarda durum daha karmaşıktır. Tek tek atomlar bir katı oluşturmak için bir araya getirildiğinde, atomların birbirine nispeten yakın itilmesi gerekir. Bu gerçekleştiğinde dış elektron orbitalleri üst üste gelmeye başlar. Aynı seviyede ikiden fazla elektron bulunamayacağından enerji seviyeleri alt seviyelere ayrılmaya başlar. Eğer altı atom küçük bir malzeme yığını (kristalit) oluşturmak için bir araya getirilirse, en dıştaki elektronun orbitali komşu atomlarla üst üste biner ve tüm elektronları barındırmak için altı orbitale bölünür. Bu yeni orbitaller sadece tek bir atomla değil, yığının bütünüyle ilişkilidir. Milyonlarca atom bir araya gelerek oldukça büyük bir malzeme yığını oluşturur. Dış orbitaller üst üste biner ve hepsi de biraz farklı enerjilere sahip bir dizi alt seviyeye ayrılır. Pratikte, enerji seviyeleri birbirine o kadar yakındır ve o kadar çoktur ki orbitalin artık bir enerji bandından oluştuğunu söyleyebiliriz. Küçük ölçekte katı, tüm atomların kafes bölgelerini işgal ettiği bir kristalden oluşur. Burada ilgi çeken bazı normal katılar, mikroskobik kristallerin büyük topluluklarından oluşur. Katıların lüminesans özellikleri kristal yapının özelliklerine bağlıdır [27].

Enerji bantlarının oluşumu, enerji seviyelerinin elektronlar tarafından işgal edilip edilmediğine bakılmaksızın gerçekleşir. Bu nedenle, tipik bir malzemede en dıştaki elektronlar valans bandı adı verilen bir bandı işgal eder ve bunun üzerinde iletim bandı adı verilen bir sonraki daha yüksek enerji bandı bulunur. Valans bandının en yüksek enerjisi (üst) ile iletim bandının en düşük enerjisi (alt) arasındaki enerji farkına bant aralığı enerjisi denir. Valans bandı tamamen elektronlarla doluyorsa ve iletim bandı tamamen boşsa, malzeme yalıtkan bir malzemedir. İletkenlik için elektronların enerji toplaması ve biraz daha yüksek bir seviyeye geçmesi gerekir. Valans bandında bulunan tüm seviyeler dolu olduğundan, bunu yapamazlar ve yalıtkan bir malzeme olurlar.

Eğer valans bandı sadece kısmen dolu ise elektronların elektrik akımını taşıması için serbest enerji seviyeleri mevcut olduğundan malzeme elektrik iletkenidir. Valans bandının, atomların en dıştaki dolu orbitallerinden oluşması ve bu orbitallerin bir elektron ya da zıt spinli iki elektron içerebilmesi nedeniyle, herhangi bir malzemedeki valans bandı her zaman ya tamamen doludur (yalıtkanlar) ya da sadece yarısı doludur (iletkenler).

Bazı malzemelerde tamamen dolu valans bandı ile boş iletim bandı arasındaki boşluk çok dardır. Aslında o kadar dardır ki, oda sıcaklığındaki sıradan ısı enerjisi elektronları valans bandından iletim bandına yükseltebilir. Bu tür malzemeler yarı iletkenlerdir. Bunlar metallere kıyasla genellikle zayıf iletkenlerdir.

Çeşitli lüminesans fenomeni türleri, uygulama potansiyellerine bağlı olarak aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak ele alınmaktadır.

Daha önce de tanımlandığı gibi lüminesans, bir tür enerji katıları uyardığında ve enerji fotonlar şeklinde salındığında meydana gelir. Katı kısa dalga boylu ışık (genellikle UV radyasyonu) tarafından uyarıldığında, bu olay fotolüminesans olarak bilinir. Fotolüminesans içsel ya da dışsal lüminesans olarak sınıflandırılabilir [25, 28].

i) İçsel lüminesans; Adından da anlaşılacağı üzere içsel lüminesans, lüminesansın saf bir malzeme veya kristalin içinden geldiği bir durumu ifade eder. Üç kategoride gruplandırılabilir:

a) Banttan Banda Lüminesans; Bu tür lüminesans, iletim bandındaki bir elektronun valans bandındaki bir delik ile bileşimi nedeniyle oluşur ve banttan banda geçiş üretir. Bu tür lüminesans süreci nispeten yüksek sıcaklıklarda çok saf malzemelerde gözlemlenebilir ancak düşük sıcaklıklarda eksiton lüminesansına dönüşür. Bu tür malzemelere örnek olarak Si, Ge ve Ga, As gibi bazı IIIb-Vb bileşikleri verilebilir [21, 25].

b) Çapraz Lüminesans; Çapraz lüminesans, valans bandındaki bir elektronun en dış çekirdek bandında oluşturulan bir delikle rekombine olmasıyla üretilir. Bu tür lüminesans tipik olarak çift halojenürlerde, alkali ve alkali toprak halojenürlerde gözlenir [25].

c) Eksiton Lüminesansı; Bir eksiton, uyarılmış bir elektronun bir delikle etkileşime girdiği bağlı bir elektron-delik çiftidir. Eksiton kristal içinde hareket ederken bir miktar enerji taşır ve elektron ile delik, lüminesans üretmek üzere yeniden birleşir. İki tür eksiton vardır; Wannier eksitonu ve Frenkel eksitonu. Wannier eksitonu, Coulomb etkileşimi ile birbirine bağlanan iletim bandındaki bir elektron ve valans bandındaki bir delikten oluşur. Esas olarak IIIb-Vb ve IIB-VIb inorganik yarı iletkenlerde bulunur. Frenkel eksitonu, elektron ve delik dalga fonksiyonlarının genişliği kafes sabitinden daha küçük olduğunda mevcuttur. Antrasen gibi organik moleküler kristallerde, uranil tuzlarında, tungstatlar ve vanadatlar gibi inorganik kompleks tuzlarda bulunabilir [25, 28].

ii) Ekstrinsik Lüminesans; Ekstrinsik lüminesans, bir fosfora kasıtlı olarak safsızlıkların veya kusurların dahil edilmesinden kaynaklanan lüminesans anlamına gelir. İyonik kristallerde ve yarı iletkenlerde yerleştirilmemiş veya yerleştirilmiş olabilir. İletim bandındaki serbest elektronlar ve ana kafesin valans bandındaki serbest delikler de lüminesans emisyonlarına katıldığında lokalize değildir. Öte yandan lüminesansın uyarılma ve emisyon süreci yerleştirilmiş bir lüminesans merkezi içinde kısıtlandığında yerleştirilmiş tip ortaya çıkar.

Elektronik uyarım (örneğin ultraviyole radyasyonla uyarım) üzerine ışığın kendiliğinden yayılmasına fotolüminesans denir. Lüminesans, inorganik maddeler arasında yaygın bir olgudur.

1.4 Floresansın Uygulamaları

1.4.1 Biyolojik Uygulama

Bitkiler, düşük derişimlerde ve belirli konumlarda floresan bileşikler içerirler. Bu bileşiklerin floresans deseninin incelenmesi ve dikkatli analizi (örneğin mantar tespiti), biyolojik kökenli tek floresan kimyasal bileşiği tespit etmek için yeni tekniklere yol açar. Ayrıca bitki materyalinin ışığa maruz bırakılma döneminin başlangıcı ve sonundaki kloro floresanın değişimini inceleyerek fotosentez olaylarının incelenmesine yardımcı olmuştur. Farklı koşullar altında floresan polarizasyonunun ölçülmesi, proteinlerin rotasyon ve difüzyon sabitlerinin belirlenmesine yol açar [27].

1.4.2 Floresanometre

Bu teknikte malzemedeki yayılan görünür emisyon kritik olarak analiz edilir ve malzeme hakkında bilgi sağlar. Safsızlıkların analizi, numunenin PL spektrumu ile standart spektrumun karşılaştırılması yoluyla yapılır. Bu teknik tıp alanında tablet endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı çözeltilerdeki birkaç floresan bileşiğinin tespit ve değerlendirmesi de mümkündür. Floresanometre ayrıca biyoloji ve tıpta da faydalıdır. Vitamin eksikliği, kan, idrar ve hormon konsantrasyonu hakkında fikir verir. Kromatografik ayırmada zehir tespiti ve türlerin (örneğin cerahat, kan ve idrar) tanımlanmasında kullanılır [27].

1.4.3 Floresan Mikroskop

Örneklerin mikroskopik bileşenleri, UV veya mavi ışıkla etkileşime girerek PL sergiler. Bu temelde geliştirilen floresan mikroskoplar, bu tür maddelerin ince yapılarını incelemek ve yerlerini belirlemek için kullanılır [27].

1.4.4 Floresan Lamba / Kompakt Floresan Lambalar

Floresan fosforlar lambanın iç duvarına yapıştırılır. 253.7 nm UV ışığı elektrik deşarj yoluyla oluşturulur. Fosfor, UV ışığını emer ve floresans emisyonu ile onu görünür ışığa dönüştürür. Floresan lambanın emisyon rengi, lambada kullanılan fosforun doğasına bağlıdır. Günümüzde birçok çeşitli floresan lamba piyasada bulunmaktadır [27].

1.4.5 Floresan Ekran

Farklı luminesans özellikli malzemeler, görünmez alfa parçacıkları, elektronlar, ultraviyole ışık vb. maruz kaldıklarında farklı renklerde görünür ve emisyon gösterirler. Eğer ekran luminesan bir malzemeyle hazırlanırsa, radyasyon alanının varlığını tespit etmek için kullanılabilir. Fosforların bu özelliği televizyon ekranı görüntü tüplerinde, saat kadranlarında vb. kullanılmıştır [27].

1.4.6 Adli Bilim

Malzemedен yayılan parlama, yapı ve örnekteki kusur açısından son derece duyarlıdır. PL spektrumu, örneğin kusurlu bir PL deseni ile ideal bir örnek arasındaki karşılaştırmalar çok sayıda bilgi sağlar. Bu gerçekler, suçluların tespiti ve kovuşturulması için adli bilimde kullanılır. Aynı zamanda örneklerin fizikokimyasal durumunu değerlendirir. Adli bilimdeki maddenin tanımlanmasında da kullanılabilir [27].

1.4.7 Kimyasal Analizde Floresans

Farklı elementler, elektron veya X-ışını bombardımanı ile karakteristik çizgilerini yayarsa, bu elementlerin yaydığı radyasyonu analiz ederek tanımlanabilir. Malzemenin yoğunluğunun bir kimyasaldan diğerine kaplanması, malzemedен gelen floresan emisyonunun yoğunluğu ve karakteristik yayılmasının incelenmesiyle yapılabilir. Floresan emisyon yöntemi, sıvıların kimyasal davranışını incelemek için de kullanılabilir [27].

1.4.8 Radyasyon Hizmetlerinde Luminesan Cihazlar

Bu tür cihazlar, gösterge lambaları, veri delikli tip okuyucu, pozisyon göstergesi, optomekanik programlama, termokrom motor kontrol cihazları, reklamlar vb. içerir.

1.4.9 Tıbbi Uygulamalar

Floresans, karaciğer, böbrek vb. hücrelerde bulunan çeşitli bileşiklerin analitik çalışmalarında yaygın olarak kullanılır. Birçok mikro sistemdeki PL'nin hassasiyeti ve seçiciliği, profesyonellerin tıbbi-kanuni çalışmalarda amino asitler, proteinler ve nükleik asitleri tahmin etmelerine olanak sağlar. Birçok kan testinde bakteri ve virüsleri tespit etmek, miktarlarını belirlemek için luminesans tekniğini kullanılır.

1.4.10 Luminesans Yoluyla Malzemelerin Mekanik Davranışı

Luminesans, malzemelerin kafes içindeki desenlerini tespit etmek için son derece duyarlı bir yapıya sahiptir. Floresan spektrumlarının incelenmesiyle ana matrisin içindeki kusur desenleri belirlenebilir.

1.4.11 Cevher Biliminde Floresans

Kıymetli taşlar temel olarak kristal yapılarına, özgül ağırlığına, kırılma indisine ve diğer optik özelliklere göre sınıflandırılır. Sertlik, fiziksel bir özellik olarak, mineral sertliğinin Mohs ölçeği tarafından tanımlanır. Cevher uzmanları, kesilmiş ve cilalanmış cevherleri değerlendirirken bu faktörleri inceler. Cevherin iç yapısının gemolojik mikroskopik incelemesi, doğal sıvı içermesi ve kısmen erimiş dış etken kristalleri içermesi gibi gerçekleri göstererek sentetik veya doğal bir cevheri belirlemek için kullanılır. Taşın kimliğini belirlemek için bir test, taşın içindeki ışığın kırılmasını ölçmektir. Her madde bir kritik açıya sahiptir, bu noktada ışık geriye doğru yansır. Bu ölçülebilir ve böylece cevherin kimliği belirlenebilir. Genellikle bunu bir refraktometre kullanarak ölçmek mümkündür ancak bir mikroskop kullanarak da ölçmek mümkündür. Spektroskopi ile tanımlama, beyaz ışığı bileşen renklere ayıran bir prizma gibi nasıl çalıştığına benzer bir prensibi kullanır. Gemolojik spektroskop, cevher materyalindeki ışığın seçici emilimini analiz etmek için kullanılır. Temel olarak, ışık bir ortamdan diğerine geçtiğinde bükülür. Mavi ışık kırmızı ışıktan daha fazla bükülür. Renklendirici ajanlar veya kromoforlar spektroskopda bantlar gösterir ve cevherin renginden sorumlu elementi belirtir. Floresans tekniği ile bu türdeki uygulamalar bulunmaktadır [29].

1.4.12 Işık Yayan Diyot (LED)

Işık yayan diyot (LED), en verimli katı hal aydınlatma kaynaklarından biridir. Aydınlatma uygulamaları için beyaz ışık LED'ler güneş ışığı spektrumuna çok benzer. Şu anda beyaz ışık LED'ler, mavi, yeşil ve kırmızı LED'lerin birleştirilmesi veya UV LED'e üç renkli fosfor kaplamasıyla elde edilebilir. Çoğu LED fosforu, LED emisyonunda absorpsiyonu olan geleneksel lamba fosforlarından gelir. Örneğin, 460 nm'de mavi bir LED ile birlikte, sarı bir emisyonlu fosfor olan Ce^{3+} katkılanmış itriyum alüminyum granat (YAG: Ce^{3+}), sarı ışık yayan bir fosfor, en iyi beyaz ışık LED sistemlerinden biridir. Alkali toprak sülfür fosforları LED uygulamaları için iyi seçeneklerdir çünkü tüm mavi LED pompalamaya uygun olan mavi bölgede güçlü emilime sahiptirler. Günümüzde CAS: Eu^{2+} gibi nadir toprak iyonları ile katkılanmış toprak alkali sülfürler, kırmızı ışık yayanlar olarak bir fosfor kaynağıdır.

CAS: Ce^{3+} , yeşil, SrS: Ce^{3+} mavi ve SrS: Eu^{2+} olarak turuncu fosfor ışık kaynakları olarak rapor edilmişlerdir. Sülfür fosforlar kimyasal olarak kararlı olmadıkları için uzun süre göz ardı edilmişlerdir. Sülfürler neme maruz kaldıklarında, karbonatlara veya sülfatlara ayrışarak orijinal lüminesans özelliklerini kaybederler. Sülfür fosforlar yüksek enerjili UV veya elektron ışını çarpması altında da bozulabilirler [14]. Bununla birlikte, LED uygulamalarında, sülfür fosforlar, yapışkan contalı ve mavi uyarılmalar (450-470nm) için uygundur [30].

2. ARAŞTIRMALAR, YAYINLAR VE MAKALELER

2.1 Boratlı Bileşiklerin Luminesans Özellikleri

Lüminesans özellikli kristal ve camsı yapıları boratlı bileşiklere yönelik araştırma ilgisi, dünyada giderek artma eğilimindedir, bunun sebebi Borat formunun oluşturduğu bileşiklerde süper yapısal birimlerden olan temel BO_3 ve BO_4 yapı (borat anomalisi) formunun borat içermeyen diğer camsı ve kristalin yapılarda gözlemlenmemesidir [31].

Lüminesans bileşiklerde borlu yapıların $(BO_3)^{3-}$ ve $(BO_4)^{5-}$ formu tarzı bileşiklerin tercih edilmesinin birkaç önemli nedeni vardır, bu başlıca bilgileri özetleyecek olursak, birincisi yapısal kararlılıktır; Bor oksianyonları, özellikle BO_3 ve BO_4 birimleri, oldukça kararlı ve simetrik yapılara sahiptir. Bu kararlılık, lüminesans özelliklerinin tutarlılığını ve uzun ömürlülüğünü sağlar, ikincisi, optik özelliklerdir; Bor oksianyonları, geniş bir bant aralığına ve yüksek enerji seviyelerine sahip olmasıdır. Bu, lüminesans bileşiklerin daha verimli ışık yaymasını ve daha parlak olmasını sağlar. BO_3 ve BO_4 grupları, yüksek enerjili fotonları emme ve yayma yetenekleriyle bilinirler. Üçüncüsü, elektronik yapılarıdır; Bor atomları, küçük boyutları ve elektron yapıları nedeniyle, diğer elementlerle kolayca bağlanabilirler. Bu da BO_3 ve BO_4 gruplarının, lüminesans merkezlerini çevreleyen yapı ile uyumlu olmasını ve enerji transferini optimize etmesini sağlar. Dördüncüsü, kimyasal uyumluluktur, Bor oksianyonları, geniş bir kimyasal ortamda stabil kalabilir ve farklı türde matrislerle (örneğin, camlar, seramikler) uyumlu olabilir. Bu, lüminesans bileşiklerin üretiminde esneklik sağlar ve çeşitli uygulamalarda kullanılabilirliğini artırır. Son olarak beşincisi, lüminesans aktivasyonudur; Bor oksianyonları, nadir toprak elementleri gibi lüminesans aktif merkezlerin aktivasyonunu artırabilir. Örneğin, Eu^{3+} , Tb^{3+} veya Ce^{3+} gibi iyonlarla kombine edildiğinde, BO_3 ve BO_4 grupları enerji transferini optimize ederek daha etkili lüminesans sağlarlar [32].

Bu nedenlerden dolayı, borlu BO_3 ve BO_4 yapıları, lüminesans bileşiklerde yaygın olarak tercih edilir ve kullanılır. Bu bileşikler hem pratik uygulamalarda hem de araştırma alanında önemli avantajlar sunar.

2.2 Lüminesans Özellikli Nadir Toprak Elementi Katkılı Boratlı Bileşiklerde Yapılan Çalışmalar

Yakın zamanlarda yayımlanan bir makalede [33], $MMeR(BO_3)_2$ formülüne sahip yeni keşfedilen boratlı bileşiklerin, (burada M, Me ve R sembolleri sırasıyla alkali metalleri, alkali toprak metallerini ve nadir toprak elementlerini temsil etmektedir) ve bu bileşiklerin kristal yapıları ve ışıltama özellikleri ile ilgili detaylı bilgiler verilmektedir.

Bu bileşiklerin temel yapı birimleri, $\{R[A(BO_3)_2]_2\}$ olarak adlandırılan çift tabakalı bir yapı konfigürasyonudur. Burada A, alkali metali ve/veya alkali toprak metalini temsil eder. Yapı içindeki A-kasyonlarının düzenlemesi, bu bileşiklerin birimin hücre parametrelerini ve simetrisini belirlemede kritik bir rol oynar. Belirli boratlar için, büyük R kation boyutlarıyla (örneğin La ve Ce) yapı bütünlüğünün korunamaması nedeniyle sentez zorlu hale gelir, bu durum $KBaY(BO_3)_2$ borat ailesi bağlamında özellikle geçerlidir. Nadir toprak elementleri ile doldurulmuş birçok yeni borat ortaya çıkarılmış ve aşağı dönüşümlü ışıltama özellikleri sergilemiştir. Nadir toprak iyonlarının dozlama yoğunluğunu değiştirerek ve kontrol ederek, renk değiştirilebilir fosfor malzemelerinin geliştirildiği belirtilmektedir [33].

Formülü, $MMeR(BO_3)_2$ olan bileşikler, $R_2O_3-MeO-M_2O-B_2O_3$ dört bileşenli sistemdeki diğer bir nadir toprak temelli borat sınıfını oluşturur. Artırılmış fotolüminesans özellikleri nedeniyle bu bileşiklerin fosfor-çevrili beyaz ışık yayan diyotlar (wLED) ve plazma görüntü panelleri (PDP) için ışık yayan fosforlar (LEP) olarak kullanılmasına olanak tanır. Bu boratlar, uygun ışıltama sitelerinin "Lüminesan siteler", ışık absorbe edip yayabilen bir malzemedeki kusurlar veya safsızlıklardır ki, (alkali ve alkali toprak metal kationları 6 veya 9 oksijen atomu tarafından çevrelenmiş ve nadir toprak metal kationları 6 oksijen atomu tarafından çevrelenmiş) bunların varlığı nedeniyle çeşitli katkı iyonları için mükemmel ev sahibi özelliğindeki malzemelerdir. Ayrıca, nispeten düşük reaksiyon sıcaklığı ve üstün mekanik ve kimyasal kararlılıklarına sahip olmaları, onları beyaz LED'ler ve PDP'ler için uygun lüminesans özellikli malzemeler haline getirmektedir.

En çok çalışılan borat ailesi $KBaR(BO_3)_2$ olup, sentezi tek kristal büyümesi yöntemiyle ilk kez Gao tarafından 2010 yılında yapılmıştır [34]. Potansiyel $KBaR(BO_3)_2$ tabanlı fosforlar birçok kez önerilmiş ve ışıltama özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu yazarlar daha önceki bir çalışmada $R_2O_3-BaO-Na_2O-B_2O_3$ (R = Sc, Y) sistemine ait katı faz oluşumu incelemesinde $NaBaSc(BO_3)_2$ ve $NaBaY(BO_3)_2$ olmak üzere iki borat tespit ettiklerini rapor

etmişlerdir [35,36]. Bu tip malzemeler için yapılan araştırmalarda, ek nadir toprak taşıyan boratların keşfiyle sonuçlandığı belirtilmiştir [37]. Guo ve arkadaşları 2019 yılında, elektriksel yalıtkan nadir toprak boratları $RbBaR(BO_3)_2$ ($R=Y, Gd-Yb$)'nin katı hal reaksiyonuyla sentezlendiğini bildirmişler [38].

Bu makalede daha çok [33], son zamanlarda katı hal reaksiyon yoluyla hazırlanan genel formülü $MMeR(BO_3)_2$ olan yeni boratlar için sentezlerin, kristal yapıların fotoluminesans özelliklerinin tartışıldığı ve elde edilen bilimsel sonuçların özetlendiği görölmektedir.

$MMeR(BO_3)_2$ borat ailesinin ilk bileşiklerinin bazı birim hücre parametreleri ve uzay grupları, örnekleriyle birlikte Tablo 2.1'de toplanmıştır. Bu malzemelerin tek kristalleri, seçilen bir eriyik kullanılarak kendiliğinden kristalleşme yoluyla elde edilmiştir. İki katmanlı $\{R[A(BO_3)_2]\}_2$ paketi, bu yapı sınıfının temel yapı taşıdır. Prototip olarak, buetschliit doğal mineralinin yapısına sahip $Ba_2Mg(BO_3)_2$ borat düşünölmüştür [39]. Prototip yapısında, $\{Mg[Ba(BO_3)_2]\}_2$ birimi, romboedrik hücrede altı katmanlı yığılma gösterir (Tablo 2.1).

2.3 Borat Tozlarının Katı Hal Sentezi

Kristal yapısı düşünölen bileşiklerin borat tozlarını hazırlamak için yaygın olarak geleneksel yüksek sıcaklıkta katı hal sentezinin kullanıldığı görölmektedir. Burada, diğer araştırmacılar tarafından kullanılan yöntemlerden yararlanmakla birlikte bazı farklı tekniklerinde denendiği görölmektedir. Kısaca, hedeflenen borat bileşikleri, stokiyometrik oranlarda karıştırılarak, karbonat ve/veya oksit (analitik reaktif) tozlarından kolayca sentezlendiği ve elde edilen karışımların, ağırlıkça %3-5 H_3BO_3 fazlalığı ile 700 °C'de platin kapta ısıtılarak, karbonatları ve borik asidi ayrıştırmak için bu sıcaklıkta 24 saat boyunca tutulduğu belirtilmiştir. İlk aşamada, başlangıç karışımı yaklaşık 1 gün boyunca 700 °C'de tavlandığı, ikinci aşamada ise hedeflenen sıcaklığa 50°C'lik adımlarla artırılarak ulaşılmıştır. Her ısıtma adımından sonra, ara ürünlerin örneklendiği ve özötlenererek kristal formlarını tanımlamak için X-ışını toz kırınım tekniğinden yararlanıldığı bildirilmiştir.

Katkılı boratlar için, nadir toprak iyonlarının uygun miktar nadir toprak oksit/karbonatının başlangıç reaktiflere katkı yaparak ana kristal yapısına girdiği literatür bilgilerine dayanarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, dörtlü değerliğe eğilimli üçlü iyonlar (Ce^{3+} , Tb^{3+}) için, sentezlerin indirgen atmosferinde (hidrojen veya CO) gerçekleştirildiği ve elde edilen malzemelerin toz X-ışını kırınım ölçümleri, IR spektroskopisi, ICP-OES (indüktive

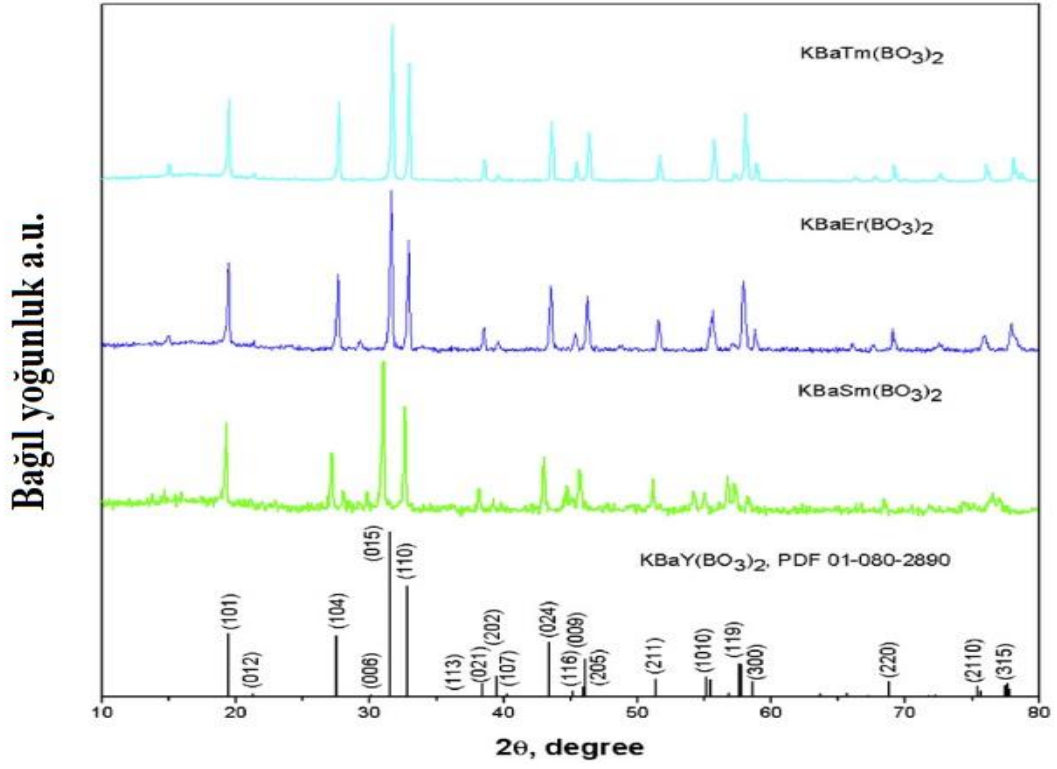
eşleştirilmiş plazma optik emisyon spektrometresi), termal analiz ve fotoluminesans analizi ile karakterize edildikleri ilgili makalede belirtildiği görülmektedir.

2.4 KBaR(BO₃)₂ Borat Ailesi Malzemeleri

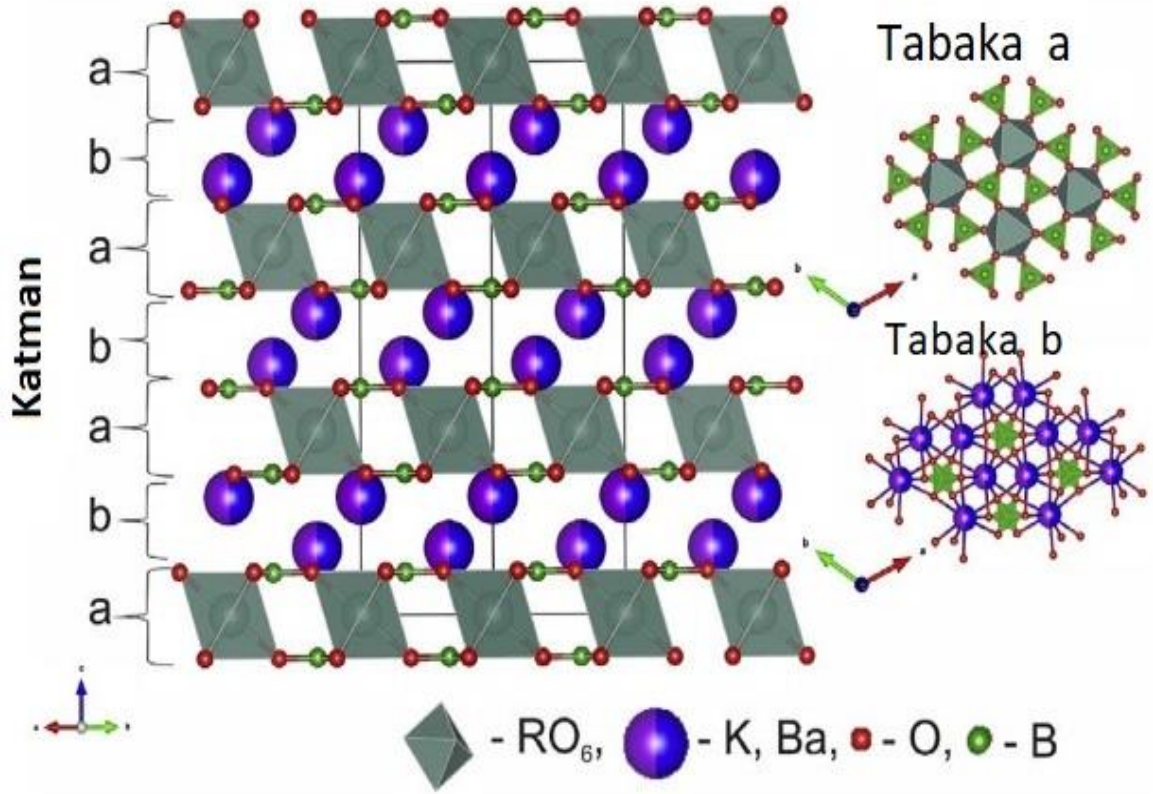
Gao ve arkadaşları [34], tarafından bildirilen KBaY(BO₃)₂, en yoğun olarak çalışılan boratlardan birisi olduğunu görmekteyiz. Bu bileşik, katı hal reaksiyonu ile hazırlanmış ve tek kristalleri KF ve B₂O₃ eriyiği kullanılarak büyütülmüştür. KBaY(BO₃)₂ tek kristal yapısının incelenmesi, bu bileşiğin buetschliite minerali (K₂Ca(CO₃)₂) ile izotipik olduğunu ve R-3m trigonal uzay grubunda a = 5.4526(12) Å, c = 17.781(8) Å ve Z = 3 değerleriyle kristalleştiğini göstermiştir. Yapı, köşe paylaşımli YO₆ ve BO₃ grupları ile oluşturulan [YB₂O₆]_∞ çift tabakalardan oluşur. Ba/K atomları, aynı yerde düzensiz olarak yer alır ve bu iki tabakanın arasındaki boşlukları doldurarak köprü rolü oynar [34].

Bu ailede, özgün katı hal sentezi kullanılarak, bu inceleme yazarları, R = Sm, Eu, Dy, Ho, Tm, Yb ve Er olmak üzere altı izo yapısal KBaR(BO₃)₂ boratı R₂O₃-BaO-K₂O-B₂O₃ sisteminde keşfettiler [40,41]. KBaR(BO₃)₂ boratlarının izo yapısal karakteristik toz XRD desenlerinden bazıları, Şekil 2.1'de KBaY(BO₃)₂ PDF kartı (PDF kart No 01-080-2890, R-3m trigonal uzay grubu) ile birlikte sunulmuştur. Zirve noktaları, (101), (012), (104), (015), (110), (024), (205), (211), (1,0,10), (119), (300), (220), (2,1,10) ve (315) örgü düzlemlerine karşılık gelir. KBaY(BO₃)₂'nin rapor edilen XRD deseni ile iyi bir uyum sağlar ve sentezlenen boratların tek fazlı oluşumunu gösterir.

Örneklerin faz saflığı, sonraki çalışmalarda her bileşik için Rietveld analizi ile doğrulanmıştır. Kaynak [42]'de bildirilen KBaR(BO₃)₂ borat ailesinin sonraki incelemesi, R = Sc, Lu ve Gd olan yeni boratların keşfine yol açtığını, bu çalışmanın dikkate değer bir sonucu da kristal alanı gücünün ve Ln³⁺ - O²⁻ bağının kovalensinin KBaR(BO₃)₂'deki Ln³⁺ kationundan bağımsız olduğu bilgisidir. Bu borat ailesinde KBaPr(BO₃)₂ ve KBaNd(BO₃)₂ olmak üzere iki daha fazla üye de, bu yazarlar tarafından 2017'de bildirilmiştir [43].



Şekil 2.1: KBaR(BO₃)₂'nin R=Y, Sm, Er, Tm (CuK_α) ile izostrükel X-ışını toz kırınım desenleri.



Şekil 2.2: $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$ 'nin kristal yapısındaki R, Ba ve K atomlarının koordinasyonu.

$\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$ bileşiği ailesinin yapısında, RO_6 oktahedral yapı taşlarının c-karakterleri boyunca oluşan köşe paylaşımli BO_3 grupları aracılığıyla bağlanmış çift tabakalı bir yapıdır. Ba ve K atomları yaklaşık %50 dolulukla aynı konumu paylaşırlar, çift tabakalar arasında bir köprü rolü oynarlar ve bu atomlar BO_3 grubunun dokuz oksijen anyonu tarafından çevrelenir. Nadir toprak katyonları, BO_3 gruplarından oksijen anyonları tarafından oktahedral olarak koordine edilir. Şekil 2.2'de, $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$ yapısındaki atomların yerel koordinasyonunun detayları ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

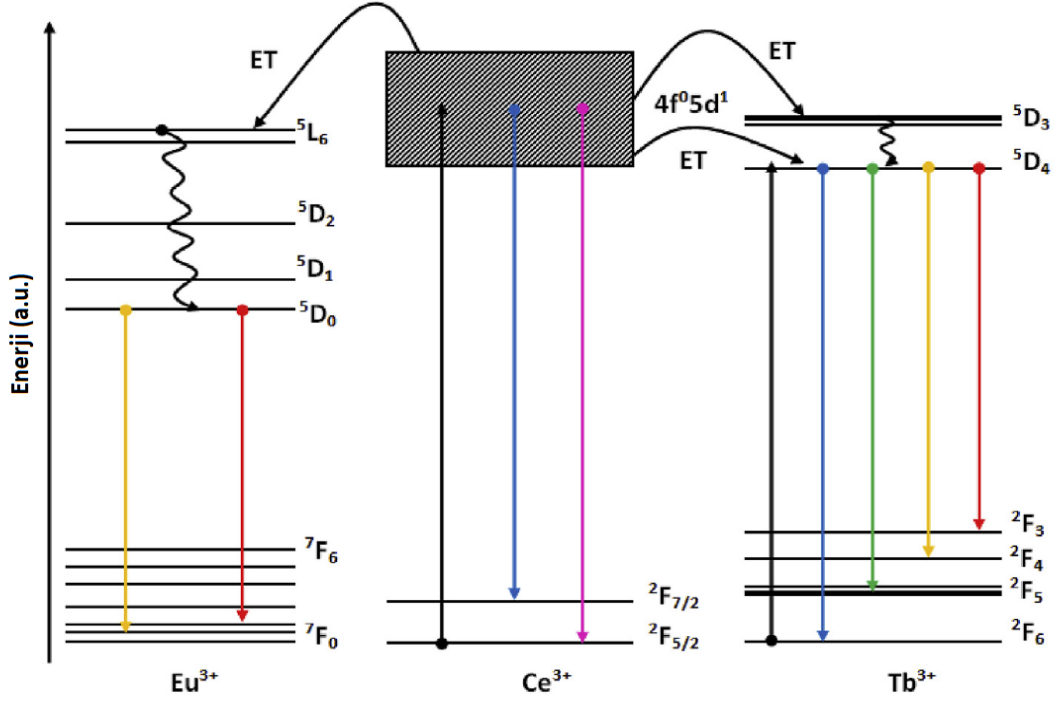
2.5 $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$ Temelli Fosfor Malzemeleri

Borate yapılarına dahil edilen nadir toprak elementlerinin fotoluminesans sergilediğini gösteren çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Genel olarak belirtmek istersek, katkılı iyonların yüküne ve etkin yarıçapına bağlı olarak, iyonlarının genellikle Y^{3+} ve/veya $\text{K}^+/\text{Ba}^{2+}$ iyon yerlerini işgal etme eğiliminde olduğu gözlemlendiği rapor edilmiştir.

KBaY(BO₃)₂ tabanlı malzemenin fotolüminesans özellikleri ilk kez Gao ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir [34], Eu³⁺ ile doplanmış, K₂BaY(BO₃)₂'nin uyarılma spektrumlarının, Eu³⁺- O²⁻ bağında yük transferi (CT) geçişleri tarafından domine edildiği ve emisyon spektrumundaki bantların ⁵D₀ - ⁷F₁ ve ⁵D₀ - ⁷F₂ geçişleri olduğu gösterilmiştir. Daha sonra gerçekleştirilen bir çalışmayla da, Xia ve arkadaşları aynı sonucu elde ettikleri rapor edilmiştir [44]. Ancak, Camardello ve arkadaşları detaylı bir KBaY(BO₃)₂ yapısına %1 mol Eu³⁺ ile doplamışlar ve emisyon spektrumundaki bantı D_{3d} yerel simetriye sahip bir inversiyon merkezinde Eu³⁺ konumuna dayanarak ⁵D₀-⁷F₁ geçişinin gerçekleştiğini belirtmişlerdir[42]. Tablo 2.1’de fosfor özellikli KBaR(BO₃)₂ tabanlı bileşiklerin detaylı fotolüminesans parametreleri sunulmuştur.

Tablo 2.1: KBaY(BO₃)₂ tabanlı fosforların fotolüminesans parametreleri.

Phosphor material	$\lambda_{ex, nm}$	Emission transition	Energy transfer mechanism	Colour emission
KBaY(BO ₃) ₂ :Eu ³⁺	265	⁵ D ₀ - ⁷ F ₁ ⁵ D ₀ - ⁷ F ₂		Orange-red
KBaY(BO ₃) ₂ :Eu ³⁺ /Bi ³⁺	392 463	⁵ D ₀ - ⁷ F ₁ ⁵ D ₀ - ⁷ F ₂	Dipole-quadrupole interaction	Red, orange-red
KBaY(BO ₃) ₂ :Eu ²⁺	338	4f ⁶ 5d ¹ →4f ⁷		Bluish-green
KBaY(BO ₃) ₂ :Tb ³⁺	172	⁵ D ₃ - ⁷ F _J (J = 3,4,5,6) ⁵ D ₄ - ⁷ F _J (J = 3,4,5,6)		Green
KBaY(BO ₃) ₂ :Ce ³⁺	360 365	5d ¹ →4f ¹ (² F _{7/2} , ² F _{5/2})		Blue Dark blue
KBaY(BO ₃) ₂ :Ce ³⁺ /Mn ²⁺	370	5d ¹ →4f ¹ (² F _{7/2} , ² F _{5/2}) ⁴ T ₁ (⁴ G)- ⁶ A ₁ (⁶ S)	Dipole-dipole	Blue to pink White to orange
KBaY(BO ₃) ₂ :Ce ³⁺ /Tb ³⁺	370	⁵ D ₄ - ⁷ F _J (J = 3,4,5,6)	Dipole-dipole	Blue to cyan to green
KBaY(BO ₃) ₂ :Ce ³⁺ /Dy ³⁺	365	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2} ⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{13/2} ⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{11/2}	Dipole-dipole	Yellow to white
KBaY(BO ₃) ₂ :Ce ³⁺ /Tb ³⁺ /Eu ³⁺	364	⁵ D ₄ - ⁷ F _J (J = 3,4,5,6) ⁵ D ₀ - ⁷ F ₁ ⁵ D ₀ - ⁷ F ₂ 5d ¹ →4f ¹ (² F _{7/2} , ² F _{5/2})	Dipole-dipole	Blue to green to red



Şekil 2.3: Ce³⁺ ve Eu³⁺ veya Ce³⁺ ve Tb³⁺ arasında enerji transferinin şematik diyagramı.

2.6 KSrR(BO₃)₂ Borat Ailesi Malzemeleri

KSrTb(BO₃)₂ bileşiği için PLE ve PE özellikleri incelenildiğinde, uyarılma spektrumları, 200 ila 320 nm arasında geniş bir bant içermekte ve zirvesi yaklaşık 250 nm olan bu bantın, Tb³⁺'ün 4f → 4f geçişlerine atfedildiği ve 260 nm uyarım altında PL emisyon spektrumunda gözlenen bazı dar piklerin, (~490, 550, 580 ve 620 nm) ve bu da iyi bilinen ⁵D₄ → ⁷F_J (J = 6, 5, 4, 3) geçişlerine karşılık geldiği yorumlanmıştır. İlgili makale yazarları ayrıca yüksek seviyede emisyonun (⁵D₃) yüksek Tb³⁺ konsantrasyonu nedeniyle çapraz rahatlama yoluyla ⁵D₄ emisyonu lehine bastırıldığını önermişlerdir [45].

KSrY(BO₃)₂ tabanlı turuncu-kırmızı fosfor Shi ve arkadaşları tarafından 2018'de rapor edilmiş olup [46], Düşük doping konsantrasyonunda 394 nm uyarılma altında emisyon spektrumunun ⁵D₀-⁷F₁ manyetik dipol geçişleri tarafından domine edildiği bulundu, buna karşın yüksek Eu³⁺ konsantrasyonlarında ise ⁵D₀-⁷F₂ elektrik dipol geçişinin baskın olduğu görüldüğü ilgili makalede anlatılmaktadır. En iyi fotoluminesans özelliklerinin, %40 Eu³⁺ ile katkılandırılmış KSrY(BO₃)₂ fosforu için elde edildiği ve bu fosforun renk saflığı %99.9'a ulaştı ve bu durum fosforların yakın UV tabanlı katı hal aydınlatma cihazlarında kullanılabilme adaylar olabileceğini önermişlerdir [46].

2.7 $A_3Ln(BO_3)_2$ (A = Na, K; Ln = Eu, Tb) Tipli Bazı Alkali Nadir Toprak Boratlarının Lüminesans Özellikleri

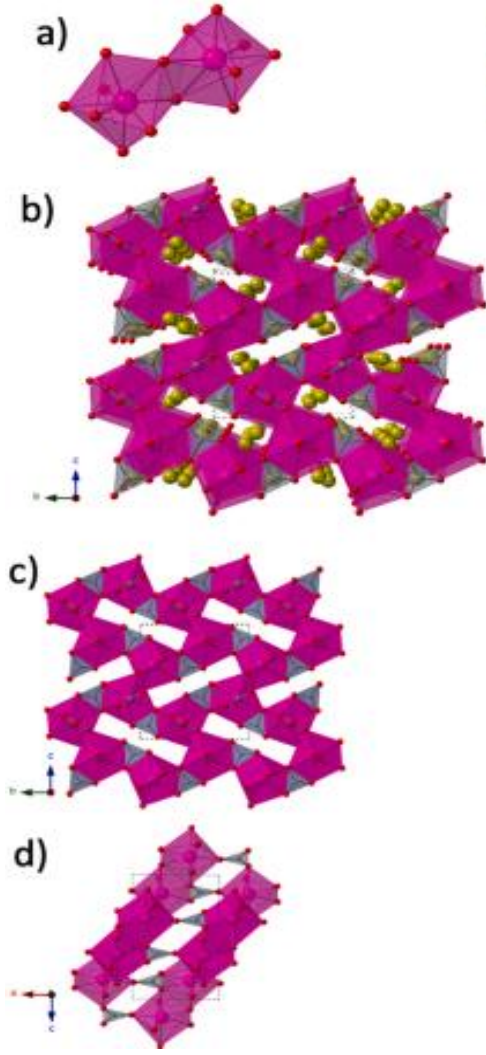
Hines ve arkadaşları [47] yaptıkları deneysel çalışmalarda, bazı nadir toprak boratlarının tek kristallerini, $A_3Ln(BO_3)$ (A=Na, K ; Ln = Eu, Tb), borik asit/hidroksit eriyiği kullanarak sentezlendiklerini ve $Na_3Ln(BO_3)_2$ boratların $P2_1/n$ uzay grubuna sahip monoklinik sistemde, $K_3Ln(BO_3)_2$ boratların ise $Pnma$ uzay grubuna sahip ortorombik sistemde kristalleştiğini rapor etmişlerdir. Yaptıkları analizler ile bu boratların lüminesans özelliklerini ilk kez ultraviyole ve X-ışını uyarımları altında incelendiği bilgisini rapor ettiklerini görmekteyiz, radyolüminesans (RL) ölçümleri sonucunda en parlak bileşik olarak $K_3Tb(BO_3)_2$ olduğunu deneysel olarak bulduklarını ilgili makalelerinde belirtmişlerdir [47].

Boratlar, geniş bant aralıkları, kimyasal ve termal kararlılıkları, geniş UV geçirgenliği B_xO_y yapı birimleri tarafından sağlanan yapısal çeşitlilikleri nedeniyle fosforlar için ev sahibi kafesler olarak ilgi çekici olduklarını daha önce bahsetmiştik, nadir toprak elementleri gibi elementler, ışıldayan malzemelerin tasarımında özellikle kullanışlı olduklarını ve bu bileşenlerin tek bir malzemede bir araya getirilmesinin işlevsellikleri açısından önemli olduğu bilindiğinden ve literatürde rapor edilmiş olan (Y, Gd, Lu) $BO_3:Eu^{3+}$ [48], $SrB_4O_7:Ln^{2+}$ [49], $LiY(BO_3):Eu^{3+}$ [50], $Ba_3YB_9O_{18}$ [51], $Ln(BO_3)$ (Ln = Nd, Eu, Gd, Tb) [52], $MgB_4O_7:Ce, Li$ [53] dahil olmak üzere birçok katkılı ve kendi kendini aktive eden lüminesans borat ve borat camlarının malzemeleri birçok bilimsel çalışmalar ile kanıtlandığı ilgili referans makalelerinde sunulmuştur.

Bu tarz malzemeler, iyonlaştırıcı radyasyon altında ışıldayan malzemelerdir, nükleer maddelerin varlığını kontrol etmek için, radyasyon algılama cihazları olarak kullanılma potansiyeline de sahiptirler ve bu bileşiklerdeki nispeten yüksek bor konsantrasyonu nötron tespiti için ilgi çekici olabileceğine de ayrıca değinilmiştir. Bu tip borat malzemelerinin kristal büyümesi yüksek sıcaklıkta akıcı büyümesi yoluyla elde edildiği bildirilmiş olup, tek kristal formunda yeni malzemelerin keşfi için etkili bir strateji olduğuna değinilmiştir [54,55]. Bu kristallerin keşif amaçlı olarak uygun boyutlarda olduğu (1 mm) ve kolayca kristal olarak oluşturulabilmesi, gelecekte büyük kristal büyümesinin sağlanabileceğini öngörmüşlerdir. Bu bağlamda, Hines ve arkadaşları [47] $Na_3Tb(BO_3)_2$, $K_3Tb(BO_3)_2$, $Na_3Eu(BO_3)_2$ ve $K_3Eu(BO_3)_2$ gibi çeşitli alkali nadir toprak boratlarının UV ve X-ışını uyarımı altında lüminesans özelliklerini inceleyerek ilgili makalede konuyla alakalı detaylı deneysel ve bilimsel sonuçlarını rapor etmişlerdir.

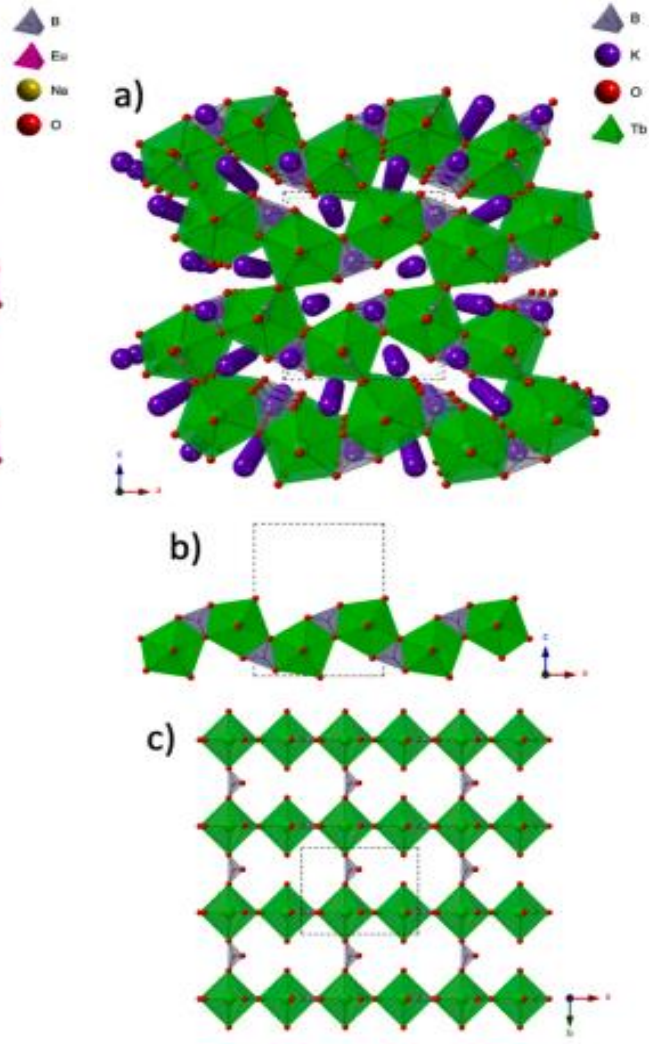
Deneysel sentez aşamasında izledikleri yolu şu şekilde anlatmışlardır. Kullanım öncesinde Tb_4O_7 , H_2/N_2 gaz akışı altında $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıl işlemle Tb_2O_3 'e indirgenmiştir. $A_3Ln(BO_3)_2$ ($A = Na, K$; $Ln = Eu, Tb$) kristalleri, gümüş tüplerin içine $1,0\text{ mmol } Ln_2O_3$ yerleştirilerek ve üzerleri $80:20$ kütle oranında $5\text{ g } NaOH:H_3BO_3$ ($NaOH:H_3BO_3$) ile kaplanarak elde ettiklerini ve tüpleri kapatılıp, $120\text{ }^\circ\text{C/saat}$ hızla $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmış ve 1 saat boyunca bu sıcaklıkta tutulmuş olup, Eu için $650\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ve Tb için $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye 12 saat boyunca ısıtılıp sonrasında ($6\text{ }^\circ\text{C/saat}$ hızla) yavaşça $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutulup ve numunelerin gümüş tüplerden çıkarıldığı ve reaksiyon ürünlerini izole etmek için de su ile yıkanarak elde edildiğini bildirmişlerdir [47].

Toplanan numunelerin saflığını, toz X-ışını kırınımı kullanılarak seçilen tek kristallerde doğrulamışlar ve kristal yapıların görsellerinin yapıyı anlamada kolaylık sağlayacağı düşüncesi ile biz de şekil 2.4 ve şekil 2.5, a, b, c, d'de tezimizde sunmaktayız.



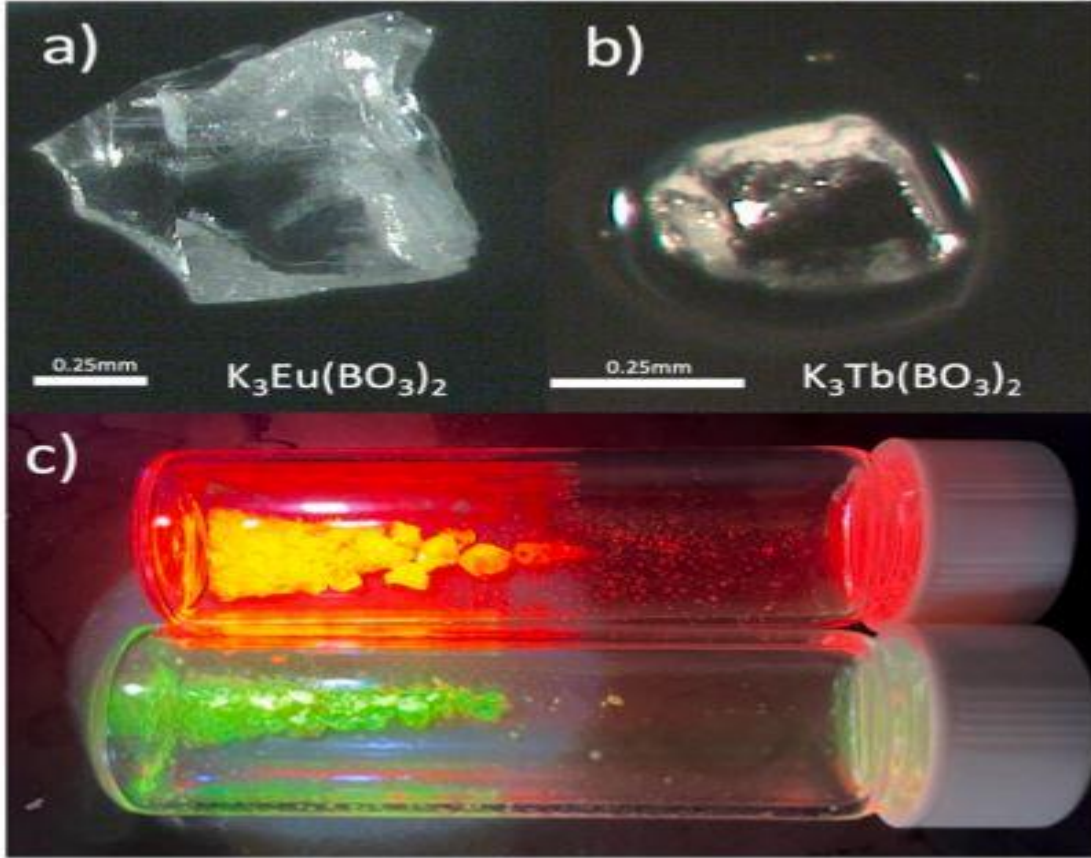
Şekil 2.4: X-ışını kırınımı

(a) EuO₈ polihedra kenar paylaşımı yoluyla, (b) emprenye edilmiş katmanlar oluşturmak üzere oksijeni birleştirir, (c) BO₃ trigonal düzlem birimlerini içeren EuO₈ katmanı ve (d) levhaların BO₃ birimleri aracılığıyla komşu levhalara bağlandığı yapraklar. EuO₈ polihedralar pembe, bor polihedralar gri, sodyum altın ve oksijen kırmızıdır.

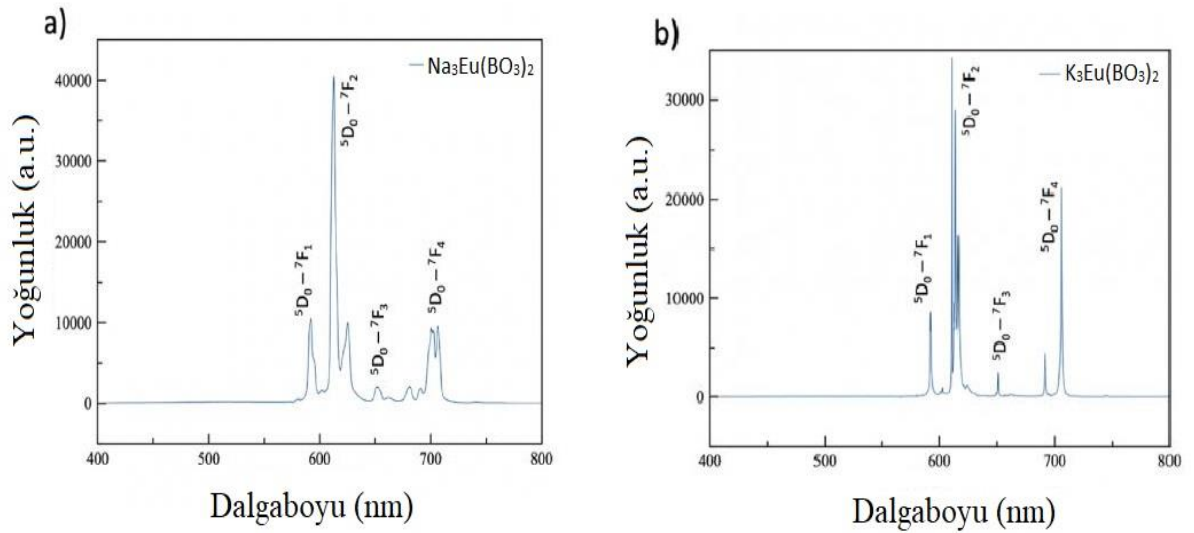


Şekil 2.5: X-ışını kırınımı

(a) K₃Ln(BO₃)₂'nin sonsuz katmanlarına potasyum iyonları içeren tam yapı görüntüsü, (b) [LnO₄BO₃]⁸⁻'nin sonsuz zinciri, (c) K₃Ln(BO₃)₂'nin (Ln = Eu, Tb) çerçeve diyagramı. TbO₇ polihedralar açık yeşil, bor polihedralar gri, potasyum polihedralar mor ve oksijen kırmızıdır.

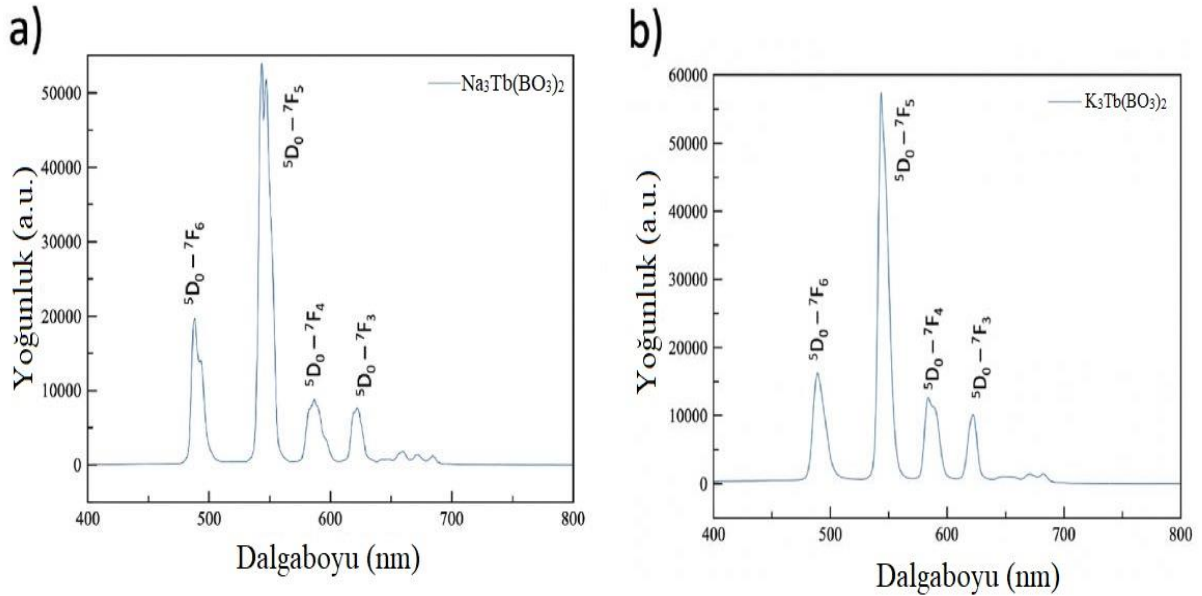


Şekil 2.6: UV uyarımı altında (a) $K_3Eu(BO_3)_2$, (b) $K_3Tb(BO_3)_2$ ve (c) bunların kristal görüntüleri (üst ve alt, sırasıyla).

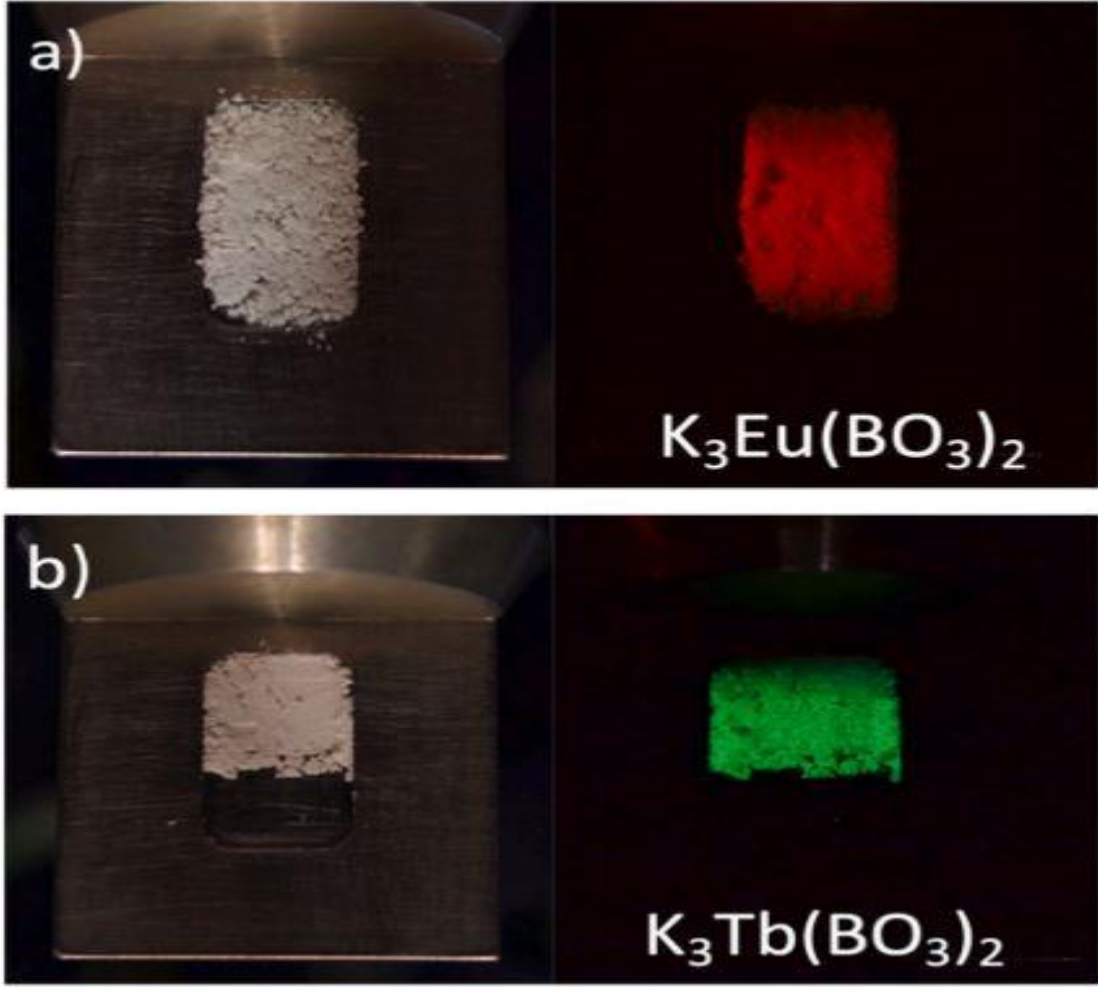


Şekil 2.7: $Na_3Eu(BO_3)_2$ (a) $Na_3Eu(BO_3)_2$ ve (b) $K_3Eu(BO_3)_2$ emisyon spektrumları 375 nm uyarım altında oda sıcaklığı.

$K_3Eu(BO_3)_2$ ve $K_3Tb(BO_3)_2$ kristalleri, sırasıyla UV ile uyarıldığında, kırmızı ve yeşil lüminesans ışıklarının görsel fotoğraflarını biz de Şekil 2.6'te vermekteyiz. $Na_3Tb(BO_3)_2$ ve $K_3Tb(BO_3)_2$ ile $Na_3Eu(BO_3)_2$ ve $K_3Eu(BO_3)_2$ tek kristallerinin oda sıcaklığında ölçülen PL emisyon spektrumları sırasıyla Şekil 2.7 ve 2.8'de gösterilmektedir. Lüminesans spektrumları, şekillerde gösterildiği gibi Eu^{3+} (Şekil 2.7) ve Tb^{3+} (Şekil 2.8) 4f-4f elektronik geçişlerine karşılık gelen bir dizi keskin çizgiden oluşmaktadır. $Na_3Eu(BO_3)_2$ ve $K_3Eu(BO_3)_2$ için emisyon spektrumlarına, sırasıyla $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ve $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ geçişlerine karşılık gelen 590 ve 612 nm'de iki güçlü emisyon piki hakimdir. Genel olarak, Eu^{3+} 'ün bölge simetrisine ilişkin bilgiler $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ emisyonlarının yoğunluklarından elde edilebilir. Eu^{3+} iyonları inversiyon simetrisine sahip bir bölgede bulunduğu, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ manyetik dipol geçişine izin verilir ve 590 nm'deki emisyon piki spektrumlara hakim olur. Bunun aksine, Eu^{3+} iyonları ters çevirme simetrisine sahip olmayan bölgeleri işgal ederse, 5d konfigürasyonları 4fn elektron konfigürasyonlarına karışır. Ters çevirme simetrisinin kırılmasının bir sonucu olarak, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ elektrik dipol geçişi artık yasak değildir ve en yoğun hale gelir, bu da 612 nm'de baskın emisyon piki ile sonuçlanır [56,57]. Bu durum, Eu^{3+} iyonlarının yapıda inversiyon simetrisine sahip olmayan bölgelerde bulunduğu $Na_3Eu(BO_3)_2$ ve $K_3Eu(BO_3)_2$ için geçerlidir.



Şekil 2.8: Odadaki (a) $Na_3Tb(BO_3)_2$ ve (b) $K_3Tb(BO_3)_2$ emisyon spektrumları 375 nm uyarım altında sıcaklık.



Şekil 2.9: (a) $K_3Eu(BO_3)_2$, (b) $K_3Tb(BO_3)_2$ ve (c)'nin kristal görüntüleri (üstte) (alt kısım sırasıyla) UV uyarımı altında.

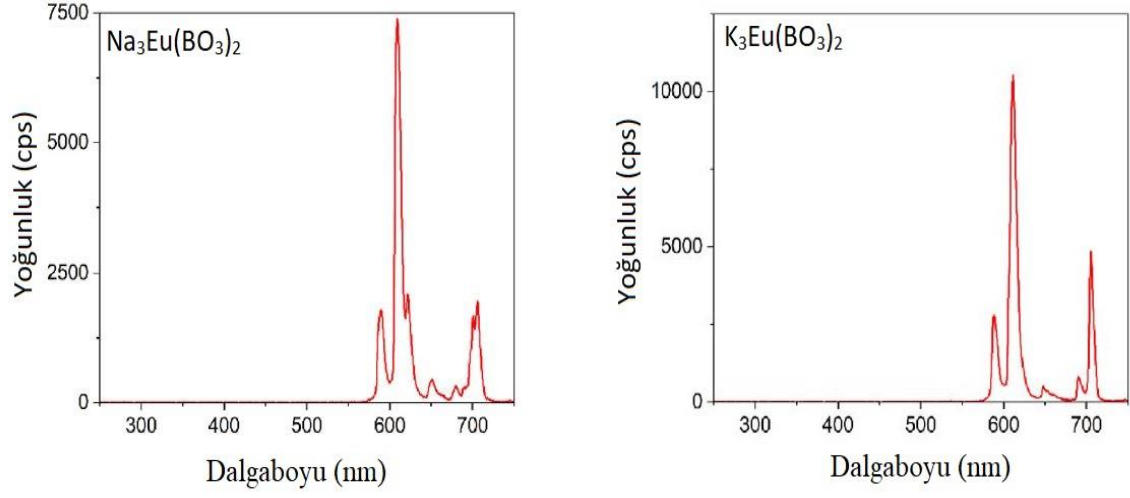
Tb analogları için, güçlü emisyon pikleri 482 nm, 537 nm, 578 nm, 612 nm'de merkezlenmiştir ve Şekil 2.9'de gösterilen sırasıyla $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7D_3$ geçişlerinin bir sonucudur. Işınımsal $^5D_3 \rightarrow ^7F_1$ geçişlerinin meydana gelmediğini düşündüren $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ geçişinin altında 400 nm'ye kadar hiçbir lüminesans gözlenmemiştir. Tb^{3+} içeren bilinen diğer lüminesan bileşiklerde [58,59], maksimum emisyon piki 536 nm ile 558 nm (yeşil bölge) arasında gerçekleşmiş olup, burada rapor edilen $Na_3Tb(BO_3)_2$ ve $K_3Tb(BO_3)_2$, önceki sonuçlarla uyumlu olarak 550 nm'de maksimum emisyon piki gösterdiği anlaşılmıştır.

Bu boratların lüminesansı da X-ışını uyarımı altında incelendiklerini, Şekil 2.9, $K_3Eu(BO_3)_2$ ve $K_3Tb(BO_3)_2$ tozlarının radyolüminesans emisyonun görüntüleri sunulmaktadır. Kırmızı ve yeşil renkler sırasıyla tipik Eu^{3+} ve Tb^{3+} aktivatörleridir.

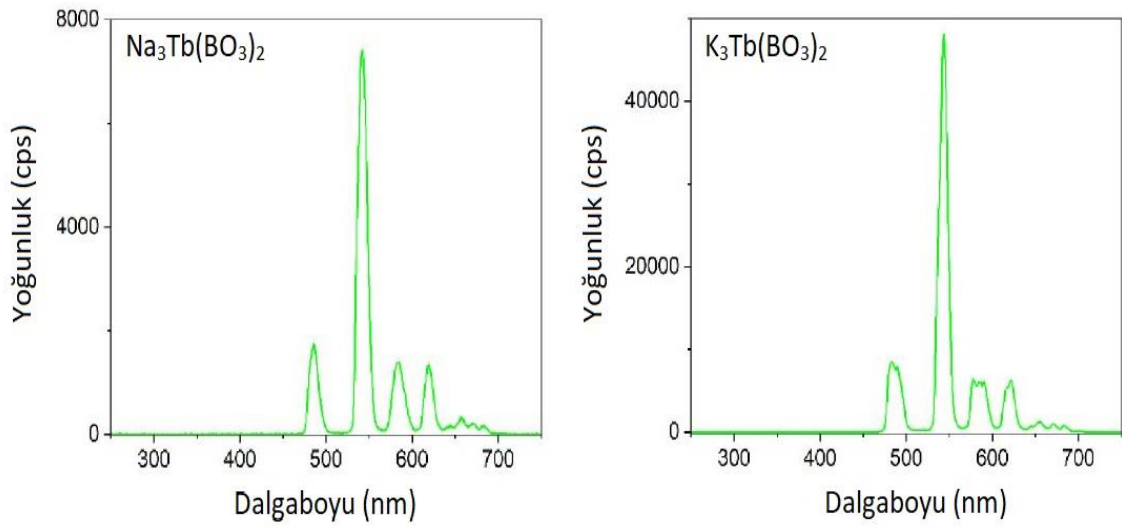
$Na_3Eu(BO_3)_2$, $K_3Eu(BO_3)_2$, $Na_3Tb(BO_3)_2$ ve $K_3Tb(BO_3)_2$ 'nin toz halindeki radyolüminesans spektrumları Eu ve Tb bileşikleri için sırasıyla Şekil 2.10 ve 2.11'de verilmektedir. $Na_3Eu(BO_3)_2$ ve $K_3Eu(BO_3)_2$ spektrumlarına, yukarıda tartışıldığı gibi, ters çevirme simetrisinden yoksun bölgelerde $4f - 4f Eu^{3+}$ geçişlerinin 610 nm karakteristik merkezli keskin emisyon hakimdir. Bu sonuçların PL ölçümleri ile tutarlı oldukları ve Eu boratların potansiyel olarak içsel kusurlardan kaynaklanabilecek ek emisyon bantları içermediklerini belirtmişlerdir.

Tb boratların, $Na_3Tb(BO_3)_2$ ve $K_3Tb(BO_3)_2$, spektrumlarına Şekil 2.11'de gösterildiği gibi $4f - 4f Tb^{3+}$ geçişlerinin karakteristiği olan 540 nm merkezli emisyon hattının hakim olduğu ve Eu boratlarda olduğu gibi, bu sonuçların ilgili PL ölçümleri ile tutarlı oldukları ve Tb boratların ek emisyon bantları veya içsel kusurlar içermediklerini ortaya koymuşlardır.

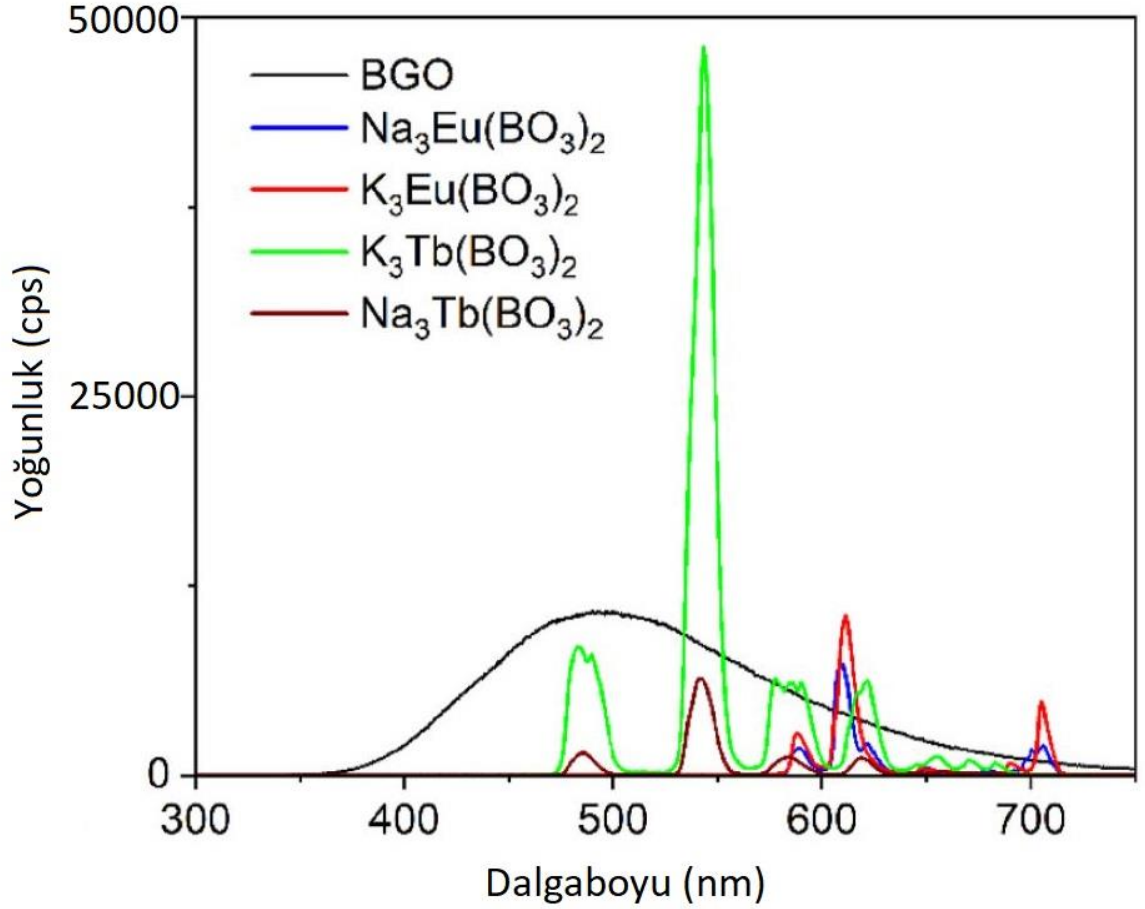
Deneysel radyolüminesans ölçümlerini de ticari $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO) tozuna karşı bağlı parlaklığı tahmin etmek için kullandıklarını ve bu sonuçların, tüm numunelerin 300 ila 750 nm arasındaki integral emisyonunun belirlendiği Şekil 2.12'de gösterilmektedir. Bu ölçümler ile oda sıcaklığında BGO tozunun integral emisyonunun %55'ini sunan $K_3Tb(BO_3)_2$ 'nin en parlak olduğunu deneysel ortaya koydukları çalışmayla anlaşılmaktadır.



Şekil 2.10: $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{BO}_3)_2$ ve $\text{K}_3\text{Eu}(\text{BO}_3)_2$ 'nin radyo lüminesans spektrumları oda sıcaklığında ölçülmüştür.



Şekil 2.11: $\text{Na}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_2$ ve $\text{K}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_2$ 'nin radyo lüminesans spektrumları oda sıcaklığında ölçülmüştür.



Şekil 2.12: Dört boratın ve ticari ürünlerin radyo lüminesans çıktı karşılaştırması BGO tozu.

Hines ve arkadaşlarının [47] yaptıkları bu bilimsel çalışmalarını ile sentezledikleri boratların lüminesans özelliklerinin araştırılmasının yeni ışıldayan ve sintilasyon yapan malzemelerin keşfi için birçok fırsat sunduğunu doğrulamakta ve görmekteyiz.

2.8 Ce³⁺/Dy³⁺ Katkılı Lityum Borat Camların Lüminesans Özellikleri

Mahlovany ve arkadaşlarının gerçekleştirdikleri Ce³⁺/Dy³⁺ katkılı lityum borat camların lüminesans özellikleri [60] çalışmalarında, Dy ve Ce iyonları ile katılanmış yeni lityum borat camlarının {(B₂O₃)-(MO)-(Li₂O)-(Bi₂O₃), burada M; Ca, Mg veya Sr anlamına gelmektedir.} optik soğurma ve foto lüminesans özelliklerini incelediklerini belirtmişlerdir. Bu malzemelerde, kullanılan alkali-toprak metallerinin kristal örgüdeki durumuna bağlı olarak, temel optik soğurma kenarı 315-390 nm bölgesi aralığında gözlemlendiğini deneysel olarak bulmuşlardır [60]. Dy katkılı camların fotolüminesans spektrumları görünür aralıktaki iki farklı yoğun emisyon bantlarının gözlemlendiği ve bunların ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2} (486 nm) ve

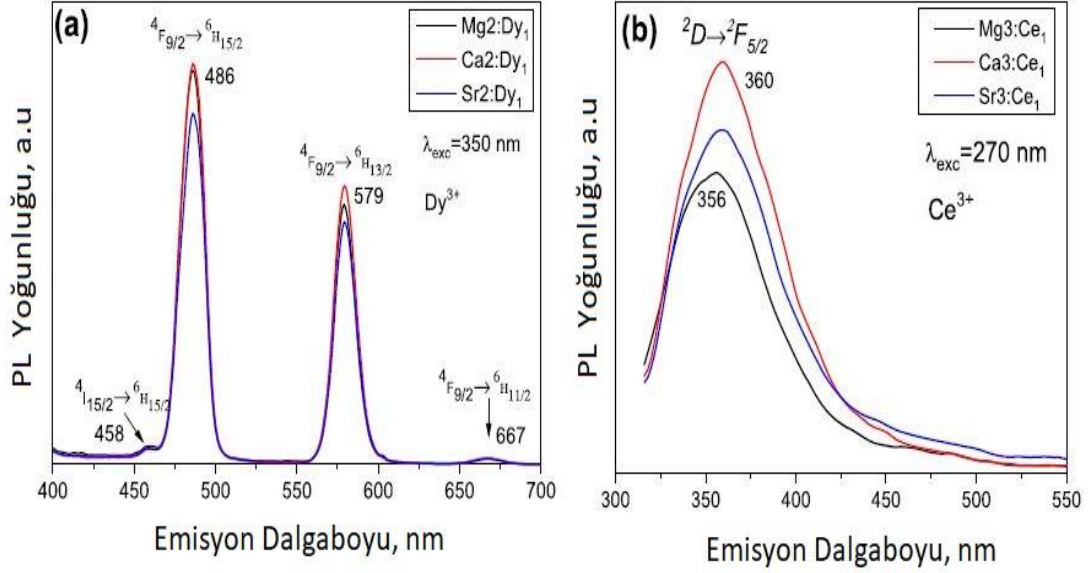
$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (580 nm) Dy^{3+} iyonlarının geçişlerine karşılık geldiği, Ce katkılı camlarda ise görünür aralıkta bir geniş bant gösterdiği, bunun da Ce^{3+} iyonlarının $^2D \rightarrow ^2F_{5/2}$ (340 nm) geçişine karşılık geldiği anlaşılmıştır. Dy^{3+} iyonlarının elektronik geçişlerine atfedilen üç fotoluminesans çizgisi (980 nm, 1010 nm ve 1150 nm), Dy katkılı camlarda yakın-IR bölgesinde gözlemlendiği, Dy/Ce eş katkılı camlarda ise sadece 1150 nm'de bir tane gözlemlendiğini ilgili makalelerinde belirtmişlerdir [60]. Mahlovanyi ve arkadaşlarının yaptıkları bu çalışmayla, nadir toprak aktivatör iyonlarının bu tarz camlarda umut verici luminesans özellikli malzemelerin sentezlenebileceklerini ispatlamışlardır.

Borat camlarının, basit ve ekonomik üretim teknolojileri ile birlikte nadir toprak iyonlarını etkili bir şekilde katlandırılabilmesi ve geniş bir uygulama alanına sahip olduklarına birçok bilimsel çalışmada değinilmiştir [61]. Nadir toprak katkılı boratlı camların gerek lazer teknolojisi ve ışık kaynağı olarak kullanılabilmesi, özellikle beyaz ışık üretiminde yararlanabileceği anlaşılmıştır [62]. Nadir toprak katkılı camların, üretim maliyetlerinin düşüklüğü, kimyasal modifikasyonlarının kristal yapı malzemelere göre daha kolay olması nedeni ile iyi homojenlik göstermeleri, görünür ve kızıl ötesi bölgelerde optik uygulama alanlarının bulunabileceğini birçok araştırmacı yaptıkları bilimsel çalışmaları ile desteklemişlerdir [63].

Lityum-bizmut borat camlarının, $(B_2O_3)-(MO)-(Li_2O)-(Bi_2O_3)$, (M = Mg, Ca, Sr) ile yüksek kimyasal kararlılıkta elde edilebilecekleri ve görünür ile yakın kızılötesi bant bölgelerinde optik geçirgenlik gösterecekleri belirtilmiştir [62]. Alkali-toprak metaller, kompozisyona bağlı olarak cam ağ oluşturu ve ağ değiştirici olarak rol oynayabilirler. Li, Na ve K gibi alkali metallerin, genellikle oksit camlarının temel özelliklerini iyileştirmek, erime ve cam geçiş sıcaklıklarını düşürmek, viskoziteyi azaltmak, kimyasal dayanıklılığını ve iyonik iletkenliğini artırmak için cam ağ değiştiricileri olarak kullanılabilirler öngörülmüştür [64]. Borat camlarını nadir toprak metalleri ile katlandırarak, onları aktif luminesans malzemelerine dönüştüreceğine ve bu durumda opto elektronikte uygulama alanların da kullanımlarını önemli ölçüde geliştirebileceğini belirtilmiştir [65]. Bi atomlarının hacimce büyük olmaları nedeni ile bunun da katyon-oksijen polihedrallerinde yüksek derecede asimetriye neden olmasına ve genel cam oluşumuna önemli katkı sağlaması ile bor cam üretimi kullanımında uygun olacağını önerildiğini görmekteyiz [66].

Mahlovanyi ve arkadaşlarının yaptıkları bu çalışmada, borat camlarının Ce^{3+} ve Dy^{3+} ile ortak olarak doped edilmesi, luminesan özelliklerinin iyileştirme potansiyeline sahip

olabileceğine, özellikle, Ce^{3+} iyonlarının, Dy^{3+} iyonları için dinamik bir sensitizer (hassaslaştırıcı) rolü oynayacağı ve Ce^{3+} emisyonunun, Dy^{3+} iyonlarının absorpsiyonu ile örtüştüğü için, Ceryum'un, Dispronyum iyonlarını etkili bir şekilde uyarabileceği anlaşılmıştır [67].



Şekil 2.13: (a) 350 nm uyarılma altında Mg2:Dy1, Ca2:Dy1 ve Sr2:Dy1 camların fotoluminesans spektrumları ve (b) 270 nm uyarılma altında Mg3:Ce1, Ca3:Ce1 ve Sr3:Ce1 camların fotoluminesans spektrumları.

Dy ve Ce ile katkılandırılmış lityum borat camlarının fotoluminesans spektrumları Şekil 2.13 de verilmiştir. Dy ile katkılandırılmış camların emisyon spektrumları (Şekil 2.13 a), 350 nm uyarılma altında 486 nm (mavi) ve 579 nm (sarı) olmak üzere iki güçlü görünür emisyon bandına sahip olduğu, bunların da sırasıyla manyetik dipol ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) ve elektrik dipol ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$) geçişlerine karşılık geldiği belirtilmiştir [68,69]. Bahsettiğimiz iki yoğun bandın yanında, spektrum aynı zamanda 458 nm ve 667 nm de iki düşük yoğunluklu emisyon bandını gösterdiği ve bunların sırasıyla $^4I_{15/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ ve $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ geçişlerine karşılık geldiği anlaşılmıştır [68,69].

Bilindiği gibi, bir emisyon spektrumu formu, kristal örgü içindeki nadir toprak iyonlarının yerel simetrisini yansıtır. Manyetik dipol geçişi genellikle daha yüksek simetriye sahip bir konumdaki iyon için baskın olurken, elektrik dipol geçişleri genellikle daha düşük simetriye sahip pozisyonlardaki iyonlara atfedilirler [70,71].

Dy³⁺ iyonlarının camdaki konumlarının tanımlanmasında kullanılabilir önemli bir parametre, elektrik dipol (579 nm sarı çizginin I₅₇₉ yoğunluğu) ve manyetik dipol (486 nm mavi çizginin I₄₈₆ yoğunluğu) geçişleri arasındaki yoğunluk oranıdır (I₅₇₉/I₄₈₆). Hesaplanan deneysel yoğunlukların, I₅₇₉/I₄₈₆ oranı, sırasıyla Mg₂:Dy₁ için 0.66, Ca₂:Dy₁ için 0.69 ve Sr₂:Dy₁ için 0.69 oldukları rapor edilmiştir. Karşılaştırma yapmak için, bu oran, dopantın konsantrasyonuna bağlı olarak değişen Dy ile katkılanmış B₂O₃-SiO₂-Gd₂O₃-CaO camları için 1.40 ÷ 1.43 aralığında olduğu gözlemlenmiştir [71]. Elde edilen oranların, Dy³⁺ emisyon iyonları etrafındaki yüksek simetrik ortamların tüm üç cam türünde baskın olduğunu göstermektedir.

Ce ile katkılandırılmış lityum borat camlarının fotoluminesans spektrumları (Şekil 2.13 b), 270 nm uyarılma altında bir geniş bant gösterdiği, bunun da Ce³⁺ iyonlarının (Mg₃:Ce₁ için 356 nm) ²D → ²F_{5/2} geçişine ait 360 nm dalga boyuna karşılık geldiği bildirilmiştir [68,69]. Bu çalışmada, üç cam türünün de nadir toprak elementleri için etkili birer ev sahibi olduğu deneysel kanıtlarla anlaşıldığı, Ce³⁺ iyonlarının geniş emisyon bantları, 4f-5d elektrik dipol geçişlerinden kaynaklanan, UV'den görünür bölgeye kadar uzanır ve bu da seryumu belirli nadir toprak iyonları için potansiyel bir dinamik hassaslaştırıcı yapar [68]. Bundan dolayı, Ce³⁺ iyonları emisyonu ile Dy³⁺ iyonunun 4f - 4f absorpsiyonu arasında önemli bir örtüşme göstermesi nedeniyle Dy³⁺ iyonlarını uyarabildiği anlaşılmış, bu da Şekil 2.14'de gösterilmiştir [69,72].

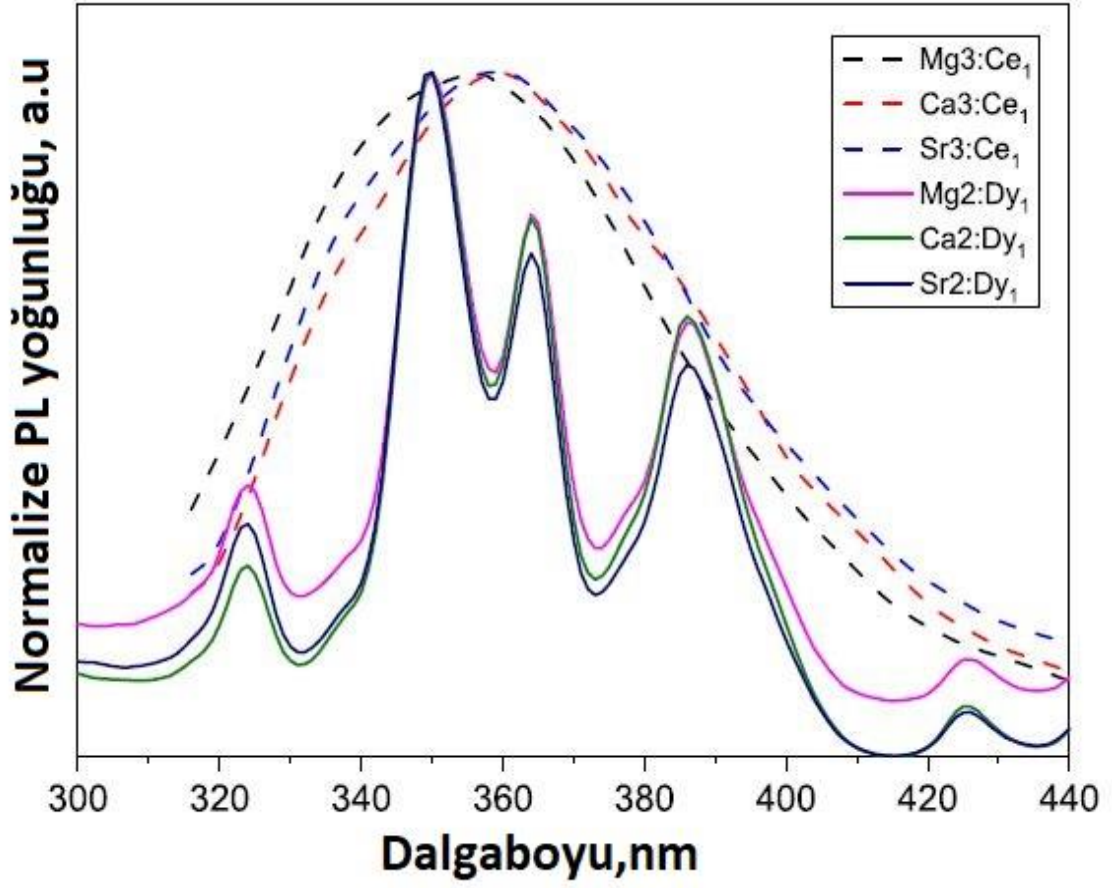
Lüminesans verimi, ışık emisyon verimliliği ile ilişkilidir ve her örnekte belirli dalga boylarındaki lüminesans yoğunluğunu karşılaştırarak tahmin edilebileceği, şekillerden de görülebileceği gibi, Dy³⁺ iyonlarının yoğunluğu camlardaki Mg/Ca/Sr içeriği ile zayıf bir şekilde ilişkilidir (Şekil 2.13 a). Aynı zamanda, Ca₃:Ce₁ camlarındaki Ce³⁺ lüminesansının yoğunluğu en yüksektir (Şekil 2.13 b). Mg₃:Ce₁ için bu değer yaklaşık %16 azalırken, Sr₃:Ce₁ için %27 azaldığı görülmüştür.

Uyarılma enerjisinin Ce³⁺'ten Dy³⁺ iyonlarına transferini, bu iyonların emilim ve emisyon geçişlerini yansıtan enerji seviyesi diyagramı Şekil 2.15'de gösterilmiştir. Özellikle, bu diyagramda sunulan Ce³⁺ iyonları emisyon enerjisinin bir kısmı Dy³⁺ iyonları tarafından soğurulduğu (Şekil 2.14) ve sonuç olarak da, temel durum ⁶H_{15/2}'den elektronlar ⁴F_{7/2} + ⁴I_{13/2} veya daha yüksek enerji seviyelerine uyarılıp, ardından, elektronlar ⁴F_{9/2} seviyesine enerji

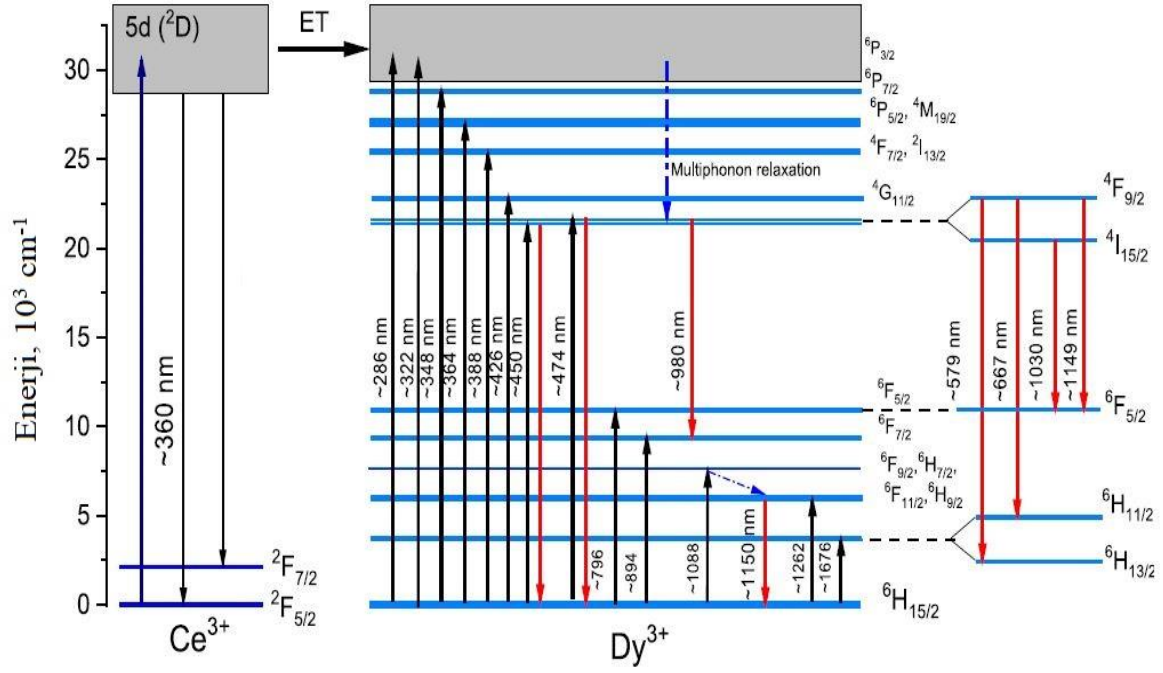
yaymadan durulurlar, daha sonra Dy^{3+} iyonlarının mavi ve sarı emisyonlarını vererek Disprosyum'un emisyon yoğunluğunu artırır.

270 nm uyarılma altında 0,5 mol % CeO_2 ve Dy_2O_3 ile birlikte katkılandırılmış alkali-toprak Bi-modifiye lityum-borat camlarının fotoluminesans spektrumları Şekil 2.16'da gösterilmiştir. Spektrumlar, 340 nm'de $Mg_4:(Ce, Dy)0.5$ camı için, 354 nm'de $Ca_4:(Ce, Dy)0.5$ ve 359 nm'de $Sr_4:(Ce, Dy)0.5$ camları için tepe noktasına sahip Ce^{3+} iyonlarının geniş emisyon bantlarından oluştuğu, bu da $^2D \rightarrow ^2F_{5/2}$ geçişine karşılık geleceği yorumlandığını görmekteyiz. 486 ve 579 nm'deki iki daha dar piklerin ise sırasıyla Dy^{3+} için $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ ve $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ geçişlerine atfedildikleri bildirilmiştir. Bu Dy^{3+} iyonlarının pikleri, UV radyasyonu ile uyarılan seryum iyonlarından kaynaklanan enerjinin, disprosyum iyonlarının uyarılmış enerji seviyelerine transferinin bir sonucu olabilir. Bu UV uyarılma altında, camdaki Ce^{3+} iyonlarının bir kısmı enerjiyi absorbe ederek ve temel $^2F_{5/2}$ durumuna geçişleri sırasında yaklaşık 350 nm civarında ışık yayabilir. Aynı zamanda, Ce^{3+} iyonlarının geri kalanı enerjilerini Dy^{3+} iyonlarına transfer ederler. Uyarılan Dy^{3+} iyonları ışısız geçişlere veya çok fonon etkileşimleri ile durulurlar ve sonunda $^4F_{9/2}$ ve $^4I_{15/2}$ enerji seviyelerini doldururlar. Bu enerji seviyeleri, Dy^{3+} iyonlarının görünür emisyonundan sorumludur ve fotoluminesans spektrumlarında gözlemlenen mavi ve sarı ışımalara öncülük ettiğini ilgili araştırmacılar makalelerinde rapor etmişlerdir (Şekil 2.14).

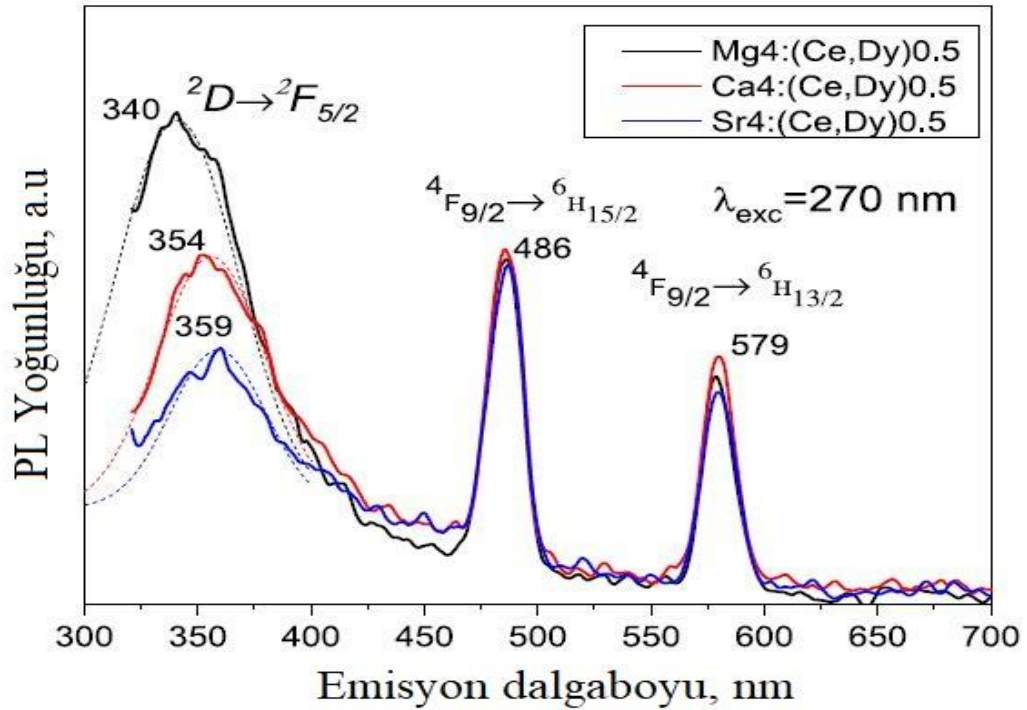
Genel olarak, birlikte katkılanmış lityum borat camlarında gözlenen $Ce^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$ enerji transfer mekanizması, malzemenin luminesans özelliklerini arttırarak etkili görünür emisyonlarına yol açtıkları tespit edildiğini görmekteyiz. Bu, incelenen camların, farklı fosforlar ve diğer opto-elektronik cihazlarda kullanım için tercih edilebilir nitelikte adaylar olduğunu anlamaktayız. Bu bilimsel çalışmayla, cam kompozisyonlarının daha fazla çalışılarak ve optimize edilmesi ile, daha verimli enerji transferi ve gelişmiş luminesans özelliklerine sahip fosforların geliştirilebileceğini anlamaktayız. Bu ve benzeri çalışmalarla bu türdeki camların çeşitli teknolojik uygulamalar için endüstriyel kullanımlarında kolaylıklar ve yeniliklerin getirebileceğini görmekteyiz.



Şekil 2.14: 270 nm uyarım altında Ce³⁺ iyonlarının emisyon bantları (kesikli çizgiler) ve çalışılan camlardaki 486 nm emisyon kaydında Dy³⁺ iyonlarının uyarım bantları (dolu çizgiler).



Şekil 2.15: Ce³⁺ ve Dy³⁺ iyonlarının enerji seviye diyagramı ve olası enerji transferleri.



Şekil 2.16: Ce/Dy ile co-doped alkali-toprak lityum borat camlarının fotolüminesans spektrumları.

2.9 Baryum çinko borat camlarında üç katkılı Ln³⁺ iyonlarının oda ve kriyojenik sıcaklıklarda lüminesans davranışları

Bir diğer bilimsel çalışmada, çinko borat camlardaki BaO ve üçlü katkılandırılmış türde Er³⁺, Tb³⁺ ve Gd³⁺ iyonlarının lüminesans özellikleri üzerindeki etkisinin rapor edildiğini görmekteyiz [73]. Bu çalışmada özellikle, BaO bileşiğinin borat camlardaki üçlü katkılandırılmış lantanid iyonları üzerindeki etkisine vurgu yapıldığını görmekteyiz. Camlara %5 BaO içeriğinin eklenmesiyle, daha fazla bağ koparan oksijenlerin varlığında artış gösterirken diğer yandan %10 mol BaO içeriğinde bunun azaldığının anlaşıldığı yapılan çalışmayla rapor edilmiştir.

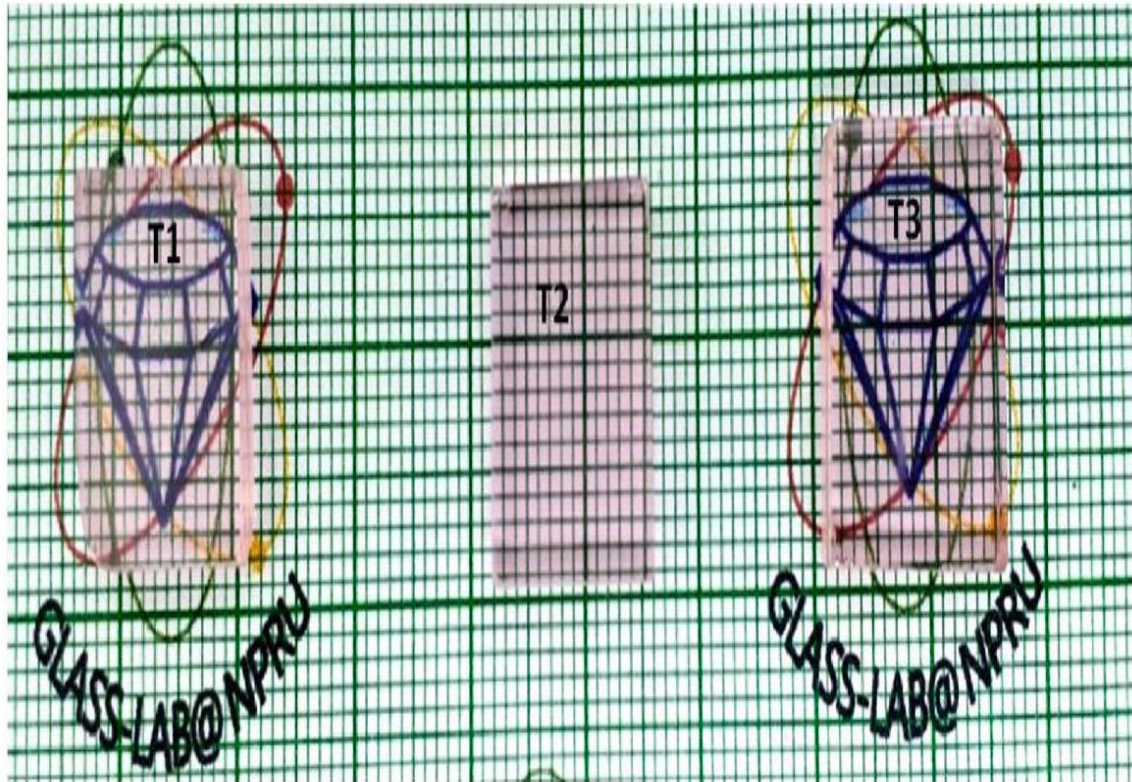
Camların, sırasıyla Gd³⁺, Tb³⁺ ve Er³⁺ iyonları ile katkılandırıldığında sırası ile 311 nm, 543 nm ve 1540 nm'de ışımlar gösterdikleri gözlemlenmiştir. Kriyojenik sıcaklıkta yapılan lüminesans çalışmalarında ise, normalde oda sıcaklığında görülmeyen ⁵D₄'den ⁷F₁'ye (J = 3, 2, 1, 0) enerjinin transfer edildiğini ispatlandığı, deneysel çalışma ile ortaya konulduğu görülmektedir. Diğer yandan Gd³⁺ iyonlarının sensitizer olarak hareket ederek enerjiyi Tb³⁺ iyonlarına aktardığı, bu durumun uyarılma dalga boyunu ayarlamaya yardımcı olduğu gözlemlenmiştir.

Camın UV ışığıyla uyarıldığı da sarımsı-yeşil arası renk yaydığı ve bu durumun CIE diyagramından da doğrulandığını görmekteyiz. Bu bilimsel çalışma sonucunda elde edilen camların görünür bölge için sarımsı-yeşil renk yayan lüminesans yeteneklerine sahip oldukları ve ayrıca yakın kızıl ötesi enerji yayan optik cihazlar ile geniş bant amplifikatör uygulamaları için potansiyel kullanım alanlarının olabileceğini ilgili makalede Rajaramakrishna ve arkadaşlarının rapor ettiklerini anlamaktayız [73].

Rajaramakrishna ve arkadaşlarının [73] ilgili makalelerine göz attığımızda, son zamanlarda, cam araştırmacılarının, ikili katkılı nadir toprak iyonlarıyla yapılan çalışmalarından üçlü katkı yapmış iyonların çalışmalarına yöneldiklerini ve konu ile ilgili birçok lüminesans çalışmalarının varlığından bahsettiklerini görmekteyiz.

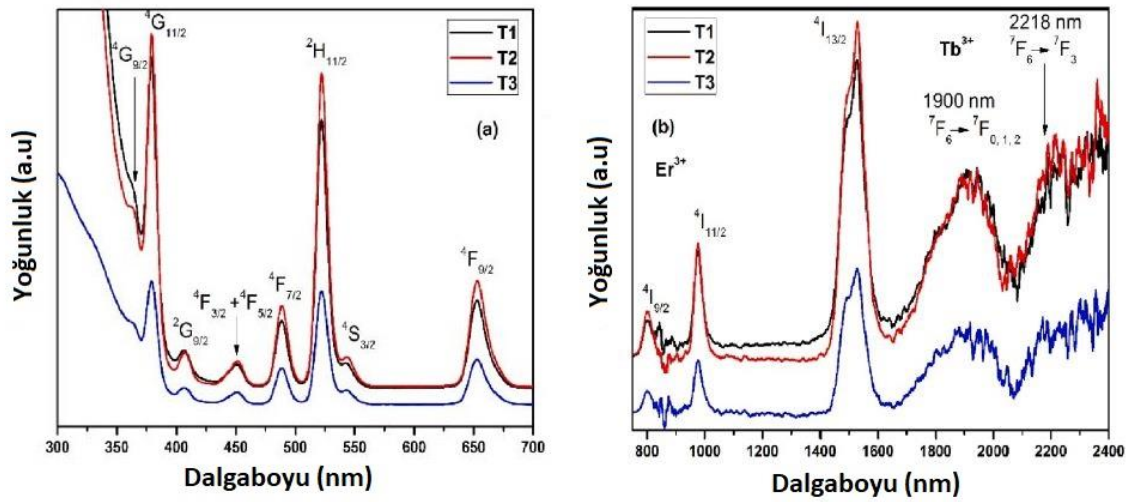
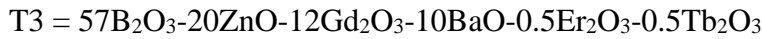
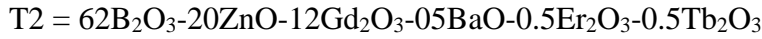
Tb³⁺ iyonları içeren camların özellikle yeşil ışık yayan cihaz uygulamaları için potansiyel uygulamaların olduğunu birçok araştırmacı yaptıkları çalışmalarla ispatlamış olduklarını, Tb³⁺ iyonunun ⁵D₄ den ⁷F₅ geçişi ile yeşil lüminesans ışık yaydığı bilinmektedir [74,75].

Rajaramakrishna ve arkadaşlarının [73] yaptıkları çalışmada ise özellikle enerji transfer mekanizması aracılığıyla diğer Re^{3+} iyonlarının lüminesans özelliklerini önemli ölçüde artıran sensör olarak hareket eden gadolinyum (Gd^{3+}) iyonları kullandıklarını görmekteyiz. Yaptıkları çalışmada, çinko borat camlarında üçlü nadir toprak katkısının BaO konsantrasyonuna bağlılığının önemini vurguladıklarını, ayrıca, Judd-Ofelt analizi ile, Tb^{3+} iyonları için osilatör gücünü anlamak için uyguladıklarını ve kriyojenik sıcaklıkta lüminesans davranışını deneysel olarak incelediklerini de ilgili makalede anlatmışlardır. Camın sentezinde stoikiyometrik oranlara sahip camlar $(67-x)B_2O_3-20ZnO-12Gd_2O_3-0.5Er_2O_3-0.5Tb_2O_3-xBaO$ (Burada $x = 0.0, 5.0$ ve 10.0 mol%) yüksek saflıkta kimyasallar kullanılarak hazırlandığı ve kullanılan kimyasalların ise, borik asit (H_3BO_3 , %99.9), Baryum Karbonat ($BaCO_3$, %99.9), Çinko Oksit (ZnO , %99.9), Gadolinyum (III) oksit (Gd_2O_3 , %99.9%), Erbium (III) oksit (Er_2O_3 , %99.9%) ve Terbiyum (III) oksit (Tb_2O_3 , %99.9%) olduklarını belirtmişlerdir. Bu kimyasalların 15 gramıyla yapılan bir kimyasal karışımında geleneksel eritme sönmesi tekniği kullanılarak camların hazırladıklarını, kimyasal oksitlerin, agat havanda karıştırılarak toz haline getirildiklerini ve ardından $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat boyunca bir elektrikli fırında ısıtıldıklarını rapor etmişlerdir [73].



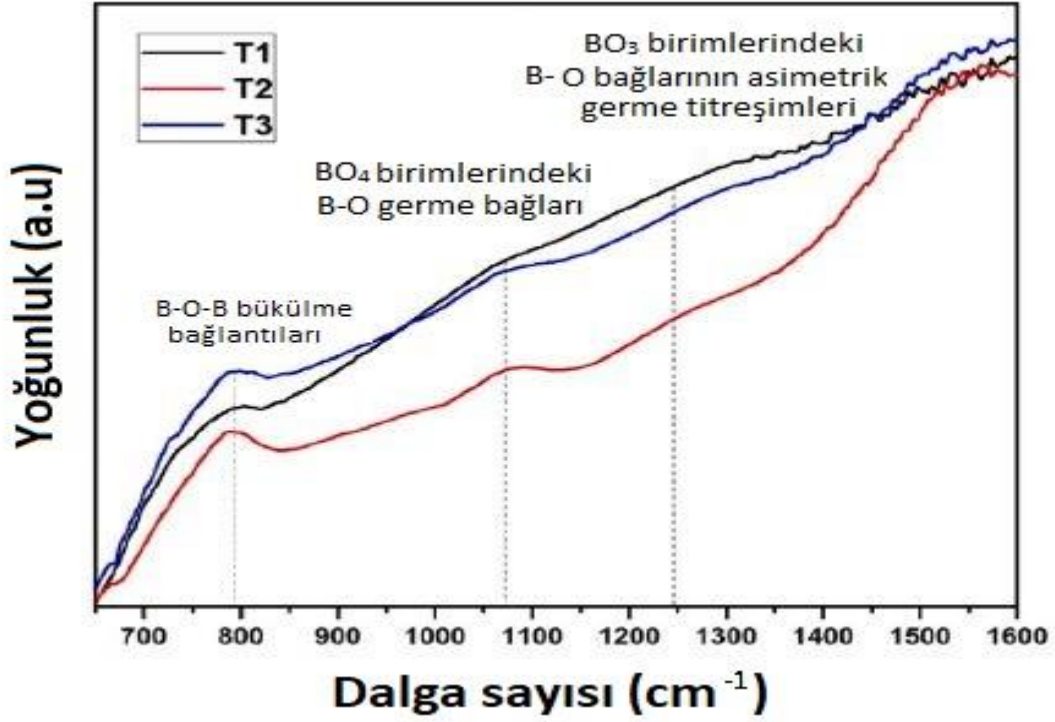
Şekil 2.17: T1, T2 ve T3 Cam örneklerinin resimleri.

Eriyen sıvıyı, eritme işlemi sırasında homojen bir sıvı oluşturmak için karıştırıldığını, ardından önceden ısıtılmış, iyi cilalanmış karbon kalıpların üzerine döküldüğünü ve yaklaşık ~1.5 mm kalınlığında homojen cam örnekleri oluşturmak için preslendiklerini görmekteyiz. Hazırlanan cam örnekleri optik olarak şeffaf olduklarını şekil 2.17'de görmekteyiz. Hazırlanan cam kompozisyonu ve kodlarını şu şekilde oldukları belirtilmiştir:



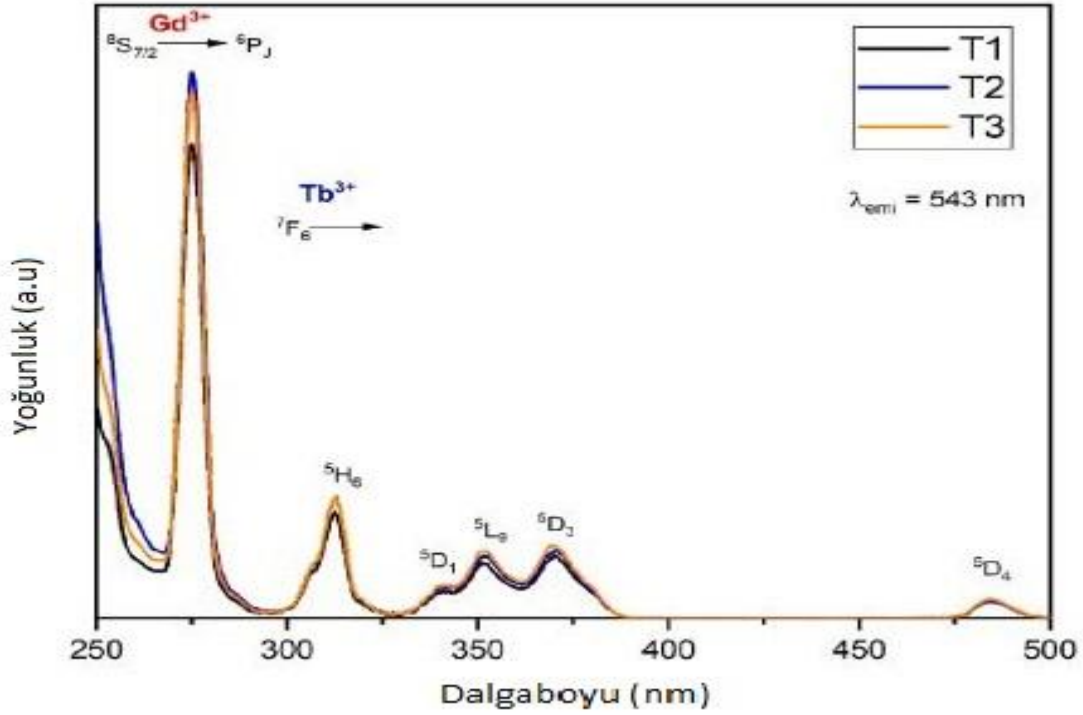
Şekil 2.18: T1, T2 ve T3 Camlarının absorpsiyon spektrumları.

Soğurma spektrumu çalışmalarında ise, 364 nm, 379 nm, 407 nm, 451 nm, 489 nm, 522 nm, 543 nm, 653 nm, 801 nm, 977 nm, 1530 nm, 1900 nm ve 2218 nm'de on üç pik gösterdiklerini, ilk on bir pikin, [76] Er³⁺ iyonlarının temel durumundaki enerji seviyelerine karşılık geldiğini: ⁴I_{15/2}; ⁴G_{9/2}; ⁴G_{11/2}; ²G_{9/2}, ⁴F_{3/2} + ⁴F_{5/2}, ⁴F_{7/2}, ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴I_{9/2}, ⁴I_{11/2} ve ⁴I_{13/2}. Son iki NIR pik, 1900 nm ve 2218 nm'deki Tb³⁺ iyonunun temel durumundaki ⁷F₆'dan ⁷F_{0,1,2} ve ⁷F₃ geçişlerine karşılık geldiği şekil 2.18'deki deneysel soğurma spektrumlarından gözlemlendiği ilgili makalede görülmektedir [77-78].



Şekil 2.19: T1, T2 ve T3 camlarının FTIR spektrumu.

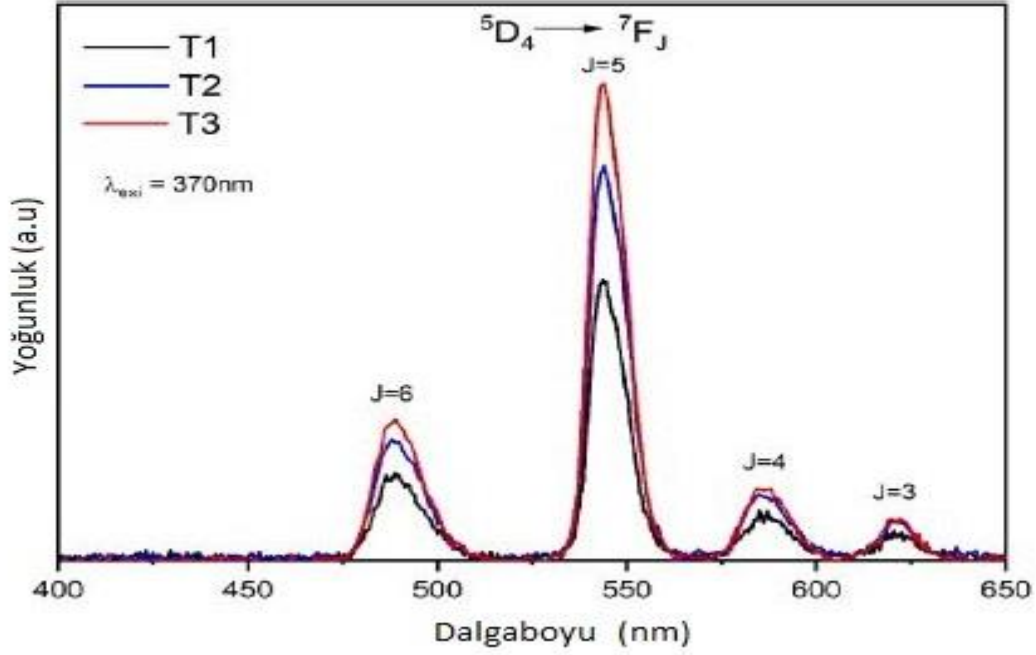
Şekil 2.19'da gösterilen FTIR spektrumunda, borat ağının karakteristik bantlarını ortaya koyduklarını, 650 ile 850 cm^{-1} aralığındaki bantın, B-O-B bükülme bağlantılarına karşılık geldiği, 1050 ila 1150 cm^{-1} aralığındaki bantın ise, BO_4 birimlerindeki B-O germe bağlarına karşılık geldiğini, 1200 ila 1300 cm^{-1} aralığındaki bantın ise, BO_3 birimlerindeki B-O bağlarının asimetric germe titreşimlerine karşılık geldiği yapılan FTIR spektrum analizi ile ispatlandığını anlamaktayız [79,80].



Şekil 2.20: Tb³⁺ iyonları için T1, T2 ve T3 camlarının uyarılma spektrumları.

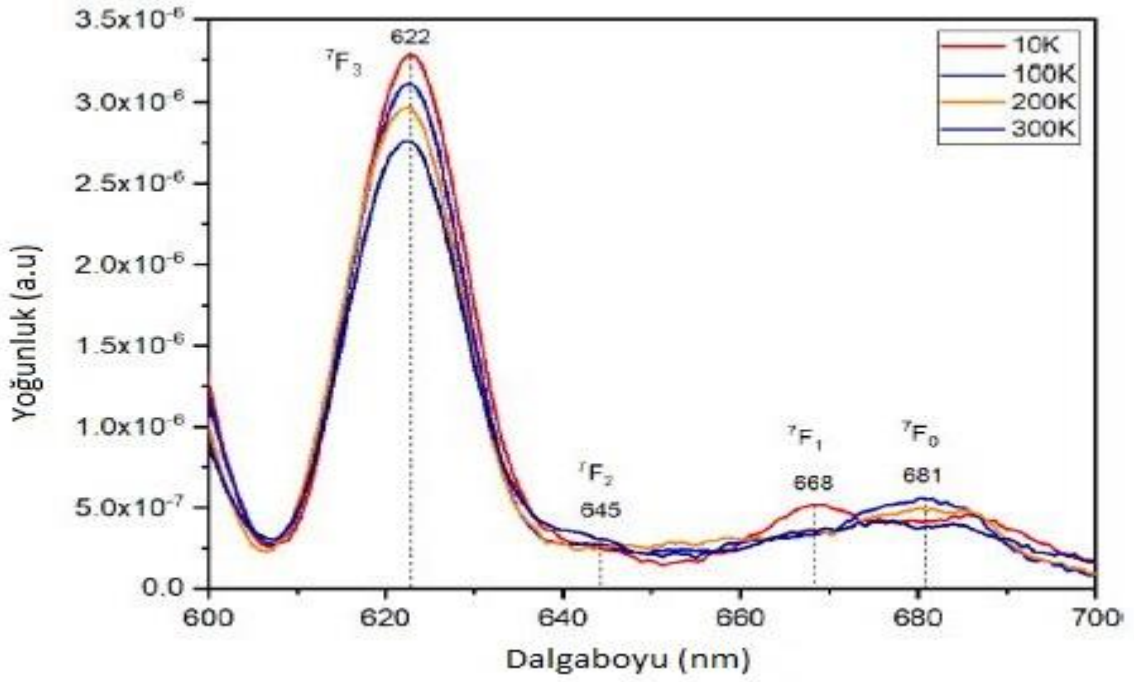
Tb³⁺ iyonlarının fotoluminesans çalışması; şekil 2.20’de, 543 nm emisyon ile kontrol edildiğinde Tb³⁺ iyonlarının uyarılma spektrumlarını görmekteyiz. Uyarılma spektrumu, 275 nm, 311 nm, 340 nm, 351 nm, 370 nm ve 484 nm’de altı uyarılma pikini gösterdiğini, ilk uyarılma pikine Gd³⁺ iyonları ⁸S_{7/2} ile ⁶P_J aralığında karşılık geldiğini ve daha sonraki beş uyarılmanın ise, Tb³⁺ iyonlarının ⁷F₆ temel durumundan ³H₆, ⁵D₁, ⁵L₉, ⁵D₃ ve ⁵D₄’üne geçişine karşılık geldiğini ilgili çalışmacılar yorumlamışlardır. Yaptıkları bu çalışma ile, Tb³⁺ iyonlarının ⁵D₃ geçişinin karakteristik uyarılma zirvesini seçtiklerini görmekteyiz. Uyarılma spektrumunda, 300 ila 500 nm arasındaki geniş bant, Tb³⁺’ün ⁷F₆ temel durumu ile ⁵D_{0,1} ve ⁵D_{3,4} seviyeleri arasındaki intra-konfigürasyonel ⁴f₈ geçişleri olarak yorumladıkları anlaşılmaktadır [81].

Spektrumlarda (Şekil 2.20’te) gözlemlenen UV–Vis–NIR absorpsiyon bantları ile karşılaştırıldığında, Tb³⁺ iyon UV–Vis–NIR yoğunluk bantlarının oldukça soluk olduklarını ve bu nedenle, absorpsiyon spektrumlarından elde edilebilecek verilerin, J–O parametrelerini hesaplamak için yetersiz olduğu, bu nedenle sadece uyarılma spektrumları değerlendirmeye tabi tutulduklarını anlamaktayız.



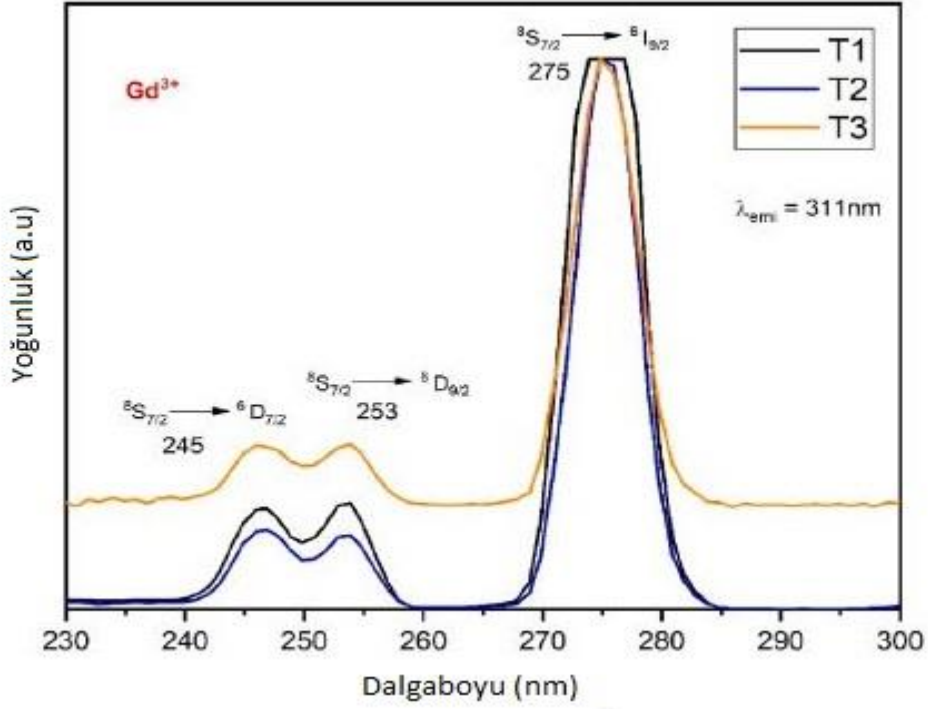
Şekil 2.21: Tb³⁺ iyonları için 370 nm de T1, T2 ve T3 camlarının uyarılma spektrumları.

Tb³⁺ iyonları için L serisi camların fotoluminesans spektrumlarının, 370 nm uyarılmış durumda incelenmiş ve Şekil 2.21'de sunulmuştur. ⁵D₃ ve ⁵D₄ durumları arasındaki küçük enerji boşluğu yaklaşık 5900 cm⁻¹'dir ve bu, etkili bir şekilde ⁵D₄ seviyesini popüle etmeyi mümkün kılabilceğini, emisyon, ⁵D₄ durumundan temel durumun ⁷F_J seviyelerine gözlemlendiğini anlamaktayız. En yüksek emisyon zirvesi, farklı BaO içeriği konsantrasyonları ile Tb³⁺ iyonlarının ⁷F₅ seviyesinde gözlemlendiklerini, 10 mol % BaO içeriği camında yoğun bir pik gözlemlendiğini bunun da bir tür bir emisyon artışının başka araştırmacılar tarafından da gözlemlenerek doğrulandığı anlaşılmaktadır [82]. Ba²⁺ iyonik yarıçapları 1.38 Å, Tb³⁺ iyonik yarıçapları 1.04 Å, Gd³⁺ iyonik yarıçapları 1.053 Å ve Er³⁺ iyonik yarıçapları 1.004 Å'dir. BaO'nun cama eklenmesi, daha yüksek iyonik yarıçaplardan dolayı, cam matrisindeki diğer lantanit iyonlarının bağ uzunluğunu azaltacağı, ve bunların birbirine yaklaşmasına ve minimal yakınlık göstermelerine neden olacağı, sonuçta bunun da luminesans davranışını arttıracaklarını ilgili makalede rapor etmişlerdir [73].



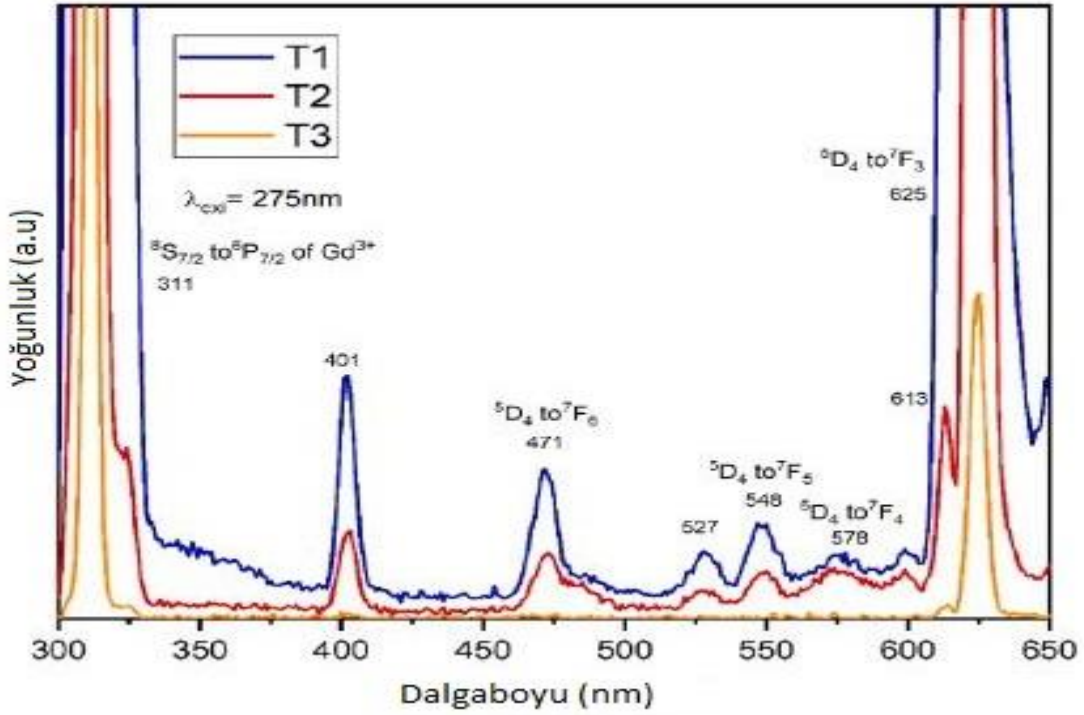
Şekil 2.22: Tb^{3+} iyonları için 373 nm'de T2 camının düşük sıcaklık fotolüminesans spektrumları.

Düşük sıcaklık çalışmalarında ise, özellikle $J = 3, 2, 1, 0$ gibi mevcut 7F_J seviyelerinin önemini ortaya çıkarmak amacıyla T2 camı için gerçekleştirildiği görülmektedir. Düşük sıcaklık emisyon spektrumları şekil 2.22'de görmekteyiz, burada sıcaklığın oda sıcaklığından (300 K) 10 K'ya kadar değiştirildiği, şekil 2.22 'de gösterildiği gibi, sıcaklık azaldıkça, 7F_3 geçişinde emisyon yoğunluğunun arttığı ve sırasıyla 645 nm, 668 nm ve 681 nm'de emisyon dalga boyları, 7F_2 , 7F_1 ve 7F_0 'e karşılık geldiğini gözlemlemiştir.



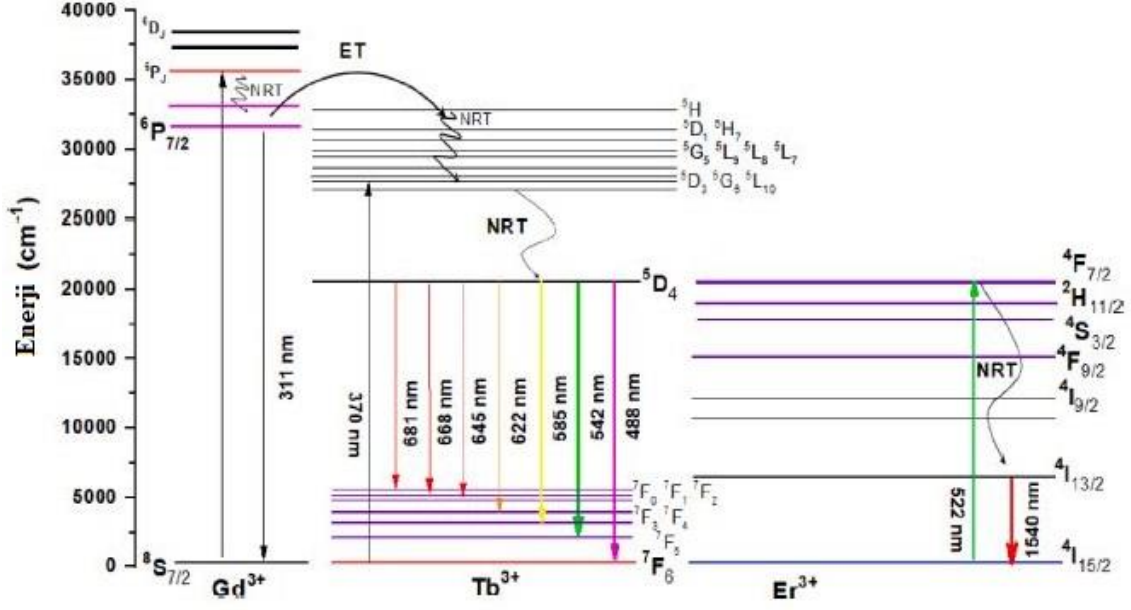
Şekil 2.23: T1, T2 ve T3 camlarının Gd³⁺ iyonları için uyarılma spektrumları.

Gd³⁺ iyonlarının fotolüminesans çalışmasında, 311 nm uyarımla gerçekleştirilen emisyon incelemelerinde, 245 nm, 253 nm ve 275 nm'de üç uyarılma gözlemlendi, bu uyarımların sırasıyla $^8S_{7/2}$ 'den $^6D_{7/2}$, $^6D_{9/2}$ ve $^6I_{9/2}$ 'ye olan temel durum geçişlerine karşılık geldiğini ve bunların, Şekil 2.23'de gösterildiği görülmektedirler.



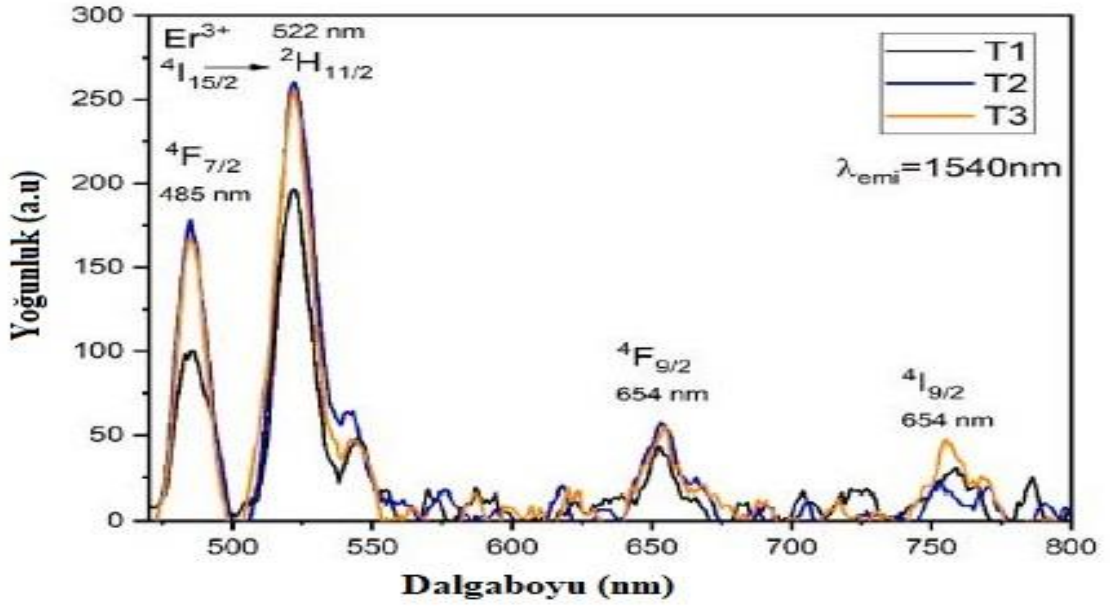
Şekil 2.24: T1, T2 ve T3 camlarının Gd³⁺ iyonları için 275 nm'de emisyon spektrumları.

Gd³⁺ iyonlarının luminesansının, Şekil 2.24'de sunulan 275 nm uyarımıyla izlendiği ve Gd³⁺ iyonlarının Tb³⁺ iyonlarına enerji transfer davranışı sergiledikleri gözlemlendiği görülmektedir (Şekil 2.24). 275 nm'deki uyarılma izlendiğinde, elektron, Gd³⁺ iyonlarının ⁶P₁ seviyelerine uyarıldığı ve ardından non-radyatif geçiş ile Gd³⁺ iyonlarının ⁶P_{7/2} seviyelerine geri bozunduğu görülmüştür. Bu aşamada, enerjinin bir kısmı Tb³⁺ iyonlarının ⁵H seviyelerine transfer edilirken eş zamanlı olarak Gd³⁺ iyonlarının 311 nm'de emisyon gösterdiğinin gözlemlendiği belirtilmektedir. Tb³⁺ iyonlarının ⁵H seviyesinden, elektron non-radyatif olarak ⁵D₄ seviyesine geçer ve ardından enerji seviyesi diyagramında (Şekil 2.25) gösterildiği gibi Tb³⁺ iyonlarının temel seviyelerinde ⁷F₁ seviyelerine doğru radyatif bir geçiş veya emisyon gerçekleştirdiği görülmektedir. Yoğun emisyon zirvesinin ise, BaO içermeyen camlarda gözlemlendiği, ihmal edilebilir emisyonun daha yüksek BaO içeriği için gözlemlendiği, bu da 10 mol% BaO içeriğinde yeterli enerji transferinin Gd³⁺ iyonlarından gösterilemediğini düşündürdüğü şeklinde yorumlandığı anlaşılmaktadır.



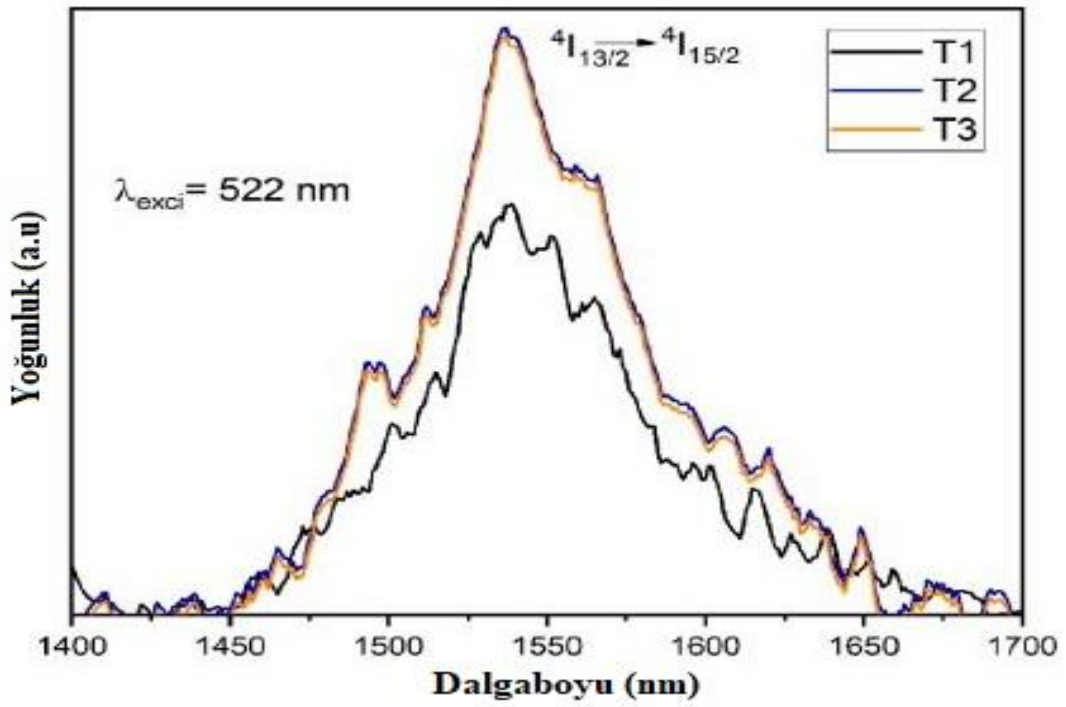
Şekil 2.25: T1, T2 ve T3 camlarının enerji seviyesi diyagramı.

Er^{3+} iyonlarının luminesansının analizinde ise 1540 nm emisyon kullanılarak gerçekleştirilen uyarılma spektrumları, mevcut camların absorpsiyon spektrumlarında gözlemlenen aynı geçişlerin gösterdiği anlaşılmaktadır. En yüksek uyarılmanın, Şekil 2.26'da gösterildiği gibi, $4I_{15/2}$ 'den $2H_{11/2}$ 'ye geçişe karşılık gelen 522 nm'de gözlemlendiği görülmektedir.



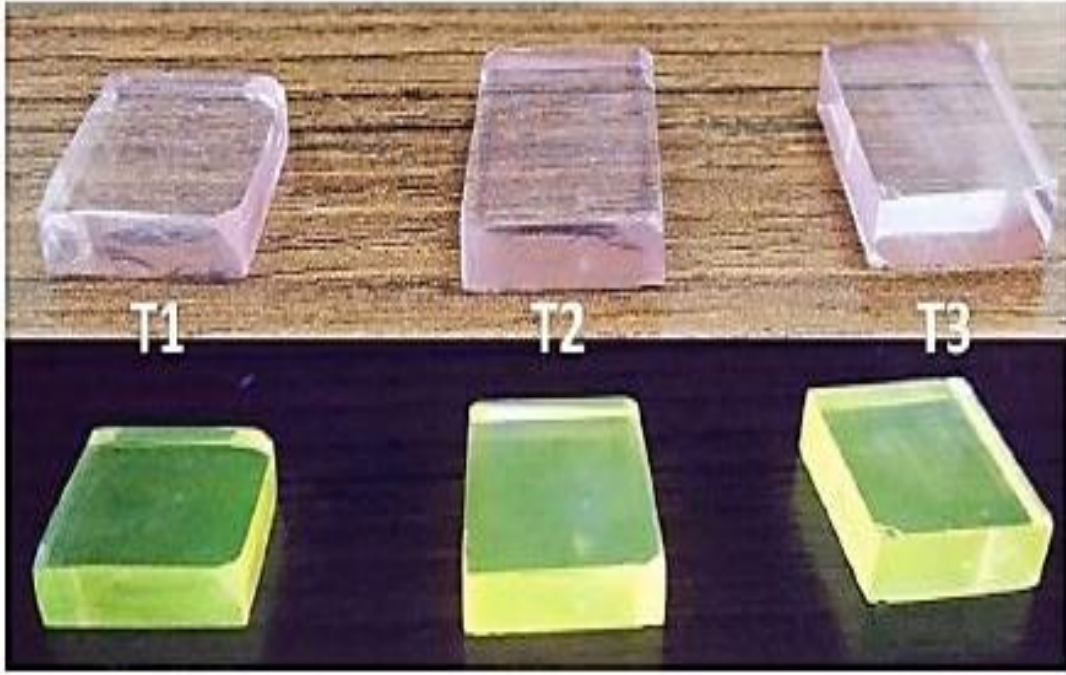
Şekil 2.26: T1, T2 ve T3 camlarının Er^{3+} iyonları için uyarılma spektrumları.

Er³⁺ iyonları için 522 nm'de gözlemlenen emisyon spektrumları Şekil 2.27'de gösterilmiştir. 1540 nm'deki emisyon bandı, en düşük uyarılmış halden (⁴I_{13/2}) temel durum hali ⁴I_{15/2}'ye radyatif geçişi temsil ettiği (⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}), Şekil 2.25'deki enerji seviyesi diyagramında gösterildiği gibi geçişler görülmektedirler. Lüminesans, temel durum ⁴I_{15/2}'nin başlangıç seviye bölünmesinin izlerini gösterir. Spektrumlar, camın içerdiği BaO içeriğinin, BaO içermeyen camla karşılaştırıldığında emisyon özellikleri üzerinde ihmal edilebilir bir etkisi olduğunu göstermektedir. 1.54 µm'deki emisyon, optik iletişimde optik geniş bant amplifikatör olarak kullanılabilceği görülmektedir.



Şekil 2.27: T1, T2 ve T3 camlarının Er³⁺ iyonları için 522 nm'de emisyon spektrumları.

Hazırlanan camların görselliği gerek UV ışığı ve gerekse de normal ışıkla aydınlatılarak Şekil 2.28'te nasıl oldukları gösterilmektedirler. Bunun, düzgün sarımsı yeşil renk emisyonunu göstermesi ile görünür optik cihaz uygulamaları için potansiyel adaylar olabileceği ilgili araştırmacılarla yorumlandığını anlamaktayız [73].



Şekil 2.28: UV ışığıyla aydınlatılan T1, T2 ve T3 camların fotoğrafı.

Sonuç olarak bu ilginç çalışmada gözlemlediğimiz sonuçları özetlersek, BaO içeriği değişen tri-lantanit iyonları ile katkılandırılma yapılarak çinko borat camlarının, eritme sönümlenme tekniği kullanılarak sentezlendiklerini, camın, BaO içeriğinin eklenmesiyle yoğunluğunun arttığının gözlemlendiğini anlamaktayız. Mol hacminin, 5 mol% BaO eklenmesi ile arttığını ve bunun da, camlardaki bağ kopan oksijenleri arttırdığını ve mevcut camdaki BaO içeriğinin daha fazla eklenmesi, camdaki bağ yapan oksijenleri arttırdığını deneysel olarak gözlemlediklerini görmekteyiz bu şekliyle BaO derişimimini camda nasıl bir etki ettiği net bir şekilde anlaşılmıştır. Sentezlenen camlarda, Tb^{3+} iyonlarına bağlı olarak 543 nm'de görünür emisyon, Gd^{3+} iyonlarına bağlı olarak 311 nm ve Er^{3+} iyonlarına bağlı olarak 1540 nm'de emisyon gösterdikleri görülmektedirler. Düşük sıcaklık çalışmalarında ise, T_2 camı için özellikle $J = 3, 2, 1, 0$ seviyelerinin önemini ortaya çıkarmak için gerçekleştirildiğini, camların, uyarım enerjisi açısından görünür emisyon ve NIR emisyonu için buna göre ayarlanabilir olabileceklerini deneysel olarak gözledikleri, Tb^{3+} iyonlarından 543 nm'de görünür emisyon ve Er^{3+} iyonlarından 1.54 μm 'de NIR emisyon ışımaya özellikleri ile, optik görünür ve genişbant amplifikatör uygulamaları için potansiyel adaylar olabileceklerini bu çalışma ile anlamaktayız.

3. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Sonuç olarak kısa bir özetleme yaparsak, bu derleme tez çalışmamızda, son yıllarda yayımlanmış bilimsel makaleleri ele alarak, özellikle bazı kristal ve amorf yapıda olan nadir toprak metali ile katkılandırılmış metal boratlı bileşiklerin lüminesans özellikleri ve uygulama alanları hakkında yapılan bilimsel çalışmalara katkıda bulunmak istedik.

Lüminesans ışımının teorisi hakkında tarihsel süreçteki gelişmelerden bahsettik ve ışıma olayı ile ilgili bilimsel literatürde yer alan teorik bilgi birikimini kısaca bu tezde özetlemiş olduk. Lüminesans çeşitlerinde aktivasyon enerjisi olarak kullanılan kaynaklara göre oluşan ışımları sınıflandırıp bunlar hakkında bilgiler verdik. Nadir toprak elementi ile katkılandırılmış boratlı bileşiklerde yapılan çalışmaları dikkate aldığımızda, $MMeR(BO_3)_2$ (M, Me ve R sembolleri sırasıyla alkali metaller, alkali toprak metalleri ve nadir toprak elementleri) formülüne sahip bileşiklerin gerek kristal gerekse de amorf formdaki yapıların gösterdikleri lüminesans ışımları ile ilgili yayımlanmış bilimsel çalışmaları detaylı bir şekilde tezimizde aktarmaya çalıştık. Ülkemizin bor madenlerince zengin olduğunu göz önünde bulundurursak, bu tarzda ki deneysel çalışmaların ileride bilimsel araştırmacılar aracılığı ile gerçekleştirilmesi, ekonomik katkısı daha büyük olan teknolojik malzemelerin üretilmesini ve ülkemize önemli bilimsel ve ekonomik katkılar sağlayacağına inanmaktayız.

4. KAYNAKLAR

- [1] Virk, H. S. (2015). Defect and diffusion mechanisms in silicon carbide. *Defect and Diffusion Forum*, 361, 1-13. doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.361.1.
- [2] Ronda, C. R. (2017). *Rare-Earth Phosphors: Fundamentals and Applications*. Philips Group Innovation Research, Eindhoven, The Netherlands.
- [3] Shionoya, S., & Wu, N. W. (1998). *Phosphor Handbook*. CRC Press, New York.
- [4] Zhuo, Y., & Brgoch, J. (2021). Enhanced photoluminescence in Eu³⁺-doped CaAlSi₂O₆ nanoparticles with a tailored surface structure. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(7), 764-772. doi:10.1021/acs.jpcclett.Oc03203
- [5] Wiedemann, E. (1888). Über Fluoreszenz und Phosphoreszenz, I. Abhandlung. *Annalen der Physik*, 34(4), 446-463.
- [6] Murthy, K. V. R., & Virk, H. S. (2014). Defects in phosphors: A review. *Defect and Diffusion Forum*, 347, 1-34. doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.347.1
- [7] Tan, H., Wang, T., Shao, Y., Yu, C., & Hu, L. (2019). Photoluminescence and energy transfer properties of Eu³⁺-doped ZnO nanoparticles: Effect of surface modification. *Frontiers in Chemistry*, 7, 387. doi:10.3389/fchem.2019.00387
- [8] Lastusaari, M., Bettinelli, M., Eskola, K. O., Hölsä, J., & Malkamäki, M. (2012). The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material. *European Journal of Mineralogy*, 24(5), 885-890. doi:10.1127/0935-1221/2012/0024-2224
- [9] Valeur, B., & Berberan-Santos, M. N. (2011). The color of light: A chemical perspective. *Journal of Chemical Education*, 88(5), 731-738. doi:10.1021/ed100182h
- [10] Gary, N. (2012, January 23). Applications of cathodoluminescence spectroscopy and imaging in the characterisation of pharmaceutical materials. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 45(1-2), 19-42. doi:10.1016/j.ejps.2011.10.017
- [11] Klein, J., Sun, C., & Pratx, G. (2018). Radioluminescence in biomedicine: physics, applications, and models. *Physics in Medicine and Biology*, 64(4), 04TR01. doi:10.1088/1361-6560/aaf4de
- [12] Zhao, B., & Tan, Z. (2021). Highly efficient and stable Eu³⁺-doped ZnO nanoparticles for white light emission. *Advanced Science*, 8(1), 1-20. doi:10.1002/advs.202001977
- [13] Zhu, X., & Gao, T. (2019). Chapter 10: Spectrometry. In R. A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (pp. 237-264). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-815053-5.00010-6

- [14] Calabretta, M. M., Zangheri, M., Calabria, D., Lopreside, A., Montali, L., Marchegiani, E., Trozzi, I., Guardigli, M., Mirasoli, M., & Michelini, E. (2021). Paper-based immunosensors with bio-chemiluminescence detection. *Sensors*, 21(13), 4309. doi:10.3390/s21134309
- [15] Yan, Y., Shi, P., Song, W., & Bi, S. (2019). Chemiluminescence and Bioluminescence Imaging for Biosensing and Therapy: In Vitro and In Vivo Perspectives. *Theranostics*, 9(14), 4047-4065. <https://doi.org/10.7150/thno.33228>.
- [16] Wang, Z., & Wang, F. (2020). Triboluminescence: materials, properties, and applications. *Lumines OLED Technol. & Appl.*, 2020, 81444. doi:10.5772/intechopen.81444
- [17] Monette, Z., Kasar, A. K., & Menezes, P. L. (2019). Electronic and optical properties of polyaniline/BaTiO₃ composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(12), 11660-11667. doi:10.1007/s10854-019-02369-8
- [18] Duragkar, A., Muley, A., Pawar, N. R., Chopra, V., Dhoble, N. S., Chimankar, O. P., & Dhoble, S. J. (2019). Luminescence, 1-10. <https://doi.org/10.1002/bio.3644>.
- [19] McKeever, S. W. S. (1985). *Thermoluminescence of solids*. Cambridge University Press.
- [20] Virk, H. S. (Ed.). (2014). *Luminescence Related Phenomena and Their Applications* (ss. 1-27). Trans Tech Publications Limited.
- [21] Yamamoto, H., Shionoya, S., & Yen, . M. (Eds.). (1999). *Phosphor Handbook*. CRC Press.
- [22] Kitai, A. H. (Ed.). (1993). *Solid State Luminescence*. Chapman & Hall.
- [23] Tsutsui, T. (1999). Fundamentals of Luminescence. In A. S. Shionoya & W. M. Yen (Eds.), *Phosphor Handbook* (ss. 63-64). CRC Press.
- [24] Blasse, G., & Grabmaier, B. C. (1994). *Luminescent Materials*. Springer Verlag, Berlin.
- [25] Garlick, G. F. J. (1949). *Luminescence Materials*. Clarendon Press, Oxford.
- [26] McKeever, S. W. S. (1985). *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge University Press, Cambridge.
- [27] Murthy, K. V. R., & Virk, H. S. (2014). Luminescence Phenomena: An Introduction. In *Defect and Diffusion Forum*, Volume 347 (ss. 1-34). Trans Tech Publications, Switzerland. doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.347.1
- [28] Vij, D. R. (Ed.). (1998). *Luminescence of Solids*. Plenum Press.

- [29] De Sio, A., Achard, J., Tallaire, A., Sussman, R. S., Collins, A. T., Silva, F., & Pace, E. (2005). Electro optical response of a single-crystal diamond ultraviolet photoconductor in transverse configuration. *Applied Physics Letters*, 86(21), 1-3.
- [30] Babu, Ch. K., Murthy, K. V. R., Rao, B. S., & Sujitha, P. (2012). Synthesis and characterization of SrS:Eu,Ga phosphor. *International Journal on Science Innovations and Discoveries*, 2(3), 231-235.
- [31] Ramteke, D. D., Annapurna, K., Deshpande, V. K., & Gedam, R. S. (2014). Effect of Nd^{3+} on spectroscopic properties of lithium borate glasses. *Journal of Rare Earths*, 32(12), 1148. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60324-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60324-1)
- [32] Chung, M. P. (2009). Alkaline earth borates doped with lanthanides: Electronic structure and luminescence properties. In Handbook on borates: *Chemistry, production, and applications*. Nova Science Publishers, Incorporated. ISBN: 1-60741-822-3, 978-1-60741-822-1.
- [33] Uralbekova, B., Shevchenko, V., Kuznetsov, A., Kokh, A., Kononova, N., Bolatova, A., & Kokh, K. (2019). Novel compounds in the $\text{MMeR}(\text{BO}_3)_2$ borate family (M = alkali metal, Me = alkaline earth metal, R = rare-earth element): Syntheses, crystal structures and luminescent properties. *Journal of Luminescence*, 216, 116712.
- [34] Gao, J., Song, L., Hu, X., Zhang, D. (2011). A buetschliite-type rare-earth borate, $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$. *Solid State Sci.*, 13, 115–119. <https://doi.org/10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2010.10.021>.
- [35] Svetlyakova, T., Kononova, N., Kokh, A., Urakaev, F., Filatov, S., Bubnova, R., & Kokh, K. (2011). Synthesis, growth and some physical properties of new orthoborates $\text{ScBaNa}(\text{BO}_3)_2$ and $\text{YBaNa}(\text{BO}_3)_2$. *Journal of Crystal Growth*, 318(11-12), 954-957.
- [36] Svetlyakova, T. N., Kokh, A. E., Kononova, N. G., Fedorov, P. P., Rashchenko, S. V., & Maillard, A. (2013). Search for compounds of the $\text{NaBaR}(\text{BO}_3)_2$ family (R = La, Nd, Gd, and Yb) and the new $\text{NaBaYb}(\text{BO}_3)_2$ orthoborate. *Crystallography Reports*, 58(1), 54-60.
- [37] Kononova, N., Shevchenko, V., Kokh, A., Nabeeva, T., Chapron, D., Maillard, A., Bolatov, A., & Uralbekov, B. (2016). Synthesis of new isostructural orthoborates $\text{NaBaR}(\text{BO}_3)_2$ with R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm and Lu. *Materials Research*, 19(6), 834-838.
- [38] Guo, S., Kong, T., Xie, W., Nguyen, L., Stolze, K., Cevallos, F. A., & Cava, R. J. (2019). Triangular Rare-Earth Lattice Materials $\text{RbBaR}(\text{BO}_3)_2$ (R = Y, Gd–Yb) and Comparison to the $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$ Analogs. *Inorganic Chemistry*, 58(6), 3308-3315.

- [39] Akella, A., & Keszler, D. A. (1995). Structure and Eu^{2+} luminescence of dibarium magnesium orthoborate. *Materials Research Bulletin*, 30(1), 105-111.
- [40] Bolatov, A., Kokh, A., Kononova, N., Kaiyrzhan, E., Shevchenko, V., Burkitbayev, M., & Uralbekov, B. (2015). Synthesis of new rare earth orthoborates of $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$ family, $\text{R}=\text{Yb, Tm, Ho, Dy, Eu}$ and Sm . *22nd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials*.
- [41] Shevchenko, V., Kononova, N., Kokh, A., Bolatov, A., Uralbekov, B., & Burkitbaev, M. (2017). $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$ orthoborates ($\text{R} = \text{REE}$): Synthesis and study. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 62(9), 1177-1181.
- [42] Camardello, S., Her, J., Toscano, P., & Srivastava, A. (2015). The crystal structure and luminescence of Ce^{3+} , Tb^{3+} , and Eu^{3+} in $\text{KBaLn}^{3+}(\text{BO}_3)_2$. *Optical Materials*, 49(1), 297-303. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.09.029>
- [43] Kononova, N. G., Shevchenko, V. S., Kokh, A. E., Bolatov, A. K., Uralbekov, B. M., Burkitbayev, M. M., Abdullin, K. A. (2017). Synthesis of two new orthoborates $\text{KBaPr}(\text{BO}_3)_2$ and $\text{KBaNd}(\text{BO}_3)_2$. *Cryst. Res. Technol.*, 52, 1700024. <https://doi.org/10.1002/crat.201700024>
- [44] Xia, S., Guan, A., Gao, F., Fu, A., Xu, Y., Meng, Y., & Zhou, L. (2017). Photoluminescence properties of $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ phosphors excited by ultraviolet and blue light. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 28(16), 11856–11860. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6993-4>
- [45] Blasse, G., & Grabmaier, B. C. (1994). *Luminescent Materials* (Vol. 23). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>
- [46] Shi, Y., Wang, Z., Ning, Q., Wu, D., & Quan, B. (2018). Near-ultraviolet excited Eu^{3+} doped $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ phosphors for solid-state lighting: synthesis, structure and photoluminescent properties. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 29(19), 15894–15901. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9675-y>
- [47] Hines, A. T., Morrison, G., Yarbrough, B. J., Shustova, N. B., Jacobsohn, L. G., & zur Loye, H.-C. (2023). Luminescence of alkali rare earth borates $\text{A}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{A} = \text{Na, K}$; $\text{Ln} = \text{Eu, Tb}$). *Journal of Luminescence*, 228, 120097. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120097>
- [48] Chen, L., Jiang, Y., Yang, G., Zhang, G., Xin, X., & Kong, D. (2009). Study on the synthesis and luminescence properties of Eu^{3+} doped $\text{Na}_2\text{CaYSi}_4\text{O}_9$ phosphors. *Journal of Rare Earths*, 27(6), 312-315.

- [49] Stefani, R., Maia, A. D., Teotonio, E. E. S., Monteiro, M. A. F., Felinto, M. C. F. C., & Brito, H. F. (2006). Photoluminescent behavior of SrB₄O₇: RE²⁺ (RE = Sm and Eu) prepared by Pechini, combustion and ceramic methods. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(4), 1086–1092.
- [50] Ju, G., Hu, Y., Wu, H., Yang, Z., Fu, C., Mu, Z., & Kang, F. (2011). *Opt. Mater.*, 33, 1297–1301.
- [51] He, M., Chen, X. L., Sun, Y. P., Liu, J., Zhao, J. T., & Duan, C. J. (2007). *Cryst. Growth Des.*, 7, 199–201.
- [52] Jia, G., You, H., Yang, M., Zhang, L., Zhang, H. (2009). *J. Phys. Chem. C*, 113, 16638–16644.
- [53] Gustafson, T. D., Milliken, E. D., Jacobsohn, L. G., Yukihiro, E. G. (2019). *J. Lumin.*, 212, 242–249.
- [54] Hines, A. T., Morrison, G., Tisdale, H. B., Smith, M. D., Besmann, T. M., Mofrad, A., Aziziha, M., Booth, R. E., Sun, K., Was, G. S., & zur Loye, H.-C. (2022). *Inorg. Chem.*, 61, 11232–11242.
- [55] Carone, D., Jacobsohn, L. G., Breton, L. S., & zur Loye, H.-C. (2022). Synthesis and luminescence properties of a novel Eu²⁺-activated Ba₂La₂SiO₅ phosphor. *Solid State Sciences*, 127, 106861.
- [56] Wright, A. O., Seltzer, M. D., Gruber, J. B., & Chai, B. H. T. (1995). Efficient upconversion to blue light in Tm³⁺-doped Y₂O₃ nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 78(5), 2456-2461. <https://doi.org/10.1063/1.365232>
- [57] Huang, X., Heng, G., & Bin, L. (2017). Preparation and luminescence properties of Yb³⁺, Er³⁺ co-doped CaTiO₃ phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 720, 29-38. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.112>
- [58] Santos, J. C. A., Silva, E. P., Souza, N. R. S., Alves, Y. G. S., Sampaio, D. V., Kucera, C., Jacobsohn, L. G., Ballato, J., & Silva, R. S. (2019). Synthesis and characterization of La³⁺- and Ce³⁺-codoped CaTiO₃ phosphors for white light-emitting diodes. *Ceramics International*, 45(12), 3797-3802. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.047>
- [59] Muenchausen, R. E., Jacobsohn, L. G., Bennett, B. L., McKigney, E. A., Smith, J. F., Valdez, J. A., & Cooke, D. W. (2007). Effects of Tb doping on the photoluminescence of Y₂O₃:Tb nanophosphors. *Journal of Luminescence*, 126(3), 838-842.

- [60] Mahlovanyi, B., Truax, M., Luchechko, A., Shpotyuk, Y., Yang, G., Golovchak, R., Kovalskiy, A., & Cebulski, J. (2023). Optical properties and tunable luminescence of Ce³⁺/Dy³⁺ doped lithium borate glasses for photonic applications. *Journal of Luminescence*, 263, 120120. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120120>
- [61] Karmakar, B. (2017). *Functional Glasses and Glass-Ceramics: Processing, Properties and Applications*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-04249-6>
- [62] Steudel, F., Rimbach, A. C., Loos, S., Ahrens, B., & Schweizer, S. (2016). Effect of induced crystallization in rare-earth doped lithium borate glass. *Radiation Measurements*, 90, 274-278. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2015.12.046>
- [63] Li, X. B., Dai, W. B., Nie, K., Li, S. P., & Xu, M. (2023). Investigation on optical properties of borate Sr₃Y₂B₄O₁₂: Ce/Tb/Sm and its application in wLEDs. *Journal of Luminescence*, 263, 120038.
- [64] Górný, A., Kuwik, M., Pisarski, W. A., & Pisarska, J. (2020). Lead borate glasses and glass-ceramics singly doped with Dy³⁺ for white LEDs. *Materials*, 13(21), 5022. <https://doi.org/10.3390/ma13215022>
- [65] An, J. M., Li, D. S., He, X. Y., Pun, E. Y. B., & Lin, H. (2021). Revealing the multicolor mechanism in borotellurite glass phosphor: From individual emission of dual-modes to WLED applications. *Journal of Luminescence*, 234, 117972. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.117972>
- [66] Varshneya, A. K. (2006). *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Society of Glass Technology, Sheffield.
- [67] Zhang, P., Pu, Y., Zhu, X., Zheng, H., Zhao, J., Wu, Y., Luo, Y., & Zhang, Y. L. (2015). Luminescence properties of Dy³⁺ doped and Dy³⁺/Ce³⁺ co-doped CaO–Al₂O₃–SiO₂–B₂O₃ glass for LED applications. *Ceramics International*, 41(2015), S729–S733. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215006665>
- [68] Zhang, P., Pu, Y., Zhu, X., Zheng, H., Zhao, J., Wu, Y., Luo, Y., & Zhang, Y. L. (2015). Luminescence properties of Dy³⁺ doped and Dy³⁺/Ce³⁺ co-doped CaO–Al₂O₃–SiO₂–B₂O₃ glass for LED applications. *Ceramics International*, 41(2015), S729–S733. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.250>
- [69] Stojadinović, S., Ćirić, A. (2020). Dy³⁺ and Dy³⁺/Ce³⁺ doped Al₂O₃ coatings obtained by plasma electrolytic oxidation: photoluminescence and energy transfer from Ce³⁺ to Dy³⁺. *Journal of Luminescence*, 226, 117403. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117403>

- [70] Zang, X. M., Li, D. S., Pun, E. Y. B., & Lin, H. (2017). Dy³⁺ doped borate glasses for laser illumination. *Optical Materials Express*, 7(2017), 2040–2054. <https://doi.org/10.1364/OME.7.002040>.
- [71] Kaewkhao, J., Wantana, N., Kaewjaeng, S., Kothan, S., & Kim, H. J. (2016). Luminescence characteristics of Dy³⁺ doped Gd₂O₃-CaO-SiO₂-B₂O₃ scintillating glasses. *Journal of Rare Earths*, 34(2016), 583–589. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60065-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60065-0).
- [72] He, W., Wang, X., Zheng, J., & Yan, X. (2014). Optical property of Dy³⁺- and Ce³⁺-doped Si-B-Na-Sr glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(2014), 1750–1755. <https://doi.org/10.1111/jace.12973>.
- [73] Rajaramakrishna, R., Intachai, N., Kothan, S., & Kaewkhao, J. (2023). Tri-doped Ln³⁺ ions in barium zinc borate glasses: Luminescence behavior at room and cryogenic temperatures. *Results in Optics*, 12, 100428.
- [74] Tonooka, K., Nishimura, O., (2000). *J. Lumin.* 87–89, 679.
- [75] Mahato, K.K., Rai, S.B., (2000). *Spectrochim. Acta A* 56, 2333.
- [76] Rajaramakrishna, R., Ruangtaweep, Y., Sangwaranatee, N., & Kaewkhao, J. (2019). *J. Non-Crystalline Solids*, 521(1), 119522.
- [77] Venkateswarlu, M., & Rudramadevi, B. H. (2015). *Int. J. Sci. Res.*, 4, 3179–3184.
- [78] Kawano, N., Akatsuka, M., Kimura, H., Okada, G., Kawaguchi, N., & Yanagida, T. (2018). *Radiat. Measure.*, 117, 52–56.
- [79] Sharvani, K. N., Ganesh Prasad, S., Kaewkhao, J., Kothan, S., Rachniyom, W., Pasha, A., & Rajaramakrishna, R. (2022). *Radiat. Phys. Chem.*, 199, 110295.
- [80] Borisut, P., Insiripong, S., Limkitjaroenporn, P., Meejitpaisan, P., Kaewnuam, E., Chaipaksa, W., Rajaramakrishna, R., Kim, H. J., & Kaewkhao, J. (2022). *Radiat. Phys. Chem.* (110284).
- [81] Dorenbos, P. (2003). *J. Phys.: Condens. Matter*, 15, 6249.
- [82] Righini, G. C., Pelli, S., Fossi, M., Brenci, M., Lipovskii, A. A., Kolobkova, E. V., Speghini, A., & Bettinelli, M. (2001). *Proc. SPIE*, 4282.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Fatih Özdemir

Doğum tarihi ve yeri :

e-posta :

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi / Kimya	2024
Lisans	Anadolu Üniversitesi / İşletme	2020
Lisans	Dokuz Eylül Üniversitesi / Kimya	2015
Lise	Balıkesir Rahmi Kula Anadolu Lisesi	2008