

**İNORGANİK ESASLI FOSFORESANS PİGMENTLERİN ÜRETİMİ,
GELENEKSEL CAM VE SIR SİSTEMLERİNDE KULLANIMI**

Selvin YEŞİLAY KAYA

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Mart-2011

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Proje No: 101M464

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Selvin Yeşilay KAYA'nın “İnorganik Esaslı Fosforesans Pigmentlerin Üretimi, Geleneksel Cam ve Sır Sistemlerinde Kullanımı” başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 01.03.2011 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

<u>Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Bekir KARASU	
Üye : Prof. Dr. Nuran AY	
Üye : Prof. Dr. Abdullah ÖZTÜRK	
Üye : Doç. Dr. Münevver ÇAKI	
Üye : Yard. Doç. Dr. Emrah DÖLEKÇEKİÇ	

**Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun
..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.**

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

İNORGANİK ESASLI FOSFORESANS PİGMENTLERİN ÜRETİMİ, GELENEKSEL CAM VE SIR SİSTEMLERİNDE KULLANIMI

Selvin YEŞİLAY KAYA

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Bekir KARASU

2011, 253 sayfa

Fosforesans özelliğe sahip pigmentler soğurdukları belli dalga boyundaki ışığı, ışık kaynağı kendilerinden uzaklaştırıldığında etrafa yaymaktadırlar. ZnS:Cu malzemesinin yeşil ışık yayabildiği ancak, değerlendirildiği uygulamalarda sunduğu parlaklık ve bu parlaklığın sürekliliğinin sınırlı kaldığı (sadece birkaç saat) uzunca bir süredir bilinmektedir. Böylesi bir dezavantajı ortadan kaldırmak üzere stronsiyum alüminat sisteminde mavi, yeşil, mavimsi-yeşil, sarımsı-yeşil renkte ışıma sergileyen pigmentler geliştirilmiştir. Üretilen malzemelerin gün ışığında ya da genellikle 365-520 nm dalga boyu aralığında mor ötesi ışın altında tutulmaları sonucu karanlıkta fosforesans özellik elde edilmektedir.

Bu çalışmada, belli dalga boyundaki (görünür aralık) ışığı emerek (soğurarak) karanlıkta yayan, uzun ışıldama süreli, fosforesans özelliğe sahip mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil pigmentler üretilmiş, sonrasında III. pişirim (dekor pişirimi) duvar karosu vetroza ve sır uygulamaları ile sanatsal cam objelerde ve düz camlarda kullanılarak gerek dekoratif gerekse işlevsel yeni ürünlerin eldesi amaçlanmış ve endüstriyel denemeler gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fosforesans pigmentler, seramik, cam, dekorasyon.

ABSTRACT

PhD Dissertation

PRODUCTION OF INORGANIC PHOSPHORESCENT PIGMENTS AND THEIR USAGE IN GLASS AND GLAZE SYSTEMS

Selvin YEŞİLAY KAYA

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program**

Supervisor: Prof. Dr. Bekir KARASU

2011, 253 pages

Phosphorescent pigments emit the absorbed light of a specific wavelength, when the light source is removed. It has been known for rather a long time that ZnS:Cu may emit green light, however, the glow it offers in applications where it is used and the continuity of such glow is limited (only a few hours). To eliminate this disadvantage, pigments with blue, green, bluish-green and yellowish-green radiation have been developed in the strontium aluminate system. Phosphorescence is derived in the dark when produced materials are held in sunlight or under ultraviolet light typically at 365-520 nm wavelength range.

In this study, bluish-green and yellowish-green pigments were produced with phosphorescence property absorbing light of a specific wavelength (visible range) and emitting it in the dark with long glow time; afterwards it was sought to derive decorative or functional new ceramic products by using them in 3rd firing (decor firing) wall tile vetrosa and glaze applications and industrial tests were performed. Also they used in hot and cold artistic glass applications.

Keywords: Phosphorescent pigments, ceramic, glass, decoration.

TEŞEKKÜR

Bilgi, hoşgörü ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, üzerimde çok büyük emeği olan değerli danışman hocam Prof. Dr. Bekir KARASU'ya çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın yönlendirilmesi ve değerlendirilmesinde değerli görüşleriyle bana yol gösteren, benim için çok özel bir yeri olan ve kendime her yönüyle örnek aldığım hocam Doç. Dr. Münevver ÇAKI'ya, çalışmalarında değerli fikir ve yorumlarına sık sık başvurduğum jüri hocam Yrd. Doç. Dr. Emrah DÖLEKÇEKİÇ'e, sonsuz anlayış ve desteklerinden dolayı saygıdeğer hocalarım Prof. Zehra ÇOBANLI, Doç. Mustafa AĞATEKİN ve Yrd. Doç. Ekrem KULA'ya, destek ve sevgisini hiç esirgemeyen ve beni dinlemek için her zaman vakit ayıran değerli hocam Prof. Dr. Ersan PÜTÜN'e, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü hocalarıma, çalışmam sırasında teorik ve pratik yardımlarından ve manevi desteklerinden dolayı başta Rasim CEYLANTEKİN, Hilmi YURDAKUL, Işıltan ATAMAN, Baran TARHAN, Erhan AYAS, Aslı ÇAKIR ve Erkul KARACAOĞLU olmak üzere tüm çalışma arkadaşlarıma, SAM personeline, Cam Bölümü çalışanlarına ve öğrencilerine teşekkür ederim. Sevgili Emre DEMİR, Bihter UZUN, Erhan UZUN, Pervin DAĞ, Müge TARHAN, Hasan SARI, Ahu KODA, Ebru AYAS, Nihan TUNÇER ve Arife YURDAKUL'a manevi destekleri için teşekkür ederim. Fotoğrafçılık yeteneğini esirgemeyen ve tüm çalışmalarımın sabırla fotoğraflarını çeken Aytaç BİÇER'e teşekkürler. Hep yanımda olan sevgili eşim ve en yakın dostum GÜRAY KAYA'ya desteği, bana yaşattığı tüm güzellikler ve kurduğumuz aile için teşekkür ederim.

Ayrıca, hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü desteklerini benden esirgemeyen çok sevdiğim annem, babam ve kardeşlerime sonsuz teşekkürler.

İlave olarak çalışmalarımın pratik uygulamalarında bana yardımcı olan Vitra Karo A.Ş'den Hidayet ÖZDEMİR ve Ayşe TUNALI'ya, Termal Seramik A.Ş'den Kağan KAYACI ve Aytaç KÜÇÜKER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Selvin YEŞİLAY KAYA

Mart 2011

1. GİRİŞ

1.1. Terminoloji

“Fosfor” 17. yy’ın başlarında keşfedilmiş olup “değişmeden kalan” anlamına gelmektedir. İtalya’nın Bolonya kentinde yaşayan simyacı Vincentinus Casciarolo, sönmüş bir yanardağın dibinde kristalin bir taş bulmuş ve bu taşı altına dönüştürmek amacıyla odunkömürü fırınında pişirmiştir. Sonuçta, Casciarolo altını bulamamıştır ancak, gün ışığına maruz kaldıktan sonra karanlıkta kırmızı ışık yayan sinterlenmiş bir taş elde etmiştir. Bu taş “Bolonya taşı” olarak adlandırılmıştır. Günümüzdeki bilgilere dayanarak söz konusu taşın barit (BaSO_4) olduğu ve pişirilen son ürünün fosforlar için ana kristal tabir edilen malzemelerden birisi olan BaS olduğu düşünülmektedir. Bu buluşun ardından Avrupa’nın birçok bölgesinde benzer buluşlar rapor edilmiş ve ışık yayan taşlar “fosfor” diye adlandırılmıştır. Fosfor sözcüğü Yunanca ’da “ışık taşıyıcı” anlamına gelir ve Yunan Mitolojisinde sabahyıldızı Venüs’ün canlanmış hali olarak kabul edilir.

Radyasyonla uyarıldıktan sonra maddenin kalıcı biçimde ışık yayması anlamındaki *fosforesans* terimi, fosfor sözcüğünden türetilmiştir. Bolonya taşının bulunmasından önce Japonlar, deniz kabuklarından fosforesans boya hazırladıklarını rapor etmişlerdir. Bu gerçek 10 yy’da Çin belgelerinde açıklanmıştır. İlk fosforların kullanımının Japonlara ait olduğunu öğrenmek ilginç olmuştur.

Floresans kelimesi, florit mineralinin (CaF_2) uyarımdan sonra fark edilemeyecek kadar kısa ışıma yapmasını açıklamak üzere türetilmiştir. Floresans ve fosforesans terimlerinin her ikisini de kapsayan *lümİnesans*, ilk olarak 1988’de Alman fizikçi Eilhardt Wiedemann tarafından kullanılmıştır. Bu kelime Latince’de ışık anlamına gelen *lumen* sözcüğünden gelmektedir. Günümüzde lümİnesans terimi, maddelerin elektronik durumunun bir çeşit harici enerji tarafından uyarılması ve bu uyarılma enerjisinin ışık olarak dışarıya verilmesi şeklinde tanımlanabilir. Buradaki ışık sözcüğü sadece 400–700 nm arasındaki elektromanyetik dalgaları içermez, ayrıca, iki uçtaki komşu bölgeler olan ultraviyole ve kızılötesi bölgeyi de ifade eder. Geçen yüzyılın son yarısında, floresans ve fosforesans arasındaki fark epeyce tartışılmıştır. Tartışmalar, ışımanın

süresi ve sıcaklığın ışıma üzerindeki etkisi üzerine yoğunlaşmıştır, fakat günümüzdeki bilgilerin ışığı altında bu tartışmalar anlamını yitirmiştir. Modern anlayışa göre, uyarıma maruz kalan bir malzemeden elde edilen ışık yayılımı floresans olarak adlandırılır. Eğer bu ışıma uyarım kesildikten sonra da devam ediyorsa ve insan gözüyle algılanabiliyorsa fosforesans diye tanımlanır. Daha geniş anlamda fosfor terimi “katı lüminesans malzeme” tanımı ile eşleşebilir. Burada unutulmaması gereken nokta, söz konusu tanımlamaların yalnızca inorganik malzemeler için kullanılabileceği, organik malzemeler için farklı terimler kullanıldığıdır. Organik malzemeler için tekli uyarılmış durumdan (singlet excited state) meydana gelen ışık yayılımı floresans, üçlü uyarılmış durumdan meydana gelen ışık yayılımına ise fosforesans adı verilir [1-2].

1.2. Lüminesansın Temeli

Fosforesans (ya da ışıma), bir yalıtkanın uyarıma (genellikle UV ışınlaması) kesildikten sonra dahi oda sıcaklığında yayılımının devam etmesi olayıdır [3].

Uyarımın şekline bağlı olarak lüminesans aşağıdaki gibi sınıflandırılır:

-Fotolüminesans: Ultraviyole (mor ötesi) ışıkla uyarılan maddede oluşan lüminesans çeşididir. Floresans ve fosforesans fotolüminesansın özel durumlarıdır.

-Katadolüminesans: Malzemenin elektron demeti ile uyarılması sonrasında gözlenen lüminesanstır.

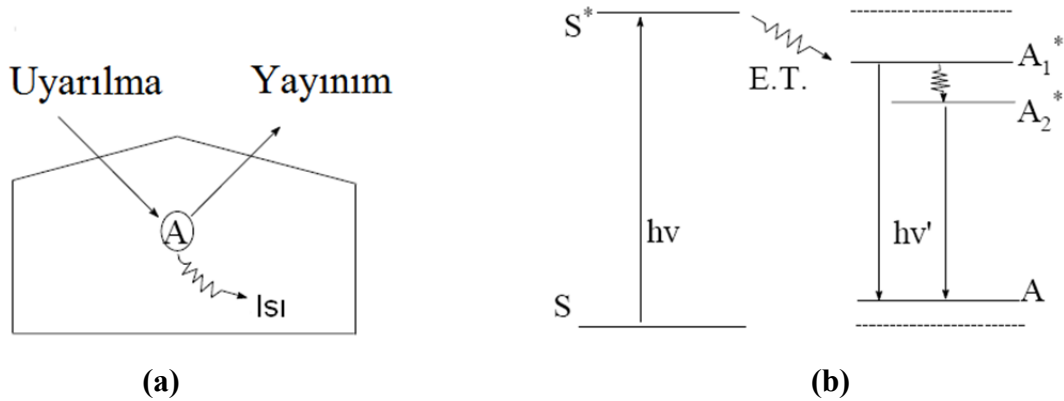
-Elektrolüminesans: Maddeye elektrik alanının uygulanması ile meydana gelen lüminesans çeşididir.

-Kemilüminesans: Malzemenin kimyasal bir reaksiyon sonucunda uyarılmasıyla gerçekleşir.

-Tribolüminesans: Mekanik deformasyonlar veya sürtünmelerle oluşan lüminesans türüdür.

-Radyolüminesans: Hızlandırıcılardan, kozmik ışınlardan, radyoaktif maddelerden veya diğer kaynaklardan gelen yüksek enerjili parçacıkların etkisi ile ortaya çıkan lüminesans çeşididir [4-6].

Bu gecikmiş ışık yayılımı uyarma ile oluşan yük taşıyıcılarının (e^- ya da boşluklar) belirli hata bölgelerinde tuzaklanması ve tuzaklanmanın tekrar bozulmasıyla meydana gelen bir süreçtir. Terim olarak floresans ışık kaynaklı dış uyarımın kesilmesinden sonra, 10^{-8} saniyeden fazla gecikmeye uğrayan ve yeniden uyarılmanın spin-yasaklı (spin-forbidden) doğasıyla ilgili (örneğin, Cr^{+3} 'ün ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ yayılımı) bir lüminesans türüdür. Lüminesans merkezlerinin yanı sıra fosforesans olayı, ana latisteki kimyasal veya fiziksel hatalarla (katkılar ve boşluklar) ilişkili olan yasaklanmış bant aralığındaki ayırık tabakaların varlığını gerektirir. UV ışınlaması altında uyarılma ile oluşan bazı elektron ya da boşluklar bunun gibi yerleşik tabakalarda tuzaklanırlar. Bu hatalara ve lüminesans merkezleri arasındaki boyutsal ayrılmaya göre veya daha kesin olarak orbital örtüşmelerinin eksikliği durumunda, doğrudan yeniden birleşmenin olasılığı çok düşüktür. Sonuçta, tuzaklanan yük taşıyıcıları, tekrar birleşmenin tetiklenmesi için yeterli enerji var olmadığı sürece, yarı kararlı halde bulunurlar [1, 3].



Şekil 1.1. (a) Ana kristal içindeki A iyonu, EXC: uyarılma, EM: yayılım, ısı: temel duruma ışımasız geri dönüş.

(b) Ana kristal içindeki A iyonunun enerji seviyesi diyagramının şematik gösterimi [7].

Şekil 1.1'de basit anlamda bir lüminesans sistemi görülmektedir. Bu sistemde, radyasyon, aktivatör görevi yapan A iyonu tarafından absorbe edilir ve iyon uyarılmış duruma geçer (A^*). Uyarılmış haldeki A^* iyonu ya ışımanın yayılması yoluyla uyarılmış durumdan temel duruma geçer ki, bu lüminesans olarak adlandırılır, ya da enerjinin ana latisin titreşimlerini tetiklemek için kullanımıyla ışıma olmadan temel hale döner (başka bir deyişle ana latise ısı

verilmesi). Örneğin, yakutta ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{+3}$), Al_2O_3 ana kristal Cr^{+3} ise aktivatör yani lüminesans merkezidir. Uyarılma enerjisi ile Cr^{+3} uyarılmış (süreksiz) $(\text{Cr}^{+3})^*$ duruma geçer ve spektrumda kırmızı bölgede ışıma yaparak bu enerjiyi geri verir, karanlıkta kırmızı renk elde edilir. Birçok lüminesans malzemede bu durum daha karmaşıktır, çünkü aktivatör ya uyarılma enerjisini kendisi soğuramaz, ya da soğurulmuş enerji komşu lüminesans merkezlerine Eşitlik 1.1, 1.2 ve 1.3'deki gibi transfer edilir.



Bu eşitlikler, sırasıyla soğurma, enerji transferi ve yayınımı ifade eder [7].

Fosforesans özelliğe sahip pigmentler pek çok ürün yüzeyinin kaplanması değerlendirilebilmelerinin yanı sıra plastik, lastik, polivinil klorür (PVC), diğer sentetik reçineler ve cam ile de karıştırılabilirler. Trafik güvenlik işaretlerinde, trafik kontrol eldivenlerinde, araçların yansıtma plakalarında, yansıtma bayraklarında, otoyol işaretlerinde, oto lastiklerinde, ayakkabılarda, yağmurluklarda, telefon tuş kaplamalarında, saatlerde, merdiven kenarlarında, acil çıkış göstergelerinde, yangın söndürücü tüp yüzeylerinde, oyuncaklarda, yazım gereçlerinde kendilerine uygulama alanı bulmaktadırlar [8].

Seramik bünyeler ile sır ve camlarda kullanılan, ışıldama etkisine sahip fosforlar üzerine yapılan ve bilimsel makale olarak yayımlanmış son derece sınırlı sayıda araştırma söz konusudur.

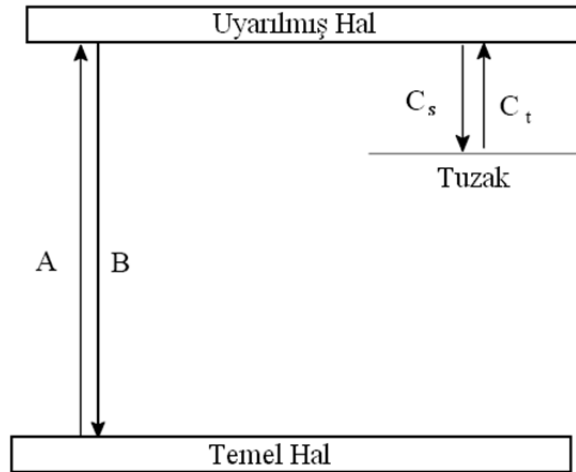
Zhang ve arkadaşları 1999 yılında $\text{SrO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+2}$ bazlı pigment içeren ve lüminesans özellik sergileyen sırlı karolar üretmeye çalışmışlardır. Üretilen karolar 12 saat süreyle ışıldama özelliği sergileyebilmiştir. Sonuçta, ışıldama özelliğini etkileyen en önemli faktörün sırlı karonun pişirim sıcaklığının olduğu belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta pişirildiğinde, ışıldama gösteren kristaller sırda ergidiğinden, sırlı karo ışıldama etkinliğini kaybetmiştir. Dolayısıyla, uygun pişirim sıcaklığı ve rejiminin seçiminin önemi vurgulanmıştır. Ayrıca, sır tabakasının kalınlığının da ışıldamayı etkileyen bir başka unsur olduğu

belirtilmiştir. Kalınlık arttığında, ısıldama şiddeti ve ısıldama zamanı da artmaktadır [9].

Japonya'nın Gifu Eyaleti'nde Seramik Araştırma Enstitüsü'nde 8 saat fosfor etkisi sağlayan karo geliştirilmiştir. Bu malzeme, gündüz mor ötesi ışınları soğurup karanlıkta parlamaktadır. Geliştirilmiş ürünün yüksek sıcaklıklarda bozunup ışın depolama karakterini kaybettiği için ticari üretiminin önceleri zor olabileceği düşünülmüştür. Düşük ergime sıcaklığına sahip cam (850 °C) ilâvesiyle geliştirilen bir pigment ticari forma sokulma açısından kolaylık sağlamıştır. Geleneksel tabaka camına kıyasla daha yüksek miktarda borik asit katkısı ısısal genleşme katsayısını düşürmüştür. Sırlı ürün fosfor lambası altında 30 dk bekletilmiş ve 8 saatlik bir fosfor ışığı verme kapasitesi elde edilmiştir. Konuyla ilgili çalışmaların devam ettiği vurgulanmış olmakla birlikte çalışmanın gerçekleştirildiği 1998 yılından günümüze pigmentlerin seramik sektöründe kullanımına yönelik farklı bir araştırmaya rastlanmamıştır [10].

2. KALICI FOSFORLAR

Kalıcı fosforlar çok uzun süre ışımaya veya fosforesansa sahip malzemelerdir. Uzun ışıma, uyarılma sırasında tuzaklanan elektronlar ya da boşluklardan kaynaklanır. Kalıcı fosforlar, uzun ömürlü veya uzun ışımalı fosforlar şeklinde de adlandırılırlar. Kalıcı fosforesans mekanizması aktif elektron için basitleştirilmiş olarak temel durum, uyarılmış durum ve yarı kararlı tuzaklama durumunu içeren 3 seviyeli enerji diyagramı ile açıklanabilir (Şekil 2.1). Kalıcı fosforesans mekanizması daha sonra Bölüm 4’de detaylandırılacaktır. Fosforesansın ömrü genellikle uyarılmış halin ömründen daha uzun olup tuzak derinliği ile tuzaklama-salınma hızına bağlıdır. Floresans, temel hal ve uyarılmış hali kapsayan iki seviyeli elektron geçiş mekanizmasına dayanır. Floresansın sönümlenme süresi bu iki elektron hali arasındaki geçiş mukavemetine bağlıdır.



Şekil 2.1. Kalıcı fosfor mekanizmasını gösteren 3 seviyeli enerji modeli, C_s ve C_t sırasıyla tuzaklanma ve salınma oranını, A ve B uyarılma ve yayınım oranını ifade etmektedir [7].

Kalıcı fosforlara örnek olarak $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}/\text{Dy}^{+3}$, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}/\text{Dy}^{+3}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}/\text{Nd}^{+3}$ sistemleri verilebilir [7].

Genel olarak kalıcı fosforesansın yapıdaki tuzaklardan ya da kasıtlı olarak indüklenmiş tuzaklardan veya her ikisinden birden meydana geldiği düşünülmektedir. Temelde tuzaklar, elektronları iletim bandının altında yakalayan elektron tuzakları ve boşlukları valans bandın üzerinde yakalayan boşluk tuzakları

olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Bazı tuzaklar ana kristalde hata olarak bulunurlar. Bunlar genellikle ana kristaldeki yük denkleğinin yani nötrlüğün sağlanması gerektiğı için meydana gelirler. Örneğın, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{+3}$ fosforunda, Nd^{+3} Ca^{+2} iyon konumlarını işgal ederler. Yapıda yük telafisinin sağlanması gerektiğinden, üç adet Ca^{+2} iyonu, 2 adet Nd^{+3} iyonu ile yer değıştirir ve durum Ca^{+2} eksikliği ile sonuçlanır. Bu negatif bölge, boşluk yakalama kabiliyetine sahip olur. $\text{CaS}:\text{Bi}^{+3}$ fosforunda, eğer iki Bi^{+3} iyonu üç Ca^{+2} iyonu ile yer değıştirirse, yapıdaki iyonlar yük dengesini koruma yönünde hareket ederler. Bu durumda fazladan +2 yüke sahip bölge elektron yakalayacaktır. $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{+3}$ fosforuna, Na^+ , Ag^+ v.b. iyonların ilavesi, yapıdaki hata merkezlerinin sayısını büyük oranda azaltacaktır. Na^+ iyonu Bi^{+3} iyonu ile yer değıştirdiğinde yükle ilgili hata merkezinin ortaya çıkma olasılığı azalacak, böylece fosforun kalıcılık zamanı da oldukça düşecektir.

Diğeri bir örnek de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ fosforunda oluşan hata tuzaklama merkezleridir. Stokiyometrik $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ fosforu kalıcı fosforesans özellik göstermez. Eğer bu sisteme Dy^{+3} ilave edilirse çok uzun kalıcılık süresi elde edilir [3, 7]. Tuzaklar yapıda doğal olarak ya da yapıya özel katkıların girilmesiyle oluşabilir. Hatalarla ilintili tuzakların karmaşık bir kristal yapıya sahip ana kristallerde oluşturulmaları kolaydır. İyon boyutları arasındaki farklılıklar da dislokasyon ya da diğeri gerilim hatalarını oluşturarak yapıda tuzak meydana gelmesini sağlarlar. Hata oluşturmaın bir diğeri yolu stokiyometrik olmayan bileşimlere sahip ana yapılar veya çeşitli akışkanlaştırıcıların ilavesidir [7, 11].

2.1. Kalıcı Fosforların Tarihçesi

İlk olarak 40 dakika ışımaya yapabilen ZnS bazlı $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$ fosforu bulunmuştur. Daha sonra ana kristale çeşitli katkıların ilavesinin (örneğin, $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$ ya Co^{+2} ilavesi) fosforun kalıcılık zamanını iki katına çıkardığı bulunmuştur. Bundan sonraki fosfor nesli CaS ve SrS gibi toprak alkali sülfürleridir. Literatürde Lenard'ın fosforları olarak adlandırılırlar ve Bi^{+3} , Eu^{+2} , Ce^{+3} gibi birçok iyonla aktive edilerek birkaç saatin üstünde kalıcı ışımaya sağlarlar. Ancak, uygulama alanları kimyasal kararsızlıkları ve neme maruz kaldıklarında H_2S açığa çıkarmalarından dolayı sınırlı kalmıştır. Böylesi bir dezavantajı ortadan kaldırmak

üzere, 1990'da Matsuwaza $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} sisteminde 520 nm'de yeşil renkte ışığa sergileyen pigmentler geliştirmiştir. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} fosforunun kalıcılık zamanı 16 saatten fazla olarak tespit edilmiştir. Kısa bir süre sonra, 420 nm'de (koyu-mavi) yayılım yapan, uzun ışıltama süresine sahip $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{+3}$, Nd^{+3} fosforu rapor edilmiştir. Ardından, 20 saatin üzerinde ışıltama yapabilen, 495 nm'de (mavi-yeşil) yayılım gösteren $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} fosforu bulunmuştur [7,13]. Bunlar, çok uzun süre ışıltama yapabildikleri, geniş bir uyarılma aralığına sahip oldukları ve yüksek kuantum verimi sağladıkları için birçok uygulamada kendilerine yer bulmuşlar ve çok fazla ilgi görmüşlerdir [7, 13].

3. STRONSIYUM ALÜMINAT SİSTEMLERİ

Birkaç yıl öncesine kadar pratik olarak bilinen tek fosforesans bileşimi bakır ve kobalt katkılı çinko sülfat ($\text{ZnS: Cu}^+, \text{Co}^{+2}$) sistemiydi. Bu sistemdeki hataların çokluğundan dolayı fosforesans uygulamaları sınırlı kalmıştır. $\text{ZnS:Cu}^+, \text{Co}^{+2}$ malzemenin bilinen iki istenmeyen özelliği vardır; kısa bozunma zamanı (yaklaşık 1 saat) ve nem hassasiyeti. Bu iki özellik kullanım alanında ciddi ölçüde sınırlama getirmiştir. Ama yine de, söz konusu malzeme kol ve duvar saatlerinde karanlıkta zamanı göstermek üzere kullanılmaktadır. On yıllar önce, prometyum, mezotoryum ve trityum gibi radyoaktif malzemeler ışımaya şiddetinin kısa sürede yok oluşunu engellemek için ZnS 'den meydana gelen ana latise tutturulurdu. O günlerde, İsviçreli üreticiler çok küçük miktarlarda gaz trityum içeren mikro tüpleri cam içinde izole etmeyi başardılar. Mikro tüpün iç duvarı, yeşil ışık yayan katkılanmış ve katkılanmamış ZnS ile kaplanmıştır. Kullanılan trityum miktarı ihmal edilebilecek derecede azdır ve radyoaktif beta parçacıkları hapsedikleri camın içinden dışarı çıkamamaktadırlar [3, 14].

Son zamanlarda, Eu^{+2} ve Dy^{+3} tarafından katkılanan stronsiyum aluminat fosforları, kararlı yapıları, uzun süreli fosforesans ışınması ve yüksek kuantum verimi gibi üstün özellikler gösterdikleri için dikkatleri üzerine çeken sistemler olmuşlardır. Bu malzemelerin uzun süreli fosforesans özellik göstermeleri, kendilerine genel elektrik kesintilerinde düşük düzey acil çıkış aydınlatmalarında, askeri uygulamalarda, tekstil baskı ve dokularında, aydınlatma aparat ve anahtarlarında ve elektronik cihaz tuşları gibi birçok alanda geniş uygulama alanı bulmalarını sağlamıştır [15].

$\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}, \text{B}^{+3}$ sisteminin yüksek kimyasal kararlılığına ek olarak, fosforesans şiddeti ve kalıcılığı tüm bir gece (>10 saat) boyunca sürekli ışık yayılımını olanaklı kılar. Dolayısıyla, bu sistem fosforesans olayına yeniden ilginin artmasını sağlamıştır [3].

SrAl_2O_4 , SrAl_2O_7 , $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ ve $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazları $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ sisteminde iyi bilinen dört adet ana kristaldirler. Yardımcı katkı olarak Eu^{+2} ve Dy^{+3} iyonlarının kullanıldığı ve B_2O_3 'ün ergitici özelliğinden faydalanılarak yeniden kristallenmenin sağlandığı yeşil yayınlı SrAl_2O_4 kristal fazı uzun süreli ışımaya

yapan bir fosfor olarak bilinmektedir. SrAl_2O_4 : Eu^{+2} , Dy^{+3} sisteminin fosforesans karakteristikleri, Dy^{+3} iyonunun tuzaklama merkezi şeklinde işlev gördüğü ve Eu^{+2} iyonunun yayınımcı olduğu, oda sıcaklığında yük taşıyıcılarının ısı yayınımları ve tuzaklanmaları ile meydana gelen bir mekanizma biçiminde açıklanmıştır. B_2O_3 'ün ise, fosfor sisteminin uzun süreli ışıma özelliğini iyileştirdiği gözlenmiştir. Stronsiyum alüminatın tane büyümesini çabuklaştırmak için B_2O_3 , inert ortamda yüksek sıcaklık ergitici olarak kullanılmıştır. Bu da, seramiklerde tuzak merkezlerinin penetrasyonunu arttırmıştır. Parlaklık ve uzun süreliğin iyileştirilmesi, SrAl_2O_4 : Eu^{+2} , Dy^{+3} latisinin tek değerlikli K^+ ve Na^+ gibi veya iki değerlikli Mg^{+2} ve Zn^{+2} gibi iyonlarla katkılanması yoluyla sağlanmıştır. Böylesi bir dengeleme, alüminat içindeki toprak alkali iyon bölgelerinde üç değerlikli nadir toprak iyonlarının yer alması ile yük hatalarını azaltmaktadır. Han ve arkadaşlarının [15] yaptıkları çalışmada, SrAl_2O_4 fosforu için Eu^{+2} , Dy^{+3} ve B_2O_3 'ün maksimum fosforesans özellik açısından optimum konsantrasyonları sırasıyla molce % 2, 4 ve 6 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, molce % 4 Mg^{+2} iyonu ilavesi de lüminesansın iyileşmesini sağlamıştır. B_2O_3 katkısıyla fotolüminesans ve uzun ışıma özelliğinin geliştirilmesi 1350 °C'de sıvı faz sinterlemesine bağlanmıştır. Yük dengeleyicisi Mg^{+2} 'nin varlığı, fosforesansın azalmasına neden olan ara yer oksijen hatalarını azaltmaktadır [12,16].

Kalıcı lüminesans malzemelerden biri oldukları ve mavi – yeşil bölgelerde tipik yayınımlar bantları sağladıkları için son zamanlarda $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu^{+2} , Dy^{+3} fosfor sistemi üzerinde de yoğun bir şekilde durulmuştur. Sülfat fosforlarına kıyasla $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu^{+2} , Dy^{+3} fosforunun güvenli, kimyasal olarak kararlı, yüksek parlaklık gösteren, radyasyon içermeyen ve uzun süreli fotolüminesans yayınımları yapan bir sistem olmasına istinaden havaalanı, bina, seramik, karayolu için çizgi boya, tekstil, saat, uyarı işaretleri ve çıkış rotaları gibi geniş kapsamlı birçok alanda kullanımı mevcuttur [16].

4. FOSFORESANS MEKANİZMASI

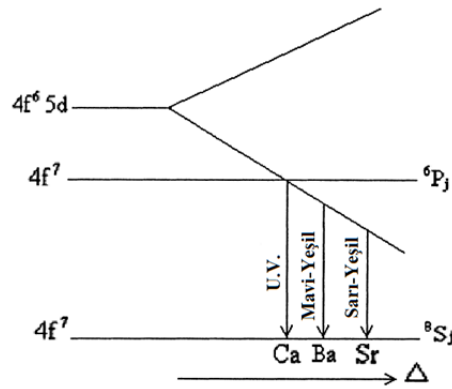
Hemen hemen bütün aranan özelliklere sahip inorganik fosforlar çok az miktarlarda belirli safsızlıklar içeren kristalin “ana malzeme” ve çözünen “aktivatörler”den oluşurlar [17].

Lüminesans mekanizmasının oluşumundan esasen aktivatörler sorumludur. Diğer safsızlıklar, yani yardımcı aktivatörler, bazı durumlarda ana kristal içinde yer alan aktivatörleri çözmek için gereklidirler. Yardımcı aktivatörler, lüminesans sürecine çok az katılırlar veya hiç katılmazlar. Hem aktivatörler, hem de gerekli olduklarında yardımcı aktivatörler yüksek sıcaklıklarda pişirim süresince ana kristalin yapısına girerler. Pişirim sıcaklığı genellikle malzemenin ergime sıcaklığının biraz altındadır. Ana kristalin aşırı yüksek ergime sıcaklıklarına sahip olmasından dolayı kristallenme zor elde ediliyorsa başlangıç fosfor reçetesine çeşitli ergiticilerin ilavesi ile ergime sıcaklığını düşürerek kristallenme kolaylaştırılabilir [17, 1].

Ana kristallerin çoğunda fosforesansın, $\text{Eu}^{+2} 4f \rightarrow 5d$ geçişine dayandığı bilinmektedir. Eu^{+2} 'nin 4f elektronları, en dış kabuğun kalkan görevi görmesi dolayısıyla, yapıdaki değişikliklere karşı güçlü olmasına rağmen, 5d elektronları bu değişimlerle kolayca ayrılabilir. Yayınım tayfindaki pik pozisyonları Eu^{+2} 'nin bulunduğu konuma bağlıdır. Böylece, Eu^{+2} iyonları çeşitli kristal bölgelerde farklı görünür ışıkları yayabilirler. Yapılan çalışmalarda SrAl_2O_4 , CaAl_2O_4 ve BaAl_2O_4 farklı matris malzemeler olarak seçilmiş, aktivator ve yardımcı aktivatör olarak nadir toprak elementleri (Eu, Dy) ile katkılanmışlardır. Geliştirilen MAl_2O_4 : Eu, Dy (M: Ca, Sr, Ba) fosforları genelde geleneksel seramik yöntemleri ile sentezlenmişlerdir. Yapılan çalışmalar, hazırlanan MAl_2O_4 : Dy (M: Ca, Sr, Ba) fosforlarının lüminesans özellik sergileyemediklerini göstermiştir. Bu durum, ana yayınım piklerinin Eu^{+2} iyonlarının $5d \rightarrow 4f$ geçişi ile ilintili bir nedenle oluştuğunu destekler. Esasen CaAl_2O_4 , SrAl_2O_4 ve BaAl_2O_4 ana kristalleri sıkı paket tiridimit yapıya sahiptirler ve iskelet yapı AlO_4^{5-} tetradehralarını ve boşluklardaki yükleri dengeleyen M^{+2} (Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2}) iyonlarını içerir. Yayınım tayfı, ana latisin kristal yapısının yanı sıra toprak alkali iyon seçimine de bağlıdır. MAl_2O_4 : Eu (M: Ca, Sr, Ba) fosforu örnek verilecek olursa, temel yayınım pikleri 410, 395 ve 443 nm'dir. MAl_2O_4 ana kristalleri köşelerden paylaşılan AlO_4

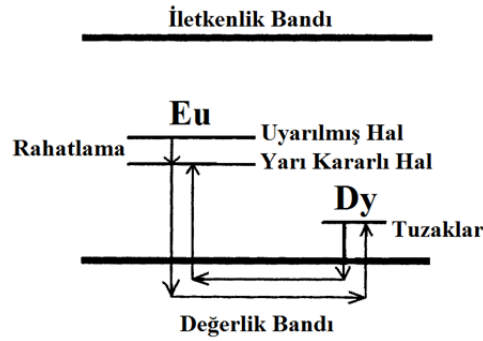
dörtüzlülerin üç boyutlu yapılarından oluşmuştur. Her bir oksijen iki alüminyum iyonu tarafından paylaşılmış olup her bir tetrahedron bir negatif yüke sahiptir. Yük dengesi tetrahedral yapının içindeki ara yer boşluklarını tutan iki değerlikli büyük katyonlar (Ca^{+2} , Sr^{+2} ve Ba^{+2}) tarafından tamamlanır ve tetrahedral yapı sıkı-paket tiridimit ile aynı yapıya sahip olur. Bu yüzden yayılım tayfları birbirine benzerdir [13, 3].

MAl_2O_4 : Eu, Dy (M: Ca, Sr, Ba) fosforunun XRD desenlerine göre, SrAl_2O_4 , yüksek sıcaklık hegzagonal (β -fazı) ve düşük sıcaklık monoklinik (α -fazı) olmak üzere iki faza sahiptir. Faz geçiş sıcaklığı 650°C 'dir. Bu fazlar arasında β - SrAl_2O_4 'ün kristal yapısı BaAl_2O_4 'ün kristal yapısı ile çok benzerdir. Çünkü Ba^{+2} iyonunun iyonik yarıçapı (0,135 nm), Sr^{+2} (0,127 nm) ve O^{2-} (0,135 nm) iyonları ile hemen hemen aynıdır. Ba^{+2} ve Sr^{+2} iyonları O^{2-} iyonlarının paketlenmesine yeterince elverişlidir. Ca^{+2} iyonu ise oldukça küçüktür. Bu da yapıda bozulmayla sonuçlanır. Ayrıca, Eu^{+2} iyonlarının MAl_2O_4 ana kristallerindeki M^{+2} konumlarına yerleştiği bilinen bir gerçektir. Çünkü Ba^{+2} ve Sr^{+2} iyonlarının yarıçapları Eu^{+2} ile hemen hemen aynıdır, ancak, Ca^{+2} iyonunun yarıçapı (0,112 nm) Eu^{+2} iyonunun yarıçapından (0,130 nm) % 85 daha küçüktür. Dolayısıyla, kristallografik bozulmalar Eu^{+2} konumundaki kristal alanı etkileyecektir. Kristal alan dayanımının (Δ) işlevi olarak MAl_2O_4 ana kristallerindeki Eu^{+2} iyonunun enerji düzeyinin şematik gösterimi Şekil 4.1'deki gibidir [13]. Bu şekil, farklı kristal yapılarında yayılım piklerinde meydana gelen değişime mantıklı bir açıklama getirebilir.



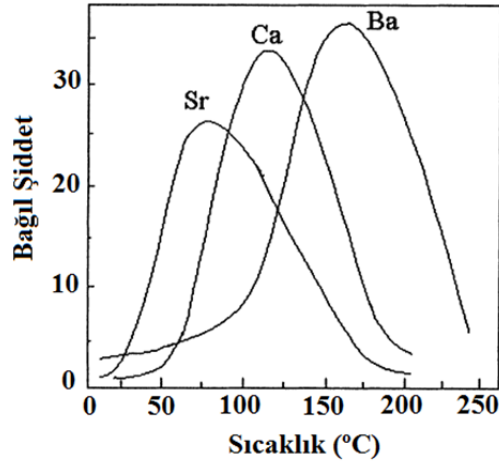
Şekil 4.1. Eu^{+2} iyonunun enerji şeması ve MAl_2O_4 (M: Ca, Ba, Sr) fosforlarındaki kristal alanı (Δ) [13].

Abbruscato'nun araştırmalarına göre, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ fosforlarındaki foto taşıyıcılar düzensiz UV ışınlanması ile oluşurlar. Halt etkisi ölçümleri boşlukların UV uyarımı altında iletken halde bulunduklarını göstermiştir. Olay, Eu^{+2} ve Dy^{+3} tuzaklarının yayılım merkezleri olmak üzere iki farklı merkez kaynaklıdır. Bu yüzden, fosfor sistemlerinin fosforesans mekanizması sırasıyla; UV ışınlarına maruz kalma, $4f \rightarrow 5d$ geçişine göre Eu^{+2} 'nin doğrudan uyarılması ve birçok boşluğun üretilmesi şeklinde açıklanabilir. Serbest boşlukların bir kısmı ısıl olarak değerlik bandına salınır, aynı anda salınan bu boşlukların belirli bir kısmı değerlik bandına taşınarak Dy^{+3} tarafından tuzaklanır. Uyarım kaynağı uzaklaştırıldığında uyarılmış Eu^{+1} , yarı kararlı hale geçer, $[(\text{Eu}^{+1})^*]$. Tuzaklanan boşluklar ısıl olarak değerlik bandına salınır ve yarı kararlı $(\text{Eu}^{+1})^*$ konumlarındaki artık elektronlarla yeniden birleşerek birlikte taşınırlar. Lüminesans mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 4.2'de verilmiştir [13, 18].



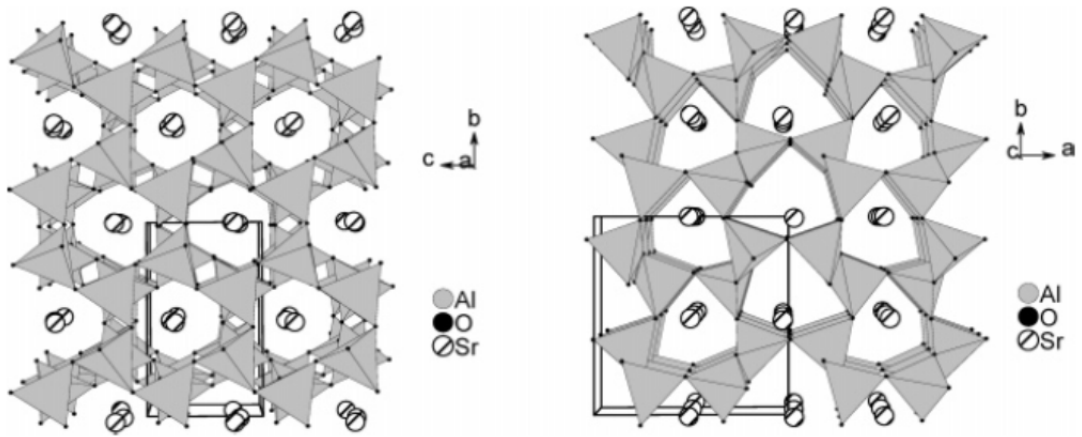
Şekil 4.2. Uzun süreli ışıdamaya sahip fosfor sistemlerinin fosforesans mekanizması [13].

Yapılan çalışmalar sonucunda, $\text{MAI}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy fosforlarındaki Dy^{+3} tuzak derinlikleri BaAl_2O_4 ana kristali $>$ CaAl_2O_4 ana kristali $>$ SrAl_2O_4 ana kristali şeklinde sıralanmıştır (Şekil 4.3). Bu durumda, tutulan boşlukların bırakılmaları ve meydana gelen tuzaklar ana kristalde daha derinlerde ise elektronlarla yeniden birleşmeleri daha zordur. $\text{MAI}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy sistemindeki bu üç fosfor arasında $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy için başlangıç lüminesans şiddeti ve kalıcılığı diğerlerine göre daha fazladır. Bu, Dy^{+3} tuzaklarının derinliğinin daha uygun seviyede oluşuna ve SrAl_2O_4 ana kristalindeki Eu^{+2} iyonunun bulunduğu konuma bağlanabilir [10-18].



Şekil 4.3. MAl_2O_4 : Eu, Dy fosforlarının sıcaklığa göre ısı lüminesans (TL) eğrileri [13].

SrAl_2O_4 alüminatı iki kristalografik şekildedir ve $650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ikisi arasında geri dönüşümlü bir geçiş vardır. Düşük sıcaklık fazının yapısı (monoklinik, P2_1 uzay grubu, $a= 8,447\text{ Å}$, $b= 8,816\text{ Å}$, $c= 5,163\text{ Å}$, $\beta= 93,42^\circ$) oldukça iyi bilinmektedir. Ancak, yüksek sıcaklık fazı (hegzagonal, P6_322 uzay grubu, $a= 5,140\text{ Å}$, $c= 8,462\text{ Å}$) için aynı şey söylenemez. Düşük sıcaklık fazının yapısı, AlO_4 tetrahedrasının köşelerden paylaşıldığı ve a- ve c- yönündeki kanallarda Sr^{+2} iyonlarının yerleştiği üç boyutlu ağdan meydana gelmektedir (Şekil 4.4) [3].



Şekil 4.4. SrAl_2O_4 monoklinik fazının a- ve c- yönleri boyunca şematik gösterimi [3].

Katı hal tepkimeleri ($1300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de birkaç saat boyunca sinterleme), sol-jel yöntemleri ($1150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de), mikrodalga yöntemi ve yanma yöntemi ile ince tabaka veya kristal şekilde hazırlanan SrAl_2O_4 : Eu^{+2} fosforunun monoklinik fazı için,

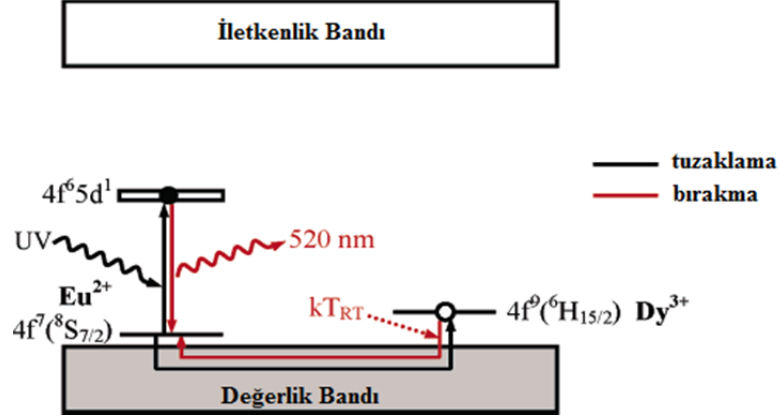
fosforesans gözlemi yapılmıştır. Evropiyum tepkime karışımına yükseltgen hali olan Eu^{+3} (Eu_2O_3) olarak girmiştir ve fosforesans bu indirgenme işlemi gerçekleşikten sonra gözlenmiştir [10]. Lüminesans ölçümleri indirgeme işlemi sonrası europiyumun indirgenmiş olarak (Eu^{+2}) bulunduğunu göstermiştir. Ancak, Mössbauer ölçümlerine göre, indirgeme işleminden sonra Eu^{+3} 'ün yaklaşık olarak % 5–10'u sistemde kalmıştır (artık Eu^{+3}). XANES ölçümlerine göre ise yardımcı katkı olan Dy^{+3} kararlı halde bulunmaktadır [3].

Sr^{+2} 'nin özdeş koordinasyon numaralarına (6+1 gibi), benzer ortalama Sr – O uzaklığına (2,695 Å ve 2,667 Å) ve her biri başlı başına benzer Sr – O uzaklıklarına sahip olan iki farklı kristallografik konumu vardır (Wyckoff 2a pozisyonu). Bu iki ortam yalnızca kare düzlemlerinin az miktarda distorsiyonu ile birbirinden ayrılmıştır. Sr^{+2} ve Eu^{+2} iyonlarının boyutları çok benzerdir (sırasıyla 1,20 ve 1,21 Å). Ayrıca, Sr^{+2} 'nin iki farklı kristallografik konumu Eu^{+2} iyonları tarafından işgal edildiği zaman oldukça benzer yerel distorsiyona, bu yüzden iki farklı Sr^{+2} konumuna yerleşen Eu^{+2} iyonları oldukça benzer ortamlara sahip olacaktır [3].

SrAl_2O_4 'ün katkı ve yardımcı katkılarının konumları iyonik yarıçaplarına göre belirlenir. Eu^{+2} (1,20 Å), Eu^{+3} (1,01 Å) ve Dy^{+3} (0,97 Å) iyonları kolaylıkla Sr^{+2} (1,21 Å) iyonlarının yerine geçebilir. Sr^{+2} 'nin iki farklı konumu kristallografik olarak birbirinden farklıdır. Bu yüzden, Eu^{+2} iyonlarının her iki konumda da bulunması beklenir. EPR ölçümleri bu beklentiyi desteklemiştir. Ayrıca, bilinen bir gerçek olarak Eu^{+3} iyonlarının Sr^{+2} konumlarına Eu^{+2} olarak indirgenmeleri ile Sr^{+2} ve Eu^{+2} iyonlarının birbirine çok yakın iyonik yarıçaplarını göstermek mümkündür. B^{+3} yardımcı katkı iyonlarının (0,11 Å), Al^{+3} iyon konumlarını işgal etmesi de bilinen bir gerçektir ve IR ve NMR ölçümleri ile bu gerçek desteklenmiştir. Ancak, iyonik yarıçapları arasındaki farkın çok büyük olması yüzünden B^{+3} iyonlarının Al^{+3} iyonlarının yerini alması güçlü bir bölgesel gerilmeye yol açacaktır. Bu gerilmenin daha sonra üçgen şeklinde düzlemsel BO_3 birimlerinin ortaya çıkmasıyla kısmi salınması gerekmektedir. Bahsedilen tespit de IR ve NMR ölçümleri ile gözlemlenmiştir [3].

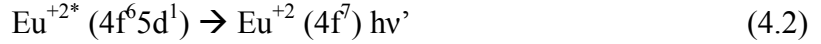
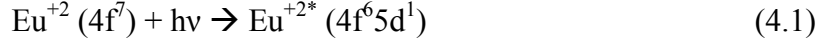
Şu ana kadar yardımcı katkılı SrAl_2O_4 : Eu^{+2} ve CaAl_2O_4 : Eu^{+2} sistemleri için farklı mekanizmalar ileri sürülmüştür. Bunlardan biri olan Matsuzawa ve

arkadaşlarının $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}$ sistemi için geliştirdiği mekanizma, $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}$ sisteminde toz numunelerin foto iletkenlik çalışmasına dayanmaktadır. Bu olay UV ışınlamasının boşluk tipinde foto iletkenliğe neden olduğunu göstermektedir, dolayısıyla, boşluk tuzaklamasının (ya da tutmasının) varlığını ortaya koymaktadır (Şekil 4.5).



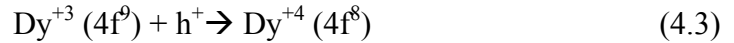
Şekil 4.5. $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}$ sistemi için Matsuzawa ve arkadaşları tarafından ileri sürülen fosforesans mekanizması [3].

Uyarım ve yayılım spektrumları Eu^{+2} iyonu ile ilişkilidir;



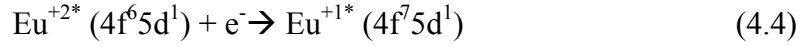
dönüşümleri bu olayı göstermektedir [3].

Matsuzawa ve arkadaşlarına göre boşlukların kaynağı, elektronların Eu^{+2*} tarafından değerlik bandından kapılmasıdır ve Dy^{+3} yardımcı katkısı da bu boşlukları tuzaklar.

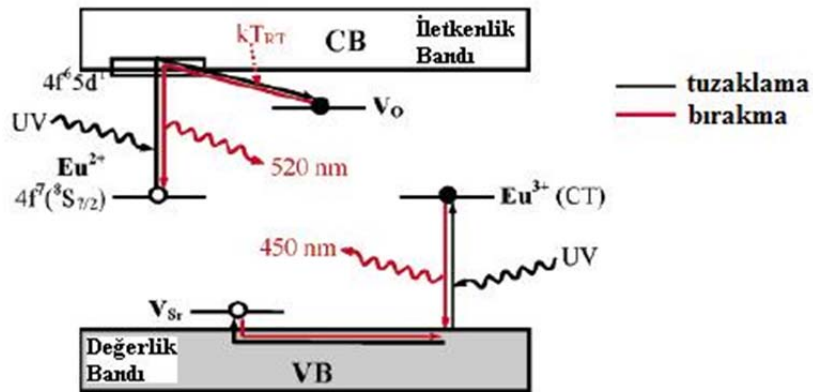


Yukarıdaki dönüşüm bunu en iyi şekilde göstermektedir. Bozunan yayılım için tuzaklanan boşlukların Eu konumlarına geri dönüşü, en üst değerlik bandından Dy^{+4} 'e ısısal uygulanmış elektron desteği ile başlatılır. Tuzaklanmış boşlukların katyonik boşluklar tarafından oluşturulduğu diğer araştırmacılar

tarafından da dikkate alınmış ve belirtilmiştir. Matsuzawa ve arkadaşları kendi mekanizmalarında iki önemli varsayım ileri sürmüştür; Eu^{+2} 'nin $4f^7$ düzenlenmesinin temel ya da taban düzeyi en üst değerlik bandına yakın enerjidedir (0,06 eV) ve ışınlama ile uyarılan Eu^{+2} iyonu elektron kaparak uyarılmış Eu^{+1*} halini alır;



Matsuzawa ve arkadaşlarının mekanizması ve bugüne kadar literatürde bahsi geçen fosforesans mekanizmalarının birçok deneysel ve teorik gözlemler ışığında birbirini tutmadıkları görülmüştür. $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}$ sistemi için deneysel ve teorik gözlemlerle birbirini tutan, Dy^{+3} ve/veya B^{+3} yardımcı katkılar ile veya onlarsız, yeni bir fosforesans mekanizmasının geliştirilmesi önemli hale gelmiştir. Yeni mekanizma da Şekil 4.6'da görüldüğü gibi; Eu^{+2} konsantrasyonu UV uyarımı altında azalmaktadır. Bu mekanizma yapay koşullarda tüm Eu^{+3} iyonlarının Eu^{+2} 'ye indirgenmelerinin imkânsız olmasından dolayı fosforesans numunelerin daima bir miktar Eu^{+3} iyonu içerdikleri tezine ve Eu^{+2} 'nin d orbitallerinin SrAl_2O_4 'ün en alt iletim bandının yakınlarına yerleştikleri gerçeğine dayanır [3].



Şekil 4.6. $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}, \text{B}^{+3}$ sistemi için ileri sürülen fosforesans mekanizması [3].

UV ışınlaması altında elektronlar, Eu^{+2} iyonunun işgal edilmiş $4f$ düzeyinden boş olan $5d$ düzeyine ve artık Eu^{+3} 'ün en üst değerlik bandından işgal edilmemiş $4f$ düzeyine konumlanırlar. Değerlik bandında oluşturulan boşluklar

V_{Sr} veya V_{Al} düzeylerinde tuzaklanabiliyorken, 5d düzeyine yükselen elektronlar foto üretken Eu^{+3} katyonlarının çevresine yerleşen V_O hatalarında tuzaklanabilmektedir. Bu tuzaklama sürecinde Eu^{+2} , Eu^{+3} 'e yükseltgenirken artık Eu^{+3} iyonu da Eu^{+2} 'ye indirgenir. Ortamdaki ısı enerjisi, tuzaklanmış elektronların doğrudan Eu^{+3} iyonlarının 5d düzeylerine bırakılmalarına yol açar. Böylece $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ ($^8S_{7/2}$) geçişi ile yeşil fosforesans oluşur. Yalnızca düşük sıcaklıklarda gözlenen (150 K'den az) 450 nm'deki mavi yayılım ise, muhtemelen Eu^{+2} 'nin $4f^7$ düzenlenmesinin esas düzeyinden değerlik bandına yük transferi yüzünden oluşur ve boşluk bırakma mekanizması ile ilişkilidir [3].

$SrAl_2O_4:Eu^{+2}$, Dy^{+3} ve bunun gibi fosfor sitemlerinin uzun süreli ve kalıcı fosforesanslarını açıklamak için ileri sürülen lüminesans mekanizmaları bir kısım deneysel ve teorik gözlemleri sağlayamamaktadır. Temel gerçek; Eu^{+2} iyonunun d orbitallerinin en alt iletkenlik bandının yakınına yerleştiği, UV uyarımı altında Eu^{+2} konsantrasyonunun düştüğü, eser miktarda Eu^{+3} 'ün daima bu bileşiklerde bulunduğu ya da kaldığı, UV altında Eu^{+2} iyonlarının Eu^{+3} 'e yükseltgenerek yeni bir fosforesans mekanizmasının oluşturulduğu, foto üretken Eu^{+3} 'ün civarındaki oksijen boşluklarında kalan elektronların tuzaklandığı ve fosforesansın 520 nm yayılımı ile birlikte foto üretken Eu^{+3} konumlarında tuzaklanmış elektronların yeniden birleşmeleri sonucu oluştuğudur. $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$, Dy^{+3} sisteminin 450 nm'deki düşük sıcaklıktaki diğer bir yayılımı da UV ışınlaması, oksijenden Eu^{+3} iyonuna yük transferi sırasında meydana gelen ve Sr^{+2} 'nin boşluklarında boşluk tuzaklaması ile ilgili bir olgudur. Bu çalışmalar, yardımcı katkı Dy^{+3} 'ün Eu^{+3} iyonu civarındaki elektron tuzak sayısını ve derinliğini arttırdığı için fosforesansın iyileşmesinde önemli bir etken olduğunu göstermiştir [3, 19].

4.1. $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{+2}$, Dy^{+3} Sisteminin Özellikleri ve Fosforesans Mekanizması

Son yıllarda $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{+2}$, Dy^{+3} ve $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$, Dy^{+3} gibi stronsiyum alüminat sunucuları, yüksek kuantum verimliliği, uzun süreli fosforesans ve iyi kararlılık gibi avantajlarından dolayı yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Stronsiyum alüminat fosforlarında Al/Sr oranı fosforesansın kalıcılığını etkileyebilmektedir. $BaAl_2O_4:Eu^{+2}$, Dy^{+3} sisteminde, bileşimin fosforesans üzerine etkisi Sakai ve

arkadaşları [20] tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmaya göre alüminyumca zengin bileşikler baryumca zengin bileşiklere göre daha iyi fosforesans özelliklere sahip olmuştur. Ayrıca, $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} sistemindeki fazlaca baryumun, Eu^{+2} 'nin yayınım profilinde bir değişiklik olmaksızın, lüminesans verimliliğini düşürdüğünü ileri sürmüşlerdir. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} sisteminde ise kristallerin fosforesans kalıcılık sürelerinin bileşimdeki değişimle birlikte önemli ölçüde çeşitlilik kazandığı ileri sürülmüştür. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} sistemi ise Katsumata ve arkadaşları tarafından çalışılmış, ancak, Al/Sr oranının bileşimsel değişimi ile ilgili açık bir sonuç belirtilmemiştir [21].

Bilindiği üzere fosforların uzun süreli ışıltama özellikleri, ana kristalde Dy^{+3} tarafından oluşturulan tuzaklama merkezleri tarafından gerçekleşmektedir. Fosforesansta uzun kalıcılık, şu şekilde açıklanabilir:

- İlk olarak, UV ile aydınlatma sonucunda hızlı bir şekilde gerçekleşen $\text{Eu}^{+2}4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ geçişleri, birçok elektron ve boşluğun oluşumuna yol açar. Boşluklar değerlik bandı sayesinde taşınırlar ve Dy^{+4} iyonlarını oluşturmak üzere Dy^{+3} iyonları tarafından tuzaklanırlar.
- Işık kaynağı uzaklaştırıldığında $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ arasındaki geçişlere kısmi olarak izin verilir. Dy^{+3} tarafından tuzaklanan boşluklar ısıl olarak uyarılır ve daha sonra Eu^{+2} oluşturmak suretiyle Eu^{+1} uyarılmış haline geri taşınırlar.
- Bu süreç fosforlarda uzun ışıltamaya yol açmaktadır.

Matsuzawa'nın çalışmalarına göre, uzun ışıltama esas olarak tuzak düzeyleri ve onların uygun derinliklerde yerleşimlerine bağlıdır. Yani, belirli aralıklardaki tuzak düzeylerinden, daha derinde olanı uzun ışıltamaya neden olmaktadır.

Fosforlarda ışıltama süresini etkileyen diğer bir etken de tuzaklanan yüklerin konsantrasyonudur (n_0). Tuzak düzeyi sabit tutulduğu zaman n_0 değerinin yüksek oluşu ile ışıltama süresi de uzamaktadır. Yapılan çalışmalarda Dy^{+3} iyonuna bağlı olarak tuzak derinliği, numune bileşimleri ile birlikte değişmektedir. Stronsiyumca zengin fosforların tuzak derinliği (E_T) ve tuzaklanan yüklerin konsantrasyonu (n_0), alüminyumca zengin fosforlara göre daha düşük çıkmıştır. Bu da, ışıltama özelliklerinin çok iyi olmamasına sebebiyet vermiştir.

Alüminyumca zengin fosforlarda tuzak derinliği daha fazla olup ışıltama süresinin daha uzun olmasını sağlamıştır [20].

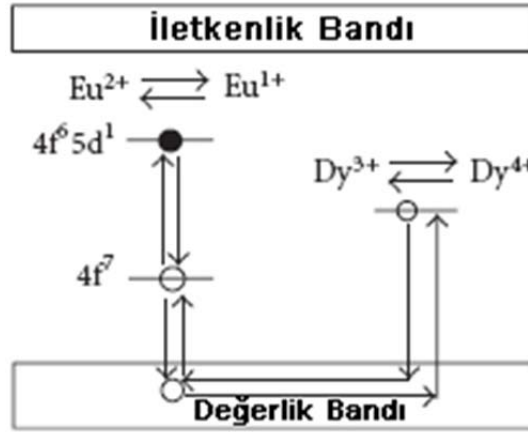
Fosforlar üzerine yapılan son çalışmalarda, Eu^{+2} - Dy^{+3} katkılanmış toprak alkali alüminat, Tb^{+3} - Ce^{+3} katkılanmış toprak alkali alüminat, Eu^{+2} - Dy^{+3} ve Eu^{+2} - Ce^{+3} katkılanmış alümina silikat, Dy^{+3} katkılanmış stronsiyum silikat, Eu^{+2} - Pr^{+3} katkılanmış kalsiyum sülfür, Pr^{+3} , Li^{+1} katkılanmış kalsiyum zirkonat gibi fosfor sistemleri geliştirilmiştir. Ancak, tüm bu sistemler içerisinde Eu^{+2} ve Dy^{+3} ile katkılanmış toprak alüminatları uzun süreli ışıltama ve yüksek parlaklık özelliklerinden dolayı kullanılabilirlik açısından en uygun fosforlar olarak bilinirler. Eu^{+2} , $\text{Dy}^{+3}/\text{Nd}^{+3}$ katkılanmış toprak alüminat sistemindeki fosforlar, gün ışığı veya floresan lamba ile uyarıldıklarında karanlıkta 10 saatten fazla gözle görülebilir bir ışıltama sergileyebilmektedirler. Işıltama süresi uzun alüminat fosfor sistemlerinden bazıları; $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} , $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Nd^{+3} ve $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} 'dür [22].

Kalıcı lüminesans sürecini açıklamak için, UV ışınlaması ile tuzakların dolumu ve ısıt bleaching'in ardından Eu^{+2} 'nin bulunduğu konumlardaki yayınımla sonuçlanan süreci kapsayan birçok mekanizma geliştirilmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi, Matsuzawa ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} sistemi üzerine foto iletkenliğe dayanan bir mekanizma geliştirilmiştir. Bu mekanizmaya göre UV uyarımı altında; elektronların tuzaklanmasına bağlı olarak Eu^{+2} 'nin Eu^{+} 'ya indirgenmesi ve boşlukların tuzaklanmasına bağlı olarak da Dy^{+3} 'ün Dy^{+4} 'e yükseltgenmesi öngörülmüştür. Ancak, Aitasalo ve arkadaşları bu öngörüye itiraz ederek, UV uyarımı altında Eu^{+2} 'nin Eu^{+} 'ya indirgenmesinin ve Dy^{+3} 'ün Dy^{+4} 'e yükseltgenmesinin oksit malzemeler için daha yüksek enerji gerektiren bir süreç olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bunun yerine, katyon/anyon boşluklarını içeren süreçlerin bir sonucu aracılığı ile Eu^{+2} 'ye enerji transferinin varlığına dayanan bir açıklamada bulunmuşlardır. Son zamanlarda Clabau ve arkadaşları [3] UV ışınlaması ile bazı Eu^{+2} iyonlarının Eu^{+3} 'e yükseltgendiğini ve kalan elektronların foto üretken Eu^{+3} katyon konumlarında yerleşen oksijen boşluklarında tuzaklandığını öngörmüşlerdir.

Fosforesans, foto üretken Eu^{+3} konumlarında bulunan bu elektronların foto üretken Eu^{+3} katyonlarının etrafında tekrar birleşmeleri sonucu oluşmaktadır. Ancak, tuzaklama mekanizmasının karmaşık doğasından dolayı ileri sürülen mekanizmalarda genelde bir görüş birliği yoktur [21].

Katzumata ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalara göre, stronsiyum alüminat fazlarından yalnızca üç tanesinin (SrAl_2O_4 , SrAl_4O_7 ve $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$) Eu^{+2} ve Dy^{+3} ile katkılanması sonucu ışıltama elde edildiği görülmüştür. Daha sonraki çalışmalarda $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} sisteminin % 90 daha yüksek kuantum verimliliği ile birlikte kuvvetli ışıltama gösterdiği rapor edilmiştir. Fosfor sisteminde, metal iyonlarının stokiometrik olmayışı, lüminesans spektrumu ve kuantum verimliliği gibi lüminesans özellikleri etkilemektedir. Stokiometrik olmayan bileşim, fosforların lüminesansında iyileşmeye veya sönümlenmeye yol açabilmektedir. Dolayısıyla, bu olgu için kesin bir neden ileri sürmek mümkün değildir [21].

Eu^{+2} ve Dy^{+3} katkılanmış SrAl_2O_4 ve $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fosforlarının ilgi çekmesiyle fosforesansın gelişim sürecinde araştırmacılar, çeşitli ilavelerin etkisi, bileşenlerin mol oranları ve hazırlama yöntemlerinin üzerinde durmuşlardır. Bu çalışmalarda fosfor tanelerinin şekil ve boyutlarının fosforesans özellikleri etkilediği bulunmuştur. Tane boyutu nano seviyeye ulaştığında yayılım şiddetinin maviye dönmesi gibi çeşitli yeni özellikler keşfedilmiştir. Fosfor tanelerinin düzgün şekilli ve plaka benzeri yapıda olduğunda ışık soğurumlarının daha iyi olması ve oryantasyonları sonucunda yüksek yoğunlukta bir kompakt oluşturmaları beklenir. Bu durum daha yüksek ışıma şiddeti eldesini sağlar. Fosfor tozlarının tane boyutu ve şekilleri; oluşan kristalin tipine, başlangıç malzemelerinin tane boyutuna ve dolayısıyla, hazırlama sürecine de bağlı olabilmektedir [23].

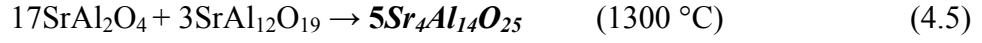


Şekil 4.7. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ fosforunun uzun ışıltama mekanizması [23].

Küçük tane boyutlu fosforun uzun süreli ışıltama özelliği; ışık kaynağı tarafından uyarıldıktan sonra uyarılmış haldeki Eu^{+2} 'nin $4f^7$ 'ten $4f-5d$ geçişi ile ve değerlik bandının yakınında çok miktarda boşluğun oluşması ile açıklanabilir. Serbest haldeki bu boşluklardan bazıları değerlik bandına ısıl olarak bırakılırlar, değerlik bandına doğru göç ederler ve Dy^{+3} -borat kompleksi tarafından tuzaklanırlar. Uyarma kaynağı kaldırıldığı zaman tuzaklanan boşluklar ısıl olarak değerlik bandına doğru bırakılırlar, uyarılmış Eu^{+2} 'ye doğru göç ederler ve sonuçta uzun ışıltamayı sağlayan yeniden birleşme gerçekleşir (Şekil 4.7). Buradan, uzun ışıltama süresinin tutulan boşluk sayısına bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Tutulan boşluk sayısı da Dy-borat komplekslerinin konsantrasyonuna ve tuzak derinliğine bağlıdır. Tane boyutu düştükçe tuzak derinliği ile maviye dönüş gerçekleşmekte, bu da ışıltamada kalıcılığın artmasını sağlamaktadır [23].

Wang ve arkadaşları $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ fosforunu katı-hal reaksiyonu yöntemini kullanarak hazırlamışlar ve kimyasal reaksiyon süreci üzerine çalışma yapmışlardır [24].

Açık olan şudur ki; $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ sentezi karmaşık bir reaksiyon sürecinden ibarettir. Reaksiyona girdileri 1000°C sıcaklığa kadar dehidrasyon ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ile bozunma süreci (SrCO_3) ve bunu takiben, daha yüksek sıcaklıklarda ağırlık kaybetmeksizin katı hal reaksiyonu gerçekleştirirler. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ son ürünü, SrAl_2O_4 ve $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ ara fazları oluştuktan sonra elde edilir. Sentezleme süreci kimyasal reaksiyonları Eşitlik 4.1-4.2'deki gibidir [25]:



İki değerlikli europiyum tarafından aktive edilen stronsiyum alüminat fosforları içerisinde $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ sistemi, spektrumda mavimsi-yeşil bölgede ($\sim 500 \text{ nm}$) yayılım gösterir. Dy^{+3} yardımcı katkısı kullanıldığında bu fosforlar uzun süreli, kalıcı fosforesans özellik gösterirler ve üstün özelliklerinden dolayı çekici hale gelmişlerdir. Şimdiye kadar, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} ortorombik yapısı; tek kristal, poli-kritalin veya ince film şeklinde, katı-hal reaksiyonu, sol-jel yöntemi, kimyasal çökelti yöntemleri, yanma reaksiyonu ve mikrodalga yöntemi gibi yollarla hazırlanmış ve fotoluminesans özellikleri detaylı olarak incelenmiştir [26].

Ortorombik $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazı, Sr^{+2} iyonlarının yerleştiği a- ve c- kanallarını oluşturan AlO_6^- oktahedra ve AlO_4^- tetrahedra düzlemlerinin köşelerinden paylaşılması ile üç boyutlu ağdan meydana gelmektedir. Bu kanallar oldukça büyük yarıçaplara sahiptir.

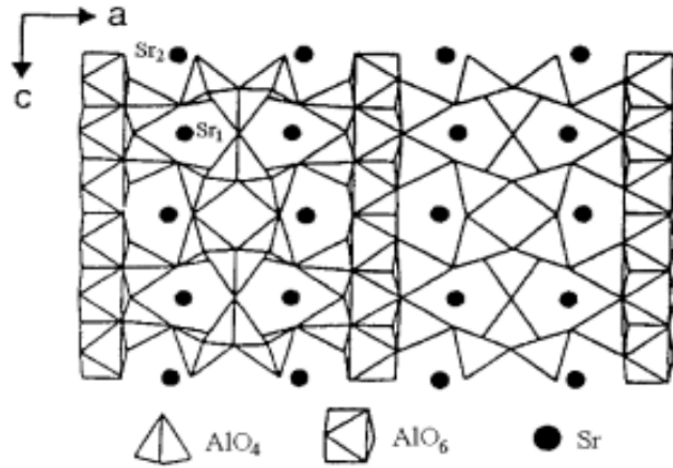
H_2 ve CO gibi kimyasal indirgeyici ortamlar, Eu_2O_3 'ün europiyum kaynağı olarak kullanıldığı durumlarda Eu^{+2} iyonu elde etmek için gereklidirler [27].

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$, Pmma uzay grubunda ortorombik sistemde kristallenir ve tetrahedral AlO_4^- ile oktahedral AlO_6^- anyon gruplarını içeren alternatif düzlemlerden oluşur. Oktahedral ve tetrahedral düzlemler ilave AlO_4^- tetrahedrası ile bağlanırlar ve üç boyutlu ağ yapısı ile çevrelenirler [27].

Hava ortamında hazırlanan $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ sistemi için Eu^{+3} 'ün Eu^{+2} 'ye indirgenme süreci yük dengeleme modeli ile şu şekilde açıklanabilir: $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ sunucusuna katkılanan Eu^{+3} iyonları yapıda Sr^{+2} iyonları ile yer değiştirirler. Yük dengesinin sağlanabilmesi, üç Sr^{+2} iyonu yerine iki Eu^{+3} iyonu geçmesi şeklinde olabilir. Sonuçta, iki negatif yükle birlikte bir boşluk hatası V''_{Sr} ile iki pozitif Eu_{Sr} hatası bileşik içinde her iki Eu^{+3} iyonunun yapıda yer değiştirmesi sonucu oluşturabilir. V''_{Sr} boşluğu daha sonra elektronların donörü olarak, iki Eu_{Sr} hatası

elektron alıcı şeklinde davranır. Dolayısıyla, ısı uyarımıyla birlikte V''_{Sr} boşluk hatalarındaki negatif yükler Eu^{+3} mevkilerine hareket eder ve Eu^{+3} 'ü Eu^{+2} 'ye indirger. İndirgenen Eu^{+2} iyonları üç boyutlu ağ yapıdaki boşluklara yerleştiği için, normal atmosfer şartlarında oksijenin etkisinden korunurlar. Bu yüzden $Sr_4Al_{14}O_{25}$ bileşiği iki değerlikli europiyum iyonlarını kararlı hale getirebilir [27].

$Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{+2}, Dy^{+3}$ sisteminde, seramik numune uyarılmadan sonra iki farklı dalga boyunda (400 ve 486 nm) görünür ışığı yaymaktadır. Bu iki farklı yayınım pikinin varlığı uzun süreli ışıldamaya sahip alüminat fosforlarına göre oldukça farklı bir özelliktir. Literatürde, diğer alüminatlar yalnızca tek yayınım dalga boyuna sahiptirler. Örneğin; $SrO.Al_2O_3:Eu^{+2}, Dy^{+3}$ için 520 nm, $BaO.Al_2O_3:Eu^{+2}, Dy^{+3}$ için 500 nm ve $CaO.Al_2O_3:Eu^{+2}, Nd^{+3}$ için 440 nm'dir. Bu iki yayınım piki $4SrO.7Al_2O_3$ seramik matrisinde Eu^{+2} 'nin lüminesans doğasından kaynaklanmaktadır [28].



Şekil 4.8. $Sr_4Al_{14}O_{25}$ yapısının (010) düzleminde kesiti [29].

Daha önce belirtildiği gibi ortorombik yapıdaki $Sr_4Al_{14}O_{25}$, AlO_4^- tetrahedrasının çift tabakası tarafından ayrılan AlO_6^- oktahedrasından oluşan tabakalardan ibarettir. Şekil 4.8'de fosfor sisteminin (010) düzlemindeki kesiti verilmektedir.

Katkılanan Dy^{+3} miktarı çok fazla olduğunda sönümlenme konsantrasyonu düşebilmekte ve lüminesans etkisi daha zayıf olabilmektedir. Diğer bazı nadir

toprak iyonlarının daha fazla tuzak düzeyi oluşturmaları ve bu fosforlarda bozunma süresini uzatabilmeleri mümkündür.

Matsuzawa'nın çalışmalarında Eu^{+2} ve Dy^{+3} katkılanmış SrAl_2O_4 fosforlarında foto taşıyıcılar düzensiz uyarılma ile oluşturulurlar ve Hall-etkisi ölçümleri niteliksel olarak göstermiştir ki boşluklar mor ötesi uyarım altında iletken türlerdir [29].

Ortorombik $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ yapısında oktahedralar bir paylaşılan köşeyle bağlanmışken, tetrahedralar köşelerden ikişer ikişer veya üçer üçer paylaşarak üçlü koordinasyona sahip oksijen atomlarının veya CaAl_4O_7 , SrAl_4O_7 ve müllit gibi üçlü grup tetrahedra varlığında bağlanmışlardır. Yapıda alüminyum atomları için üç tanesi AlO_6 oktahedral ve kalan üç tanesi AlO_4 tetrahedral olmak üzere 6 farklı kristalografik konum vardır [30].

4.2. SrAl_2O_4 Sisteminde ve Yardımcı Katkılı Türevlerinde Fosforesans Mekanizması

Fosfor ışıllık olarak tabir edilen fosforesans, tuzaklanmış foto-üretilmiş elektron veya boşlukların, malzemelerin iç veya dış hata bölgelerinde gecikmeli ışınlımla meydana gelen lüminesans olarak tanımlanmıştır. Bu tuzaklanmış yük taşıyıcıları, ısı enerjisi ile serbest bırakıldıklarında iyonize lüminesans merkezlerinde yeniden birleşirler. Yük taşıyıcılarının serbest kalabilmeleri için gerekli ısı enerjisi miktarı tuzak derinliğine (E_T) bağlıdır. Bu suretle, fosforesans ısı olarak aktive edilmiş yük taşıyıcılarının yapıdaki tuzaklarda karakteristik sıcaklık değerlerinde serbest bırakıldıkları fiziksel bir oluşumdur. Diğer bir deyişle, fosforesans oda sıcaklığında gerçekleşen termolüminesans şeklinde tanımlanabilir. Ayrıca, fosforesans optik geçişlerin spin-engelli olduğu zaman yavaşça geciktirilmiş ışınlımsal eksitasyon (uyarım) olarak tanımlamak yararlı olacaktır (ör. $\Delta S=0$) [31].

Floresansın spin-izinli (spinallowed) olanlarının yaşam süresi yaklaşık 10^{-7} - 10^{-8} sn iken, fosforesansın yaşam süresi 10^{-3} - 10^{-4} sn dolaylarındadır. Bundan sonraki kısımlarda, fosforesans yalnızca ısı desteklenmiş lüminesansa karşılık gelecektir, aynı şekilde yeniden birleştirilmiş merkezler boyunca tuzaklardan

salınan yük taşıyıcılarının hareketine bağlı olarak ışınlama bitirildikten sonra oda sıcaklığında bir yalıtkanın ışın yayması olarak da karşılık bulabilir. Oldukça kısa ömürlere sahip sığ tuzaklı fosforesans bileşiklerin yarı kararlı halleri floresans malzemeler olarak bilinirler. Böylesi durumlarda fosforesans ve floresansın tanımını yapmak zorlaşır. Gerçekte, fosforesansın bozunma süresi (τ) aşağıdaki formülde görülen eksponansiyel bir eğilim izler,

$$1/\tau = s \exp (- E_T/kT) \quad (4.6)$$

Bu formülde s tuzaklanmış yük taşıyıcısının titreşim frekansıya doğru orantılı bir ön faktördür (çoğu zaman 10^{12} s^{-1} 'e eşit alınır).

E_T 'nin 0,2 eV, 0,7 eV ve 1,5 eV, değerleri için, oda sıcaklığındaki τ değeri sırasıyla 1 ns, 1 ms ve 106 yıldır. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} , B^{+3} malzemesinden elde edilen bilgiye göre, fosforesans için optimum E_T değeri 0,65 eV civarındadır [32]. Şöyle ki, 0,2 eV'tan düşük E_T değerleri oda sıcaklığında tuzaktan daha hızlı geri çıkmasıyla sonuçlanır uzun süreli ışımaya engel olur. Öte yandan, 1,5 eV'tan büyük E_T değerleri, yük taşıyıcılarının tuzaklardan serbest kalması için ışınlama uyarılabilen fosforlarda görüldüğü üzere yüksek sıcaklıkta tavlama veya lazer ışığı uygulanmasını gerektirir [33].

Pratik olarak, fosforesans bozunma zamanını maddenin ışınlama uyarılması bitirildikten sonra insan gözünün ne kadar süre ışığı algıladığı ışık yayınının aynı zamanda insan gözünün algılama limitinin 100 katı olan eşik değer 0,32 mCd/m²'ye (metrekaredeki milikandela yani yaydığı foton sayısı) inmesi biçiminde tanımlamak daha uygun olacaktır. Bu uyarılma sanayide kullanım kolaylığı için oluşturulmuş bir benzetmedir [33].

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} , B^{+3} türevleri fosforesans olayı üzerinde yeni açılım ve ilgi alanlarına yol açmıştır. Günümüz mevcut fosforesans malzemeleri 6 ana gruba ayrılabilir. Aşağıda her birinin açıklayıcı örnekleri görülmektedir [33, 34].

(1) Alüminatlar:

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} , B^{+3} (yeşil),

$\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Nd^{+3} , B^{+3} (mavi),

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+2} , B^{+3} (mavi).

(2) Silikatlar:

$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ (mavi).

(3) Alüminosilikatlar:

$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ (mavi).

(4) Oksitler:

$\text{MO}:\text{Eu}^{+3}$ ile $\text{M}^{1/4} \text{Ca, Sr, Ba}$ (turuncudan kırmızıya).

(5) Oksisülfürler:

$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{+3}, \text{Mg}^{+2}, \text{Ti}^{+4}$ (turuncudan kırmızıya).

(6) Sülfürler:

$\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Co}^{+2}$ (yeşil).

Yukarıdaki malzemelerin birçoğu 1 saate yakın fosforesans etkinlik göstermektedir. Aralarında bazılarının etkinliği 10 saate kadar uzanabilir. Bu özellikler güvenlik (yol işaretlerindeki uygulamalar) ve enerji tasarrufu gibi alanlarda etkin kullanım olasılığı sunmaktadır. Son on yılda keşfedilen birçok fosforesans malzeme ve fiziksel özelliklerinin karakterize edilmesine rağmen, bu malzemelerin fosforesans özelliklerini belirleyen üç boyutlu dizilimdeki nokta hatalarının rolü hala tam olarak açıklanamamış ve sorgulanabilir haldedir. Tüm bu fosforesans malzemelerin keşfi, geçiş grubu malzemeleri üzerinde yapılan derinlemesine araştırmaların birer ürünüdür [33].

4.2.1. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ ve türevlerinde fosforesans mekanizması

Günümüzde en çok göze çarpan fosforesans bileşik fiziksel özellikleri tamamıyla bilinen $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}, \text{B}^{+3}$ 'dir. Uzun bir süre boyunca $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ 'nin uzun süreli kalıcı ışınlam özelliği Matsuzawa modeliyle açıklanmıştır. Bu modelin öne sürdüğü açıklamaya göre, Eu^{+2} katyonları $4f^7$ temel hal durumundan, UV ışınlamalarıyla $4f^65d^1$, $\text{Eu}^{+2} (4f^7) + h\nu / \text{Eu}^{+2*} (4f^65d^1)$, değerlik durumuna uyarılırken bu hal f orbitallerinde elektron boşluğu yaratır. Söz konusu geçişi, $\text{Eu}^{+2*} + e^- \rightarrow \text{Eu}^{+1}$ 'in indirgenmesine neden olan, elektron değerlik bandından bir elektron yakalanması izler. Değerlik bandında oluşan elektron boşluğu yer değiştirebilir ve Dy^{+4} katyonunu oluşturmak üzere ($\text{Dy}^{+3} + h^+ \rightarrow \text{Dy}^{+4}$)

Dy^{+3} katyonu tarafından yakalanabilir. Eu^{+2} 'nin yayılım yaparak temel enerji düzeyine dönüşünün, ısı olarak aktiflenmiş bir elektronun değerlik bandından, Dy^{+4} 'ün doldurulmamış ilk enerji seviyesine sıçramasıyla tetiklendiği düşünülmektedir. Bu sıçramayı, sıkışmış boşluğun ışık tarafından oluşturulmuş Eu katyonuna hareketi izler. Matsuzawa modeli bir bakıma, $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$ 'nin Abbruscato, tarafından UV aydınlanması altında, boşlukla oluşan foto iletkenliğini yerleştirmek için formüle edilmiştir. Aynı model daha sonra birçok malzemenin fosforesansını açıklamak için kullanılmıştır, fakat fosforesans özellikleri açıklamak için birçok gerçekleşmesi güç varsayım yapılmıştır. Öncelikle, $Eu^{+2} + e^- \rightarrow Eu^{+}$ 'nin indirgenmesi neredeyse imkânsızdır, aynı şekilde Eu^{+} ve Dy^{+4} 'ün kimyasal kararsızlığından dolayı $Dy^{+3} + h^+ \rightarrow Dy^{+4}$ 'ün oksidasyonu da aynı şekilde imkânsızdır. İkinci olarak, Dorenbos tarafından son kez gösterildiği üzere, öne sürülen Eu^{+} 'nin son $4f^7 5d^1$ elektronik konfigürasyonu ile $VB \rightarrow Eu^{+2*} (4f^{+6} 5d^1)$ geçişi yanlış bir boşluk durumu üzerine kurulmuştur. Bu dezavantajları yüzünden Matsuzawa modeli, Beauger ve Aitasalo tarafından modifiye edilmiştir. Her iki düzenlemede de Eu^{+2} 'nin foto uyarılmasının bilinmeyen bir orijinden veya temel durumda enerji seviyelerindeki oksijen boşluğu kaynaklı belirli hata seviyelerinde sıkışmış elektronun geri dönüşünden kaynaklı enerji aktarımlarıyla gerçekleştiği varsayılır. Bu hata seviyeleri UV uyarılması altında, değerlik bandının azalması yüzünden meydana gelir ve boşlukların katyon boşluklarında tuzaklanmasıyla sonuçlanır. Böylece, foto iletkenlik ölçümünden yola çıkılarak oluşturulan tuzaklama süreci korunur [31-35].

Son zamanlarda $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$, Dy^{+3} sisteminde EPR ölçümlerinden gözlemlendiğine göre Eu^{+2} katyon konsantrasyonu UV ışınları altında azalıp ışınlama durdurulduğu zaman artmaktadır. Gözlem, Beauger, Aitasola ve arkadaşlarının savunduğu enerji transfer sürecini desteklemez. Bu durum $SrAl_2O_4:Eu$, Dy 'nin fiziksel özelliklerini açıklayan yeni bir fosforesans mekanizmasının önerilmesine yol açmış ve önermesi literatürde rapor edilmiştir. Şekil 3.9'de görülen mekanizma aşağıdaki gerçeklere dayanmaktadır.

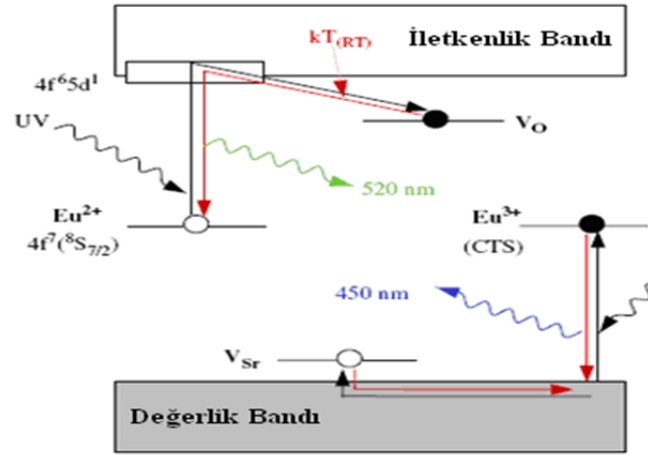
(a) Eu^{+2} katyonlarının d-blok seviyeleri iletim bandının alt kısmı ile kısmen üst üste çıkar (varsayımsal bir bileşim $\text{Sr}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_4$ için yapılan elektronik bant yapı hesaplarına göre).

(b) Eu^{+2} 'nin f^7 temel durumu XPS nin önerdiği yasak bant boşluğunun ortasında uzanır.

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

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

Bu noktada, belirtmek gerekir ki; Eu^{+2} 'nin 5d seviyeleri ve Eu^{+2} 'nin $4f^7$ temel hal durumu Dorenbos tarafından deneysel analizlere göre önerilen bilgiler ile örtüşmektedir [33].



Şekil 4.9. SrAl_2O_4 : Eu ve yardımcı katkılanmış türevlerinin fosforesans mekanizması [33]. (Kırmızı ve siyah oklar tuzaklama ve tuzaklanmanın bozunması süreçlerini temsil etmektedir) (CTS: yük taşınım hali).

SrAl_2O_4 ve $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} için geliştirilen fosforesans mekanizmanın aslı şu şekilde özetlenebilir; UV uyarımı altında, elektronlar işgal edilmiş Eu^{+2} 4f seviyelerinden boş olan 5d seviyelerine ve iletkenlik bandına geçirilirler ve bazıları boş fotonlarla üretilmiş Eu^{+3} katyonlarındaki konumlarda yer alan oksijen boşluklarında (V_O) tuzaklanırlar. Tipik olarak, SrAl_2O_4 'deki oksijen boşluğu seviyeleri, oksijen boşluğunun çevresindeki Al^{+3} iyonlarının sp^3 orbitaline karşılık gelecektir (Şekil 4.9).

Eu bölgelerinde ısı olarak aktive edilmiş radyoaktif yeniden birleşme $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ ve $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy sistemlerinde 520 nm de karakteristik yeşil lüminesans oluşumuna yol açar. Bu aşamada, tuzak içeren lüminesans merkezindeki yakınlığa rağmen, 4f orbitallerinin anlaşmalı doğasından dolayı elektron tuzağından oksitlenmiş durumdaki europium katyonuna doğru hiçbir direkt yeniden birleşme yer almamıştır.

Bahsedilen modelde $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ 'nin boşluk iletkenliği, Mössbauer deneylerinde belirtildiği gibi, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ içinde azalmadan kalan çökelmiş Eu^{+3} katyonlarına atfedilir. UV uyarılması altında, yük transferi iletim bandının üst kısmından temel haldeki Eu^{+2} katyonlarını oluşturmak üzere Eu^{+3} katyonlarına doğru gerçekleşir.

Termolüminesans piklerinin spektrum analizi değerlik bandı içinde oluşan boşlukların katyon boşluk seviyelerinde tuzaklandığını gösterir (örneğin, her katyon boşluğunu çevreleyen yalın çift oksijen atomunun seviyeleri). Tuzaklardan kurtulan boşluklar 450 nm'deki yayınımla oluşan foto-üretilmiş Eu^{+2} iyonlarındaki elektronlarla birleşecektir. Hava ortamında europium katyonlarıyla hazırlanan $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 'nun düşük sıcaklık lüminesans spektrum örnekleri sadece 450 nm'de pik verirken, indirgen atmosfer koşullarında pişirilmiş örneklerin yayılım değeri 520 nm çıkmaktadır [33].

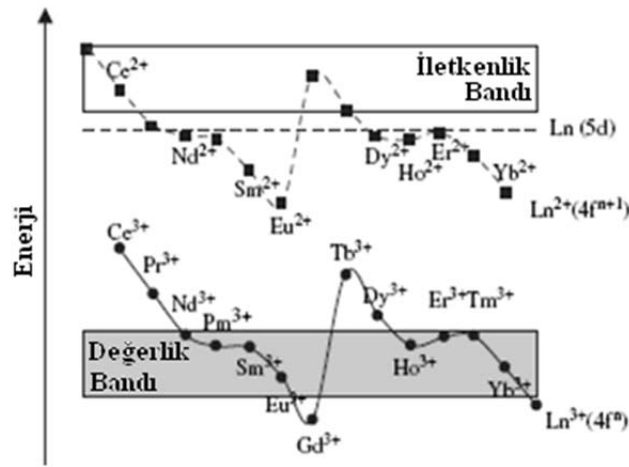
4.2.1.1. Yardımcı ilavelerin etkisi

Europiyum katkılı alimünatların birçoğunun fosforesans bozunma zamanları uygun bir lantanit (Ln^{+3}) ile yeniden katkılanarak oldukça uzatılabilir. Tekrar katkılanmamış $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ ve yeniden katkılanmış $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ 'ların bozunma süreleri aşağıdaki sıralamaya göre artar:

$$\text{Y} < \text{Gd} < \text{yardımcı katkı içermeyen} < \text{Er}^{+3} < \text{Ho}^{+3} < \text{Nd}^{+3} < \text{Dy}^{+3}$$

Yardımcı katkıların fosforesansın bozunma zamanını nasıl etkilediğini anlamak önemlidir. Bu ilavelerin rolünden bahsetmek için aşağıda tartışılan iki hipotez öne sürülmüştür. Dorenbos'a göre, ışık uyarımıyla üretilmiş elektronlar Dy^{+3} iyonları tarafından hapsedilerek, Dy^{+3} bileşiğini Dy^{+2} 'ye indirgemişlerdir. Aslında Dorenbos, Ln^{2+} iyonlarının seviyelerini SrAl_2O_4 'ün iletken bant ve valans

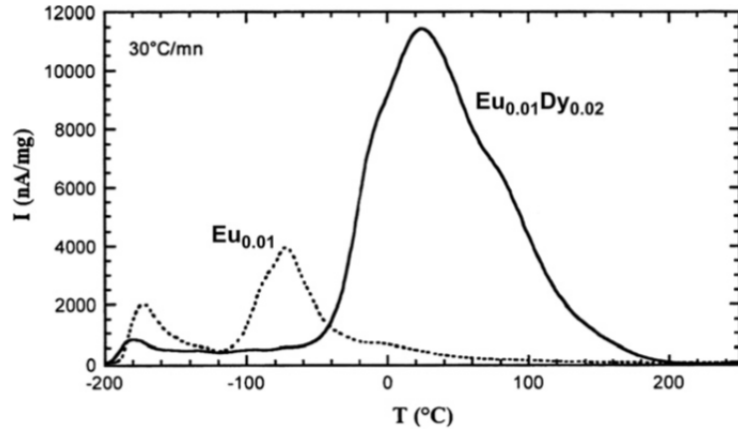
bantlarına göre yerleştirme çabası içinde; birçok oksitin optik soğurma ve lüminesans uyarımlarını analiz etmiştir. Bu araştırmaya göre (Şekil 4.10), Dy^{+2} 'nın $4f^{10}$ temel seviyesi termolüminesans ölçümlerden türetilmiş tuzaklanma derinliklerine benzer şekilde, iletim bandının taban kısmından ~ 9 eV aşağıda olacak şekilde konumlanmalıdır. Dorenbos modeli, çift değerlikli türlerinin enerjilerinin iletim bandının taban kısmından yaklaşık 1 eV değerinde üstünde olduğu Nd^{+3} , Dy^{+3} , Ho^{+3} ve Er^{+3} yardımcı katkılarına kadar genişletilebilir [33-35].



Şekil 4.10. $SrAl_2O_4$ sisteminde üç değerlikli ve iki değerlikli lantanit katyonlarının f^n and f^{n+1} temel durumlarının değişkenliğinin şematik gösterimi [33].

Benzer olarak, Sm^{+3} ve Yb^{+3} gibi üç değerlikli lantanitler, Ln^{+3} iyonları, 2eV'tan daha büyük tuzak derinlikleriyle ($4f^6$ ve $4f^{14}$ durumları ileten bandın 2 eV'tan daha fazla altında kalmalıdır) ve dolayısıyla, daha zayıf fosforesans performansı ile karakterize edilmişlerdir. Bu modelin üç temel yetersizliği vardır. Birincisi, önceden katkılanmamış $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$ 'nin 1 saatten uzun süren iç fosforesansını bu modelde yardımcı katkısız bir tuzak olmaması sebebiyle açıklayamamasıdır. İkincisi, Dy^{+2} , Nd^{+2} , Ho^{+2} , Er^{+2} gibi iki değerli katyonların oksitler içinde kimyasal olarak kararlı olmamasıdır. Üçüncüsü, $SrAl_2O_4$: % 1 Eu^{+2} ve $SrAl_2O_4$: % 1 Eu^{+2} , % 2 Dy^{+3} termo-lüminesans piklerinin özelliklerinin yardımcı katkılama sırasında tuzanın kimyasal yapısının değişmediğini önerecek şekilde birbiriyle benzer çıkmasıdır [33].

Bu fosforesans mekanizmasında, belirli Ln^{+3} iyonlarıyla yardımcı katkılanmaya bağlı fosforesans bozunma zamanındaki uzama, katkılanan katyonlar ve oksijen boşlukları arasındaki etkileşimin sebep olduğu önceden var olan elektron tuzaklarının kararlı hal almalarından kaynaklanır. Bu, SrAl_2O_4 : % 1 Eu^{+2} 'den SrAl_2O_4 : % 1 Eu^{+2} , % 2 Dy^{+3} 'ye geçerken elektronların yeniden tuzaklanmasına atfedilen sadece geniş piklerdeki enerji kaymasıyla tutarlıdır (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. 5 dakika süreyle 254 nm’de uyarılan SrAl_2O_4 :Eu (%1) ve SrAl_2O_4 :Eu (% 1), Dy (% 2)’ye ait termoluminesans eğrileri [33].

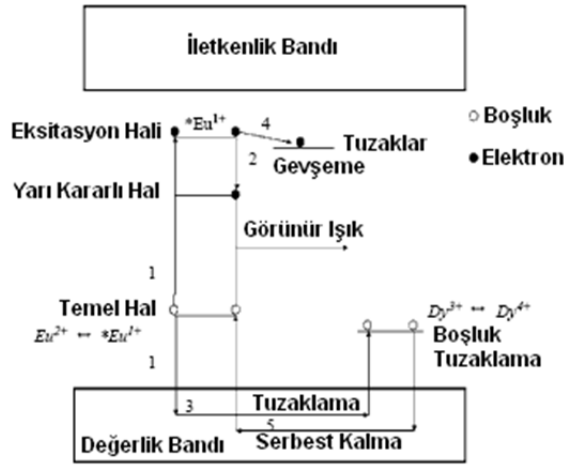
SrAl_2O_4 yapısında Eu^{+2} katyonunun elektron yoğunluğu Sr^{+2} ’den daha fazla kutuplaşabildiği için, kararlı hale gelmek için elektron yoğunluğuna ihtiyaç duyan pozitif yüklü oksijen boşluklarıyla güçlü bir şekilde çekebilmelidir. İkinci bir Ln^{+3} iyonu Sr^{+2} yerine yardımcı olarak katkılандığında fazla pozitif yük sayesinde kararlılık kazanmak için Eu^{+2} ’ye doğru hareket etme eğilimine sahiptir. Dolayısıyla, oksijen boşluk seviyelerine (V_O) veya Sr^{+2} mevkilerindeki Ln^{+3} katyonuna hiçbir elektron transferi olmasa bile, Eu^{+2} katyonları elektron deposu olarak kabul edilmelidir.

Dy^{+3} ’nın Sr^{+2} ’den daha polarize olan elektron yoğunluğu sayesinde Eu^{+2} yakınında konumlanan anyon boşlukları daha fazla etkilenecek ve kararlı hal olarak tuzak konsantrasyonunda artış meydana gelmesine yol açar. Bir yaklaşım olarak, kararlılığın derecesi kabaca değişen ve değiştirilen katyonların iyonizasyon potansiyellerindeki (IPs) fark olarak tahmin edilebilir. IPs’i, değiştirilmiş katyonun IPs’inden daha az olan yardımcı katyonu, oksijen

boşluğunu daha güçlü etkiler ve tuzak derinlikleri daha fazladır [26]. Bu durum fosforun bozunma zamanının ve sırasıyla $Y^{+3} < Gd^{+3} < \text{yardımcı ilave içermeyen} < Er^{+3} < Ho^{+3} < Nd^{+3} \sim Dy^{+3}$ ve $Nd^{+3} < Dy^{+3} < Ho^{+3} < Er^{+3} < Sr^{+2} < Gd^{+3} < Y^{+3}$ sırasına göre artan IP' lerde görülmektedir.

Sonuçta, Matsuzawa, Beauger ve Aitasalo ile Dorenbos'un önerdiği mekanizma, oksitlerin içinde oluşması zor görünen katyonik çeşitlerin bulunmasına ihtiyaç duyar dolayısıyla da yetersizdir. Buna karşılık, bahsedilen fosforesans mekanizması sadece oksitlerde oluşan katyonik çeşitlere bağlıdır ve gerçekçidir. Bu mekanizmada $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ fosforesansı Eu^{+2} katyonlarının UV ışınlanması altında foto-oksidasyonu ile meydana gelmekte olup elektron tuzakları foto-üretilmiş Eu^{+3} iyonlarının yakınındaki oksijen boşluklarıdır. Tuzak derinliği, tuzak yoğunluğu gibi, dopantların elektronik yoğunluklarını pozitif yüklü anyon boşluklarını kararlı yapacak şekilde üzerine dağıtma eğiliminden etkilenmektedir [31-37].

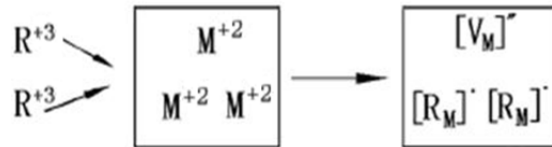
Fosforesans sürecinde Dy^{+3} iyon uygulaması, yapıda birçok tuzak düzeylerinin oluşumuna sebebiyet vermektedir. Şekil 4.12'te görüldüğü gibi UV ışınması ile birlikte Eu^{+2} iyonları uyarılmakta ve elektron-boşluk çiftleri oluşmaktadır. Böylece, elektron eksitasyon haline geçmektedir (Geçiş 1). Daha sonra elektron hızlı bir şekilde yarı kararlı hale gevşer (Geçiş 2). Ayrıca, fosforesans şiddetinin düşmesine yol açan Geçiş 4 oluşumu da gerçekleşebilmektedir. Geçiş 3'te $Eu^{+2} \rightarrow *Eu^{+1}$ dönüşümünün de ortaya çıktığı düşünülmektedir. Sonuçta, görünür ışık boşluğun serbest kalması ile ve elektronla yeniden birleşmesi ile oluşmaktadır (Geçiş 5) [37].



Şekil 4.12. Fosforesans mekanizmasında görünür ışığın oluşumu [37].

Yapılan çalışmalar yardımcı katkı Dy^{+3} 'ün Eu^{+3} komşuluğundaki elektron tuzak sayısını ve derinliğini arttırdığı için fosforesansın iyileşmesinde önemli bir etken olduğunu göstermiştir [37].

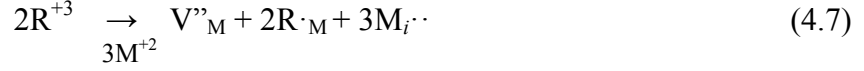
MAI_2O_4 : Eu^{+2} , R^{+3} sistemindeki fosforesans mekanizmasında, elektron ve boşlukların tuzaklanması ve sonrasında iyonlardaki yayılımı sonucunda tuzaklanan ısı olarak salınması söz konusudur. Yardımcı katkı olarak kullanılan malzemelerde, dengede olmayan yer değiştirmelerin etkin mekanizması Şekil 4.13'te verilmiştir [38].



Şekil 4.13. R^{+3} ve M^{+2} iyonlarının yer değiştirmesi sonucu meydana gelen yük dengesizliğinin şekilsel görüntüsü [38].

MAI_2O_4 : Eu^{+2} , R^{+3} sistemindeki kristallerde, M^{+2} iyonları R^{+3} iyonlarıyla yer değiştirebilen tek metal iyonudur. Çünkü Al^{+3} ve R^{+3} iyonlarının boyutları arasında oldukça yüksek bir fark vardır ve bunlar arasında yer değiştirme mümkün değildir. Dolayısıyla, R^{+3} katyonu, Eu^{+2} 'nin yanı sıra, R^{+3} yardımcı ilavesiyle katılanmış Eu^{+2} alüminat fosforunun kristal yapısı içerisindeki M^{+2} ile de yük dengesinin sağlanmadığı bir yer değiştirme yapar. Bileşik içindeki elektriksel yük dengesini bozmamak amacıyla, iki adet R^{+3} iyonu üç adet M^{+2}

iyonunun yerini almalıdır. Bu durumda M^{+2} boşlukları (V_M ve R_M) oluşur. Yer değiştirme süreci için olası bir reaksiyon aşağıdaki denkleme göre gerçekleşebilir:



İki tane R^{+3} 'nın her bir yer değiştirmesi fosfor yapısında iki adet R_M hatası ve bir adet negatif V_M boşluğu oluşturur. Bunun da ötesinde, oksijen boşlukları indirgen atmosferden dolayı da oluşabilir. Sözü edilen tüm bu boşluklar tuzak seviyelerinin meydana gelmesine yol açarlar [38].

Elektron veya boşluk tuzaklarının oluşumu ana latisteki bant aralığında bu iyonların enerji seviyesi pozisyonuna bağlıdır. Bunlar, deneysel olarak hesaplanabilir. Yardımcı katkıların tuzaklarının doğası net bir şekilde anlaşılamamış olup tuzakların gerçek konumunu hesaplamak çok zordur. Elektronların veya boşlukların tuzaklanma ve salınmaları kalıcı fosforesans özelliğini oluşturan temel mekanizma şeklinde tanımlanmıştır [39].

Elektron tuzaklama mekanizmaları genellikle elektron uyarımı ve yerinden uzaklaşmasıyla ilişkilendirilir. Elektronun temel halden uyarılmış hale geçmesini takiben elektron bir tür mekanizmayla tuzağa ulaştırılır. Normal koşullar altında, temel hal ve uyarılmış halin ikisinde de, elektronlar kendi cinslerinden elektronların çevresine lokalize olurlar. Eğer yeterli miktarda foto-enerji sağlanırsa elektronlar iletim bandına ulaşırlar, hareketli hale gelirler ve elektronun delokalizasyonu oluşur. Bahsedilen bu süreç foto-iyonizasyon olarak isimlendirilir. Eğer elektron uyarılmış durumda ana kristalin iletim bandının hemen altındaysa fonon destekli delokalizasyon oluşur. Sınırlı (finite) sıcaklıkta elektronlar ısı olarak delokalizasyonun oluşabileceği iletim bandına uyarılabilirler. Ancak, bu süreç çok sayıda elektron tuzaklayacak dolayısıyla da, kalıcı yayılımı oluşturacak kadar güçlü değildir.

Isıl aktivasyonun gerçekleştiği durumda, salınma hızı (oranı) A , sıcaklık ile ilişkilendirilerek şu şekilde verilmiştir;

$$A = Se^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (4.8)$$

Burada, ΔE ; tuzak derinliği, S ; elektron-fonon etkileşimi frekans faktörü, k : Boltzman Sabiti ve T ; ise sıcaklığı ifade eder. Uyarılmış elektronların tuzağa dönmesine tuzaklama süreci denir.

Eğer yeniden tuzaklanma oranı çok düşükse veya ihmal edilebilir düzeydeyse, sonradan ışımanın sönümlenmesi eksponansiyel bir işlemdir ve aşağıdaki gibi verilir:

$$I = \sum_{i=1}^n I_i e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (4.9)$$

Burada I_i sonradan ışımanın şiddeti, i ; tuzak derinliği, E_i tuzağın mertebesini, n ise malzemedeki çeşitli tuzakların sayısını ifade eder. Bu model, birinci dereceden veya mono moleküler reaksiyon mekanizması olarak adlandırılır.

Eğer yeniden tuzaklanma oranı (hızı) yüksek ise sonradan ışımanın sönümlenmesi daha karmaşıktır ve 2. dereceden mekanizma olarak aşağıdaki gibi verilir:

$$I = I_0 / (1 + \gamma t)^n \quad (4.10)$$

Burada I_0 başlangıç ışıma şiddeti ve n ise malzemeye bağlıdır ve genellikle 2'nin altında bir değerdir. $\gamma = N / A n_{t0}$, eşitliğinde N , $t=0$ 'daki tuzak yoğunluğunu ve A tuzaklanma hızını ifade eder.

Yeniden tuzaklama mekanizmasını anlamak için, genellikle sonradan ışıma ölçüm grafikleri ölçülür. Birinci dereceden ya da ikinci dereceden mekanizmalar için sonradan ışıma özelliği yukarıda verilen eşitliklerle analiz edilebilir [7, 39].

4.2.1.2. B_2O_3 (Bor Oksit) etkisi

Fosforun yayılım şiddetlerinde artış olabilmesi için ana kristaldeki optik merkezlerin yayılım olasılığının artması gerekmektedir. Luo ve arkadaşlarının gözlemlerine göre malzeme difüzyonu bor camı içinde, tane sınırları boyunca meydana gelmektedir. Buna bağlı olarak Eu^{+2} iyonları ve Dy^{+2} iyonları en çok $SrAl_2O_4$ tane sınırlarında gözlenmiştir ve bu durum $SrAl_2O_4:Eu^{+2}, Dy^{+2}$ 'nin

fosforesansını arttırmaktadır. B_2O_3 ilavesiyle hazırlanan numunelerin çok yüksek yayılım şiddetine sahip olması bu şekilde açıklanabilir. Ayrıca, yüksek oranda B_2O_3 içeren numuneler $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de, SrB_2O_4 ve $SrAl_2B_2O_7$ oluşumundan dolayı fazladan alüminyumun ortaya çıkması nedeniyle, az miktarda ikincil faz içermektedir ($Sr_4Al_{14}O_{25}$). $Sr_4Al_{14}O_{25}$ oluşumu ise $SrAl_2O_4$ fosfor yayılım şiddetini düşürmektedir [40].

B_2O_3 ergiticisi $SrCO_3$ 'ün pirolizini arttırır. Bunun da ötesinde, $SrAl_2O_4$ monoklinik yapısındaki tetrahedral konumlarda Al^{+3} iyonları ile yer değiştirerek iyonik çapı Al^{+3} 'den düşük olduğu için yapıda bozunmaya yol açar. Bu iki faktör $SrAl_2O_3$ fazının sentezleme sıcaklığını düşürür ve ana malzemenin kristallerinin büyümesini sağlar. Sinterleme sürecinin düşük sıcaklıklardaki basamaklarında, $SrAl_2O_4$ matrisi katı hal reaksiyonu ile oluşur ve B_2O_3 , SrO ve Al_2O_3 ile reaksiyona girerek $SrAl_2O_4$ tanelerinin yüzeyinde camsı stronsiyum alümina borat tane sınır fazı tabakası oluşturur. Eu ve Dy iyonlarının birçoğu tane sınır fazında yer alırlar. Sadece az miktardaki Eu ve Dy, $SrAl_2O_4$ latisi içerisine girebilir. Sonuçta, $SrAl_2O_4$ tek faz olarak oluşur ancak, uzun ısıldama özelliği zayıftır.

Hovhannisyan'ın $SrO-Al_2O_3-B_2O_3$ sistemi üzerinde yaptığı çalışmalara göre, $SrCO_3$, tercihi olarak H_3BO_3 ile reaksiyona girerek $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde $Sr_3B_2O_6$, SrB_2O_4 ve SrB_4O_7 gibi stronsiyum boratları oluşturmaktadır. Sıcaklığın $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerine çıkmasıyla SrB_2O_4 , Al_2O_3 ile reaksiyona girerek stronsiyum alüminyum borat ($SrAl_2B_2O_7$) oluşturur. Ayrıca, SrB_2O_4 ile $SrAl_2B_2O_7$ arasındaki ötektik karışım $880-980\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında ergimeye başlar. Daha sonra $SrAl_2B_2O_7$ $1015-1080\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında ergir ve en nihayetinde eriyik halde bulunan cam, yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girmeyen bileşenlerin çözünmesine yol açar. SrB_2O_4 fazı $SrCO_3$ ve eriyik B_2O_3 'ten $640\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de elde edilebilir. Daha sonra ile SrB_2O_4 ile Al_2O_3 'nin daha yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girmesiyle belirli miktar $SrAl_2B_2O_7$ fazı oluşturulabilir. Sıcaklığın $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarına yükseltilmesiyle SrB_2O_4 ile $SrAl_2B_2O_7$ arasındaki ötektik reaksiyon yüzünden ve $SrAl_2B_2O_7$ fazının kendiliğinden ergimesi ile borat cam karışımı oluşur. Sonuçta; borat eriyiği içinde çözünen reaktantlar (reaksiyona giren bileşenler) malzeme difüzyonunu hızlandırarak $SrAl_2O_4$ oluşumunu ve büyümesini kolaylaştırır [40].

Pet ve arkadaşları, B_2O_3 ilavesinin süreç sıcaklığını düşürdüğünü ispatlamışlardır. $SrAl_2O_4$; β - SiO_2 'ye benzer olarak doldurulmuş tridimit-benzeri yapıya sahiptir. Uzun ışıma süreli, kimyasal kararlılığı yüksek bir fosfordur. $SrAl_2O_4$ yapısında, Sr^{+2} iyonları, $[AlO_4]^{-5}$ tetrahedralarından oluşan iskeletteki boşluklarda konumlanır. Düşük simetrikli iki farklı bölgede yer alır ve 9 oksijen atomuyla çevrelenir. $SrAl_2O_4$ 'ün iki adet polimorfu vardır. $650\text{ }^{\circ}C$ 'nin altında monoklinik, bu sıcaklığın üzerinde hegzagonal simetriye sahiptir. Yapıda düşük miktarlarda Ca, Ba veya fazla miktarda Al bulunması şeklindeki düzensizlikler, oda sıcaklığında yarı-kararlı hegzagonal formu kararlı hale getirir. Sadece nadir toprak elementleriyle katkılanan monoklinik formun lüminesans özellik göstermesi dolayısıyla numunedeki polimorf miktarının belirlenmesi büyük önem taşır. XRD analizi ile hegzagonal formu saptamak zordur. Çünkü monoklinik ve hegzagonal forma ait desenler örtüşürler. Düşük sıcaklıklarda monoklinik polimorf elde edebilmek için yapıya bor (B) ilavesinin etkisine bakılmıştır. B_2O_3 , $460\text{ }^{\circ}C$ civarında düşük ergime sıcaklığına sahip iyi bilinen bir cam yapıcıdır. Malzemenin difüzyonunu arttıran mükemmel bir ergitici (flaks)'dir. $SrAl_2O_4$ eldesinde genellikle B_2O_3 kullanılır. B_2O_3 ilavesi $SrAl_2O_4$ latisinde AlO_4 yerine BO_4 şebekesinin yapıda yer almasını sağlar. $SrAl_2O_4$ yapısında, çözünen B^{+3} iyonları $[011]$ yönünde izole olmuş düzlemlerdeki tetrahedral mevkilerde Al^{+3} iyonlarıyla yer değiştirirler. Bu yer değiştirme aynı zamanda $SrAl_2O_4$ latisinin büzülmesine yol açar. Diğer taraftan, B^{+3} iyonlarının yer değiştirme sonucu yapıda bulunmasının Dy^{+3} 'nın boşluk tutma kabiliyetini geliştirdiği düşünülmektedir. Bununla beraber, Niittykoski ve arkadaşları, artan bor oksit konsantrasyonlarında $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$ ün UV ışınlaması altındaki lüminesansın geliştiğine ancak, kalıcı lüminesansının bastırıldığına dikkat çekmiştir. B_2O_3 ilaveli $SrAl_2O_4$ 'ün katı hal reaksiyonu ile $Sr_3B_2O_6$ oluşumu gözlenmektedir. Bu durumda, $SrCO_3$ 'ün ayrışmasının hızlanması beklenir ve ara faz olan $SrAl_3O_2$ 'nin oluşum sıcaklığını düşürme yoluyla $SrAl_2O_4$ oluşumunu hızlandırır [41].

Başlangıçta borik asitin yalnızca kristalizasyonu yükselttiği ve oksit malzemelerle birlikte iyi çözünebilirlik özelliğinden dolayı iyi bir yüksek sıcaklık çözücüsü olduğu bilinmekteydi. Ancak, yapılan çalışmalarla birlikte, H_3BO_3 yalnızca süreç sıcaklığını düşürmediği, faz kararlılığını, lüminesans merkezi

oluşumunu ve fosforesans davranışını önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Eğer kristalizasyon gerektiği gibi gerçekleşirse H_3BO_3 ergitici olarak, aktivatorün kristal latisine girişini kolaylaştırır ve lüminesans merkezinin oluşumuna yardımcı olur [42].

Katsumata ve çalışanlarının araştırmalarına göre tek kristalli malzemelerde ergiticinin kullanılmadığı durumlarda tane sınırı difüzyonu meydana gelmez. Dy/Eu mol oranının 0,01 olduğu durumlarda Dy iyonları stokiometrik $SrAl_2O_4$ tridimit yapıya kolay giremezler ve uzun süre ışıdayabilme özelliği zayıftır. Başlangıç karışımındaki fazla alüminyum ve yüksek Dy/Eu oranı tek kristaldeki difüzyon hızını güçlendirerek $SrAl_2O_4$ kristali içindeki Dy katkısının miktarını arttırır. Bundan dolayı, uzun süreli ışıldama yapabilme özelliği oldukça artar. B_2O_3 'ün ergitici olarak kullanılmadığı durumlarda, Eu ve Dy iyonları $SrAl_2O_4$ ana kristal yapısına yüzey difüzyonu mekanizmasıyla nispeten daha yavaş taşınarak girerler ve uzun süre ışıldama özelliği zayıftır. Bahsedilen durumun aksine B_2O_3 ergitici olarak kullanıldığında, Eu ve Dy iyonları $SrAl_2O_4$ ana kristal yapısına tane sınırı difüzyonu mekanizmasıyla daha hızlı bir şekilde taşınırlar ve uzun süreli ışıldama özelliği epeyce iyileştirilmiş olur [43].

Dy⁺³'ün iyonik çapı (0,107 nm), Eu⁺²'ninkinden (0,112 nm) daha düşüktür. Dy⁺³ ve Sr⁺² (0,131 nm) katyonlarının iyon boyutları arasındaki Eu⁺² ve Sr⁺² iyonları arasındaki boyut farkından daha yüksektir. Dy⁺³'ün elektrik yük yoğunluğu Eu⁺² ve Sr⁺² iyonlarından daha fazladır. Bu durumda, Dy⁺³'ün Sr ile yer değiştirmesi Eu⁺²'nin Sr⁺² ile yer değiştirmesinden daha zordur. Daha yüksek konsantrasyonlu Dy⁺³'ün Eu⁺² ile benzer difüzyon hızına sahip olması gereklidir [44].

Şimdiye kadar, 100 den fazla farklı türde fosfor bulunmuştur (Çizelge 1). Bu fosforların birçoğu aktivatör olarak Eu⁺², Eu⁺³, Ce⁺³, Tb⁺³, Sm⁺³, Pr⁺³, Dy⁺³, Er⁺³ ve Tm⁺³ gibi nadir toprak metal iyonlarını içermektedir. UV ve görünür ışık uyarımı altında, 3 değerlikli nadir toprak iyonları uzun süreli ışıma gösterirler, çünkü bu iyonların 5d elektron hali ana (taşıyıcı) malzemenin iletim bandına enerji olarak çok yakındır ve elektronların yeniden konumlanmalarını ve tuzaklanmasını olanaklı kılar. Bu olay genellikle gün ışığında gerçekleşebilir ve ana kristalin türüne göre 4f⁶5d¹'den 4f⁷'ye geçişerek spektrumda farklı bölgelerde

yayınım sağlayabilir. Diğer kalıcı fosforlarda ise V^{+3} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , Ti^{+4} , Sn^{+2} , Co^{+3} gibi ve ns^2 tipindeki Bi^{+3} , Pb^{+2} v.b. geçiş metal iyonları kullanılır [7].

Kalıcı fosforlarda ana kristaller kritik öneme sahiptirler. İlk bulunan fosforlarda daha önce de değinildiği gibi ZnS türü malzemeler kullanılmıştır. Bunların düşük bant aralığı enerjileri (2.16 eV) ve kimyasal olarak kararsızlıkları yüzünden daha uygun host malzemeler keşfedilmiştir. Bunlardan bazıları; Lenard'ın fosforları olan Ca/Sr/BaS, toprak alkali alüminatlardan $SrAl_2O_4$, $Sr_4Al_{14}O_{25}$, $CaAl_4O_7$, $BaAl_2O_4$, silikatlardan $SrSiO_3$, $CaMgSi_2O_6$, $Sr_3Al_{10}SiO_{20}$, $Na_4CaSi_7O_{17}$, oksitlerden SrO ve Y_2O_3 ve oksisülfürlerden Y_2O_2S , Gd_2O_2S 'dir. Sayılanlar arasından, toprak alkali alüminatlar geniş bant aralıkları (~ 6 eV), kimyasal kararlılıkları, % 90'dan fazla kuantum verimlilikleri ve geniş uyarım aralığına sahip olmalarından dolayı daha popülerdirler [7].

Çizelge 4.1. Yayınım merkezlerine göre sıralanan çeşitli kalıcı fosforların dalga boyu ve kalıcılık süreleri

Emisyon Merkezi	Yardımcı Katkı (co-dopant)	Ana kristal (Host Material)	Emisyon Dalga boyu (nm)	Kalıcılık Süresi (saat)
Eu^{+2}	-	$CaAl_2B_2O_7$ ^[45]	510	8
Eu^{+2}	-	$SrAl_{1.7}B_{0.3}O_4$ ^[46]	520	2
Eu^{+2}	-	$SrAl_2SiO_6$ ^[47]	510	24
Eu^{+2}	-	$CaMg_2SiO_6$ ^[48]	438	>4
Eu^{+2}	Dy^{+3}	$SrAl_2O_4$ ^[32]	530	>10
Eu^{+2}	Dy^{+3}	$BaAl_2O_4$ ^[49]	520	>10
Eu^{+2}	Dy^{+3}	$CaAl_2O_4$ ^[50]	500	>10
Eu^{+2}	Dy^{+3}	$MgAl_2O_4$ ^[51]	480	<1 min
Eu^{+2}	Dy^{+3}	$SrAl_4O_7$ ^[52, 53]	480	<1 min
Eu^{+2}	Dy^{+3}	$SrAl_{12}O_{19}$ ^[50]	475	-
Eu^{+2}	Dy^{+3}	$Sr_4Al_{14}O_{25}$ ^[26,29]	424, 486	>20
Eu^{+2}	Dy^{+3}	$Sr_4Al_{14}BO_{25}$ ^[54]	490	>1
Eu^{+2}	Dy^{+3}	$Sr_3Al_2O_6$ ^[55]	618	>1
Eu^{+2}	Dy^{+3}	$Sr_2MgSi_2O_7$ ^[53]	466	5
Eu^{+2}	Dy^{+3}	CaS/SrS ^[57]	616	> 1min
Eu^{+2}	Dy^{+3}	$Sr_2Al_2SiO_7$ ^[58]	484	> 1min
Eu^{+2}	Dy^{+3}	$Sr_2ZnSi_2O_7$ ^[59]	457	-
Eu^{+2}	Dy^{+3}	$Sr_3MgSi_2O_8$ ^[60]	475	5
Eu^{+2}	Dy^{+3}	$Sr_3Al_{10}SiO_{20}$ ^[61]	466	6
Eu^{+2}	Dy^{+3}	$Ca_2MgSi_2O_7$ ^[53]	447,516	5

Çizelge 4.1. (Devam) Yayınım merkezlerine göre sıralanan çeşitli kalıcı fosforların dalga boyu ve kalıcılık süreleri

Eu ⁺²	Dy ⁺³	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ [62]	440	-
Eu ⁺²	Dy ⁺³	Ba ₂ MgSi ₂ O ₇ [53]	505	5
Eu ⁺²	Dy ⁺³	(Sr,Ca)MgSi ₂ O ₇ [63]	490	20
Eu ⁺²	Dy ⁺³	Sr ₂ SiO ₄ [64]	479, 493, 560	>5 min
Eu ⁺²	Dy ⁺³ /Cr ⁺³	Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ [65]	490, 695	>5
Eu ⁺²	Nd ⁺³ /Cr ⁺³	CaAl ₂ O ₄ [66, 67]	440	10
Eu ⁺²	Nd ⁺³	(Sr,Ca)Al ₂ O ₄ [68]	440-517	>10
Eu ⁺²	Nd ⁺³	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ [69]	440	1
Dy ⁺³	-	Sr ₂ SiO ₄ [70]	Beyaz	1
Sm ⁺³	-	CdSiO ₃ [71]	Turuncu-kırmızı	1
Sm ⁺³	Mg ⁺² , Ti ⁺⁴	Y ₂ O ₂ S [72]	Turuncu-kırmızı	1
Sm ⁺³	-	CaAl ₂ O ₄ [73]	Turuncu-kırmızı	-
Sm ⁺³	-/Ti ⁺⁴	Gd ₂ O ₂ S [74]	Kırmızı	-
Tm ⁺³	-	Y ₂ O ₂ S [75]	Turuncu-sarı	>1
Ho ⁺³	-	CaGaS ₄ [76]	560	>1
Mn ⁺²	-	CdSiO ₃ [77]	Turuncu	>1
Mn ⁺²	-	Mg ₂ GeO ₃ [78]	Kırmızı	>1
Mn ⁺²	Sn ⁺²	BaMg ₂ Si ₂ O ₇ [79]	400,660	>1
Mn ⁺²	Ga ⁺³	B-Zn ₃ (PO ₄) ₃ [80]	Kırmızı	0.6
Cu ⁺²	Sn ⁺²	Na ₄ CaSi ₇ O ₁₇ [81]	510	1.5
Cu ⁺	-	ZnS [4]	530	0.6
Cu ⁺	Co ⁺²	ZnS [4]	530	1.5
Bi ⁺³	-	CaS [82]	447	2
Bi ⁺³	Tm ⁺³	Ca _x Sr _{1-x} S [83]	453	5
Pb ⁺²	-	CdSiO ₃ [84]	498	10
Ti ⁺⁴	-/Mg ⁺²	Y ₂ O ₂ S [85]	594	5
V ⁺³	-/Ce ⁺³	MgAl ₂ O ₄ [86]	520	1

5. FOSFORESANS PİGMENTLERİN HAZIRLANMASI

5.1. Başlangıç Malzemeleri

Ticari olarak satılan yüksek saflıktaki kimyasallar birçok fosforun üretimi için uygun özelliktedirler. Sadece sülfür bazlı fosforlar istenmeyen safsızlıklara karşı çok hassas oldukları için bu konuda istisnadırlar. Yeterli derecede saflığa sahip biçimde üretilen ZnS ve CdS tozları ZnS-tipi fosforların eldesinde kullanılırken ek bir saflaştırma işlemine gereksinim duymazlar. Özel fosfor reçetelerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar genellikle kolay ulaşılabilen kimyasallardır. Bunların yerine sıklıkla başkaları tercih edilebilir. Örneğin, CaCO_3 yerine CaO , CaO_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ veya $\text{Ca}(\text{OH})_2$, benzer şekilde MnCO_3 yerine MnO_2 , MnO , MnS , MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ kullanılabilir. Gerekli miktardaki hammaddelerin molce miktarları hesaplanır ve kullanılan bileşikler fosforun pişirimi sırasında kolaylıkla ayrışarak nihai ürün için gerekli yapı taşlarını sağlarlar [17].

5.2. Kimyasal Bileşim

Eğer yüksek miktarda fosfor üretimi gerekli değilse, her bir bileşenin reçetedeki mol oranları korunmak koşuluyla miktarlar sabit bir faktör kullanılarak azaltılabilir. Başlangıç malzemelerinin tartımı hassas yapılmalıdır. Özellikle ev sahibi malzemenin (ana kristal) bileşimini oluşturacak bileşenler maksimum $\% \pm 1$ hatayla tartılmalıdırlar. Seçilen aktivatör ve yardımcı aktivatörlerin bileşimdeki miktarları da hassas bir şekilde ayarlanmalıdır [17].

5.3. Karıştırma

Başlangıç malzemelerinin pişirimden önce çok dikkatli bir şekilde karıştırılması başarılı bir fosfor üretim süreci için çok önemlidir. Uygulanan bazı yöntemler:

Çamur Hazırlama: Düşük tane boyutuna sahip başlangıç tozları, homojen bir çamur elde etmek için su, alkol ve inert veya uçucu bir sıvıyla karıştırılır. Suda çözünen aktivatör kimyasalları suyun içine atılarak çözündürülür.

Bilyeli Yaş Öğütme: Hazırlanan çamur karışımındaki topaklanmaları gidermek ve homojen bir bileşim elde etmek amacıyla porselen/zirkonya bilyelerle öğütülürler. Karışımlar, daha sonra hava ortamında kurutulur ve mekanik olarak toz formuna getirilirler. Bu yöntem az miktarda hazırlanacak numuneler için kullanışsız, bunun dışında etkili bir yöntemdir.

Bilyeli Kuru Öğütme: Kuru toz karışımı, porselen/zirkonya ya da alümina bilyeler ile yaklaşık 1-2 saat öğütülür. Bu yöntem de tozların yaş yöntemdeki gibi kurutulması için zaman harcanmaz; fakat yöntem sadece serbest akış gösteren tozlar için avantajlıdır. ZnO gibi serbest akış özelliği sergilemeyen tozlar için elverişsizdir.

Havanda Karıştırma: Kuru tozlar mümkün olduğunca homojen bir karışım hazırlamak amacıyla agat ya da porselen havanlarda otomatik ya da el ile iyi bir biçimde karıştırılırlar. Bahsi geçen yöntemler içinde en az zaman alan ve az miktardaki numuneler için en pratik yöntemdir. Ancak, diğer yöntemlerle üretilen karışımlara göre mikroskobik ölçekte homojenliği daha azdır [17].

5.4. Kullanılan Altlıklar

Fosfor üretimi için en uygun altlık malzemesi temiz ve yüksek saflıktaki kuvars camıdır. Ancak bazı elemanlar (örn. alkaliler) pişirim sıcaklıklarında istenmeyen şekilde kuvars camla reaksiyona girebilirler. Böylesi problemleri engellemek için başka altlık malzemelerinin kullanımına ihtiyaç duyulmuştur. Saf alümina krozeler bu amaç için en uygun altlık olarak kullanılmaktadır.

Uçucu bileşenler içermeyen ham fosfor karışımları istenen fırın atmosferiyle tam bir etkileşim için üstü açık krozelerde pişirilmelidirler. Uçucu bileşenlere sahip ham fosfor karışımları, fırın atmosferiyle etkileşimi engellemek için çok sıkı kapatılmamış, en azından bazı uçucu bileşenleri altlık içinde tutmaya yarayan krozelerde pişirilmelidirler. Fosfor üretimi için genellikle bir tarafı kapalı silika tüpler kullanılır ve birbiri içerisine yerleştirilirler.

5.5. Fırın

Fosfor pişirimi genellikle 500–1600 °C sıcaklık aralığında çalışmaya elverişli elektrikli fırınlarda gerçekleştirilir. Otomatik sıcaklık kontrolörüne ve yüksek hassasiyete sahip fırınlar tercih edilmelidir. Atmosfer kontrolü çok iyi bir şekilde yapılmalı ve fırın bağlantıları herhangi bir gaz sızıntısına olanak vermeyecek şekilde olmalıdır [17].

5.6. Fırın Atmosferi

Gerçekleşmesi istenilen reaksiyona ve malzemeye bağlı olarak fosforesans pigmentlerin pişirimi birbirinden farklı atmosfer koşullarında yapılır. Oksijen ağırlıklı fosforesans pigmentler (oksitler, silikatlar, fosfatlar v.b.), oksitleyici (O_2), inert (N_2 , Ar_2) veya indirgen (CO , H_2 , NH_3) atmosferde pişirilebilirler. Sülfür esaslı fosforların sülfürizasyonu H_2S veya inert CS_2 atmosferinde gerçekleştirilebilir. Bu gazların birçoğu birbirleriyle değiştirilebilir. Örneğin, fosfor bileşiminin N_2 veya Ar gazları ile pişirimi fark yaratmaz [17].

Reaktif olmayan veya durgun gaz (N_2 gibi) veya çok az indirgen gaz ($< H_2$, N_2 'ye göre hacimce % 1) ortamı hazneye yerleştirmeden önce barlar dikkatli bir şekilde temizlenmiştir. Eu^{+2} iyonlarının tekrar oksitlenmesini engellemek veya minimuma indirmek ve tek değerlikli veya sıfır değerlikli (metal) hale indirgenmesinden kaçınmak önemlidir. Malzemedeki diğer metallerin kristalizasyon süresince aynı oksidasyon halinde kalmaları tercih edilir [44].

5.7. Pişirim Sonrası İşlemler

İstenilen ince tozların elde edilebilmesi amacıyla pişirimi gerçekleştirilen fosforlar öğütme işlemine tabii tutulurlar. Fırından çıkan keklere hassas öğütme yapılmalı veya değirmende öğütülmelidirler. Sert bir öğütme yapılmamalıdır zira bu durum muhtemelen fosfora zarar verebilir.

Pişirim sonrası fosforlar kötü sinterlenmiş topaklar içeriyorsa bu, pişirimde hata olabileceğinin bir göstergesidir. Sinterleme sıcaklığının çok yüksek olması bu hatada etken olabilir.

Bazı fosfor bileşimlerinin pişirim sonrası istenemeyen kalıntıların (örn. halojenler) giderilmesi amacıyla yıkanması gerekebilir.

Bütün fosforlar iri tanelerin giderilmesi için elekten geçirilmelidir. Genellikle 200 meşlik elekler kullanılır ancak, daha düşük tane boyutunun arzu edildiğı durumlar daha ince elek kullanımını gerektirir. Bazı fosforlar serbest akış özelliğı sergilerler ve kolayca elekten geçerler, bazıları ise topaklanma eğilimindedirler. Bu tür tozlara çok ince tane boyutuna sahip Al_2O_3 , SiO_2 , Sb_2O_3 gibi ilavelerle serbest akış yeteneğı kazandırılabilir.

Tüm fosforlar belirli bazı uygulamalarda kullanılabilmek için kapalı ve etiketli kaplarda saklanmalıdırlar. Bazı fosforlar hava ortamında kararlı değildirler ve nem geçirmeyen, sıkıca kapatılmış kaplarda muhafaza edilmeleri önemlidir [17].

6. FOSFORESANS PİGMENTLERİN SENTEZLENMESİ

6.1. Alternatif Fosfor Hazırlama Yöntemleri

Son yıllara kadar fosforesans pigmentlerin hazırlanmasında geleneksel yöntem karıştırma ve pişirim tekniğiydi. Bu yöntemde reaktantlar kuru ya da yaş olarak eksiksiz bir şekilde karıştırılır ve sonrasında uygun atmosferde pişirilirler. Bileşenler arasındaki reaktiviteyi arttırmak amacıyla, reaktantlar mikron mertebesindeki tane boyutlarında seçilirler. Reaksiyonu daha da kolaylaştırmak ve kristalleşmeyi arttırmak için çeşitli ergitici veya erimiş tuzlar sisteme ilave edilirler. Böylece, gerçekleşmesi istenen reaksiyon için interaktif bir ortam sağlanmış olur. Etkileşimi yüksek bir medyum düşük reaksiyon sıcaklığı sağlar ve sentezlenecek fosforun tane boyutunun optimizasyonuna olanak verir [87].

Uygun ergitici reaktant önce ergiyerek bileşenler arasındaki etkileşimi artırır ve bu sayede fosforesans pigmentin kristalizasyonuna ortam sağlar. Fosfor sentezinde uçucu olan ve olmayan iki tür ergitici kullanılmaktadır. Uçucu ergitici genellikle başlangıç malzemeleriyle reaksiyona girerler ve bozunarak ya da buharlaşarak karışımı kendiliğinden terk ederler. NH_4Cl , NH_4Br , AlF_3 ve borik asit (H_3BO_3) en çok kullanılan ergiticilerdir. Oranları genellikle çok düşüktür. Erimiş tuzlar uçmayan ergitici olarak kullanılırlar ve bunlar başlangıç malzemeleriyle reaksiyona girmezler. İsimlerinden de anlaşıldığı gibi daima eriyik formda bulunurlar. Yüksek oranlarda, neredeyse fosfor bileşiminin ağırlıkça % 30'u kadar tuz kullanılır. Erimiş tuzlar karışımı kendiliğinden terk etmezler, genellikle su veya uygun başka bir sıvıyla yıkanarak sistemden uzaklaştırılırlar. Na_2MoO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2SiO_3 ve $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ bu tuzlara örnek olarak verilebilirler.

İstenen reaksiyonu hızlandırmanın bir diğer yolu da kontrollü şartlarda kararsız olan başlangıç malzemelerinin seçilmesidir. Böylesi reaktantlar karbonat ve hidroksit içerirler ve karışımın ısıtılması sonucu CO_2 ve H_2O 'nun yayınımla bileşenlerine ayrılırlar. Bu durum, geride kalan bileşenlerin interaktif spesifik yüzeylerinin arttırılmasıyla etkileşimi daha yüksek bir karışım sağlar.

Yaş yeniden-çöktürme yöntemi kullanılagelen bir diğer yöntemdir. Bu süreçte, başlangıç malzemeleri birbirleriyle atomik veya iyonik seviyede etkileşime girmeleri amacıyla bir çözücü içinde dağıtılırlar ve yeniden çöktürme işlemi başlangıç malzemeleri derinlemesine homojen bir biçimde karıştırılmasıyla gerçekleştirilir. Örneğin; su içinde çözündürülmüş $Y(NO_3)_3$ ve $Tb(NO_3)_3$ karışımı, 2'ye 1 oranında sıcak su içinde çözünmüş oksalik asit ilavesiyle çöktürülebilir. Oksalatlar, düşük sıcaklıklarda (~ 800 °C) ısıtma yoluyla oksitlere dönüşebilen çökeltilerden elde edilebilirler. Alternatif olarak, oksitler işlenebilir çökelti elde etmek amacıyla, direkt sıcak seyreltilmiş nitrik asit içinde çözünebilirler. Bu yöntem, her bir reaksiyon bileşeni için tanımlanabilen çözünmez tuzların varlığında kullanılır.

Püskürtmeli kurutucu yöntemi de lüminesans malzemelerin sentezinde başvurulan yöntemlerdendir. Bu yöntemde, reaktantlar bir çözelti içerisinde dağıtılırlar (genellikle su). Solüsyonun damlaları gaz buharına enjekte edilirler ve aşağı doğru düşürülerek ısıtılırlar. Buharın ısıtılması sonucu çözücü veya su çok hızlı buharlaşır. Sonuçta homojen bir karışım oluşur ve akış yönünde toplanır [87, 88].

6.2. Yanma Sentezi Reaksiyonu İle Fosforesans Pigment Üretimi

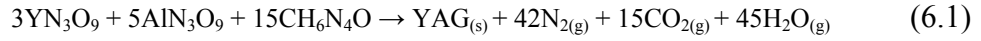
1980'lerin sonlarından itibaren, yanma sentezi reaksiyonu, homojen, kristalin ve ince tane boyutuna sahip fosforların üretimi için daha uzun süreli katı-hal yöntemi ve sol-jel sürecine alternatif olarak keşfedilmiştir. Bu yöntem, uygun oksitleyici (metal nitratlar, amonyum nitrat, amonyum perklorat v.b.) ve organik yakıtların (üre, karbohidraz veya gliserin) kullanılmasıyla oluşan hızlı, ekzotermik ve kendi kendini idame eden bir reaksiyon sağlar. Yanmanın gerçekleşmesinde, ürünlerin oluşumu sırasında yüksek miktarda ısı açığa çıkar. Alüminyum nitrat [$Al(NO_3)_3$] ve karbohidrazdan (CH_6N_4O), alüminyum oksit (Al_2O_3) eldesi negatif entropiye sahip oldukça yüksek ekzotermik reaksiyona bir örnektir.

1990'ların sonlarında, çeşitli araştırma grupları, oksit bazlı fosforların üretimi için yanma sentezi reaksiyonunu kullanmışlardır ve bu teknik birçok kişi için oldukça ilgi çekici hale gelmiştir. Oksit bazlı fosforlar için yanma sentezi

reaksiyonunun avantajı; geniş zamanlı yüksek sıcaklık tavlama ve mekanik ayrışma kademelerini gerektirmeyen kısa süreli bir süreçle iyi kristalize olmuş, ince boyutlu fosforların eldesine olanak sağlamasıdır [89, 90].

Karışım içerisinde yakıtın tamamının metal nitratlarla reaksiyona girdiği metal nitrat-yakıt bileşimleri, nihai üründe herhangi bir kalıntı maddenin kalmadığı stokiyometrik oranlardaki bileşimlerdir.

Aşağıda verilen Eşitlik 1, itriyum nitrat ve karbohidraz arasında meydana gelen, stokiyometrik yanma reaksiyonuna bir örnektir. Reaksiyon sonucunda itriyum alüminyum garnet elde edilir (YAG).



Yanma tamamen gerçekleştiğinde, gaz fazlı ürün olarak N_2 , CO_2 ve H_2O açığa çıkar. Sentezlenen YAG içinde kalıntı faz kalmaz.

Metal nitrat-yakıt karışımlarının stokiyometrisi, elementel stokiyometrik katsayısı (Φ_e) ile açıklanabilir. Bu katsayı, başlangıç karışımının indirgen bileşenlerinin oksidasyonu olarak tanımlanır ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilir (Eşitlik 2).

$$\Phi_e = \frac{\sum (\text{spesifik formüldeki oksitleyici bileşenlerin katsayısı})}{(-1) (\text{spesifik formüldeki indirgen bileşenlerin katsayısı})} \quad (6.2)$$

Yükseltgen ve indirgen bileşenlerin katsayıları, metal nitrat-yakıt karışımının yanma reaksiyonunun eşitlenmiş kimyasal denklığıne göre bulunur. $\Phi_e=1$ olduğunda karışım stokiyometrik, $\Phi_e>1$ ise yağsız, $\Phi_e<1$ ise yakıtça zengin demektir.

Stokiyometrik karışım (Φ_e) için gerekli olan yükseltgen madde/yakıt mol oranı, oksitleyici bileşik içindeki toplam yükseltgen ve indirgen yüklerin toplanması ve bu toplamın yakıt bileşimi içindeki yükseltgen ve indirgenlerin yüklerinin toplamına bölünmesiyle hesaplanır. Hesaplamalarda, oksijen negatif yüke sahip tek yükseltgen bileşen olarak düşünülürken, karbon, hidrojen ve metal katyonları pozitif yüke sahip indirgen bileşenler olarak düşünülürler. Nitrojen inert olarak düşünülür. Örneğin, Eşitlik 1’de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ve $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ yükseltgen, $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ indirgendir.

Yanma reaksiyonları, 500 °C veya daha düşük sıcaklıklarda örtülü fırın ya da ısıtıcı tablalarda başlatılırlar. Bu sıcaklıklar, istenilen fazın kristalize olduğu geleneksel yöntemlerde ihtiyaç duyulan sıcaklıklardan çok daha azdır. Tipik bir reaksiyonda, deiyonize su, metal nitratlar ve yakıttan oluşan başlangıç karışımı 3-5 dk. civarında, kaynar, bileşenlerine ayrılır, su kaybeder ve çatlar. Elde edilen ürün poroz bir köpük görünümündedir. Ekzotermik reaksiyon esnasında açığa çıkan kimyasal enerji sistemi çok hızlı bir şekilde yüksek sıcaklıklara (>1800 °C) ısıtabilir ve bu yolla harici bir ısı kaynağının bulunmadığı durumlarda gerekli olan yüksek sıcaklığı sağlar. Eldesi düşünülen faz dış enerji gereksinimini büyük ölçüde azaltarak elde edilir.

Kullanılan yakıtın türü ve yakıt/yükseltgen oranı adiyabatik alev sıcaklığını (T_f) etkiler. Yakıt, reaksiyonun egzotermitesini ve enerjisini başkalaştırır ve adiyabatik alev sıcaklığını arttırmaya veya azaltmaya yarayan bir yöntem sağlar. Alev sıcaklığı, amonyum nitrat gibi bazı yükseltgenlerin fazladan ilavesiyle veya yakıt/yükseltgen madde mol oranının $\Phi_e=1$ 'e ayarlanmasıyla artırılabilir. Hess Kanunu (Eşitlik 3) yanma reaksiyonunun alev sıcaklığı için kullanılabilir.

$$T_f = T_o + \frac{\Delta H_r - \Delta H_p}{C_p} \quad (6.3)$$

Burada ΔH_r ve ΔH_p reaksiyona giren ve çıkan ürünlerin oluşum entalpileri, C_p ise ürünlerin sabit basınçtaki ısı kapasitesidir.

Yanma sentezi ile üre ve karbohidraz yakıt kullanılarak elde edilen tozlar sentezlendiklerinde lüminesans özellik taşırlar. Glisin kullanılan yanma reaksiyonlarda kristalin lüminesans özellikte toz üretmek için ısı işlem gerektiren amorf toz veya kül elde edilir. YAG: Cr sistemindeki fosforların yayılım spektrumu, alev sıcaklığının lüminesans özelliklere etkisini göndermek amacıyla karbohidraz, üre ve glisin yakıtlarının 1300 °C'deki 1 saatlik ısı işlemi sonucunda elde edilmiştir. Karbohidraz, üre ve glisin için maksimum alev sıcaklıkları sırasıyla 1825, 1780 ve 1210 °C olarak bulunmuştur. Daha yüksek alev sıcaklıklarında elde edilen tozların fotolüminesans şiddetlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum, nihai tozların, kristal boyutu ve aktivatör

iyonlarının bulunduğu ortamın düzensizliği gibi belirli özellikleri üzerinde reaksiyonun alev sıcaklığının etkisinin olduğuna işaret etmektedir [89, 90].

6.3. Fosforesans Pigmentlerin Sol-Jel Yöntemi İle Üretilmesi

Fosforlar, yayınım yapan görüntüleme aygıtlarında toz formunda kullanılırlar. Görüntüleme aygıtlarının kalitesi, kullanılan tozların doğasına bağlıdır, genellikle iyi kristallenmiş, ince ve homojen tozlar tercih edilirler. Bu durum, özellikle alan yayınımlı görüntülemeleri gibi düşük-voltajlı uygulamalarda geçerlidir. Böylesi cihazlarda, düşük enerjili elektronlar fosfor taneleri içinde derinlere sızmazlar ve verimliliği devam ettirmek için fosfor tanelerinin boyutu azaltılır. Katı hal reaksiyonu yöntemi ile hazırlanan fosforların tane boyutları sıcaklığa ve sinterlemenin süresine bağlıdır. Düşük sıcaklıkta gerçekleşen ve kısa süreli sinterleme periyotları sonucunda eğer işlem parametreleri kimyasal reaksiyonların tamamlanmasına izin vermiyorsa ince tanelerin sayısı artarken kristalinite ve tanelerin homojenliği azalır. Problemi çözmek amacıyla genellikle yaş yöntemler kullanılır ve bu yöntemde spesifik bileşenli metalik tuzların sulu solüsyonları tercih edilir. $\text{NH}_4(\text{OH})$ veya oksalik asit, metalik hidroksitler veya oksalatların karışım içinde çökmesine neden olurlar. Bu durumda, çökeltinin bileşenleri moleküler düzeyde birbirleriyle etkileşime girerler ve daha verimli bir reaksiyon gerçekleşir [91].

Fosforların sol-jel yöntemi ile hazırlanmaları yaş yöntem şeklinde sınıflandırılır. Başlangıç malzemesi olarak alkoksitler diye bilinen metal-organik bileşikler kullanılır. Bu bileşikler, sıvı formunda veya organik bir çözelti içerisinde çözülmüş olabilirler. Uygun reagentlerin kullanılmasıyla hidroliz ve jelleşme süreçleri sonucunda alkoksit karışımından homojen jeller elde edilir. Toz veya seramik numune elde etmek için, jeller pişirilebilir, sinterlenebilir veya öğütülebilir.

Sol-jel tekniğinin avantajları:

- (a) Yüksek homojenlikte kimyasal bileşime sahip malzemeler elde edilir. Çok bileşenli moleküler seviyede homojen olan malzemeler üretilir.

- (b) Katkılanan iyonların yüksek homojenlikte dağılımı söz konusudur. Safsızlıkların kümelenmelerinden dolayı belirli bir bölgede konsantrasyon yoğunluğu olmaz ve yüksek oranlarda katkılar kullanılabilir.
- (c) Çok düşük süreç sıcaklıklarında çalışılabilir. Bu sayede hassas organik ve biyolojik moleküller poroz inorganik malzemelere ilave edilebilirler ve organik-inorganik hibrid malzemeler üretilebilir.
- (d) Malzeme mikroyapısı (porozite ve por boyutu) kontrol edilebilir. Yüksek tavlama sıcaklığında yüksek yoğunluğa sahip malzemeler üretilirken ortalama süreç sıcaklıklarında nano boyutta homojen porlar elde edilebilmektedir.
- (e) Sol-jel ile üretilen malzemeler ince filmler ve çok katmanlı kaplamalar olarak hızlı bir şekilde jelleşme periyodunda daldırma veya döndürme yöntemleriyle hazırlanabilirler.
- (f) Sol-jel sürecinde istenmeden de olsa az miktarda kirlilik meydana gelebilir. Daha fazla miktarda kirliliğin olduğu öğütme işlemi gereksizdir. B_2O_3 , H_3BO_3 ve NH_4Cl gibi seramik teknolojisinde kullanılan ve nihai üründe kirliliğe neden olabilen akışkanların kullanımı zorunlu değildir. Sol-jel ile hazırlanan fosforlar tozlaştırma işlemine tabii tutulabilirler, bu esnada bir miktar kirlilik gelse bile, bunlar latis içerisine girmezler ve fosforun optik özelliklerini etkilemezler.

Sol-jel tekniğinin dezavantajları:

- (a) Kurutma ve tavlama kademeleri yavaş ve itinalı yapılmak zorundadır. Aksi durumda, numunelerde çatlak ve çizikler görülebilir.
- (b) Sol-jel numunelerinden kalıntı hidroksilin tamamen uzaklaştırılması çok zordur. Bu organik bileşikleri uzaklaştırmak için, numuneler $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde tavlamlıdır, ancak bu durumda istenmeyen kenar etkileri oluşabilir.

Sol-jel yöntemi görüntüleme aygıtları veya diğer başka teknolojik öneme sahip fosforların eldesinde yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Örneğin, ilk olarak 1975'de Willi Lehmann, katı hal reaksiyonuyla üretilen $SiO_2:CaX_2-Eu^{+2}/Mn^{+2}$ ($X=Cl, Br$ veya I) sisteminde yüksek verimlilikte lüminesans özellik

elde ettiğini belirtmiştir. Bunlar, SiO_2 içinde nano ölçekte topaklanmaların olduğu sol-jel yöntemi ile üretilen malzemelerle aynıdır. Bu tür nanofosfor kompozitlerinin hazırlanmasında iki yöntem vardır:

- (a) Uygun başlangıç malzemeleri seçilerek fosfor alkoksit çözeltisi hazırlanır ve jelleşme basamağından önce SiO_2 solüsyonu içerisine harmanlanır.
- (b) Nanofazlar, katkılanmış SiO_2 veya başka bir malzemedeki agregasyondan ısıtılma işlemi esnasında elde edilebilir. Böylesi nanofosforların emdirildiği camlar bu yöntemle üretilmektedirler.

Sol-jel tekniği, cam veya seramiklerin üretimi amacıyla, metal alkoksitlerin kullanıldığı, hidroliz, jelleşme, kurutma ve ısıtılma işlemi kademelerini içeren bir tekniktir. 1864'ün ilk yarısında bulunur. T. Graham sulu tuz çözeltisinden silika jel elde ederken, M. Ebelmen metal alkoksitlerden elde etmiştir. 1980'lere kadar sol-jel sürecinin potansiyeli tam olarak anlaşılamamış, ancak bu tarihte lazerlerin ve optik camların üretiminde kullanılarak yeniden keşfedilmiştir [91, 92].

6. 4. Fosforesans Pigmentlerin Katı Hal Reaksiyonu İle Hazırlanması

Katı bileşikler yüksek sıcaklıklarda birbirleri ile reaksiyona tabi tutulduklarında, reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan sıcaklıklarda hala katı halde bulunurlar. Bir sıvı faz (eriyik) veya gaz halde ara ürünler kütle taşınımını sağlamak için bulunabilirler.

Hemen hemen tüm fosforlar, yüksek sıcaklıklarda hammaddeler arasındaki katı-hal reaksiyonları ile sentezlenirler. İlk olarak sunucu kristalin, aktivatörlerin ve ergiticilerin yüksek saflıktaki malzemeleri öğütülür, karıştırılır ve daha sonra bir konteynerde pişirmeye tabi tutulur. Pişirim ile elde edilen ürün az veya fazla sinterlenmiştir, öğütülen malzemenin kaba ve çok ince öğütülen taneleri ayrılır. Bazı durumlarda ürün, yüzey iyileştirme sürecine tabi tutulur. Katılar oda sıcaklığında birbirleri ile reaksiyona girmediği için (termodinamik açıdan ürün oluşumu mümkün olsa bile) kayda değer reaksiyon hızlarına ulaşmak için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır. Pişirim sıcaklıkları fosfat fosforları için 900-1200 °C, silikat fosforları için 1000-1300 °C ve alüminat fosforları için 1200-1500 °C'dir.

Çinko sülfür ve toprak alkali ortofosfatlar gibi polimorf malzemeler için pişirim sıcaklığı, gereken kristal tipin oluşabilmesi için, seçilen iki fazın geçiş sıcaklığının üzerinde veya altında olabilir. Katı hal reaksiyonlarının avantajı, reaksiyon girdilerinin kolaylıkla bulunabilirliği ve endüstriyel açıdan tozların üretimindeki düşük maliyettir. Ancak, tüm bileşiklerin kat-katı reaksiyonlar ile hazırlanmaları mümkün değildir. Pişirimin temel amacı yalnızca katı-hal reaksiyonlarının oluşumunu sağlamak değil, uygun ortalama çapta kristalize olmuş taneleri de elde etmektir. Kristal büyümesine yardımcı olmak amacıyla ilave edilen madde ergitici diye adlandırılmaktadır. Ergiticiler düşük ergime sıcaklığına sahip alkali ya da toprak alkali metallerdir. Halojenler ergitici olarak en sık kullanılanlardır.

Katı hal reaksiyon mekanizmaları faz değişimleri, faz sınırlarının oluşumu, çekirdeklenme, difüzyon süreçleri ve son olarak difüzyon kontrollü katı hal reaksiyonlarını içerirler. 4 çeşit katı hal reaksiyonu vardır:

- | | |
|--------------------|---------------------------------|
| (a) bozunum | $A \Rightarrow B + C$ |
| (b) sentez | $A + B \Rightarrow C$ |
| (c) yer-değiştirme | $A + B \Rightarrow C + D$ |
| (d) konsekütif | $A \Rightarrow B \Rightarrow C$ |

Katı hal reaksiyonu yöntemi ile fosforesans pigment üretimi, süreç parametrelerinin kontrol edilebilirliği, gereken hammaddelerin ve süreç maliyetinin az, nispeten zahmetsiz bir süreç ve endüstriyel ortamdaki üretimler için uygun olması dolayısıyla, sıklıkla tercih edilmektedir. Ancak, yöntemin, süreç sonrası öğütme ve yüksek sıcaklıklara çıkma gereksinimi açısından dezavantajları vardır [5].

7. SERAMİK SIRLARI VE FIRIT

Seramikte kullanılan sır, seramik bünyeyi ince bir tabaka şeklinde kaplayan ve pişirildiğinde ergiyen, ince ve camsı bir tabakadır. Seramik sirları olarak adlandırılan bu camların ergime noktaları, üzerine uygulandığı şekillendirilmiş bünyeden daha düşüktür [93-94].

Seramik sirları endüstriyel anlamda kullanıldığında hatasız olmalıdır. Kullanım yerine göre sirların uzun yıllar özelliklerini yitirmemeleri istenir [95].

Sırın görevleri aşağıdaki gibi özetlenebilir;

1. Gövdeyi aşındırıcı sıvı ve gazlardan koruyup, yalıtmak,
2. Gövdenin kendisine etki eden çeşitli mekanik güçlere karşı koyma direncini arttırmak,
3. Gövde üzerinde parlak ve kaygan bir yüzey oluşturmak,
4. Renkli pişen gövdelerin üzerinde örtücü bir tabaka oluşturmak,
5. Seramik bünyelere renk ve doku özellikleri kazandırarak, estetik değerini arttırmak,
6. Ürüne elektriksel, optik ve kimyasal özellikler kazandırmak,
7. Sır altı dekorlarını ya da ortam koşullarının vereceği zararlara karşı ürünü sıvılara ve gazlara karşı geçirmez kılmak,
8. Temizlenebilir bir yüzey elde etmek,
9. Sır altına uygulanan dekoru koruyup, dış etkenlerden yalıtmak [93].

Sırlar çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Pişirim sıcaklığına göre yapılan sınıflandırmada sirlar;

- *Yüksek dereceli sirlar* (yüksek sıcaklıkta pişirilen sirlar) ve
- *Düşük dereceli sirlar* (düşük sıcaklıkta pişirilen sirlar) şeklinde gruplandırılabilir.

Yüksek sıcaklıklar (1120-1440 °C) için, suda çözünmeyen malzemelerle ham sır hazırlanabilmektedir. Düşük sıcaklıklarda (900-1150 °C) pişirilen ürünler için kolay ergiyen bor içerikli sirların kullanılması gereklidir.

7.1. Firitin Tanımı

Karo sırasında kullanılacak hammaddeler bir ön işlemle yüksek sıcaklıkta ergitilerek cam formuna sokulmalıdır. Bu sürece firitleştirme adı verilir [96].

Öğütölüp toz haline getirilmiş seramik hammaddelerin bir reçeteye göre tartılıp karıştırıldıktan sonra eritilmesi ve eriyiğın hızlı bir şekilde soğutulması neticesinde ortaya çıkan cam yapılı ara mamüle firit denir. 1200 °C gibi düşük sıcaklıkların altında pişirilen ara mamüllerin sırlarında önemli miktarda firit bulunur. Sıcaklık düştükçe bileşimdeki firit oranı yükselir. Fayans sırlarında % 90'ın üzerinde firit kullanılır ve bir miktar ince taneli temiz kil yüzdürücü olarak ilave edilir. Porselen gibi yüksek sıcaklıklarda pişirilen mamüllerin sır bileşimlerinde firitin yer almasına gerek yoktur [97].

Firit, duvar karosu sırlarında yüksek oranlarda kullanıldığından, ürünün maliyetini belirleyen en önemli sır hammaddesidir [98].

Firitlerin kullanım alanları;

1. Sır bileşeni
2. Aşındırıcı malzemede özel bağlayıcı
3. Dekorasyon gibi ikincil seramik proseslerinde akışkanlaştırıcı
4. Elektronik bileşenlerin kaplama malzemesi
5. Seramik-metal ve cam-metal contalarında tutucu olarak sınıflandırılabilir [99].

7.2. Firitin Sırdaki Yeri

Firitler 1150 °C'nin altındaki sıcaklıklarda olgunlaşan pek çok endüstriyel sırnın vazgeçilmez bileşenleridir. Çift pişirimle üretilen toprak ürün, Bone China, feldispatik China ve camsı otel ürünlerinin sırları büyük oranda firitli bileşenleri içerir. Karo sırlarının çoğu da yine firit içermektedir. Pek çok sır türünde pişirim sonunda arzulanan bir yüzey görünümü ve dayanım isteniyorsa firit kullanımı gerekmektedir [99].

Firitleri sırlardan ayıran özellikler:

1. Firit bileşenleri nedeniyle özel bir hazırlama aşaması
2. Firit içerisinde yer alan suda çözünabilir bileşenler
3. Olgunlaşma sıcaklığında geniş bir aralığın mümkün olabilmesi dolayısıyla da, uygulanabilecekleri geniş bir ürün yelpazesinin bulunması şeklinde sıralanabilir [100].

7.3. Firitleştirme Teknolojisi

Ergiterek cama dönüştürme işlemi olarak da tanımlanabilen firitleşmenin amacı;

- 1) Suda çözünen maddeler, *örneğin alkali karbonatlar, nitratlar, boratlar* vs. sır çamurunda suda erimiş halleriyle kullanılamazlar. Diğer firit elemanlarıyla birlikte suda çözünmeyen cam şeklinde kullanılırlar. Gözenekli bir bünye, sıra batırılınca önce suda erimiş maddeleri çeker ve sırn bileşimi değişmiş olur. Bisküviye geçen bu maddeler kuruma esnasında kenarlarda kristallenirler. Ayrıca, renk verici oksitler kullanılıyorsa gelişigüzel olarak yayılırlar. Firitleştirme ile renk veren oksitlerin sır içinde daha iyi dağılması sağlanır ve boyama gücü artar.
- 2) Zehirli bileşikler, özellikle kurşun bileşikler *firitleştirilince* zararsız olurlar.
- 3) Ham kullanıldıkları zaman ancak yüksek sıcaklıklarda eriyebilen maddeler, firitte ilave edildiklerinde mükemmel ergitici olurlar.
- 4) Sırlara daha düşük pişirim sıcaklığı sağlarlar.
- 5) Kimyasal olarak bünyeye etki etmezler. Daha ince tabaka halinde uygulandıkları için bünyeye daha iyi uyum sağlarlar.
- 6) Firit kullanımıyla özellikle renkli sırlarda iyi bir homojenlik elde edilir.

Aynı bileşimdeki ham sırlara oranla gelişme sıcaklığında, sırların bileşimine göre 100-150 °C kadar düşüş sağlarlar, dolayısıyla, firitleştirme için harcanan enerji pişirmede kazanılır. Firitli sırların pişme aralıklarının genişlemesi

birçok pişme kusurunun ortadan kalkmasına neden olur. Sır bileşimi firitleştirildiğinde homojen bir yapı kazanması nedeniyle işletmelerde daha güvenilir bir şekilde kullanılır [93].

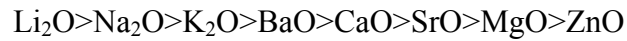
Firitleştirme işleminde; firit bileşenleri, firitleştirme süresi, sıcaklığı, firit hammaddelerinin tane boyutunun etkili olduğu bilinmektedir [93].

7.4. Firitin Bileşimi

Genelde kullanılan pek çok sır fritinin temel asidik bileşeni silikadır. Bunun yanı sıra, cam yapıcı bor oksitte ikincil rol oynar. Fosfat esaslı sır fritleri pek yaygın kullanıma sahip değildir.

Firit ergimesinde silika, akışkanlaştırıcı alkali metalleri olan sodyum ve potasyum bileşikleri ile ısıtılır. Toprak alkaliler, eritmeyi kolaylaştırma, mukavemeti ve kimyasal dayanımı arttırmak maksadıyla kullanılırlar. Firit ve sır bileşimlerindeki asidik, bazik ve amfoterik oksitler molar fonksiyonlar şeklinde ifade edilir.

Akışkanlaştırıcı olarak kullanılan temel firit bileşenlerinin akışkanlaştırma özelliğine etki sırası şöyle verilmektedir [99]:



Ergitme sonrası ortaya çıkan ürün hemen hemen suda hiç çözünmeyen homojen bir camdır. Ticari firit üretiminde kullanılan mineral ve kimyasalların başlıcaları şunlardır:

Silika kumu	SiO_2
Sodyum borat	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Asit borik	H_3BO_3
Kireç taşı	CaCO_3
Feldispatlar	(Soda ve potaş türü)
Kaolen	(Çin kili)

Kurşun oksitler	(Örneğin kırmızı kurşun Pb_3O_4)
Zirkon	$ZrSiO_4$
Çinko Oksit	ZnO
Alkali metal karbonatları ve nitratları	Na_2CO_3 , $NaNO_3$, K_2CO_3 , KNO_3
Daha az kullanılan malzemeler	Li_2CO_3 , Mg, Sr, Ba- CO_3 , Al_2O_3 ve $AlOH_3$ 'ü içermektedir. MgO ve CaO için dolomit kullanılır [99].

7.5. Firit Üretimi

Firit esaslı sırlar, suda çözünebilen hammaddelerin firtleştirilerek kullanım avantajı ve geniş bir sıcaklık aralığında olgunlaşma özellikleriyle farklı bir bölümü oluştururlar [101]. Firtleştirmenin amaçları;

Alkali karbonatlar, nitratlar, boratlar vb. suda çözünebilen maddeler, firiti oluşturan diğer hammaddelerle bir araya getirilip ergitilerek çözünmeyen bir cam oluştururlar. Genelde sulu sistemler olan sır çamurlarındaki çözünen tuzlar sakıncalıdır çünkü bu çözünümle önce sistemde kalması gereken bazı bileşenlerin kaybı söz konusudur. Ayrıca, gözenekli bisküvi bu tuzları absorplama eğilimindedir ve sonuçta da daldırma havuzundaki sır bileşimini değiştirirler. Gözenekli bisküvi tarafından alınan çözünebilir tuzlar, önceden de bahsedildiği üzere kurutma esnasında köşelerde kristallenmeye yol açarlar. Bu kısımlar daha yoğun bir şekilde yanar ve sırda sorunlara neden olurlar. Ayrıca, çözünebilir tuzlar renklerin bozunumlarına sebebiyet verirler.

1. Baryum bileşikler gibi düşük sıcaklıkta reaksiyona girmesi yavaş maddeler firit bileşeni olduklarında akıcılığı kuvvetlendirirler. Daha güçlü akışkanlaştırıcılar firtleştirme performansını artırır ve albenisini de iyileştirirler.
2. Sır hazırlama aşamasında birebir temaslarının sakıncalı olduğu hammaddelerin firtleştirilmesi söz konusu zararları da ortadan kaldırır.
3. Firit, sır yığınının temelini oluşturur. Karşılık geldiği hammadde miktarından daha az yer kaplar. Ayrıca, kimyasal açıdan daha az aktiftir çünkü ayrışmanın ve reaksiyonların olduğu ısı süreçler

tamamlanmıştır. Dolayısıyla, firit kullanıldığında bünyedeki ve sır altı renklerdeki sorunlar minimuma indirilir. Firitleştirilmiş sır daha ince bir tabaka şeklinde uygulanır ve bu sayede de ürün hatlarına daha iyi uyum sağlar.

4. Hammaddeler yoğunluk, boyut, şekil veya sertlik gibi özellikleri açısından farklılık gösterebileceğinden yığında ayrışmaya (segregasyona) neden olur. Firitleştirme bu eğilimi önlediğinden hem yığında hem de son üründe homojenlik sağlar. Ayrıca, sırda renkler daha parlak ve hoştur [102].

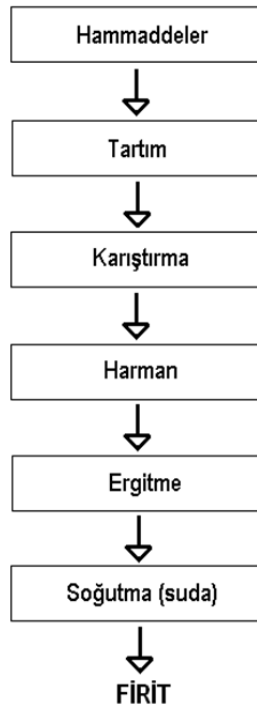
Sır harmanında eğer kurşun bileşikleri mevcutsa sır çamurunun uygulanmadan önce ve uygulama esnasında çok iyi karıştırılması gerekir, aksi takdirde ağır bileşikler çökelirler. Ön ergime sayesinde sır içindeki gazlardan kaynaklanan büyük gözeneklerin giderilme sıkıntısı ortadan kalkar. Diğer yandan, firit esaslı sır yığınının bir miktar ham kilin bulunması ince kabarcıklar gibi problemleri engelleyebilir [102].

7.5.1. Firit üretimini etkileyen parametreler

Firit üretimi ilk bakışta harmanın fırına verilerek ergitilmesi ve fırından alınması gibi basit bir işlem görüntüsü verse de, bu üretimi etkileyen pek çok parametre vardır. Fırın tasarımı, refrakter, ısı transferi ve erime kimyası gibi konuların iyi anlaşılabilmesi halinde fırın verimliliğinde düşüş gözlemlenebilir [101-102]. Tartım, firit üretim sürecindeki en temel ve önemli işlemlerden biridir. Depolanan hammaddeler bir konveyör sistemle tartım silosuna beslenir ve bu işlem her bir hammaddeden istenilen miktarda alınana kadar devam eder. Bazı durumlarda ise ilave edilen hammaddeler direkt olarak torbalarından tartılarak alınırlar. Firitleştirme işleminden önceki süreçleri ve tartımı, bütünüyle bilgisayarlı sistemlerle yapmak daha uygundur çünkü hata yapma riski daha azdır. Ancak, bunun için bütün hammaddelerin bu sisteme uygun silolarda depolanması gerekir. Yığın tartıldıktan sonra iyice karıştırılarak firit fırınına şarj edilmeye hazır hale getirilir [102].

Firit üretimindeki karıştırma işlemi iki kademeli bir süreçtir. İlki ve temel olanı yığını kuru karıştırmak ve ikincisi de fırında karıştırmaktır. Firitleştirme öncesi kuru karıştırma görünürde basittir fakat yığının farklı karakterdeki bileşenlerini katı-katı karıştırma işlemi pek de kolay değildir. Firitleştirme bölümlerinde kullanılan hammaddeler tane boyut dağılımı, yoğunluk, tane şekli ve yüzey özellikleri açısından farklılıklar gösterirler ve dolayısıyla, homojenliğin eldesi zordur. Şekil 7.1’de firit üretiminin akış şeması verilmektedir.

Tamamlanmış bir karışım bütün bileşenleri doğru oranda içermelidir. Yetersiz karıştırma zamanı ve karıştırıcıya kapasitesinden fazla yükleme yapmak karışım yığınının kalitesini bozar. Yetersiz karıştırılmış veya ayrılmaya uğramış yığın da yine aynı şekilde ergimiş firitin kalitesini kötü yönde etkiler [102].



Şekil 7.1. Firit üretimi akış şeması.

7.5.2. Firit hammaddelerinin özellikleri

Bilindiği gibi firitte kullanılan hammaddelerin tane boyut dağılımı, yoğunluk, tane şekli ve yüzey özelliklerinde meydana gelebilecek değişiklikler homojen bir karışım yapmayı zorlaştırır. Bu nedenle, söz konusu özelliklerin iyi

anlaşılması ve kontrol edilmesi gerekmektedir.

Tane Boyut Dağılımı: Karıştırmada en önemli faktördür. Partiküller boyutsal açıdan yaklaşık olarak belirli bir geometrik şekilde tanımlansalar da öğütme ve taşlama nedeniyle, geniş bir şekil ve boyut aralığına sahiptirler. Eğer, iki madde tane boyutu açısından birbirinden epeyce farklıysa, karıştırma esnasında ayrırmaya uğramaları kaçınılmazdır.

Kitlesel Yoğunluk: Toz malzemenin birim hacime düşen ağırlığıdır. Sabit değildir fakat havalandırmanın ve titreşimle mekanik paketlemenin bir derecesi olarak modüle edilebilir.

Gerçek Yoğunluk veya Spesifik Ağırlık: Burada önemli olan, tanelerin ağırlığındaki ve dolayısıyla da bir tanenin ulaşabileceği kinetik enerji seviyesindeki farklılıktır. Karıştırma esnasında, yüksek spesifik ağırlığa sahip küçük boyutlu bir partikül, düşük spesifik ağırlıktaki büyük bir partikülden daha kolay hareket eder ve bu da karışımın homojenliğini etkiler.

Tane Şekli: Düzensiz bir biçimde kırılmış taneler, topaklanmış ya da kristalin halde bulunan firit malzemeleri ve her bir ayrı şekil, karıştırıcıda kendi karakteristik özelliklerini sergiler.

Yüzey Karakteristikleri: Yüzey alanıyla ilgilidir. İnce taneler topaklanmaya (aglomerasyon) müsaittir. Diğer bileşenler ise elektrostatik yük tutabilir ve bazı partiküller pürüzlü bir yüzeye sahip olabilir. Bu karakteristik özellikler, düzgün ve homojen bir karışım eldesini engeller [103].

8. AMAÇ VE ÖNEM

Bu doktora tezinde, belirli dalga boyundaki (görünür aralık) ışığı emerek (soğurarak) karanlıkta yayan, yüksek şiddette ve uzun ışıltama süreli, kalıcı fosforesans özelliğe sahip mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil pigmentlerin üretimi, söz konusu pigmentlerin yeni ürün geliştirme yönünde laboratuvar çalışmalarının yapılması, fabrika ortamında çeşitli duvar karosu sır ve vetroza uygulamalarında endüstriyel denemeleri sonucu gerek dekoratif gerekse işlevsel yeni seramik ürünlerin üretimi amaçlanmıştır. Ayrıca, sıcak ve soğuk cam uygulamalarında kullanımları ile görsel etkisi yüksek sanatsal ve işlevsel camların eldesi hedeflenmiştir.

Fosforesans özelliğe sahip pigmentler pek çok ürün yüzeyinin kaplanmasında değerlendirilebilmelerinin yanı sıra plastik, lastik, polivinil klorür (PVC), diğer sentetik reçineler ve cam ile de karıştırılabilirler. Daha önce de bahsedildiği gibi daha pek çok farklı uygulama alanına sahiptirler.

Bu denli geniş bir kullanım yelpazesine sahip fosforesans pigmentlerin Türkiye’de üretilmiyor olması büyük bir kayıptır. Ayrıca, seramik kaplama alanında Dünya’nın 3. en büyük üreticisi konumunda olan ülkemizin ilgili sektörüne yeni, işlevsel ve dekoratif ürünler kazandırmak markalaşmak adına oldukça önemlidir.

Cam, seramik ve porselen bünyeler ile sırlarda kullanılan, kalıcı ışıltama etkisine sahip fosforlar üzerine gerçekleştirilen ve bilimsel makale olarak yayımlanmış son derece sınırlı sayıda araştırma söz konusudur [9, 10]. Yüksek parlaklık veren, güvenilir, ısı, atmosfer ve kimyasallara karşı dayanıklı, fosforesans ışık yayan bu tür pigmentlerin camlarda kullanımı da çok yaygın değildir. Bu amaçla, tez çalışması kapsamında üretilen pigmentler sıcak ve soğuk cam uygulamalarında denenerek işlevsel ve görsel etkisi yüksek sanatsal camlar elde edilmiştir.

Mevcut çalışmada, fosforesans pigmentlerin bileşim, pişirim sıcaklığı, pişirim süresi, öğütme zamanı ve fırın atmosferi gibi süreç parametrelerinin son ürünün ışıltama özelliklerine ve süresine etkisi, ilave edildikleri ürünlerin pişirim

sıcaklığının ve süresinin ürünün ısıldama özelliklerine ve süresine etkisi, kullanılacakları sır, cam ve vetroza fritleri ile ne gibi etkileşimlerin söz konusu olacağı, nihai ürün özelliklerinin ne yönde etkileneceği ortaya konularak verilerin sağlanması hedeflenmiştir.

Bu hedefler doğrultusunda, mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil renkte ışıma yapabilen fosforesans pigmentler üretilmiş, bileşimde yer alan her bir oksitin optimum oranları belirlenmiş ve en uygun süreç parametreleri tespit edilmiştir. İkinci olarak, duvar karosu bünyelerine uygulanan ve fosforesans pigmentlerle uyum gösterebilen yeni bir frit reçetesi geliştirilmiştir. Bu fritin tane boyutu endüstriyel vetroza fritlerin tane boyutları ile aynı değere getirilmiş ve sırlı duvar karoları üzerine vetroza uygulamaları yapılmıştır. Ayrıca, geliştirilen frit esaslı sır ile duvar karosu bünyeleri sırlanmıştır. Çalışmalar ilk olarak laboratuvar şartlarında daha sonra endüstriyel ortamda yapılmıştır.

İlave olarak, üretilecek böylesi ürünlerin ülke ekonomisine faydasının yanı sıra, söz konusu pigmentlerin farklı ürünlerde değerlendirilmeleriyle ilgili ulusal ve uluslararası literatüre önemli katkıda bulunmak da amaçlanmıştır.

9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışma 4 ana bölümden oluşmaktadır. Bunlar:

1. Mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil renkte, yüksek ışıldama şiddetine ve uzun süreli ışıldama özelliğine sahip fosforesans pigment reçetelerinin oluşturulması, bileşimdeki her bir oksitin optimum miktarlarının ve en uygun süreç parametrelerinin saptanması, pigmentlerin üretimi ve karakterizasyonu,
2. Fosforesans pigmentlerle uyum sağlayabilen, şeffaf özellikte, düşük ısıl genleşme katsayısına sahip, duvar karosu 3. pişirime uygun firit reçetesinin oluşturulması ve üretimi. Üretilen firitin kullanılmasıyla sır eldesi. Firit ve sırların karakterizasyonu,
3. Üretilen pigmentlerin duvar karosu üretimi yapan fabrikaların uygun ürünlerinde kullanılması,
4. Fosforesans pigmentlerin cam ürünlerde değerlendirilmesi. Buna yönelik sıcak cam üfleme ve füzyon yöntemlerinin yanı sıra, geliştirilen soğuk cam dekorasyon tekniği kullanılarak dekoratif ve görsel etkisi yüksek cam ürünlerin eldesi.

Bu bağlamda, fosforesans pigment uygulamaları fabrikaların bizzat kendi üretimlerinde kullandıkları firit ve sırlarla ve bu çalışma kapsamında üretilen firit ve sır ile gerçekleştirilmiştir. Sıcak ve soğuk cam uygulamaları ise, sıcak cam üfleme atölyesinde eriyik haldeki cam ve düz camlar kullanılarak yapılmıştır.

4 ana başlık altında gerçekleştirilen çalışmalar aşağıdaki aşamaları içermektedir:

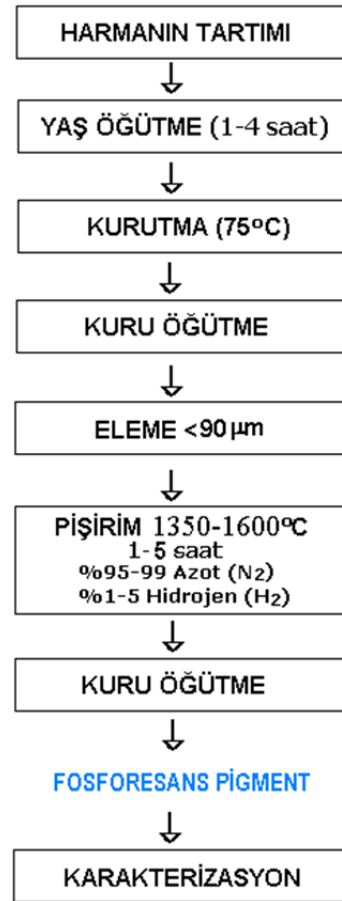
- Fosforesans pigmentlerin sentezinde ve firit üretiminde kullanılan hammaddelerin XRF (X-ışınları Floresans Spektrometresi) analizleri,
- Stronsiyum alüminat: Eu^{+2} , Dy^{+3} sisteminde mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlerin üretimi için literatürün ışığı altında model reçetelerin oluşturulması,

- Üretilen pigmentlerin bileşimlerindeki her bir oksitin miktarı ile ışıltama şiddeti/dalga boyu arasındaki ilişki araştırılarak nihai pigment reçetelerinin geliştirilmesi,
- Üretim sıcaklığı ve süresi, öğütme zamanı, fırın atmosferi gibi süreç parametrelerinin fosforesans pigmentlerin spektroskopik özelliklerine etkileri incelenmesi,
- Elde edilen pigmentlerin, XRD (X-ışınları kırınımı), SEM (Taramalı elektron mikroskobu), tane boyutu ve fosforesans spektrofotometre (Işıma şiddeti ve dalga boyunun belirlenmesi) analizlerinin yapılması,
- Gizem Firit A.Ş.'den temin edilen GF kodlu ticari vetroza firitinin başlangıç firit reçetesi olarak belirlenmesi,
- 3. pişirim şartlarına uygun, düşük genleşme katsayısına sahip, şeffaf firit ve bu firitin kullanıldığı şeffaf sırların geliştirilebilmesi açısından literatür taraması. Başlangıç firit reçetesi üzerinden 15 farklı firit reçetesinin denenmesi. Uygulamalar sonucunda en iyi sonucu veren reçetenin seçilmesi ve S1B olarak kodlanması,
- Üretilen fosforesans pigmentlerin önce fabrikaların kendi kullandıkları vetroza firiti bileşimlerine ilavesiyle denemelerin yapılması. Sır denemelerinin fabrikaların üretimde kullandıkları ticari şeffaf sır ile yapıp direkt üretim hattında pişirimlerin gerçekleştirilmesi,
- Pigmentlerin çalışmada üretilen S1B kodlu vetroza firitine ve bu firitten elde edilen S1BF kodlu sıra katılmasıyla dekor pişirimlerinin sağlanıp fosforesans özellikli, karanlıkta ışık veren yeni seramik ürünlerin eldesi,
- Fosforesans pigmentlerin ürün içerisinde hangi oranda kullanılmaları gerektiğinin laboratuvar ve endüstriyel denemelerle tespiti. Ürüne ilave edilecek fosforesans pigment miktarının son ürünün özelliklerine etkisinin incelenmesi,
- Fosforesans pigmentlerin kullanılacağı sırlı ve vetrozalı ürünlerin pişirim sıcaklığının ve süresinin ürünün ışıltama özelliklerine ve süresine etkisinin araştırılması,
- Sır ve vetroza tabakasının kalınlığının son ürünün ışıltamasına olan etkisinin incelenmesi,

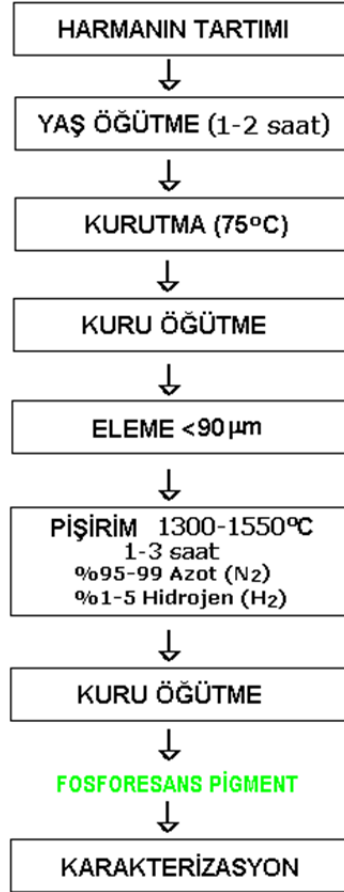
- Sıcak cam üfleme, füzyon ve soğuk cam dekorasyon tekniği ile fosforesans özellikli camların üretimi ve
- Elde edilen fosforesans ışıldamalı ürünlerin karakterizasyon çalışmalarının yapılması.

9.1. Fosforesans Pigmentlerin Üretimi

Mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait üretim akış şemaları Şekil 9.1-9.2’de görülmektedir.



Şekil 9.1. Mavimsi – yeşil fosforesans pigment üretim akış şeması.



Şekil 9.2. Sarımsı – yeşil fosforesans pigment üretim şeması.

9.1.1. Mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlerin üretimi

9.1.1.1. Kullanılan hammaddeler

Amerikan Stanford Materials Firması’ndan temin edilen Lopeph-B kodlu ticari mavimsi-yeşil fosfor pigmentinin ve bu çalışmada kullanılan hammaddelerin XRF analizi sonuçları Çizelge 9.1’de verilmiştir.

Çizelge 9.1. Ticari Lopeph-B tozunun ve çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizi

Hammadde	Oksitler-Ağırlık (%)															
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	SrO	Eu ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Na ₂ O	BaO	Pr ₆ O ₁₁	MgO	Y ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	A.K.*
Lopeph-B	66,07	0,07	0,06	0,05	31,13	0,83	1,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	99,90	0,06	-	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SrCO ₃	-	-	0,18	0,05	58,04	-	-	0,10	0,37	-	-	-	-	-	-	41,26
BaCO ₃	-	0,09	-	0,11	0,13	-	-	0,89	60,39	0,14	-	-	-	-	-	38,25
CaCO ₃	-	0,11	56,40	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	43,09
H ₃ AlO ₃	65,00	0,09	0,03	0,04	-	-	-	0,23	-	-	-	-	-	-	-	34,6
Dy ₂ O ₃	-	0,08	0,09	-	-	-	99,79	-	-	-	-	0,04	-	-	-	-
Eu ₂ O ₃	-	0,23	-	-	-	99,77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Y ₂ O ₃	-	0,07	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	98,55	-	1,31	-	-
Gd ₂ O ₃	-	0,07	-	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99,85	-
Nd ₂ O ₃	-	0,25	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	99,75	-	-
Pr ₆ O ₁₁	0,16	0,16	-	0,27	-	-	-	-	-	99,41	-	-	-	-	-	-

*Ateş Kaybı.

9.1.1.2. Başlangıç reçetesinin hazırlanması

İlk olarak literatür araştırmalarının [104–115] ışığı altında SrCO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , H_3AlO_3 , SiO_2 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , B_2O_3 kullanılmak suretiyle belirlenen model reçete doğrultusunda karışım harmanları hazırlanmıştır (Çizelge 9.2).

Çizelge 9.2. Mavimsi-yeşil pigmente ait başlangıç model reçetesi mol aralıkları

Oksit	Miktar (Mol)
Al_2O_3	7 – 13
B_2O_3	0,1 – 0,2
Eu_2O_3	0,01 – 0,06
Dy_2O_3	0,01 – 0,06
SrO	1 – 6

Bu model reçete üzerinden bileşimdeki her bir oksitin oranlarının ve süreç parametrelerinin (pişirim sıcaklığı ve süresi, öğütme süresi, pişirim atmosferi) pigmentlerin spektroskopik özelliklerine etkileri incelenmiştir.

9.1.1.3. Bileşimdeki oksit miktarlarının optimum oranlarının belirlenmesi

Yapıya giren oksitlerin miktarlarının mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlerin özelliklerine etkilerini belirleyerek optimize edilmiş nihai reçeteyi elde etmek amacıyla bileşimdeki her bir oksitin oranları değiştirilerek reçeteler hazırlanmıştır.

Alüminyum Oksit (Al_2O_3) Miktarının Belirlenmesi

Başlangıç model reçetesi üzerinden alüminyum hidroksitin molce miktarları değiştirilerek, 10-16 mol aralığında H_3AlO_3 kullanılması ile Al/Sr mol oranının pigmentin spektroskopik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, belirtilen mol aralığında değişen miktarlarda Al_2O_3 içeren 4 farklı reçete hazırlanmıştır.

Europiyum Oksit (Eu_2O_3) Miktarının Belirlenmesi

Optimum Eu^{+2} konsantrasyonunu saptamak üzere başlangıç reçetesi üzerinden europiyum oksitin bileşimdeki molce miktarları değiştirilerek 0,01-0,8 mol aralığındaki Eu_2O_3 'ün fosfor sisteminin spektroskopik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, belirtilen mol aralığında değişik oranlarda Eu_2O_3 içeren 6 farklı reçete hazırlanmıştır.

Dispersiyum Oksit (Dy_2O_3) Miktarının Belirlenmesi

Başlangıç reçetesi üzerinden Dy_2O_3 'ün bileşimdeki molce miktarı değiştirilerek 0,01-0,3 mol aralığındaki Dy_2O_3 'ün, fosfor sisteminin spektroskopik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, belirtilen mol aralığında değişik oranlarda Dy_2O_3 içeren 6 farklı reçete hazırlanmıştır.

Bor Oksit (B_2O_3) Miktarının ve Etkisinin Belirlenmesi

Optimum H_3AlO_3 , Eu_2O_3 ve Dy_2O_3 oranları belirlendikten sonra çalışmanın bu bölümünde elde edilen reçete üzerinden bor oksitin bileşimdeki molce miktarları değiştirilerek molce % 1-2 aralığındaki B_2O_3 'in fosforesans pigmentin spektroskopik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, belirtilen mol aralığında değişik oranlarda B_2O_3 içeren 4 farklı reçete hazırlanmıştır.

Nadir Toprak Elementlerinin Etkisinin Belirlenmesi

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ sisteminde mavimsi-yeşil yayınımlı iyileştirmek amacıyla sisteme Eu_2O_3 , Dy_2O_3 ve B_2O_3 'ün yanı sıra Y_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 ve Pr_2O_3 ilave edilerek 4 adet reçete hazırlanmıştır.

Belirlenen reçeteleri hazırlamak amacıyla öncelikle, kullanılacak hammaddelerin bileşimdeki molce oranları hesaplanmıştır. Daha sonra mol ağırlıklarına geçilmiştir. Her bir hammaddenin yaş öğütme öncesi kullanılacak son miktarları tespit edilmiştir. Buna göre, 20 gr pigment karışımı için gerekli hammadde miktarları hesaplanmış ve hassas terazide tartım yapılmıştır.

9.1.1.4. Öğütme ve eleme

Hassas terazide tartılan karışımlar 500 ml kapasiteli alümina hazne içerisine yüklenerek ve izopropil alkol kullanılarak eksenel değirmende 300 rpm hızla öğütülmüştür. Öğütme, fosforesans pigmentlerin spektroskopik özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla 1-4 saat aralığında farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir.

Yaş öğütme sonrası çamurlar 75 °C'lik etüvde bir gün süreyle kurutulmuştur. Oluşan topaklanmaların otomatik agat öğütücüde giderilmesi amacıyla kuru öğütme ile karışım 90 µm'nin altına elenmiştir.

9.1.1.5. Pişirim

Pigment karışımı alümina kroze içerisine yüklenerek Protherm marka PTF 16/50/450 model tüp fırında sinterlenmiştir. Bu aşamada, her iki tarafından sızdırmazlığa sahip alümina tüp içerisine özel hazırlanmış gaz karışımı verilmiştir. Özel gaz karışımı % 95-99 Azot (N₂) ve % 1-5 Hidrojen (H₂)'den aralığında bir bileşimde seçilmiştir. Pigmentler farklı sıcaklıklarda (1350-1600 °C), farklı pişirim sürelerinde (1-5 saat) ve farklı atmosfer koşullarında (% 1-5 H₂) sinterlenmiştir.

9.1.1.6. Pişirim sonrası öğütme

Pişirim sonrasında sert agregalar şeklinde elde edilen fosforesans pigmentlerin, belirli bir tane boyutunun altına indirilmeleri gerekmiştir. Bu amaçla, fırından alınan agregalar otomatik agat öğütücüde öğütülüp 90µm'lik elekten geçirilerek belirli bir tane boyutunun altına indirilmiştir.

9.1.2. Sarımsı-Yeşil fosforesans pigmentlerin üretimi

9.1.2.1. Kullanılan hammaddeler

Çalışmada Bölüm 9.1.1.1.'de kimyasal analiz sonuçları sunulan hammaddeler ve Çizelge 9.3'te XRF analizi sonucu verilen Stanford Materials Firması'ndan temin edilen Lopeph-A kodlu ticari fosfor tozları kullanılmıştır.

Çizelge 9.3. Ticari Lopeph-A pigmentinin kimyasal analizi

Hammadde	Oksitler-Ağırlık (%)						
Lopeph-A	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	SrO	Eu ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃
	46,77	0,09	0,09	0,05	49,62	1,06	2,32

9.1.2.2. Başlangıç reçetesinin hazırlanması

İlk önce, literatür araştırmalarının [116–124] ışığı altında SrCO₃, CaCO₃, BaCO₃, H₃AlO₃, SiO₂, Eu₂O₃, Dy₂O₃, B₂O₃ kullanılmak suretiyle belirlenen model reçete doğrultusunda karışım harmanları hazırlanmıştır (Çizelge 9.4).

Çizelge 9.4. Sarımsı-yeşil pigmentin başlangıç model reçetesi

Oksit	Miktar (Mol)
Al ₂ O ₃	0,3 – 0,8
B ₂ O ₃	0,001 – 0,06
Eu ₂ O ₃	0,001 – 0,01
Dy ₂ O ₃	0,001 – 0,01
SrO	0,1 – 0,6

9.1.2.3. Bileşimdeki oksit miktarlarının optimum oranlarının belirlenmesi

Yapıya giren oksit miktarlarının sarımsı-yeşil pigmentlerin fosforesans özelliklerine etkilerini belirlemek amacıyla bileşimdeki her bir oksitin oranları değiştirilip reçeteler hazırlanmış ve optimum oksit miktarları belirlenmiştir.

Alüminyum Oksit (Al_2O_3) Miktarının Belirlenmesi

Al/Sr oranı, oluşan ana kristal fazını etkilediği için başlangıç model reçetesi üzerinden alüminyum oksitin molce miktarları değiştirilerek 0,1-1,4 mol aralığındaki Al_2O_3 'ün pigmentin spektroskopik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, belirtilen mol aralığında değişik oranlarda Al_2O_3 içeren 8 farklı reçete hazırlanmıştır.

Europiyum Oksit (Eu_2O_3) Miktarının Belirlenmesi

$SrAl_2O_4:Eu^{+2}$, Dy^{+3} fosforunun göreceli ışıltama şiddetini arttırmak amacıyla optimum Eu^{+2} konsantrasyonunu saptamak üzere başlangıç reçetesi üzerinden europiyum oksitin bileşimdeki molce miktarları değiştirilerek 0,002-0,2 mol aralığındaki Eu_2O_3 'ün fosfor sisteminin spektroskopik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, belirtilen mol aralığında değişik oranlarda Eu_2O_3 'li 7 farklı reçete hazırlanmıştır.

Dispersiyum Oksit (Dy_2O_3) Miktarının Belirlenmesi

Dispersiyum oksitin fosfor sisteminin lüminesansı üzerindeki olumlu etkilerinin öneminden dolayı çalışmada başlangıç reçetesi üzerinden bu oksitin bileşimdeki molce miktarı değiştirilerek 0,002–0,2 mol aralığındaki Dy_2O_3 'ün, fosfor sisteminin spektroskopik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, belirtilen mol aralığında değişik oranlarda Dy_2O_3 içeren 6 farklı reçete hazırlanmıştır.

Bor Oksit (B_2O_3) Miktarının ve Etkisinin Belirlenmesi

Europiyum oksit, dispersiyum oksit ve alüminyum oksit oranlarının modifikasyonundan sonra elde edilen reçete üzerinden bor oksitin bileşimdeki

molce miktarları değiştirilerek 0,02-0,1 mol aralığındaki B_2O_3 'ün pigmentin spektroskopik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, belirtilen mol aralığında değişik oranlarda B_2O_3 içeren 4 farklı reçete hazırlanmıştır.

İtriyum Oksit (Y_2O_3) Miktarının Etkisi

İtriyum oksitin bileşimdeki molce miktarları değiştirilerek 0,001-0,007 mol aralığındaki Y_2O_3 'ün fosforesans pigmentin spektroskopik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, belirtilen mol aralığında değişik oranlarda Y_2O_3 içeren 4 farklı reçete hazırlanmıştır.

Al_2O_3 Yerine H_3AlO_3 Kullanımının Etkisi

Maksimum yayılım şiddetinin elde edildiği reçetede alüminyum oksit yerine alüminyum hidroksit hammadde olarak kullanılmış ve fosforesans pigmentin ışıltama şiddeti üzerinde herhangi bir etkisi olup olmadığına bakılmıştır.

Belirlenen reçeteleri hazırlamak amacıyla öncelikle kullanılacak hammaddelerin bileşimdeki molce oranları hesaplanmış daha sonra mol ağırlıklarına geçilmiştir. Her bir hammaddenin yaş öğütme öncesi kullanılacak son miktarları belirlenmiştir. Buna göre 20 gr pigment karışımı için gerekli hammadde miktarları hesaplanmış ve hassas terazide tartım yapılmıştır.

9.1.2.4. Öğütme ve eleme

Hassas terazide tartılan karışımlar 500 ml kapasiteli, alümina bilyeler içeren alümina hazneye yüklenerek ve izopropil alkol kullanılarak eksenel değirmende öğütülmüştür. Öğütme işleminin fosforesans pigmentlerin spektroskopik özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla 30 dk-2 saat aralığında farklı sürelerde öğütme gerçekleştirilmiştir.

Yaş öğütme sonrası çamurlar 75 °C'lik etüvde bir gün süreyle kurutulmuştur. Oluşan agregaları otomatik agat öğütücüde gidermek amacıyla kuru öğütme yapılmış ve karışım 90 μm 'nin altına elenmiştir.

9.1.2.5. Pişirim

Pigment karışımı alümina kroze içerisine yüklenerek Protherm marka PTF 16/50/450 model tüp fırında sinterlenmiştir. Bu aşamada, her iki tarafından sızdırmazlığa sahip alümina tüp içerisine özel hazırlanmış gaz karışımı verilmiştir. Özel gaz karışımı % 95-99 Azot (N_2) ve % 1-5 Hidrojen (H_2) bileşiminde seçilmiştir. Pigmentler farklı sıcaklıklarda (1300-1550 °C), farklı pişirim sürelerinde (1-3 saat) ve farklı atmosfer koşullarında (% 1-5 H_2) sinterlenmiştir.

9.1.2.6. Pişirim sonrası öğütme ve eleme

Pişirim sonrasında sert agregalar şeklinde elde edilen fosforesans pigmentin, belirli bir tane boyutunun altına indirilmesi gerekmiştir. Bu amaçla, fırından alınan agregalar otomatik agat öğütücüde öğütölüp 90 µm'lik elekten geçirilerek belirli bir tane boyutunun altına indirilmiştir.

9.2. Firit ve Sır Üretimi

9.2.1. Kullanılan hammaddeler

Firit ve sır üretiminde kullanılan kaolen, kuvars, alümina, dolomit, kalsit, manyezit, borik asit, zirkon, Na-feldispat, K-feldispat, ZnO , KNO_3 , $BaCO_3$ ve vollastonit hammaddeleri Vitra Karo San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir. Hammaddelere ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 9.5'te sunulmuştur.

Çizelge 9.5. Firit ve sır üretiminde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizi

Hammadde	Oksitler-Ağırlık (%)											
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	SrO	Na ₂ O	BaO	K ₂ O	MgO	ZnO	PbO	A.K.*
ZnO	-	0,05	-	0,05	-	-	-	0,14	0,01	99,67	0,11	-
KNO ₃	-	0,04	0,09	0,02	-	0,11	0,22	40,86	-	-	-	58,66
BaCO ₃	-	0,05	0,05	-	0,23	0,77	77,46	-	-	-	-	21,44
Al ₂ O ₃	97,79	-	0,03	0,05	-	0,44	-	-	-	-	-	-
Kuvars	0,61	98,23	0,04	0,05	-	0,09	-	-	0,04	-	-	-
Vollastonit	1,01	-	45,7	0,24	-	0,26	-	0,14	0,40	-	-	0,65

*Ateş Kaybı.

9.2.2. Başlangıç firit reçetesinin belirlenmesi

3. pişirim duvar karosu vetroza firit ve sırlarında kullanılmak üzere bor oksit (B_2O_3) esaslı şeffaf firit reçetelerinin geliştirilmesi için ilk önce ilgili literatürdeki çalışmalar [125-131] değerlendirilmiştir. Bunların ışığı altında Gizem Firit A.Ş.'den temin edilen ticari vetroza firitine ait reçete başlangıç reçetesi olarak seçilmiş ve GF şeklinde kodlanmıştır.

GF reçetesinin ergime sıcaklığının uygun, fakat ısı genleşme katsayısının istenilenden çok daha yüksek olması yüzünden, bu reçete üzerinden hammadde miktarları değiştirilerek 15 farklı yeni reçete geliştirilmiştir. İlgili firitlere fosforesans pigmentler katılarak duvar karosu bünyeleri üzerine vetroza uygulamaları yapılmıştır. En iyi sonucu veren firit reçetesi (S1B) seçilerek endüstriyel ortamda çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 9.6. GF kodlu standart başlangıç firitinin Seger formülasyon aralığı

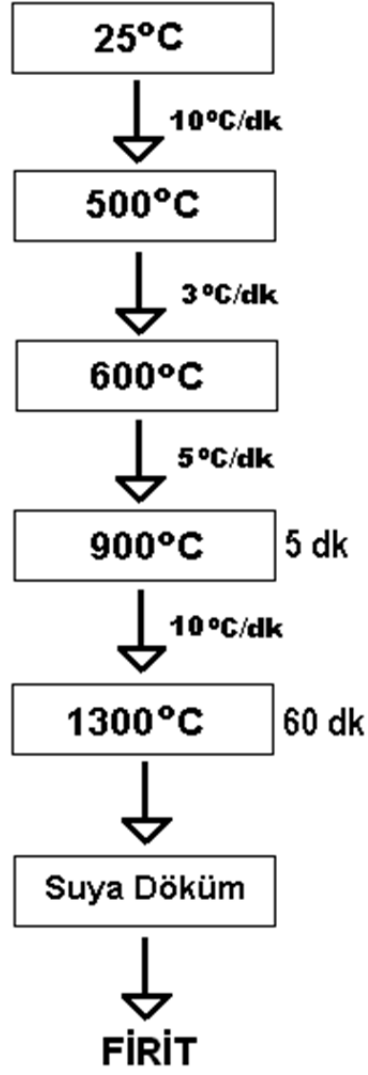
Oksit	Seger Aralığı
Na_2O	0,004-0,006
K_2O	0,002-0,0035
BaO	0,03-0,05
MgO	0,004-0,006
CaO	0,20-0,35
SiO_2	0,6-1,46
Al_2O_3	0,10-0,15
B_2O_3	0,35-0,47

9.2.3. Firit ve sır eldesi

Laboratuvar çalışmalarının başlangıcında üretilen şeffaf firitten elde edilen parlak şeffaf sır Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında üretilmiştir. İlgili firit reçetesi 200 gr'lık yığın halinde tartılmış ve homojen bir şekilde elle karıştırılarak 200 gr kapasiteli, seramik krozelere

yerleştirilip ergitme işlemi için hazır hale getirilmiştir. Daha sonra cam ergitme fırınında (Protherm PLF 160/7) 1450 °C’de ergitilmiştir (Şekil 9.3). Elde edilen eriyik, soğuk suda şoklanarak firit haline getirilmiştir. Üretilen firit endüstriyel uygulamalara uygun vetroza firiti tane boyutuna getirilmek amacıyla öğütmeye tabi tutulmuş ve eleme işlemi sonrası 38-250 µm aralığındaki pigmentler kullanılmıştır. Daha sonra, elde edilen şeffaf firite belirli oranlarda (ağırlıkça % 5-15) mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil fosforesans pigmentler ilave edilmiştir. Üretilen fosforesans özelliğe sahip firitler Vitra Karo San. ve Tic. A.Ş. ve Termal Seramik A.Ş.’nin bünyeleri üzerine vetroza firiti olarak çeşitli desenlerde uygulanmış ve ürünlerin önce laboratuvar şartlarında, daha sonra fabrikaların dekor fırınlarında pişirimleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemelerle, bileşime giren optimum fosforesans pigment miktarı, vetroza firitinin gramajı, en uygun pişirim sıcaklığı ve süresi belirlenmiştir.

Çalışmanın bir sonraki aşamasında duvar karosu uygulamalarında kullanılacak 3. pişirim dekor sırnı elde etmek amacıyla, üretilen firitler Çizelge 9.7’de sunulan oranlarda, alümina bilye içeren hızlı porselen sır değirmenlerine yüklenmiş ve karışımlar 50 dk yaş öğütmeye tabi tutulmuştur. Öğütmenin belli bir kademesinde (son 5, 10, 15 ve 20. dakikada) mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil fosforesans pigmentler sır bileşimine ilave edilmiştir. Hazırlanan fosforesans özellikteki sırlar Vitra Karo San. ve Tic. A.Ş. ve Termal Seramik A.Ş.’nin standart, sırlı pişmiş ve astarlı pişmiş duvar karosu bünyeleri üzerine ragle ve pistole yardımıyla uygulanıp 3. pişirim dekor fırınlarında denemeler yapılmıştır. Sır ve vetroza uygulamalarıyla ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 9.5.’te sunulmuştur. Yine bu aşamada, pişirim sıcaklığı ve süresi, kullanılan fosforesans pigment miktarı gibi parametrelerin optimum değerleri belirlenmiştir.



Şekil 9.3. Laboratuvar ortamında firit yığınlarına uygulanan ergitme rejimi.

Çizelge 9.7. Değirmene yüklenen sır bileşeni oranları

Malzeme	Ağırlıkça %
Firit	95
Kaolen	5
Su	70
Karboksimetilselüloz (CMC)	0,03
Sodyumtripoli fosfat (STPP)	0,02

9.3. Sır ve Vetroza Uygulamaları

Çalışmanın bu aşamasında, sır ve vetroza kalınlığı, pişirim sıcaklığı ve süresi, kullanılan fosforesans pigment miktarı gibi parametrelerin optimum değerleri belirlenmiştir. İlk olarak, fabrikaların üretimde kullandıkları ticari şeffaf firit ve sırlar ile denemeler yapılmış, ancak, ürün bazında olumlu sonuçlar elde edilememiştir. Dolayısıyla, mevcut çalışma kapsamında laboratuvar şartlarında üretilen S1B kodlu vetroza firitinin endüstriyel ortamda uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Fosforesans pigmentlerin vetroza uygulamaları 2 farklı yöntemle yapılmıştır:

- *Vetroza firitine doğrudan belirli miktarlarda pigment ilavesi:* Bu amaçla, ilk olarak ağırlıkça % 5-15 aralığında mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil fosforesans pigmentler S1B kodlu vetroza firitine eklenerek farklı desenlerdeki baskı elemlerinden geçirilmiş ve pişirim uygulanmıştır.
- *Fosforesans pigment-medyum karışımı üzerine firit uygulaması:* Bu uygulamada pigment-medyum (ağırlıkça % 5-15 pigment) karışımı baskı eleğinden geçirilerek istenilen desen oluşturulmuş, daha sonra S1B kodlu vetroza firiti aynı desendeki baskı eleğinden geçirilip medyum-pigment karışımının üstü firitle kaplanmış ve pişirim uygulanmıştır.

Gerçekleştirilen vetroza uygulamaların her birinde aşağıda belirtilen parametrelerin optimum değerleri tespit edilmiştir.

- Vetroza firitinin kalınlığı
- Pişirim sıcaklığı (920-1130 ° C)
- Pişirim Süresi (35-40 dk)
- İlave edilen fosforesans pigment oranı (Ağırlıkça % 5-15)

Vetroza çalışmalarında olduğu gibi sır denemelerinde de farklı uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Bunlar;

- Astarlı pişmiş bünyeye üzerine fosforesans pigment içerikli şeffaf sır uygulaması
- Şeffaf sırlı pişmiş bünyeye üzerine fosforesans pigment içerikli şeffaf sır uygulaması

Gerçekleştirilen 2 farklı yöntemde, ilk olarak, şeffaf sır doğrudan fabrikaların üretim hattından temin edilmiş, litre ağırlığı gereken değere (~1650 gr/lt) ayarlandıktan sonra belirli oranlarda fosforesans pigment ilavesi yapılmıştır. Daha sonra, fabrikaların üretim hattında pişirim gerçekleştirilmiştir. Devamında, S1B firitinden elde edilen S1BF kodlu şeffaf sır ile ilk önce laboratuvar ortamında, daha sonra endüstriyel ortamda denemeler yapılmıştır.

Sırlamalar fabrikaların bünyesindeki Ar-Ge laboratuvarlarında pistole ve ragle kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sırlı numuneler etüvde 2 saat kurutulduktan sonra laboratuvar tipi rulolu hızlı pişirim fırınında (Nannetti Faenza ER 30) numunenin pişirim rejimine uygun olarak pişirilmişlerdir. Laboratuvar ortamında geliştirilen uygun reçetelerin endüstriyel denemeleri için sır hazırlama işlemi Vitra Karo San. ve Tic. A.ř. Sır ARGE Departmanı laboratuvarında ve Termal Seramik A.ř. bünyesindeki Ar-Ge laboratuvarında, sırlı bünyelerin pişirimi Vitra Karo San. ve Tic. A.ř. Fabrikası'ndaki hızlı tek pişirim fırınında ve Termal Seramik A.ř. duvar karosu 2. pişirim 2 nolu fırında gerçekleştirilmiştir.

Yapılan sır uygulamalarının her birinde aşağıda belirtilen parametrelerin optimum değerleri tespit edilmiştir.

-Pişirim sıcaklığı (920-1130 C)

-Pişirim Süresi (35-40 dk)

-Sır-pigment karışımının karıştırma süresi (5-20 dk)

-İlave edilen fosforesans pigment oranı (Ağırlıkça % 5-15)

9.4. Cam Uygulamaları

9.4.1. Soğuk cam uygulamaları

Soğuk cam uygulamalarında, fosforesans sarımsı-yeşil ve mavimsi-yeşil pigmentler termoset polimerlerden oluşan epoksi reçine ile karıştırılıp sanatsal cam objeler ve düz camlar üzerine dekoratif uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Ortalama tane boyutu $\sim 10 \mu\text{m}$ olan fosforesans pigmentler epoksi reçine içerisine ilave edilmiş, topaklanmanın engellenmesi için otomatik mikser yardımıyla 10 dk karıştırılmıştır. Fosforesans pigmentlerin reçine içerisinde homojen dağılımı sağlandıktan sonra ağırlıkça % 17 oranındaki uygun özellikte sertleştirici ile karıştırılmıştır. Fosforesans pigment-reçine karışımının bir miktar sertleşerek akışkanlığının azaltılması amacıyla belirli bir süre (~ 10 dk) beklendikten sonra cam objeler ve düz camlar üzerine uygulamalar yapılmıştır. Özellikle dik yüzeylere sahip objelerle gerçekleştirilen çalışmalarda reçinenin cam yüzeyinden akmadan yüzeyi kaplaması için bir miktar sertlik kazanmış olması gerekmektedir. Direkt akıtma yöntemi kullanılmıştır. Düz camlar üzerine yapılan dekor çalışmalarında ise ilk önce, kumlama bantı (yapışkanlı folyo) kesilerek istenilen desen oluşturulmuştur. Ardından, tek taraflı yapışma özellikli kumlama bantı düz cam üzerine yapıştırılmış ve cam yüzeyinin kumlama yoluyla aşındırılıp indirgenmesiyle istenilen desenin eldesi amacıyla deseni oluşturan bölgeler açıkta bırakılmıştır. Kumlama sonrası indirgenen bölgeler fosforesans pigment-epoksi reçine karışımı ile doldurulmuş ve sertleşme işlemi için oda sıcaklığında bekletilmiştir. Karışım tamamen donduktan sonra cam üzerindeki bant kaldırılarak karanlıkta parlama özelliği sergileyen dekoratif ve işlevsel camlar elde edilmiştir. Fosforesans pigment oranı, uygulama ve karıştırma yöntemlerinin karanlıkta ışık verme özelliği ve dekoratif görünüm üzerindeki etkileri incelenmiştir.

9.4.2. Sıcak cam uygulamaları

Üretilen fosforesans pigmentler, sıcak cam üfleme ve füzyon yöntemleri ile elde edilen sanatsal camların yüzeylerine uygulanarak sonuçlar irdelenmiştir. Sıcak cam üfleme yöntemiyle üretilen camlarda ergimiş cam fırınından alınan fiska yüzeyine homojenliği sağlamak adına eleme yoluyla fosforesans pigmentler serpiştirilmiştir. Daha sonra, fiska üzerine bir kat daha cam sarılarak üfleme ile şekillendirilmiştir. Düz camlarla yapılan füzyon tekniğinde ise öncelikle, istenilen tasarımın oluşturulması için cam yüzeyi tek taraflı koruyucu bantla kaplanmıştır. Ardından, deseni oluşturan ve açıkta kalan bölgelerde kumlama yöntemi ile aşındırma yoluyla derinlik elde edilmiştir. Sonrasında ısı genleşme katsayısı düz camlar ile uyumlu bir firit ile fosforesans pigmentler karıştırılıp deseni oluşturan derin bölgeler bu karışım ile doldurulmuştur. Fırına yerleştirilmeden önce koruyucu bantlar çıkarılmıştır. Firitle karıştırmanın amacı; füzyon işleminin yapıldığı sıcaklıkta fosforesans pigmentlerin firit ile etkileşime girerek yayılmasını sağlamaktır. Fosforesans pigment oranı, uygulama ve karıştırma yöntemlerinin karanlıkta ışık verme özelliği ve dekoratif görünüm üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmada elde edilen fosforesans pigmentler, sıcak cam üfleme ve füzyon yöntemleri ile üretilen camlarda kullanılarak sonuçlar irdelenmiştir. Şekil 9.4'te sıcak cam üfleme denemelerine ait fotoğraflar sunulmuştur. Şekil 9.5'te ise koruyucu bantla kaplanan cam örnekleri ve füzyon fırını görülmektedir.



Şekil 9.4. Sıcak cam üfleme yöntemi ile fosfor ısıldamalı cam üretimine ait fotoğraflar.



Şekil 9.5. Füzyon yöntemi ile fosforesans özellikte düz cam üretimi ile ilgili fotoğraflar.

10. UYGULANAN TESTLER VE ANALİZLER

10.1. Kimyasal Analiz

Çalışmada kullanılan hammaddelerin, ticari mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlerin ve GF kodlu firitin kimyasal bileşimleri Rigaku Marka ZSX Primus model XRF (X-ışını floresans) cihazıyla tespit edilmiştir.

6 gr lityum tetraborat ile 0,6 gr analizi yapılacak toz tartılarak agat havanda homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Karışım otomatik eritiş cihazında platin kroze içerisinde ergitildikten sonra kalıba dökülmüş ve 40x3 mm (çap x kalınlık) ebadında cam tablet elde edilmiştir. Söz konusu tablet XRF cihazına yerleştirilerek ilgili malzemenin kimyasal analizi yapılmıştır.

10.2. Tane Boyut Dağılımı Analizi

Ticari mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil fosforesans pigmentler ile çalışmada üretilen pigmentler ve vetroza firitlerine (GF kodlu ticari firit ve çalışmada üretilen S1B kodlu firit) ait tane boyutu ve dağılımı analizleri lazer kırınımı prensibine göre çalışan, 20 nm-2000 µm arasında ölçüm aralığına sahip Malvern marka Hydro 2000G model lazer tane boyut analizi cihazı ile belirlenmiştir.

10.3. Mikroyapı ve Elementel Analiz

Ticari fosforesans pigmentlere, çalışmada üretilen mavimsi-yeşil ve sarımsı yeşil fosforesans pigmentlere ve üretilen duvar karolarına ait mikroyapı çalışmaları Zeiss marka Supra 50VP model alan yayınlı elektron tabancalı (FEG) taramalı elektron mikroskopunda (SEM) yapılmıştır. Ayrıca, oluşan kristallerin kimyasal bileşimini belirlemek için EDX analizi uygulanmıştır.

10.4. Faz Analizi

Ticari mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil fosforesans pigmentler ile çalışmada üretilen numunelerde oluşan kristal fazlar Rigaku marka Rint 2000 serisi XRD (X-ışını kırınım) cihazı ile Cu tüpüne 40 kV gerilim ve 30 mA akım uygulanarak belirlenmiştir. Analizler toz formunda ($<63\mu\text{m}$) gerçekleştirilmiş ve $10-70^\circ$ arasında $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızı ile 2θ açısıyla taranarak ölçümler tamamlanmıştır.

10.5. Yayınım (Emisyon)/Uyarılma (Eksitasyon) Dalga Boyu ve Şiddeti Ölçümü

Ticari mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil fosforesans pigmentler ile çalışmada üretilen fosforesans pigmentlere ve fosforesans özellikteki duvar karolarına ait yayılım/uyarılma dalga boyu ve şiddeti ölçümleri Perkin Elmer marka LS55 model fosforesans spektrofotometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Toz numuneler için yüksek saflıkta kuvars cam hazne, kitlesel numuneler için ise katı numune tutucu kullanılmıştır. 200-900 nm dalga boyu aralığında yapılan ön-tarama (pre-scan) analizi ile her bir numunenin uyarılma dalga boyu belirlenmiş ve elde edilen sonuçtan hareketle uyarılma-yayınım ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

10.6. Işıldama Süresi (Afterglow) Ölçümleri

Ticari mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil fosforesans pigmentler ile çalışmada üretilen fosforesans pigmentlere ve fosforesans özellikteki duvar karolarına ait yayılım/uyarılma dalga boyu ve şiddeti ölçümleri Perkin Elmer marka LS55 model fosforesans spektrofotometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler aynı sürede (60 sn) uyarılmış ve daha sonra Time Drive modunda ışıldama şiddetlerinin ne kadar sürede sönümlendiğini ölçmek amacıyla analiz yapılmıştır.

10.7. Isı Mikroskobu Analizi ve Viskozite Ölçümü

Üretilen firitlerin ergime davranışları ve viskoziteleri Misura marka ısı mikroskobuyla belirlenmiştir. Numune hazırlama aparatıyla yaklaşık 2x3 mm (çap x yükseklik) ebatlarında preslenen silindirik numuneler alümina altlık üzerinde cihaza yerleştirilmiş ve analizleri yapılmıştır. Öncelikle ticari firit ile çalışmada üretilen S1B kodlu firitin ısı mikroskobu analizleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra mavimsi-yeşil ve sarımsı yeşil fosforesans pigment ilavesinin firitlerin erime davranışlarına etkisini belirlemek amacıyla S1B firiti içerisine ağırlıkça % 5, 10 ve 15 oranında pigment katkısı yapılarak ısı mikroskobu analizleri gerçekleştirilmiştir.

10.8. Isıl Genleşme Katsayısı Tayini

Firitlerin ısı genleşme katsayıları Netesh marka DIL 402 PC model dilatometre cihazı ile belirlenmiştir. Numuneler hazırlanıp şekillendirildikten sonra ilgili fırın rejimine göre pişirilmiştir. Numunelerin boyutları elmas diske sahip kesme cihazında 5x5x50 mm'ye (genişlik x kalınlık x uzunluk) getirilmiş, kenar paralellikleri sağlanmış ve cihaza yerleştirilerek 10 °C/dakika ısıtma hızıyla 600 °C'ye kadar ısıtılarak analizleri gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle, GF kodlu ticari firit ile çalışmada üretilen S1B kodlu firitin ısı genleşme katsayıları tespit edilmiş, daha sonra mavimsi-yeşil ve sarımsı yeşil fosforesans pigment ilavesinin firitlerin ısı genleşme katsayılarına etkisini belirlemek amacıyla S1B firiti içerisine ağırlıkça % 5, 10 ve 15 oranında pigment katılarak ısı mikroskobu analizleri yapılmıştır.

10.9. Parlaklık Ölçümü

Yeni geliştirilen firitten hazırlanan sırlar duvar karosu bünyesine uygulanıp hızlı pişirildikten sonra 60°'deki parlaklık değerleri Minolto Multi-Gloss 268 model parlaklık ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Parlak sırların ölçümü

yapılırken en düşük standart sapma 60° açıda elde edildiğinden parlaklık tayininde bu değer kullanılmıştır.

10.10. Standart Testler

Bu testler sırlı duvar karoları için Türk Standartları Enstitüsü (TSE) tarafından günümüzdeki teknik ve uygulamaya dayanılarak hazırlanmış standartlara göre yapılmıştır [132].

10.10.1. EN ISO 10545-8: Lineer ısı genleşmenin belirlenmesi

Lineer ısı genleşme katsayısı α , aşağıdaki formül ile Celsius derecesi başına 10^{-6} olarak ($10^{-6} / ^\circ\text{C}$) hesaplanır (Eşitlik 6.1) ve virgülden sonra birinci ondalık olarak belirtilir.

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \times \frac{\Delta L}{\Delta t} \quad (6.1)$$

Burada;

L_0 = Deney numunesinin ortam sıcaklığındaki uzunluğu,

ΔL =Ortam sıcaklığı ile 100 °C arasında deney numunesinin uzunluk artışı,

Δt = Sıcaklık artışıdır.

10.10.2. EN ISO 10545-9: Isı şokuna dayanıklılığın belirlenmesi

Karolar önce çıplak gözle 25-30 cm uzaklıktan, kusurları bakımından incelenmiştir. Su emme oranı % 10 (m/m)'den büyük olan sırlı duvar karoları, sırlı yüzeyleri aşağı gelecek şekilde 15 °C'de tutulan soğuk su banyosu üzerindeki alüminyum taneciklerle temasta olacak biçimde yerleştirilmiştir. Deney numuneleri 145 °C'deki etüve konularak, üniform sıcaklığa ulaşınca kadar (genellikle 20 dakika) tutulmuştur. Daha sonra karolar tekrar düşük sıcaklık şartlarına geri getirilmiştir ve bu işlem 10 defa tekrarlanmıştır.

Daha sonra, deney numuneleri, çıplak gözle 25-30 cm uzaklıktan, yaklaşık 300 lx ışık altında, görünür kusurları bakımından incelenmiştir. Kusurları meydana çıkarmaya yardımcı olmak için, uygun bir boya (az miktarda ıslatıcı madde içeren metilen mavisinin % 1'lik sulu çözeltisi gibi), deney numunelerinin sırlı yüzeylerine fırça ile sürülmüş ve bir dakika beklendikten sonra boya nemli bezle silinmiştir.

10.10.3. EN ISO 10545-11: Sırın çatlama dayanımının belirlenmesi

Karolar önce çıplak gözle 25-30 cm uzaklıktan, yaklaşık 300 lx ışık altında görünür kusurları bakımından incelenmiştir. Numuneler otoklava, aralarında hava boşluğu kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Otoklav basıncı, bir saat içinde 500 kPa, 159 °C'ye ulaşınca kadar yavaş yavaş yükseltilmiş ve 2 saat bu basınçta tutulmuştur. Sonra buhar kesilip, basınç mümkün olduğu kadar çabuk atmosfer basıncı seviyesine düşürülmüş ve numuneler 0,5 saat otoklavda soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra, deney numuneleri otoklavdan çıkartılıp, düz bir yüzey üzerine tek tek yerleştirilip tekrar 0,5 saat süre ile soğumaya bırakılmıştır.

Deney numunelerinin sırlı yüzeyleri üzerine, az miktarda ıslatıcı madde içeren metilen mavisinin % 1'lik sulu çözeltisi gibi bir boya fırça ile sürülmüş ve bir dakika beklendikten sonra nemli bir bezle boya silinmiştir. Çizikler ve kütle çatlakları ile karıştırmamaya dikkat ederek, deney numuneleri sır çatlakları bakımından incelenmiştir.

10.10.4. EN ISO 10545-13: Kimyasal maddelere dayanıklılığın belirlenmesi

Bu test kapsamında numuneler deney çözeltilerinin etkisine maruz bırakılarak belirli bir süre sonunda oluşabilecek hasar gözle incelenmiştir.

Sulu Deney Çözeltileri

1. Ev Kimyasalları

Amonyum klorür çözeltisi, 100 g/l.

2. Yüzme Havuzu Tuzları

Sodyum hipoklorit çözeltisi, 20 mg/l, yaklaşık % 13 (m/m) aktif klor içeren teknik saflıkta sodyum hipokloritten hazırlanan.

3. Asit ve Alkaliler

Düşük Konsantrasyonlar (L)

- a) Hidroklorik asit çözeltisi % 3 (v/v), konsantre hidroklorik asitten ($\rho=1,19\text{g/ml}$) hazırlanan,
- b) Sitrik asit çözeltisi, 100 g/l,
- c) Potasyum hidroksit çözeltisi, 30 g/l.

Yüksek Konsantrasyonlar (H)

- a) Hidroklorik asit çözeltisi % 18 (v/v), konsantre hidroklorik asitten ($\rho=1,19\text{g/ml}$) hazırlanan,
- b) Laktik asit çözeltisi, % 5 (v/v),
- c) Potasyum hidroksit çözeltisi, 100 g/l.

Deney numunelerinin hazırlanması aşamasında uygun bir çözücü ile (metanol) yüzey iyice temizlenmiştir.

Deney Çözeltilerinin Uygulanması

Silindirin kenarına 3 mm kalınlığında sızdırmazlık malzemesi muntazam bir tabaka halinde sürülmüştür. Silindir, sırlı yüzeyin yeni hazırlanmış kısmı üzerine baş aşağı çevrilerek konmuş ve kenar çevresi sızdırmazlık malzemesi ile kapatılmıştır.

Deney çözeltisi 20 mm yüksekliğe kadar doldurulmuştur. Ev kimyasallarına, yüzme havuzu tuzlarına ve sitrik aside dayanımın belirlenmesi için, deney çözeltisi deney numunesi ile 24 saat temasta bırakılmıştır. Daha sonra, silindir kaldırılmış ve sızdırmazlık maddesi tamamen uzaklaştırılıncaya kadar, uygun bir çözücü ile sırlı yüzey temizlenmiştir.

Hidroklorik asit ve potasyum hidroksite dayanım deneyi için, deney numunesi deney çözeltisi ile 4 gün temas halinde bırakılmıştır. Günde bir defa deney düzeneği hafifçe çalkalanmış ve deney çözeltisi seviyesinin değişmemesi sağlanmıştır. İki gün sonra deney çözeltisi değiştirilmiş ve iki gün daha geçtikten sonra silindir kaldırılarak sızdırmazlık maddesi tamamen uzaklaştırılıncaya kadar, uygun bir çözücü ile sırlı yüzey temizlenmiştir.

Sınıf Tayini

Denenen numuneler değerlendirilmeden önce yüzeyleri tamamen kurulanmış ve kurşun kalem incelemesi yapılmıştır. İşlemi geçen karolar gözle inceleme, kurşun kalem deneyi ve yansıma deneyine tabi tutulmuş ve Şekil 6.7'deki sınıflandırma sistemi uygulanmıştır.

Ev kimyasalları ve yüzme havuzu tuzları ile hazırlanan deney çözeltileri için,

Sınıf GA (V): Görülebilir değişiklik yok (Hafif renk değişimi kimyasal etkileşim sayılmaz).

Sınıf GB (V): Görünüşte belirgin değişiklik var.

Sınıf GC (V): Orijinal yüzeyde kısmen veya tamamen bozulma.

Düşük konsantrasyonlar (L) ile hazırlanan deney çözeltileri için,

Sınıf GLA (V): Görülebilir değişiklik yok (Hafif renk değişimi kimyasal etkileşim sayılmaz).

Sınıf GLB (V): Görünüşte belirgin değişiklik var.

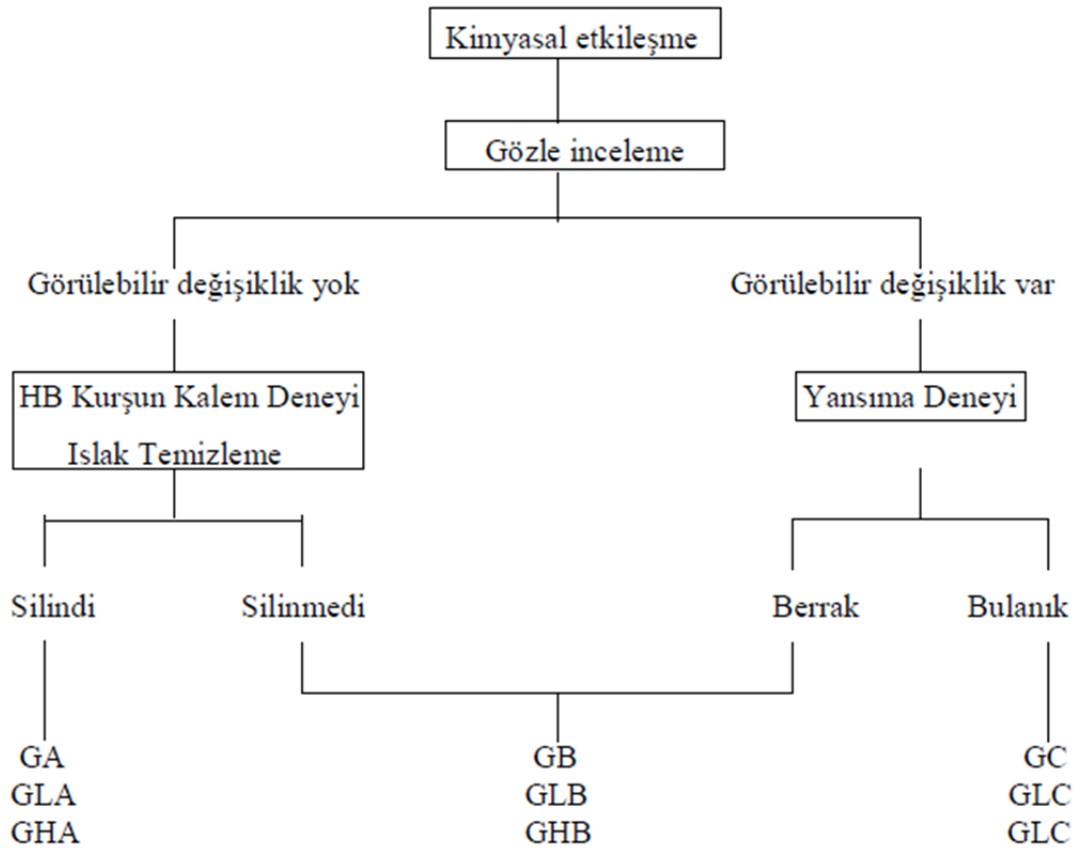
Sınıf GLC (V): Orijinal yüzeyde kısmen veya tamamen bozulma.

Yüksek konsantrasyonlar (L) ile hazırlanan deney çözeltileri için,

Sınıf GHA (V): Görülebilir değişiklik yok (Hafif renk değişimi kimyasal etkileşim sayılmaz).

Sınıf GHB (V): Görünüşte belirgin değişiklik var.

Sınıf GHC (V): Orijinal yüzeyde kısmen veya tamamen bozulma.



Şekil 10.1. Sırlı karoların kimyasal dayanımlarına göre sınıflandırılması.

10.10.5. EN ISO 10545-14: Lekelenme dayanımının belirlenmesi

Karoların üst yüzeyi deney çözeltileri ve maddeleri ile 24 saat etkileşim halinde bulundurulmuş, daha sonra yüzeyleri belirli temizleme yöntemlerine tabi tutulmuş ve son olarak görüntü değişiklikleri kontrol edilerek lekelenme dayanımları tayin edilmiştir.

Kalıntı bırakan lekелendirici (krem, macun vb. maddeler) olarak ince yağ içinde yeşil renklendirici madde ve ince yağ içinde kırmızı renklendirici madde (sadece yeşil renkli karolar için) kullanılmıştır. Kimyasal ve oksitleyici etkili lekелendirici olarak alkoldeki çözeltisi 13g/l olan iyot, film oluşturan lekелendirici olarak zeytinyağı uygulanmıştır.

Temizleme işleminde kullanılan maddeler;

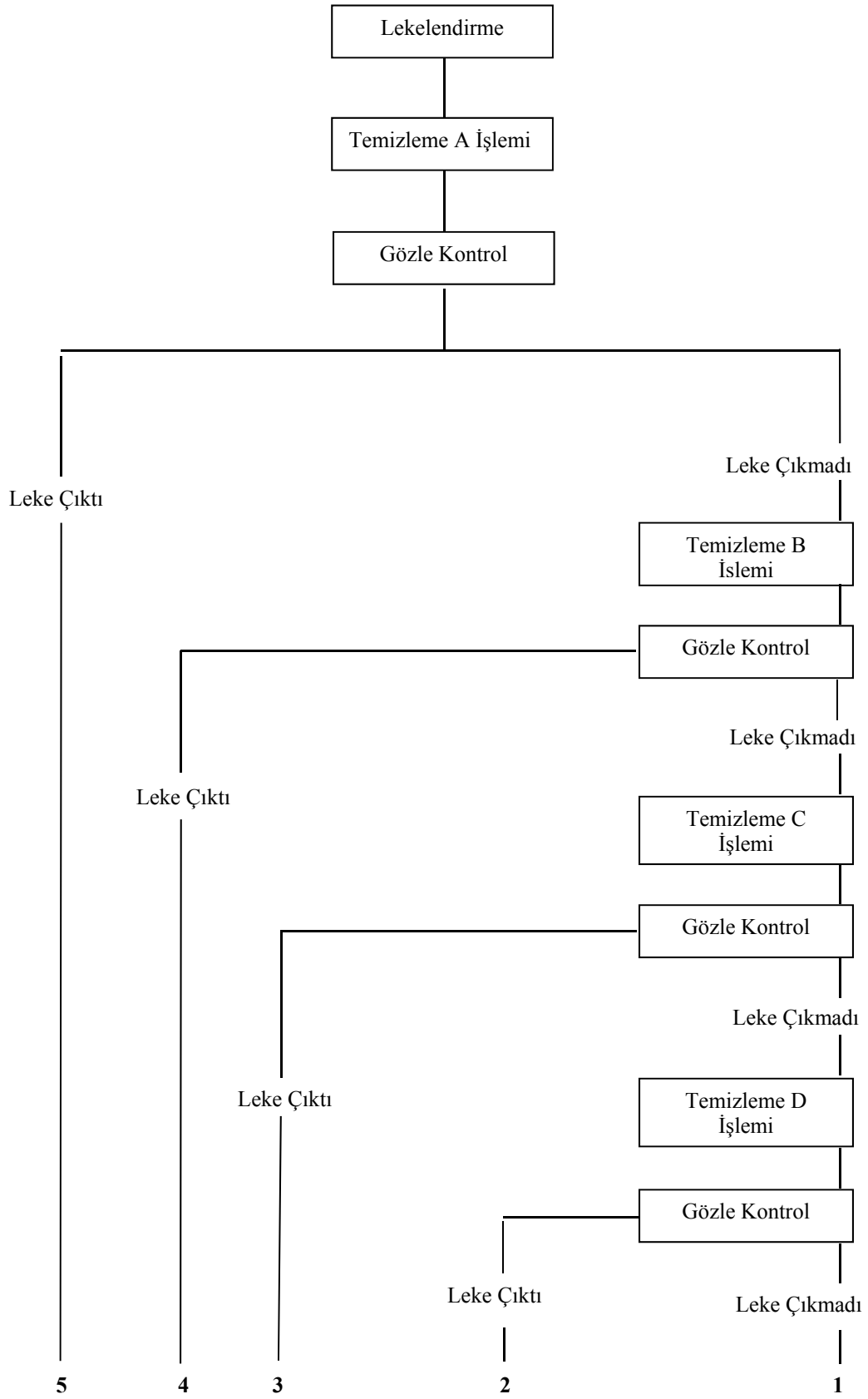
- Sıcak su (55 °C sıcaklıkta)

- Zayıf temizleme maddesi (aşındırıcı içermeyen, pH'ı 6,5-7,5 olan ticari madde)
- Güçlü temizleme maddesi (aşındırıcı içeren, pH'ı 9-10 olan ticari temizleme maddesi)

Uygun çözücüler;

- Hidroklorik asit çözeltisi (hacimce % 3'lük, konsantre ($\rho = 1,19\text{g/ml}$) HCl'den hazırlanmış)
- Potasyum hidroksit çözeltisi, 200g/l'lik
- Aseton

İşlemlerin sonunda seramik yüzeyler Şekil 6.8'de verilmiş olan sınıflara ayrılmıştır.



Şekil 10.2. Lekelenmeye dayanıklılık deney sonuçlarına göre sınıflandırma.

11. FOSFORESANS PİGMENTLER İLE İLGİLİ SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Yapılan çalışmada Standford Materials Firması'ndan temin edilen ticari fosforesans pigmentler ve bu çalışmada üretilen fosforesans pigmentler incelenmiştir.

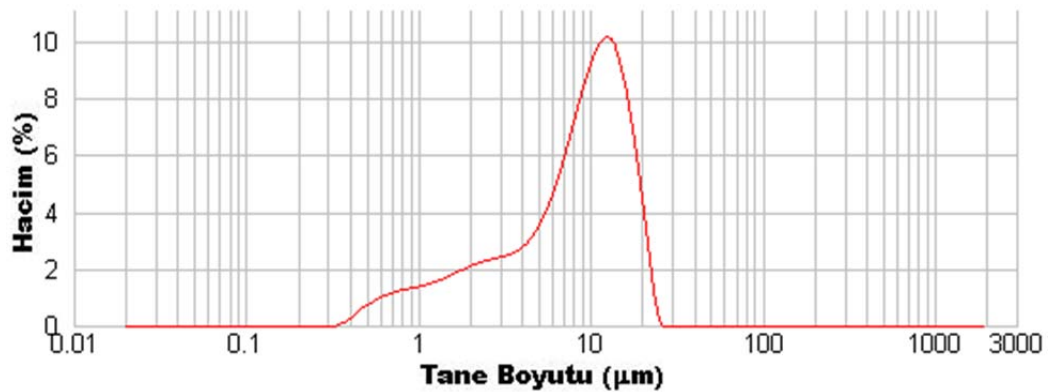
11.1. Mavimsi-Yeşil Fosforesans Pigmentler ile İlgili Sonuçlar ve Tartışmalar

11.1.1. Kimyasal analiz sonuçları

Çalışmada kullanılan hammaddelerin ve ticari fosforesans pigmentin kimyasal analizleri Bölüm 8'de sunulmuştur. Hammaddelerin bileşimlerinde SiO_2 ve Fe_2O_3 gibi safsızlıkların düşük olması fosforesans özelliklerin iyileştirilmesi bakımından önem arz etmektedir.

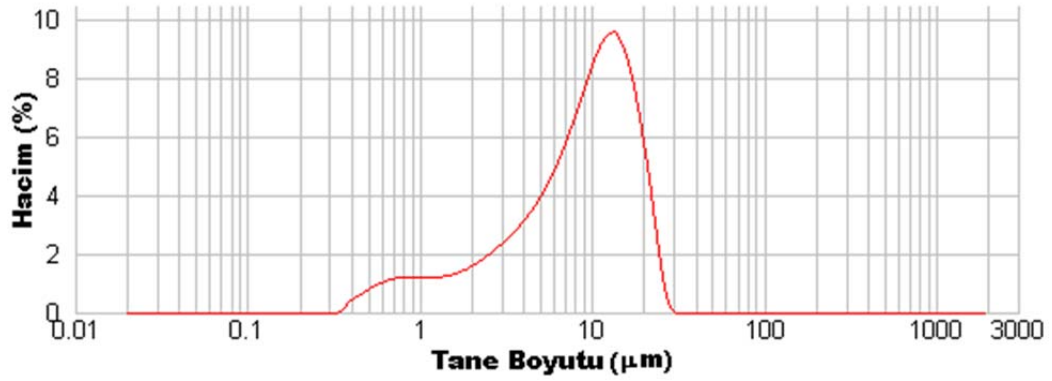
11.1.2. Tane boyut analizi sonuçları

Stanford Materials Firması tarafından ticari olarak satılan Lopeph-B kodlu mavimsi-yeşil pigmentin tane boyut analizi Malvern marka Hydro 2000G model lazer tane boyut analizi cihazında yapılmıştır (Şekil 11.1).



Şekil 11.1. Ticari mavimsi-yeşil fosforesans pigmente ait tane-boyutu dağılım grafiği.

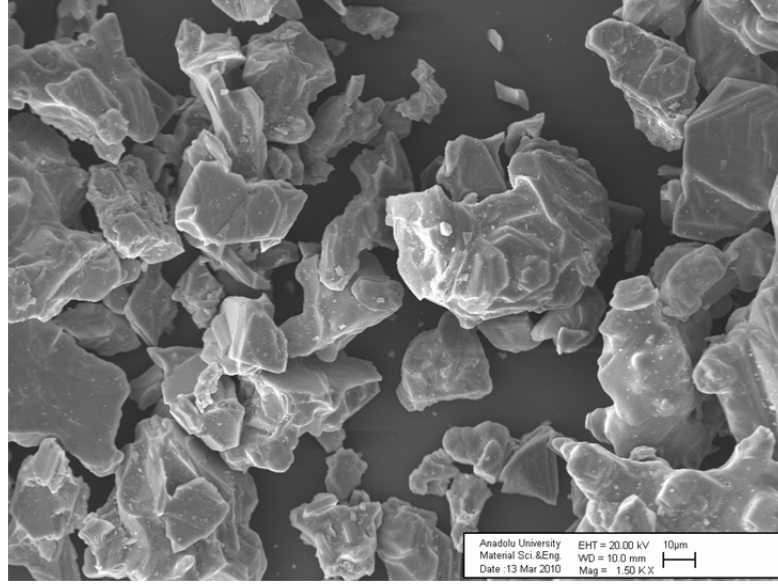
Şekil 11.1'deki analiz sonucuna göre ticari toza ait tane boyut dağılımı $d(0,1)$: 1,513 μm , $d(0,5)$: 8,946 μm ve $d(0,9)$: 17,105 μm olarak belirlenmiştir. Benzer tane boyutuna sahip pigmentlerin eldesi, için sentezlenen mavimsi-yeşil pigmentler otomatik agat öğütücüde 1dk kuru öğütmeye tabi tutularak uygun boyutta elekten geçirilmiştir. Üretilen mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlere ait tane boyut-dağılım grafiği Şekil 11.2'de verilmiştir. Elde edilen tane boyut dağılımı $d(0,1)$: 1,707 μm , $d(0,5)$: 9,431 μm ve $d(0,9)$: 18,923 μm 'dir. Sonuç olarak, öğütme işlemi ile ticari pigmentlerle benzer tane boyut dağılımına sahip pigmentlerin eldesi sağlanmıştır.



Şekil 11.2. Üretilen mavimsi – yeşil fosforesans pigmente ait tane-boyutu dağılım grafiği.

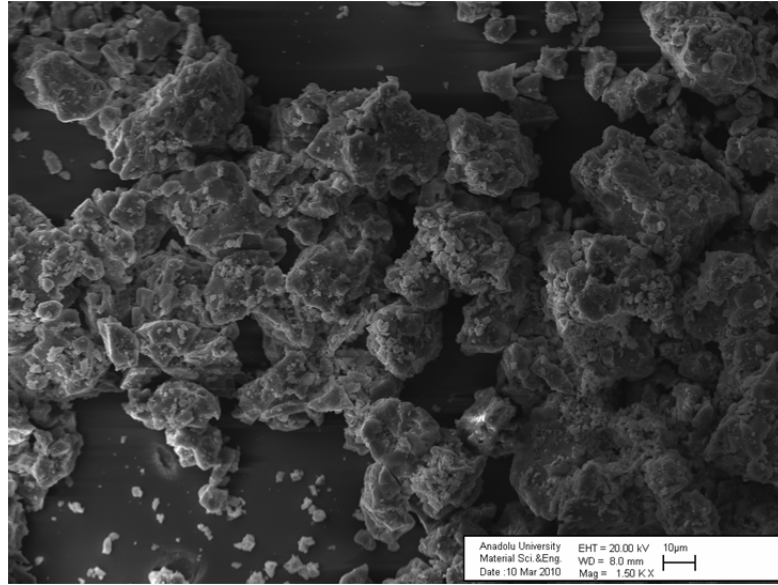
11.1.3. SEM ve EDX analizi sonuçları

Stanford Materials Firması'na ait ticari tozun SEM analizi Şekil 11.3'te ve bu çalışmada üretilen mavimsi-yeşil tozun SEM ve EDX analizi sonuçları Şekil 11.4 ve 11.5'te sunulmuştur.

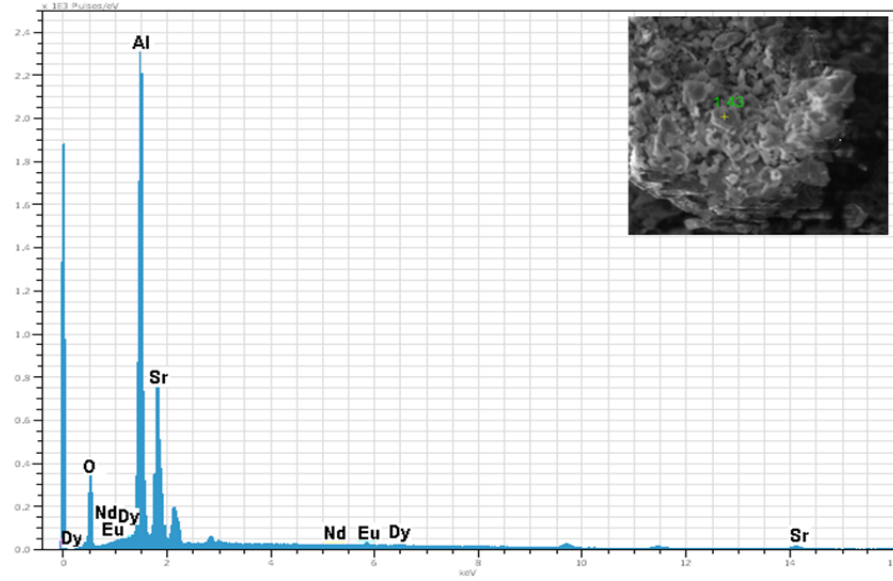


Şekil 11.3.Ticari fosfora ait SEM görüntüsü.

Mikroyapı görüntüleri karşılaştırıldığında her iki tozun da benzer tane boyutu ve şekline sahip tanelerden oluştuğu fakat çalışmada üretilen tozun 1-5 µm tane boyutundaki taneleri daha fazla içerdiği görülmektedir.



Şekil 11.4. Üretilen mavimsi-yeşil fosfora ait SEM görüntüsü.



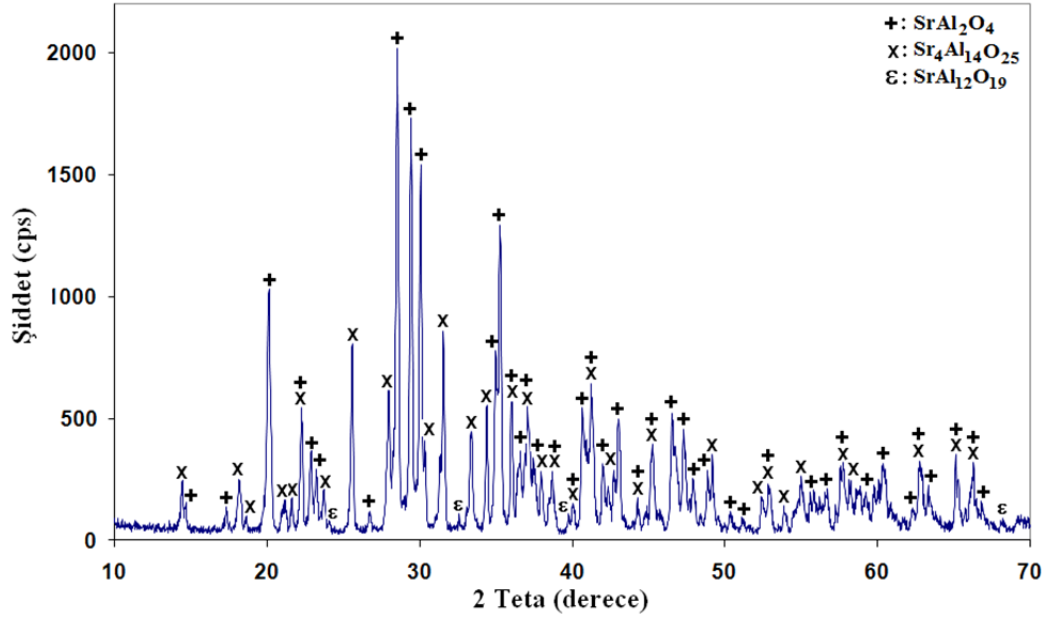
Şekil 11.5. Üretilen mavimsi-yeşil ($\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$) fosforesans pigmentten alınan EDX analizi.

11.1.4. Bileşimdeki optimum oksit miktarlarının saptanmasıyla ilgili sonuçlar ve tartışmalar

Alüminyum Oksit (Al_2O_3) Miktarının Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde başlangıç reçetesi üzerinden alüminyum hidroksitin molce miktarları değiştirilerek 10-16 mol aralığında H_3AlO_3 kullanılıp Al/Sr mol oranının pigmentin spektroskopik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Al/Sr oranı 2,5'ten 4'e değiştiğinde elde edilen kristal fazın yüksek miktarda $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ bileşimine sahip olması beklenildiği için bu oranlar esas alınmıştır [104]. Bu amaçla belirtilen mol aralığında değişen miktarlarda Al_2O_3 içeren 4 farklı reçete hazırlanmış ve sırasıyla H-A11 (Al/Sr:2,5), H-A12 (Al/Sr:3,5), H-A13 (Al/Sr: 3,7) ve H-A14 (Al/Sr:4) olarak kodlanmıştır. Her bir reçetenin XRD analizleri Şekil 11.6-11.7'de verilmiştir.

H-A11 kodlu reçeteye ait XRD deseni (Şekil 11.5) incelendiğinde söz konusu sistemde ana kristal olarak SrAl_2O_4 ve $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazları birlikte ortaya çıkmıştır. Ayrıca, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ kristali kalıntı faz olarak görülmektedir. Sarımsı-yeşil renkte fosforesans özelliğe sahip SrAl_2O_4 fazı ile mavimsi-yeşil renkte ışıldama özelliği sergileyen $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazının bir arada bulunması sonucu istenilen özellikte homojen mavimsi-yeşil fosforesans tozunun eldesi mümkün olmamıştır.



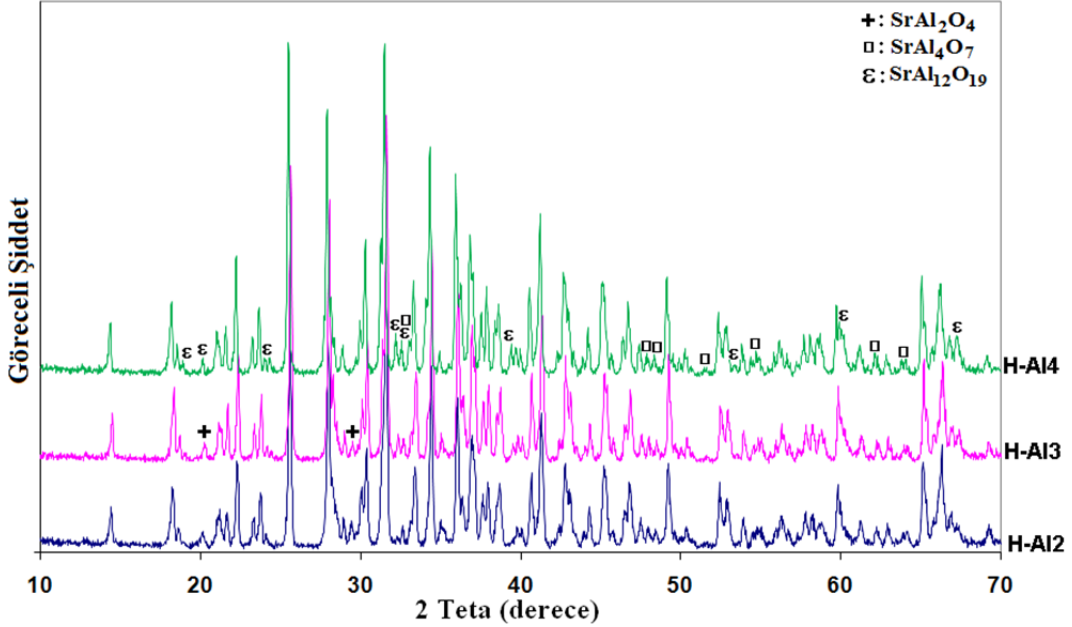
Şekil 11.6. H-Al1 kodlu reçeteye ait XRD deseni.

Chen ve arkadaşları ana kristalin ışımaya şiddeti ve süresi ile ilgili olarak yaptıkları çalışmalarda uzun ışımalı fosforesansın farklı dalga boylarında elde edildiğini gözlemlemişlerdir. Al/Sr oranının uzun ışımalı fosforesansın dalga boyunu etkilediği ancak, bu dalga boyu ile Al/Sr oranı arasında sistematik değişimin olmadığı ifade edilmiştir [56].

Al/Sr atomik oranı 2,5'tan 4'e değiştirilerek stokiyometrik oranın yanı sıra stokiyometrik olmayan bileşimler hazırlanmıştır. Stronsiyum oranının az olduğu bileşimler için bu oran stokiyometrik oran olan 3,5'den fazla stronsiyumun az olduğu bileşimler için 3,5'den düşüktür. Alüminyumca zengin, stronsiyumca fakir bileşimlerde Al oranının artması ve Sr oranının azalması ile kalıcı yayının şiddetinde artış olduğu Pet ve arkadaşları [104] tarafından rapor edilmiştir. Yapılan çalışmalarda, stronsiyumca zengin fosforların tuzak derinliği ve tuzak konsantrasyonlarının alüminyumca zengin fosforlara göre daha az olduğu ve sonradan ışımaya özelliklerinin daha kötü olduğunun söylenmesi bu yorumu desteklemektedir [21].

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazının eldesi için alüminyum hidroksit miktarının artırılmasıyla üretilen pigmentlere ait karşılaştırmalı XRD analizi grafikleri Şekil 11.6'da görülmektedir. Al/Sr molce oranının 3,5 ve üzerine çıkması durumunda sistemde meydana gelen ana kristal fazın $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ olduğu ve az miktarda

$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, SrAl_4O_7 ve SrAl_2O_4 kalıntı fazlarının ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Ayrıca, alüminyum hidroksit miktarının artması ile $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ fazının miktarının da arttığı görülmüştür. Sistemde oluşan her bir kristal faz farklı bölgede yayınım yaptığı için bu tür kalıntı fazların yayınım şiddetini olumsuz etkiledikleri düşünülmektedir [133].



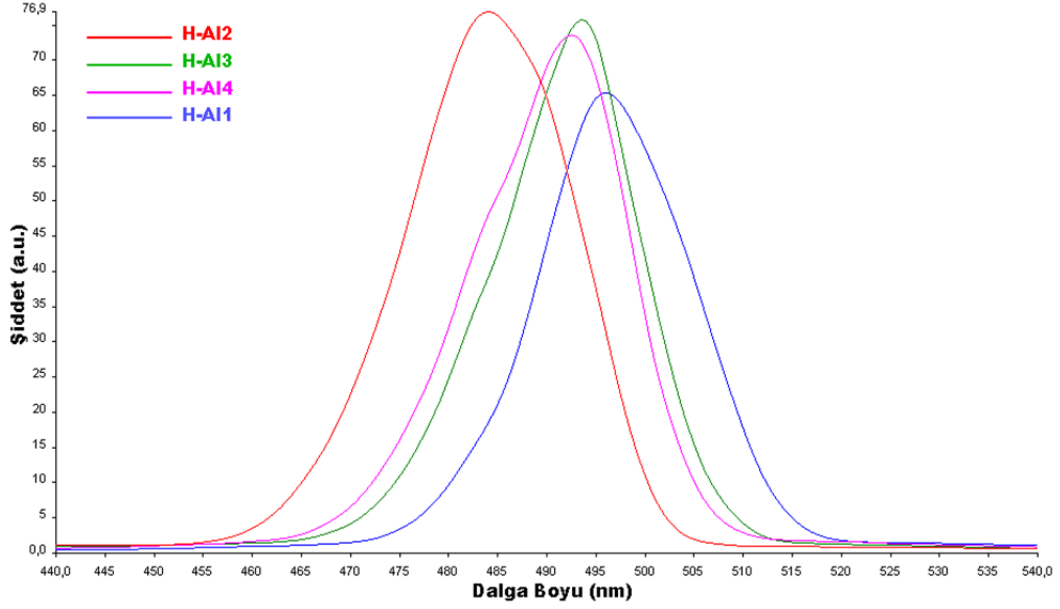
Şekil 11.7. H-AI2, H-AI3 ve H-AI4 kodlu reçetelere ait XRD deseni (İşaretlenmeyen pikler $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazına aittir).

XRD analizi gerçekleştirilen fosforesans pigmentlerin spektrofotometre cihazı ile eksitasyon ve yayınım dalga boyu ve şiddetleri belirlenmiştir. Çizelge 11.1’de her bir reçetenin uyarılma (eksitasyon) ve yayınım (emisyon) ölçüm sonuçları verilmiştir.

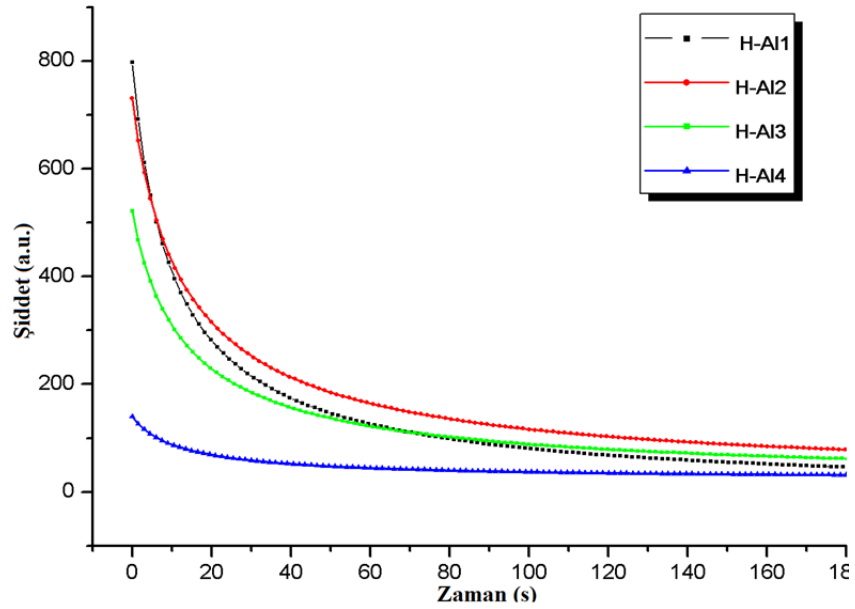
Çizelge 11.1. Farklı miktarlarda H_3AlO_3 içeren fosforesans pigmentlerin uyarılma ve yayınım değerleri

Numune	Uyarılma Taraması		Yayınım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
H-AI1	246,49	60,74	495,96	65,37
H-AI2	238,67	76,85	484,12	76,84
H-AI3	242,98	72,57	494	75,7
H-AI4	241,90	68,67	493	73,50

Şekil 11.7 ve 11.8’de sırasıyla farklı Al/Sr oranlarına sahip mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlere ait yayılım ve ışıma süresi (afterglow) grafikleri görülmektedir.



Şekil 11.8. Farklı Al/Sr oranlarına sahip mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlere ait yayılım grafikleri.



Şekil 11.9. Farklı Al/Sr oranlarına sahip mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlere ait ışıma süresi grafikleri.

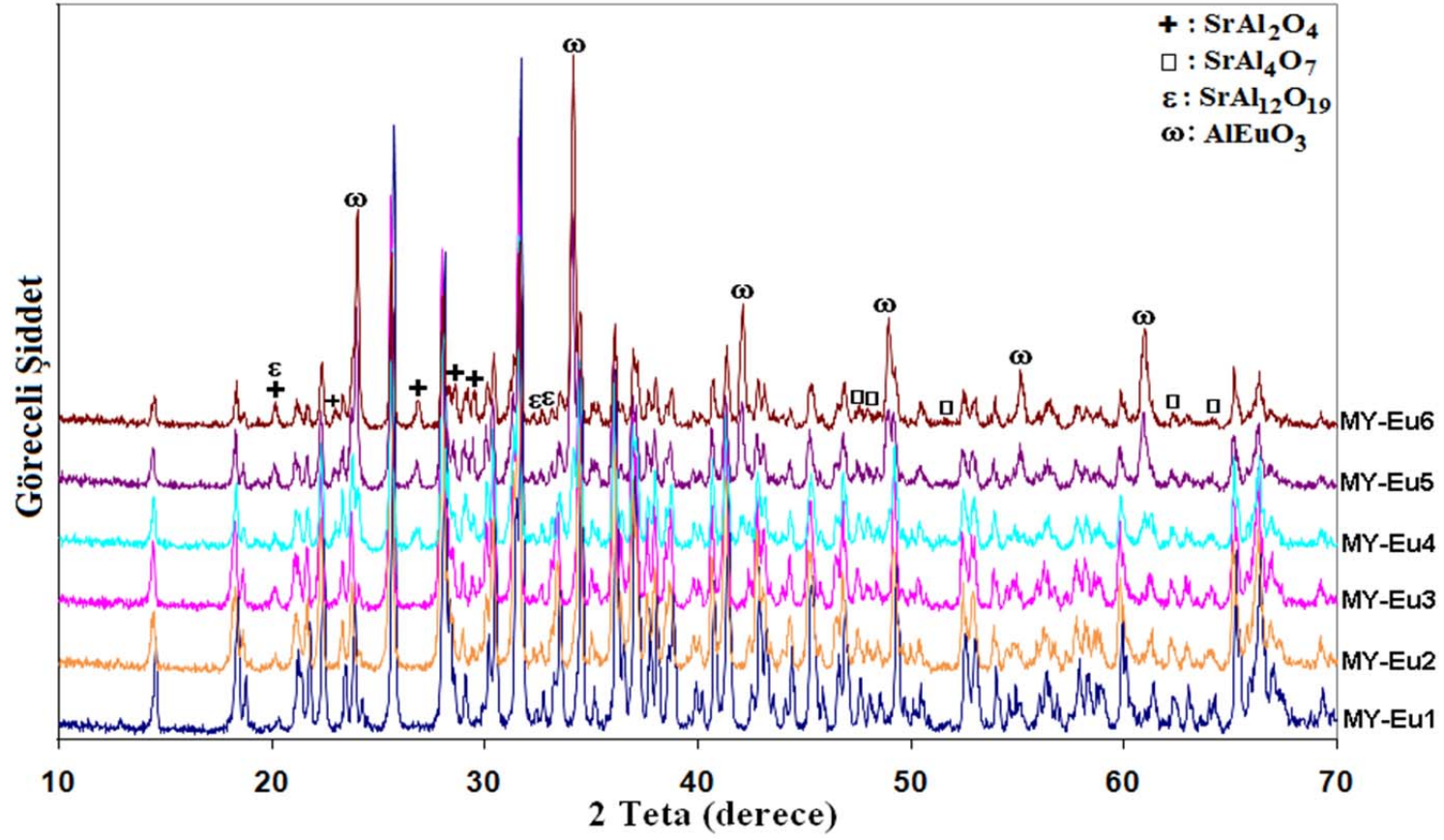
Yapıdaki stronsiyum oranının fazla olduğu HA11 kodlu reçetede $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ ve SrAl_2O_4 fazlarının oluştuğu görülmüştür. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} sisteminin 515 nm civarında yayınım yapması, yayınım dalga boyunun yeşil bölgeye kaymasını açıklamaktadır [104].

Fosforesans spektrofotometre ölçümlerine göre Al/Sr mol oranının 3,5 olduğu H-Al2 kodlu reçete, fosforesans pigmentin ~239 nm dalga boyunda uyarılma sonucunda 484 nm dalga boyunda maksimum ışıma şiddeti göstermiştir. Uyarım kaynağı kesildikten sonraki ışıldama süresinin belirlenmesi amacıyla yapılan ölçümlerde ise yine H-Al2 kodlu fosforesans pigmentin artan zamanla ışıma şiddetinde göreceli olarak minimum azalma gözlenmiştir.

XRD ve spektrofotometre analizi sonuçlarının birlikte incelenmesi sonucunda söz konusu sistemde mavimsi-yeşil fosforesans özelliğe sahip pigment elde etmek için kullanılması gereken optimum Al/Sr mol oranı 3,5 olarak belirlenmiştir.

Europiyum Oksit (Eu_2O_3) Miktarının Etkisi

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} fosforunun göreceli ışıldama şiddetini arttırmak amacıyla optimum Eu^{+2} konsantrasyonunu saptamak üzere Al/Sr mol oranı 3,5 olan reçete üzerinden europiyum oksitin bileşimdeki molce miktarları değiştirilerek 0,01-0,8 mol aralığındaki Eu_2O_3 'ün fosfor sisteminin spektroskopik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, belirtilen mol aralığında değişik oranlarda Eu_2O_3 içeren 6 farklı reçete hazırlanmıştır. Hazırlanan reçeteler sırasıyla MY-Eu1, MY-Eu2, MY-Eu3, MY-Eu4, MY-Eu5, MY-Eu6 olarak kodlanmıştır. Farklı mol değerlerinde Eu_2O_3 içeren mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlerin toplu haldeki XRD grafikleri Şekil 11.10'da sunulmuştur.



Şekil 11.10. Farklı Eu_2O_3 miktarlarına sahip mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlere ait üst üste çakıştırılmış XRD desenleri (İşaretlenmemiş pikler $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazına aittir).

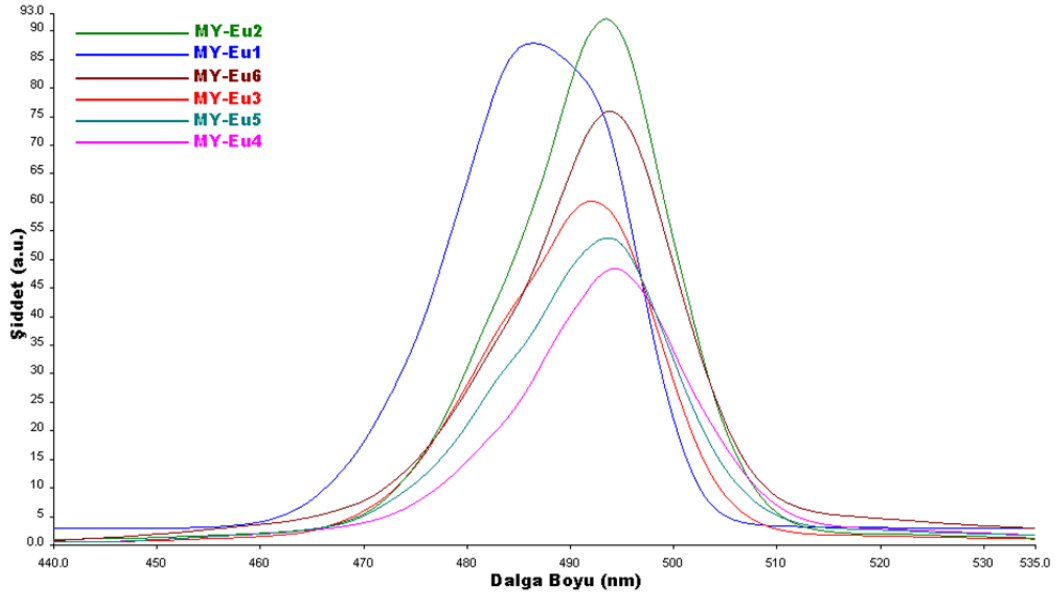
Farklı oranlarda Eu_2O_3 kullanılarak hazırlanan tozlara ait XRD grafikleri incelendiğinde Eu/Dy molce oranının 10 olduğu (MY-Eu4) miktara kadar sistemde ana kristal faz olarak $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ ve kalıntı fazlar olarak SrAl_4O_7 ve $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ yer alırken bu değerlerin üzerinde SrAl_2O_4 ve AlEuO_3 kristalleri de oluşmaya başlamıştır. Özellikle Eu/Dy mol oranının 50 olduğu miktarın (MY-Eu5) üzerine çıkıldığında AlEuO_3 sistemde ana faz konumuna gelmektedir. Üstün fosforesans özelliklerin eldesi açısından mavi bölgede yayınım yapan $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ ana kristalin sistemde mümkün olduğu kadar fazla olması gerekmektedir. Bunun nedeni sistemde oluşan ara bileşiklerin (SrAl_4O_7 ve $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ v.b.) her birinin farklı yayınım bantlarına sahip olmalarıdır [133].

Çizelge 11.2’de elde edilen fosforesans pigmentlere ait uyarılma ve yayınım değerleri görülmektedir.

Çizelge 11.2. Farklı miktarlarda Eu_2O_3 içeren fosforesans pigmentlerin uyarılma ve yayınım değerleri

Numune	Uyarılma Taraması		Yayınım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
MY-Eu1	239,49	88,35	486,80	87,77
MY-Eu2	242,62	86,40	493,55	92,09
MY-Eu3	241,90	56,96	491,66	60,09
MY-Eu4	244,05	49,90	494,48	48,44
MY-Eu5	244,05	52,46	493,64	53,73
MY-Eu6	242,70	76,05	493,70	75,89

Şekil 11.11’de farklı Eu_2O_3 miktarlarına sahip mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlere ait yayınım grafikleri görülmektedir.

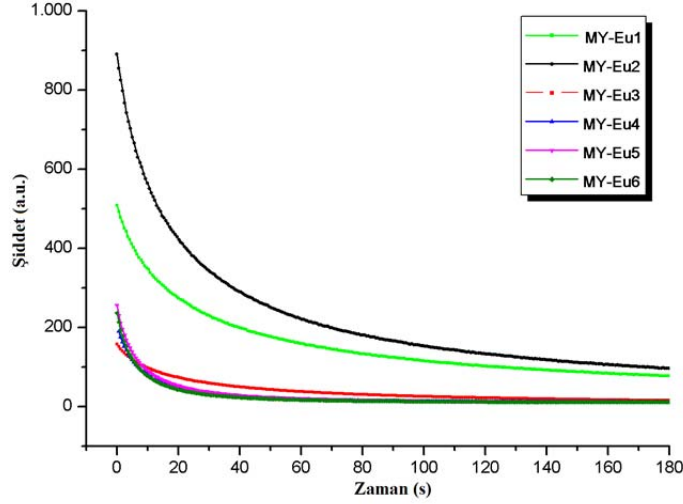


Şekil 11.11. Farklı Eu_2O_3 miktarlarına sahip mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlere ait yayının grafikleri.

Stronsiyum alüminatlarda uzun ışıma süreli lüminesans dalga boyundaki değişime, Eu^{+2} 'nin koordinasyon numarasına ve kristal alan değişimindeki farklılığa bağlıdır [133]. Lin ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ yapısında stronsiyum (Sr) atomlarının iki farklı bölgede konumlandığını ifade etmişlerdir. Sr^{+2} 'nin yarıçapı (0,113 nm) Eu^{+2} 'nin yarıçapı (0,112 nm) ile çok yakın değerde olduğu için yapıya katkılanan Eu^{+2} iyonları Sr^{+2} iyonlarıyla yer değiştirir. Ana latis bu şekilde farklı kristallografik konumlara sahip Eu^{+2} içeriyorsa birden fazla yayılım bandına sahip olmaktadır (424 ve 490 nm). Buradan hareketle sisteme fazla miktarda giren Eu^{+2} iyonlarının $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ ana kristalinin 490 nm civarında olan yayılım bandını etkilediği düşünülmektedir [29]. Eu^{+2} 'nin kritik konsantrasyon sönümlenmesi (concentration quenching), yayılım şiddetinin düşmeye başladığı oran olarak ve kritik sönümlenmeyle ilintili olan kritik uzaklık ise enerji transferinin olduğu en yakın Eu^{+2} iyonlarının arasındaki uzaklık şeklinde tanımlanır [134]. Çizelge 11.2 ve Şekil 11.10'dan da görüldüğü gibi $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$, Dy fosforu için kritik Eu^{+2} konsantrasyonu yani ısıldama şiddetinin düşmeye başladığı oran % 0,210'dır (MY-Eu2).

Yapılan çalışmalar sonucunda, farklı miktarlarda Eu^{+2} içeren fosforların yayılım şiddeti analizlerine göre Eu/Dy molce oranının 4 olduğu MY-Eu2 kodlu bileşimde 493 nm'de maksimum değer elde edilmiştir.

Pigmentlere ait ışıma süresi (afterglow) ölçümüne ait grafikler Şekil 11.12’de verilmiştir.



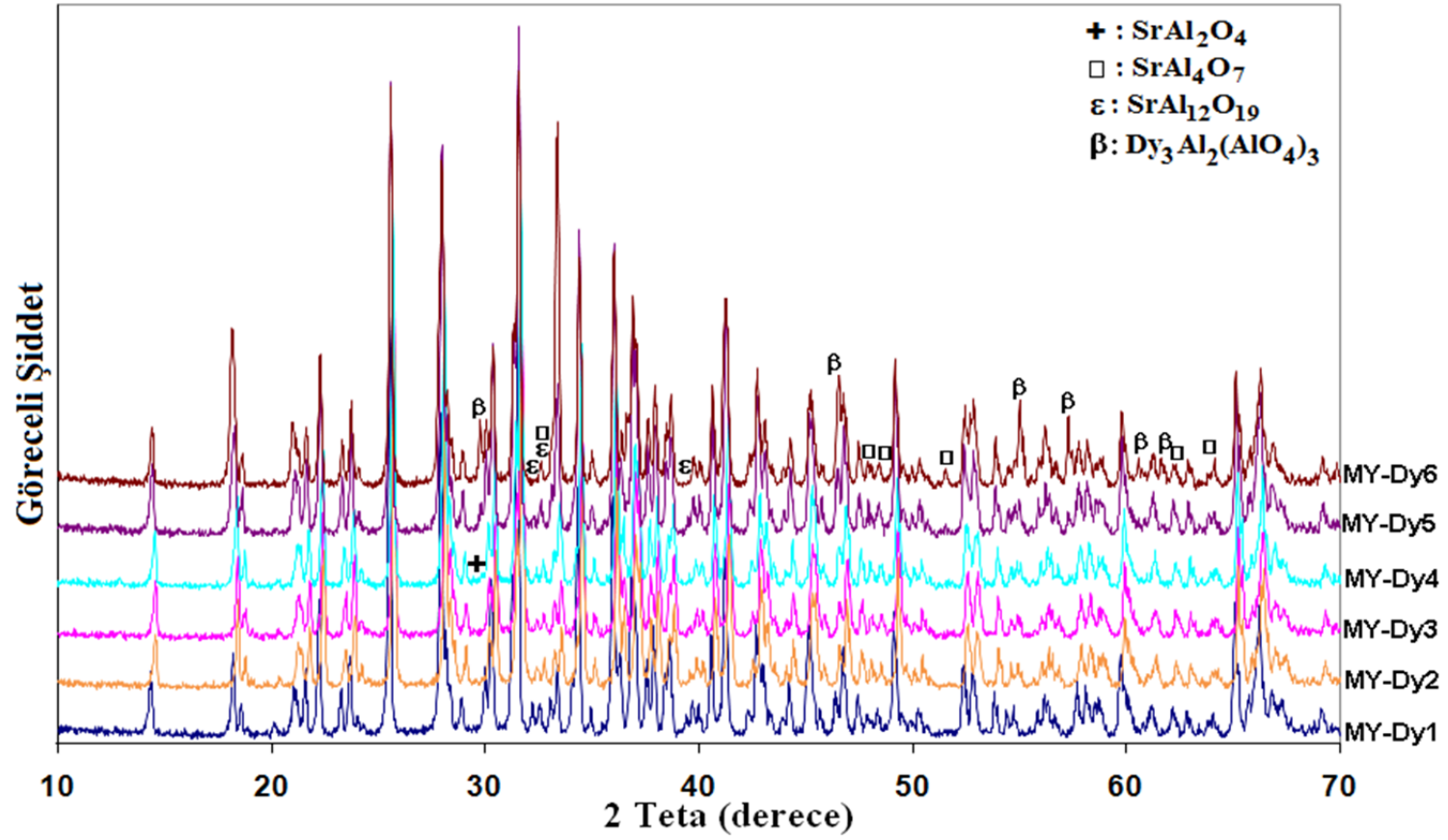
Şekil 11.12. Farklı Eu_2O_3 miktarlarına sahip mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlere ait ışıma süresi grafikleri.

İşıma süresi ölçümlerine göre MY-Eu2 kodlu pigment maksimum ışıldama süresine sahiptir.

Bütün bu sonuçların ışığı altında, Eu/Dy molce oranının 4 olduğu reçete üzerinde karar kılınmıştır. MY-Eu2 kodlu reçete esas alınarak bunun üzerinden disporsiyum oksit miktarının fosforesans özelliklere etkisi incelenmiştir.

Disporsiyum Oksit (Dy_2O_3) Miktarının Etkisi

Al/Sr mol oranı 3,5 ve Eu/Dy mol oranı 4 olacak şekilde Dy_2O_3 ’ün bileşimdeki molce miktarı değiştirilerek 0,01-0,3 mol aralığındaki Dy_2O_3 ’ün, fosfor sisteminin spektroskopik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, belirtilen mol aralığında değişik oranlarda Dy_2O_3 içeren 6 farklı reçete hazırlanmış ve sırasıyla MY-Dy1, MY-Dy2, MY-Dy3, MY-Dy4, MY-Dy5 ve MY-Dy6 olarak kodlanmışlardır. Farklı mol değerlerinde Dy_2O_3 içeren mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlerin toplu haldeki XRD grafikleri Şekil 11.13’de verilmiştir.



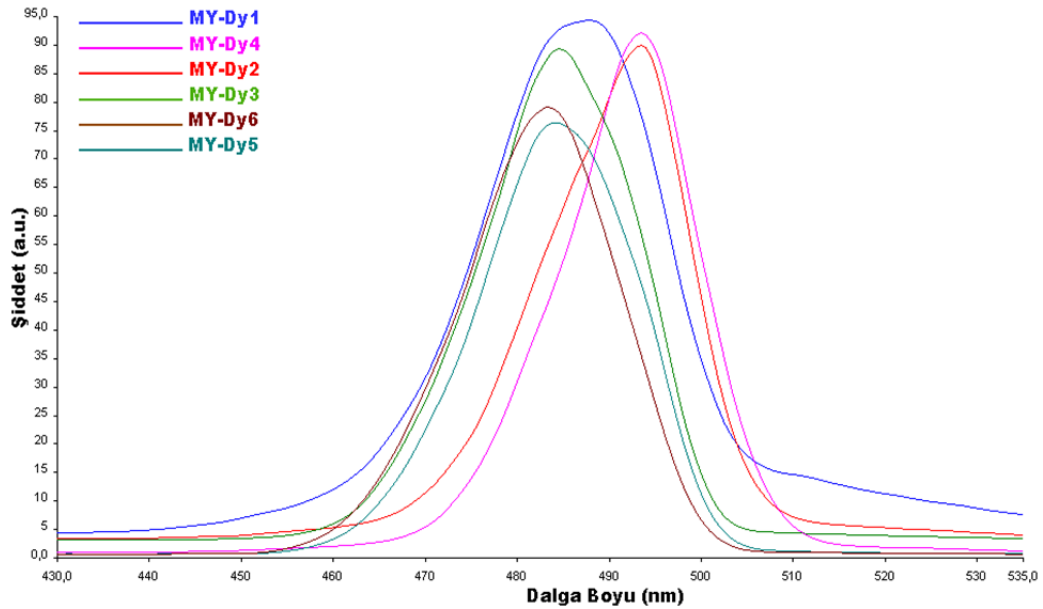
Şekil 11.13. Farklı Dy_2O_3 miktarlarına sahip mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlere ait üst üste çakıştırılmış XRD desenleri (İşaretlenmemiş pikler $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazına aittir).

Sisteme Dy_2O_3 ilave edilmesi ile hazırlanan pigmentlere ait XRD grafikleri incelendiğinde Eu/Dy molce oranının 0,5 olduğu reçeteye kadar (MY-Dy4) sistemdeki fazlar $Sr_4Al_{14}O_{25}$ ve $SrAl_4O_7$ iken, bu değerin üzerinde Dy_2O_3 'ün Al_2O_3 ile reaksiyona girmesiyle $Dy_3Al_2(AlO_4)_3$ fazının da oluştuğu görülmektedir. Sistemde oluşan bu fazın lüminesans özellikleri negatif etkilediği düşünülmektedir.

Çizelge 11.3 ve Şekil 11.14'de her bir reçetenin spektroskopik ölçüm sonuçları ve yayılım grafikleri verilmiştir.

Çizelge 11.3. Farklı miktarlarda Dy_2O_3 içeren fosforesans pigmentlerin uyarılma ve yayılım değerleri

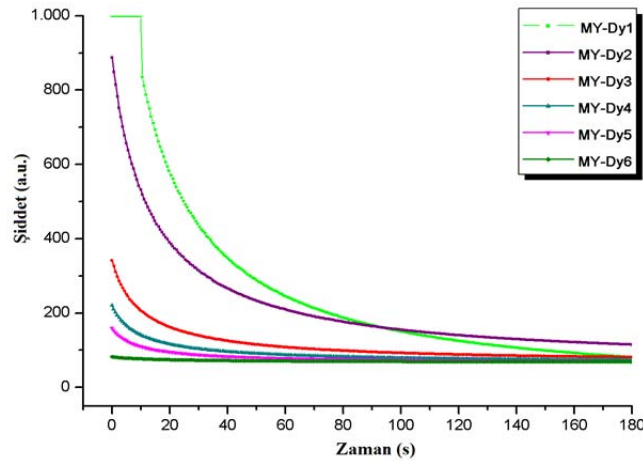
Numune	Uyarılma Taraması		Yayılım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
MY-Dy1	240,46	93,97	487,73	94,33
MY-Dy2	242,09	83,81	493,51	89,98
MY-Dy3	239	86,61	484,52	89,33
MY-Dy4	242,62	86,40	493,55	92,09
MY-Dy5	239,03	75,86	484,28	76,36
MY-Dy6	238,31	77,71	483,21	79,05



Şekil 11.14. Farklı Dy_2O_3 miktarlarına sahip mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlere ait yayılım grafikleri.

Spektroskopik ölçüm sonuçları incelendiğinde Dy_2O_3 miktarındaki değişimin fosforesans pigmentlerin yayılım bandını çok fazla etkilemediği, hazırlanan pigmentlerin 483-494 nm aralığında (mavi-bölge) yayılım yaptıkları görülmektedir.

Uzun süreli ışıma özelliği sergileyen fosfor sistemlerinde, boşlukların oluşması ve daha sonra ısı olarak salınımıyla meydana gelen fosforesans mekanizmasında Dy^{+3} çok önemli rol oynamaktadır. Ortaya çıkan bu tuzaklama-salınma süreci bize uzun süreli ışıma özelliği sağlamaktadır. Lin ve arkadaşları [29] yapıya katkılanan Dy^{+3} ile birlikte ana matriste yeterli sayıda tuzak oluşacağını ancak, katkılanan miktar çok fazla olursa konsantrasyon sönümlenmesi olacağını ve lüminesans etkinin azalabileceğini belirtmişlerdir [29,135]. Pigmentlere ait ışıma süresi (afterglow) ölçümüne ait grafikler Şekil 11.15’de verilmiştir.



Şekil 11.15. Farklı Dy_2O_3 miktarlarına sahip mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlere ait ışıma süresi grafikleri.

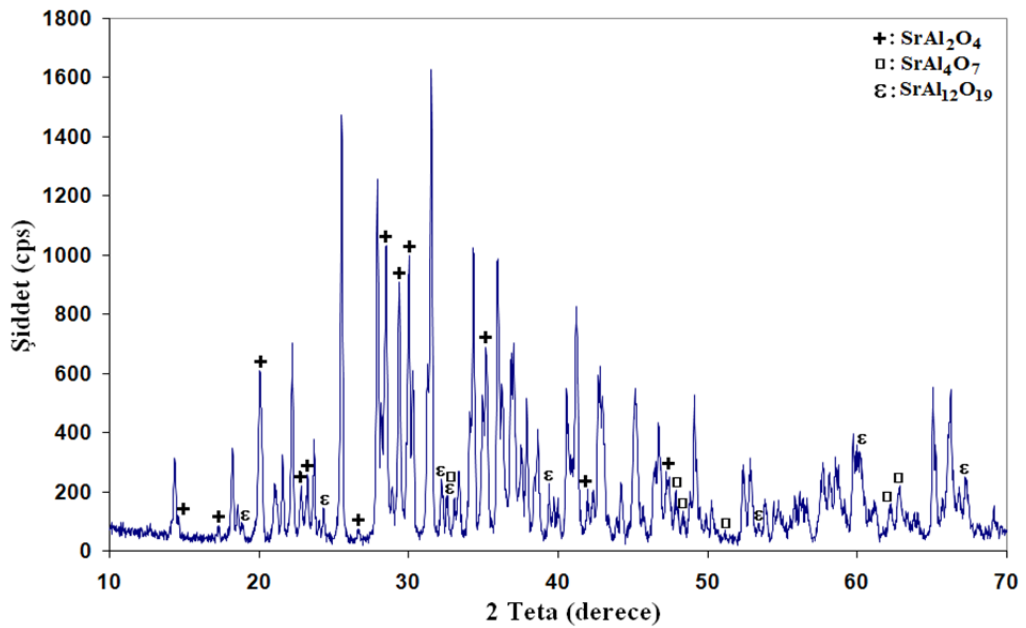
Molce % 0,05 oranında Dy_2O_3 içeren MY-Dy1 kodlu fosforesans pigment bileşiminin maksimum ışıma şiddetine ve ~ 488 nm dalga boyuna sahip olduğu saptanmıştır. XRD analizi sonuçları değerlendirildiğinde Dy_2O_3 ’ün 0,08 molün üzerinde kullanılmasıyla yapıda $Dy_3Al_2(AlO_4)_3$ fazının ortaya çıkmaya başlamasıyla fosforesans özelliklerin olumsuz etkilendiği ve MY-Dy1 kodlu bileşimin ikincil fazları daha az içermesinin yayılım şiddetinin yüksekliğiyle

ilişkili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, Lin ve arkadaşları [29], çok fazla Dy_2O_3 katkı miktarında konsantrasyon sönümlenmesi olacağı ve lüminesans etkinin azalabileceği görüşünü doğrulamaktadır [29].

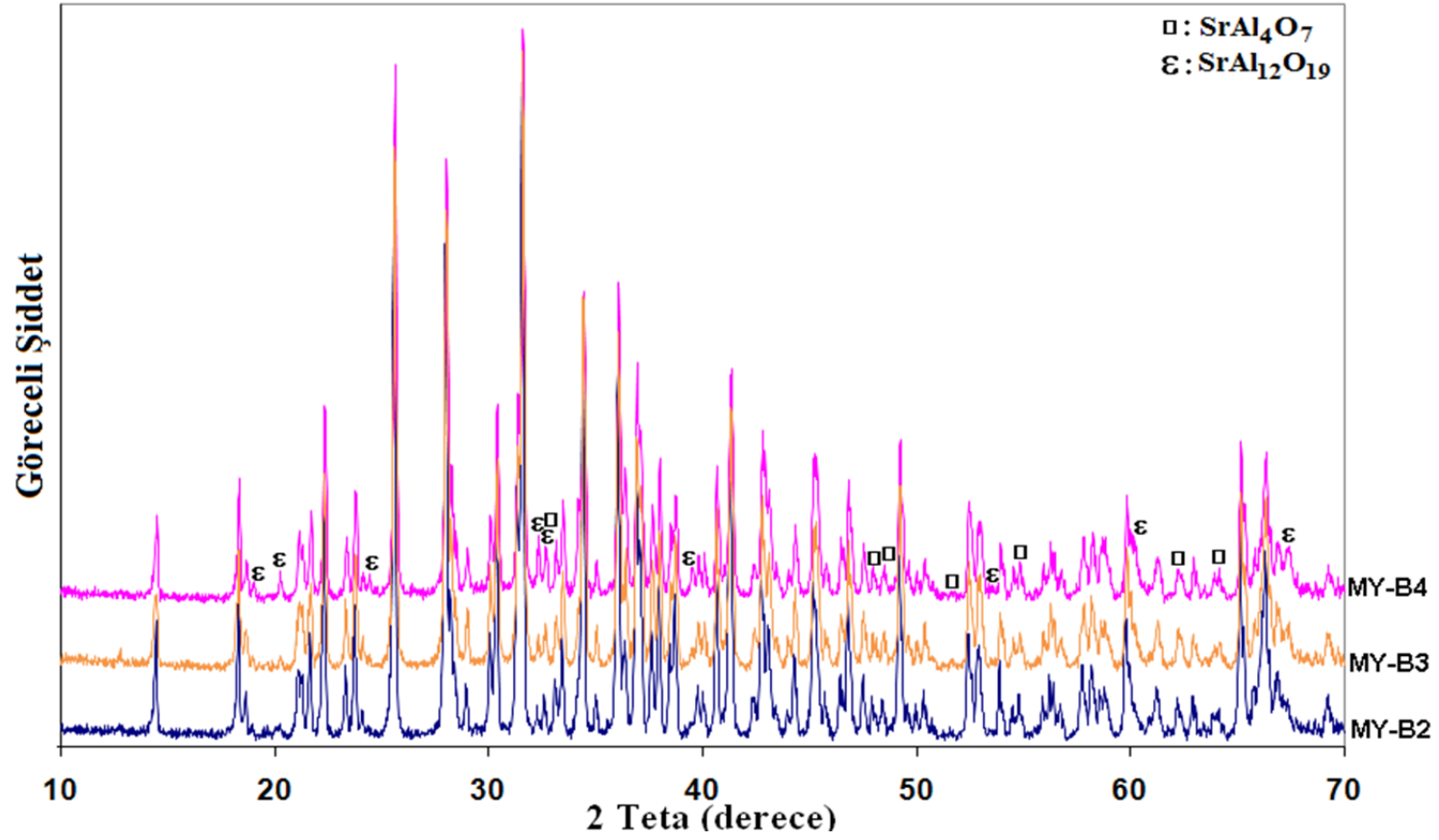
Şekil 11.14'te verilen ışıltama süresi (afterglow) analizi grafiğinde MY-Dy1 ve MY-Dy2 kodlu bileşimlerin ilk andaki ışıltama şiddetlerinin ve ışıltamanın bozunma süresinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Karanlık ortamda çıplak gözle yapılan incelemelerde MY-Dy1 kodlu fosfor bileşiminin daha etkin ışıma yaptığı görülmüştür. Aynı zamanda afterglow özelliği de iyi olduğu için çalışmanın devamında Eu/Dy molce oranının 3,3 olduğu MY-Dy1 kodlu reçete üzerinden ergitici ilavesinin yapıdaki etkileri incelenmiştir.

Bor Oksit (B_2O_3) Miktarının Etkisi

MY-Dy1 kodlu reçete üzerinden bor oksitin bileşimdeki miktarları değiştirilerek molce % 0.94-10 aralığındaki B_2O_3 'ün fosforesans pigmentin spektroskopik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, belirtilen mol aralığında değişik oranlarda B_2O_3 içeren 4 farklı reçete hazırlanarak sırasıyla MY-B1, MY-B2, MY-B3 ve MY-B4 olarak kodlanmıştır. İlgili mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlerin XRD grafikleri Şekil 11.16 ve 11.17'de verilmiştir.



Şekil 11.16. MY-B1 kodlu reçeteye ait XRD deseni (İşaretlenmeyen pikler $Sr_4Al_{14}O_{25}$ fazına aittir).



Şekil 11.17. MY-B2, MY-B3 ve MY-B4 kodlu mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlere ait üst üste çakıştırılmış XRD desenleri (İşaretlenmemiş pikler $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazına aittir).

XRD grafikleri incelendiğinde B_2O_3 'ün molce % 0,95 şeklinde kullanılması durumunda istenilen reaksiyonların tam gerçekleşmediği ve sistemde ana kristal olarak $SrAl_2O_4$ ve $Sr_4Al_{14}O_{25}$ fazlarının bir arada bulunduğu tespit edilmiştir. B_2O_3 miktarının molce ~% 3 (MY-B2) ve üzerine çıkarılması durumunda $SrAl_2O_4$ fazı tamamen kaybolmuştur.

B^{+3} ve Al^{+3} , aynı IIIA ailesinden geldiği için aynı değeriğe sahiptir ve sentezlenme sürecinde 4'lü koordinasyona sahip konumlarda B^{+3} iyonları Al^{+3} iyonları ile yer değiştirebilmektedir. 4'lü koordinasyonlu B^{+3} iyonlarının yarıçapı 0,12 Å ve Al^{+3} iyonlarının yarıçapı 0,39 Å'dur. Dolayısıyla, B^{+3} iyonları latiste, Al^{+3} iyonları ile yer değiştirdiğinde latis büzülmeaktadır. Latis büzülmesi ile lüminesans merkezinde Eu^{+2} üzerine uygulanan çekim kuvveti düşmekte ve bu da yayılım piklerinde maviye doğru bir kaymaya neden olmaktadır. Fosforesans pigment bileşimlerine B_2O_3 ilavesi, yeni tuzak merkezleri oluşturmamasına rağmen tuzak derinliğinin artmasına yardım etmekte ve B_2O_3 içermeyen pigmentlere göre daha yavaş bozunma hızına yol açmaktadır. Dolayısıyla, ısıldama özelliği B_2O_3 kullanımı ile iyileşmektedir [28].

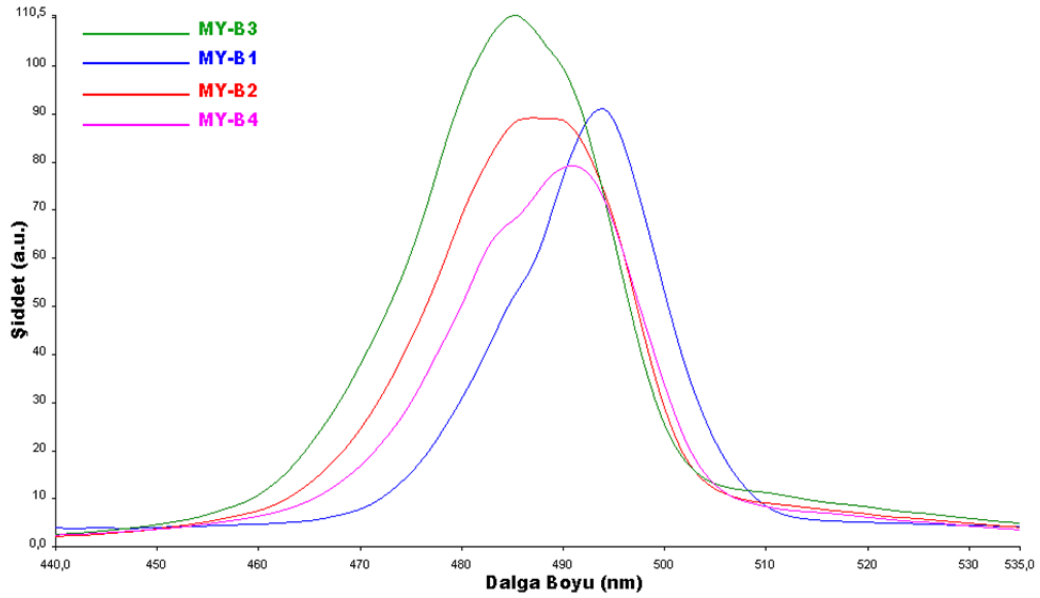
Haranath ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada H_3BO_3 'ün etkili mavi fosforesans malzemelerin gelişiminde iki önemli rolünün olduğu ortaya çıkmıştır [137]. Molce % 10'dan düşük değerlerde H_3BO_3 kullanımı, $CaAl_2O_4$ faz oluşumunda ergitici görev üstlenirken, yüksek oranlarda H_3BO_3 (molce $\geq$ % 20) kullanımı (reaktant gibi davranarak) reaksiyonda farklı alüminoborat komplekslerini ortaya çıkarmıştır [40, 136]. Yaklaşık 1300 °C civarında H_3BO_3 içindeki H_2O buharlaşır ve B_2O_3 yüksek sıcaklık eriticisi (flaks) olarak davranır ve $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 'in tane büyümesini hızlandırır. Üstelik partiküllerin küresel şekil almasına yardımcı olduğu için fosforesansın verimini artırır [137].

Çizelge 11.4'de her bir reçetenin spektroskopik ölçüm sonuçları listelenmiştir.

Çizelge 11.4. Farklı miktarlarda B_2O_3 içeren fosforesans pigmentlerin uyarılma ve yayılım değerleri

Numune	Uyarılma Taraması		Yayılım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
MY-B1	243,53	92,36	493,83	91,05
MY-B2	240,46	88,09	487,15	89,17
MY-B3	240,46	93,97	487,73	94,33
MY-B4	241,18	76,41	490,75	79,24

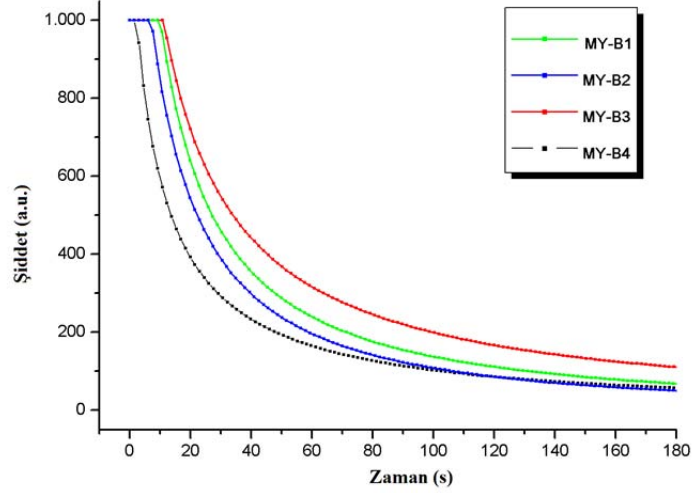
Şekil 11.18’de farklı B_2O_3 miktarlarına sahip mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlere ait yayılım grafikleri verilmektedir.



Şekil 11.18. Farklı B_2O_3 miktarlarına sahip mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlere ait yayılım grafikleri.

Spektroskopik ölçüm sonuçlarına göre ana kristalin yayılım tayfının genel olarak mavi bölgeye yakın kaldığı görülmektedir. Eu^{+2} iyonlarının yayılım dalga boyları ana (taşıyıcı) latise bağlı olarak kristal alan etkileri ile maviden kırmızıya değişebilir [138]. Buradan yola çıkarak sistemde oluşan ikincil fazların pigmentin yayılım dalga boyunu etkiledikleri söylenebilir. ~ 520 nm’de yayılım özelliği sergileyen $SrAl_2O_4$ fazının maksimum düzeyde bulunduğu MY-B1 kodlu bileşimin yayılım dalga boyunun yeşil bölgeye doğru kayması bu bilgiye dayanarak açıklanabilir.

Pigmentlere ait ışıma süresi (afterglow) ölçüm grafikleri Şekil 11.19’da verilmiştir.



Şekil 11.19. Farklı B₂O₃ miktarlarına sahip mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlere ait ışıma süresi grafikleri.

İşıldama süresi analizine göre (Şekil 11.18) pigmentlerin ilk andaki ışıldama şiddetleri hemen hemen aynı değerdedir. MY-B3 kodlu fosforesans pigment zamanın geçmesiyle minimum bozunmaya uğramaktadır.

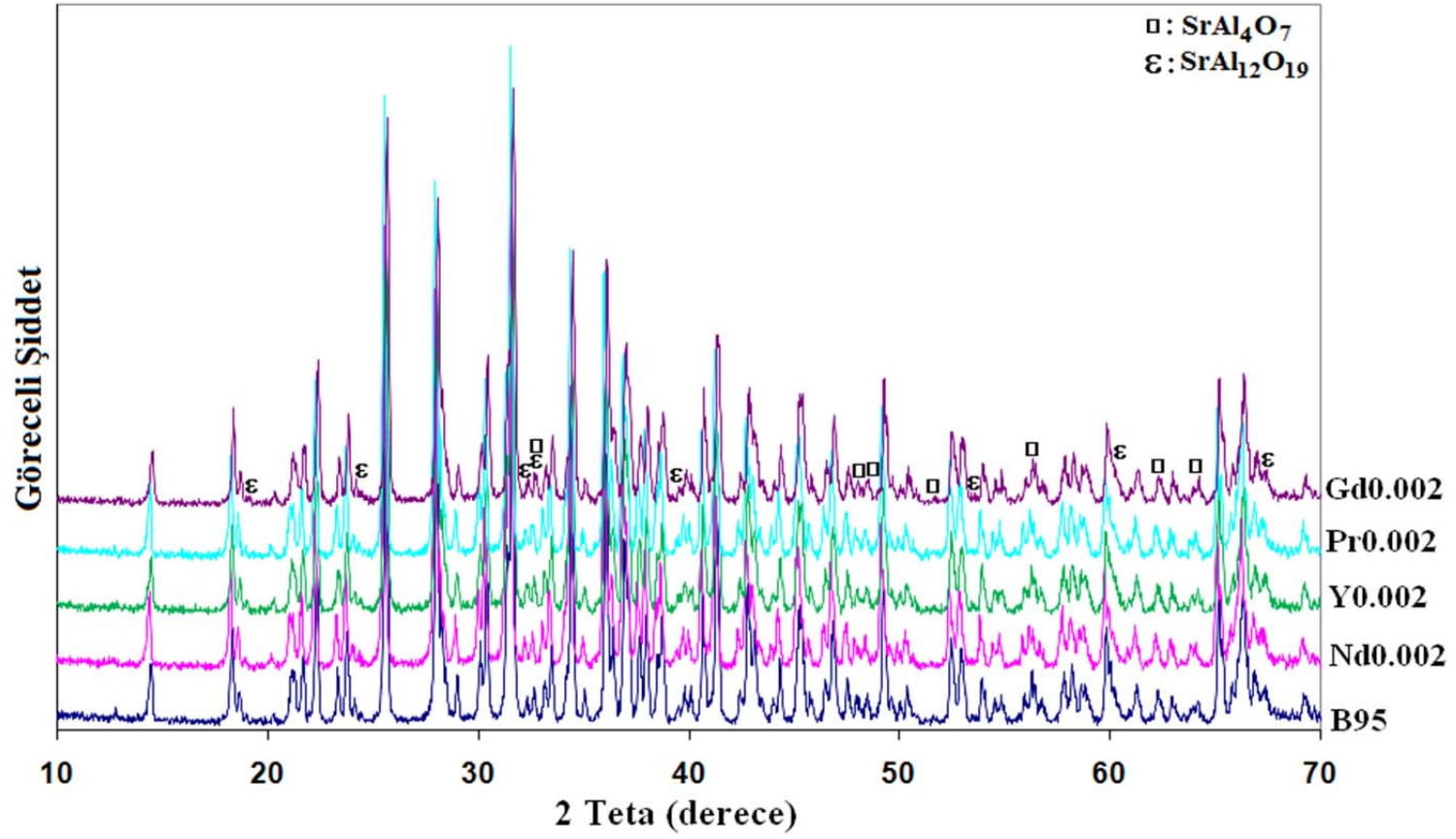
Analiz sonuçlarına göre, molce % 5 oranında B₂O₃ içeren MY-B3 kodlu fosforesans pigment bileşiminin maksimum ışıma şiddetine ve ~488 nm dalga boyuna sahip olduğu saptanmıştır. Bu aşamadan sonra fosforesans özelliklere, tuzak derinliği ve sayısı artırma yoluyla olumlu etkilerinin bulunduğu bilinen 3 değerlikli nadir toprak elementlerinin etkisi incelenmiştir.

Nadir Toprak Elementlerinin Etkisi

Sr₄Al₁₄O₂₅ sisteminde mavimsi-yeşil yayınımlı iyileştirmek amacıyla sisteme belirlenen oranlarda Eu₂O₃, Dy₂O₃ ve B₂O₃’ün yanı sıra Y₂O₃, Nd₂O₃, Gd₂O₃ ve Pr₆O₁₁ ilave edilmiş ve spektroskopik sonuçlar üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Çeşitli nadir toprak elementlerinin (Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} ve Gd_2O_3) ve Y_2O_3 'ün sisteme 0,01 mol miktarında ilavesi ile hazırlanan pigmentlere ait XRD sonuçları Şekil 11.20'den görülebilir.

Katkılanan Dy^{+3} miktarı çok fazla olduğunda sönmelenme konsantrasyonu azalabilmekte ve lüminesans etkisi daha düşük olabilmektedir. Diğer bazı nadir toprak iyonlarının daha fazla tuzak düzeyi oluşturma olasılığı ve bu fosforlarda bozunma süresini uzatabilmesi mümkündür [29].

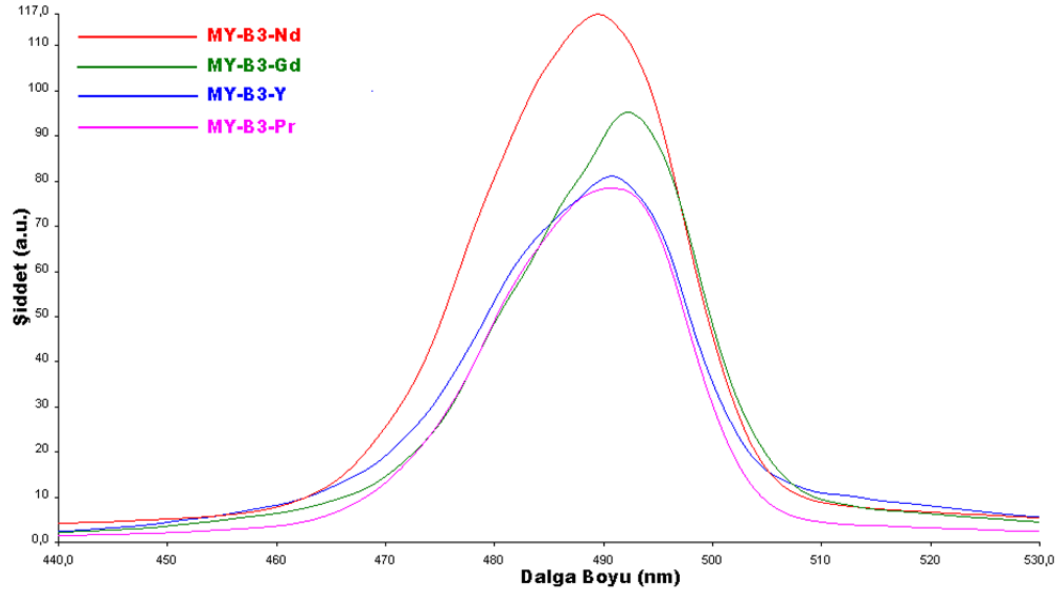


Şekil 11.20. Farklı nadir toprak elementlerinin ilavesiyle hazırlanan fosforesans pigmentlere ait XRD desenleri
(İşaretlenmeyen pikler $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazına aittir).

Söz konusu oksitlerin kristal yapı üzerinde farklı bir etkiye sahip olmadığı ve sistemdeki kristal fazların $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$, SrAl_4O_7 ve $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ olduğu belirlenmiştir. Ancak, Çizelge 11.5 ve Şekil 11.21’de verilen uyarılma ve yayınım analizi sonuçlarına göre, 0,01 mol Nd_2O_3 ilavesiyle hazırlanan fosforesans pigmentin 490 nm’de maksimum ışıldama şiddeti sergilediği görülmektedir. Yapıda Dy^{+3} ’ün bulunması sık tuzaklarda yakalanan elektron yoğunluğunu arttırarak $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ ’in ışıma süresini uzatır. Nd^{+3} iyonu da tuzak derinliğini arttırarak fosforesansın kalıcılığını arttırmaktadır [139-140].

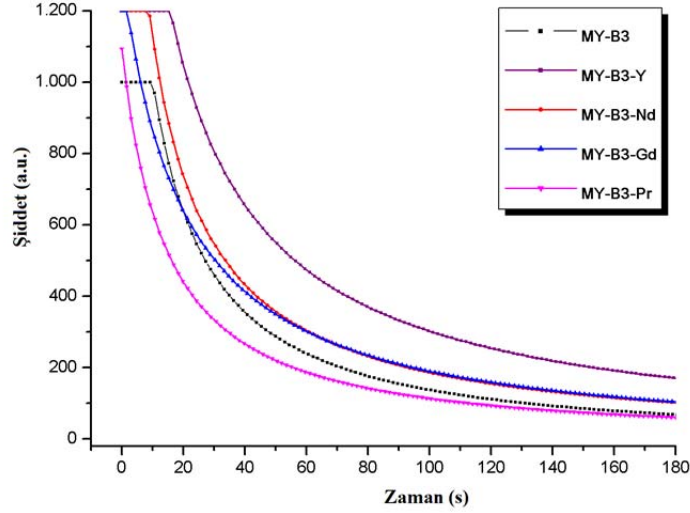
Çizelge 11.5. Farklı türdeki nadir toprak elementlerinin ilavesiyle fosforesans pigmentlerin uyarılma ve yayınım değerleri

Numune	Uyarılma Taraması		Yayınım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
MY-B3	240,46	93,97	487,73	94,33
MY-B3-Y	240,82	77,11	490,75	81,06
MY-B3-Nd	242,22	120,45	489,67	116,91
MY-B3-Gd	242,26	91,53	492,18	95,23
MY-B3-Pr	240,46	74,41	490,75	78,37



Şekil 11.21. Farklı türdeki nadir toprak elementlerinin ilavesiyle hazırlanan fosforesans pigmentlerin yayınım grafikleri.

Pigmentlere ait ışıma süresi (afterglow) ölçümüne ait grafikler Şekil 11.21’de verilmiştir.



Şekil 11.22. Farklı nadir toprak elementlerine sahip mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlere ait ışıma süresi grafikleri.

Analiz sonuçlarına göre neodmiyum oksit ve itriyum oksit içeren reçeteler maksimum başlangıç şiddetine ve yayılım bozunum süresine sahiptirler. Bileşiminde itriyum oksit içeren fosforesans pigmentin en uzun ışıldama süresi sergilediği görülmektedir. Uyarılma-yayılım ve ışıldama süresi ölçümleri birlikte değerlendirildiğinde hem en yüksek ışıldama şiddetine sahip hem de en iyi ışıldama süresi özelliği gösteren iki bileşimden birisi olan MY-B3-Nd kodlu fosforesans pigment baz alınarak çalışmalara devam edilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda, mavimsi-yeşil pigmentler için başlangıç model reçetesi düzenlenmiş, daha üstün fosforesans özellikler sağlayan yeni bir reçete (Çizelge 11.6) geliştirilmiştir.

Çizelge 11.6. MY-B3-Nd kodlu mavimsi-yeşil pigmente ait nihai reçete

Oksit	Miktar (mol)
Al ₂ O ₃	4X + 8
SrO	2X + 1
B ₂ O ₃	X – 0,55
Eu ₂ O ₃	0,01X + 0,025
Dy ₂ O ₃	0,01X – 0,005
Nd ₂ O ₃	0,001X + 0,0005

* 0,5 < X < 5

Çalışmanın devamında 0,01 mol Nd₂O₃ içeren MY-B3-Nd kodlu fosforesans pigment reçetesi üzerinde süreç parametrelerinin spektroskopik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir.

11.1.5. Süreç parametrelerinin optimizasyonu ile ilgili sonuçlar ve tartışmalar

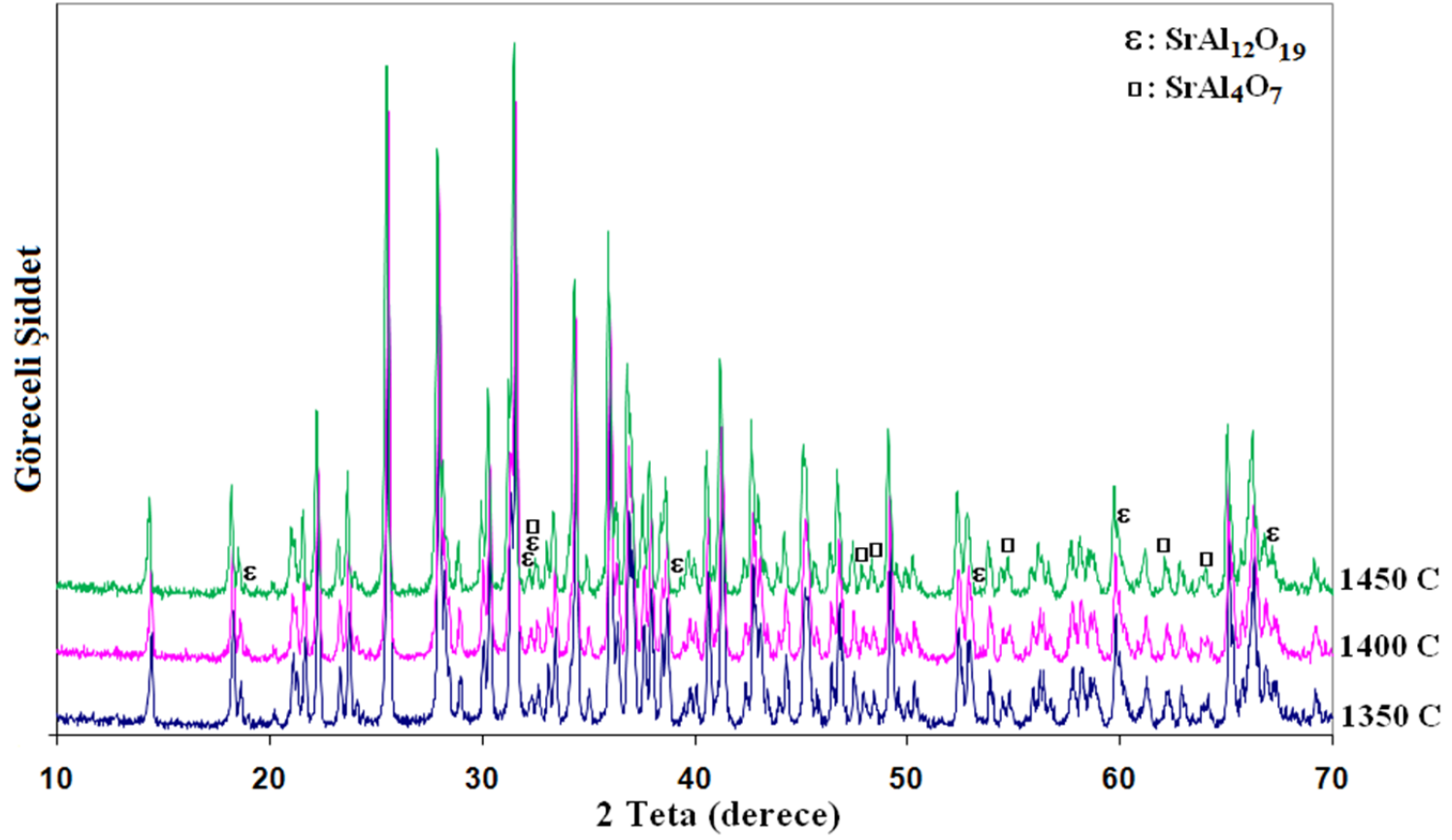
Pişirim Sıcaklığının Etkisi

Optimum pişirim sıcaklığını belirlemek amacıyla bileşimsel olarak optimum reçete diye belirlenen MY-B3-Nd kodlu reçete 1350–1600 °C arasında 6 farklı sıcaklıkta pişirime tabi tutularak XRD ve spektroskopik analizleri yapılmıştır. Elde edilen bileşimler T1 (1350 °C), T2 (1400 °C), T3 (1450 °C), T4 (1500 °C), T5 (1550 °C) ve T6 (1600 °C) olarak kodlanmıştır.

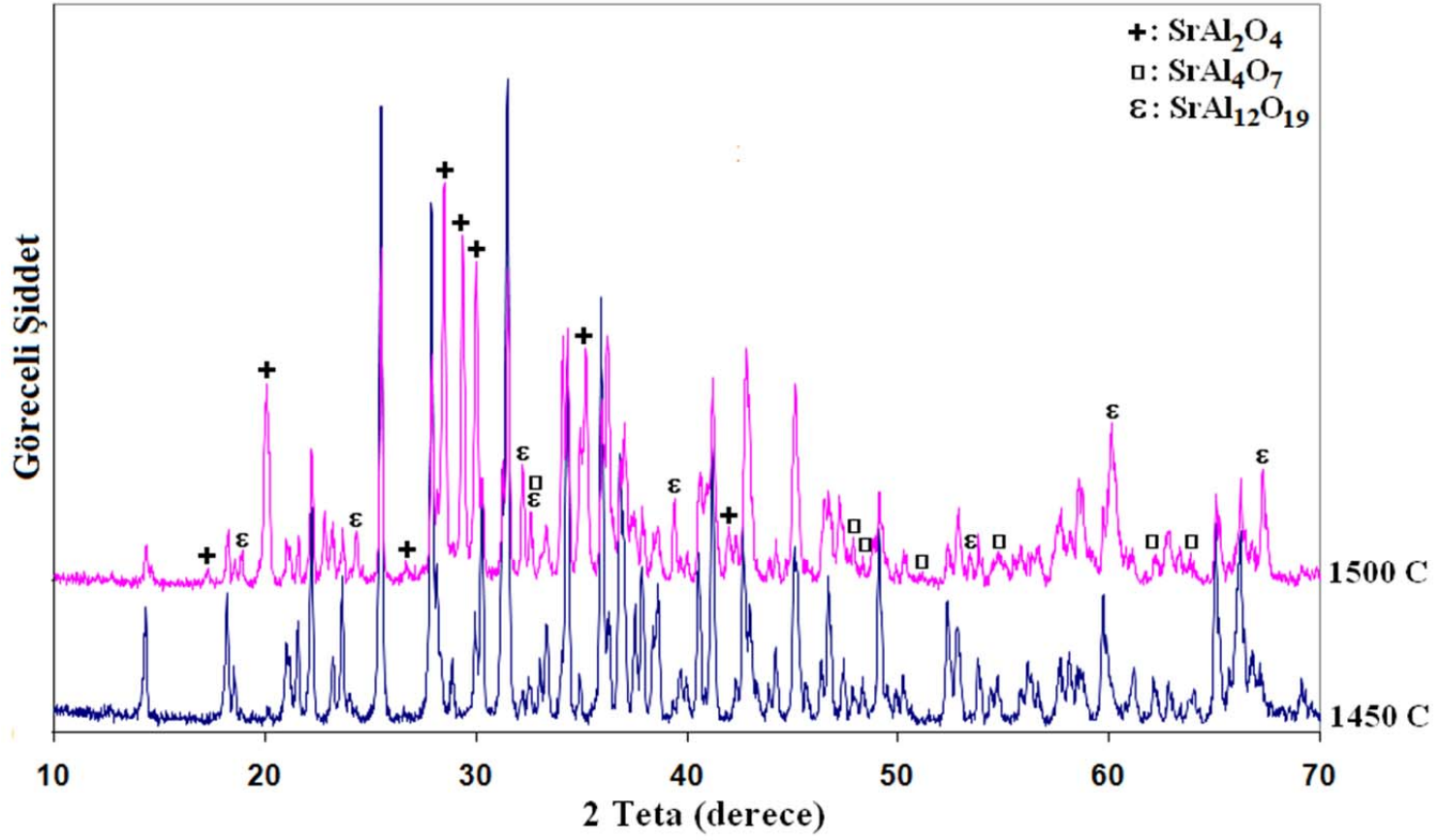
Farklı sıcaklıklarda sinterlenerek hazırlanan fosforesans pigmentlerin XRD sonuçlarına bakıldığında (Şekil 11.23-11.25); 1450 °C'ye kadar ana kristal faz Sr₄Al₁₄O₂₅ iken, sıcaklığın 1450 °C'nin üzerine çıkması durumunda SrAl₂O₄ fazı oluşmaya başlamakta ve 1500 °C'nin üzerinde Sr₄Al₁₄O₂₅ fazı neredeyse tamamen yok olmaktadır. Ayrıca, 1450° C'nin üzerinde SrAl₁₂O₁₉ fazında kayda değer bir artış söz konusudur. Capron ve arkadaşlarının [30] yaptıkları çalışmada, pişirim sonucunda Sr₄Al₁₄O₂₅ fazının yanı sıra sistemde az miktarda SrAl₂O₄ ve SrAl₄O₇ fazlarının da yer aldığını, sıcaklığın artmasıyla birlikte bu fazların

reaksiyona girerek $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazını oluşturduğunu belirtmişlerdir. Oluşan bu faz 1500 °C'ye kadar kararlıdır ve bu sıcaklığın üzerinde SrAl_2O_4 ve SrAl_4O_7 fazlarına ayrışmaktadır.

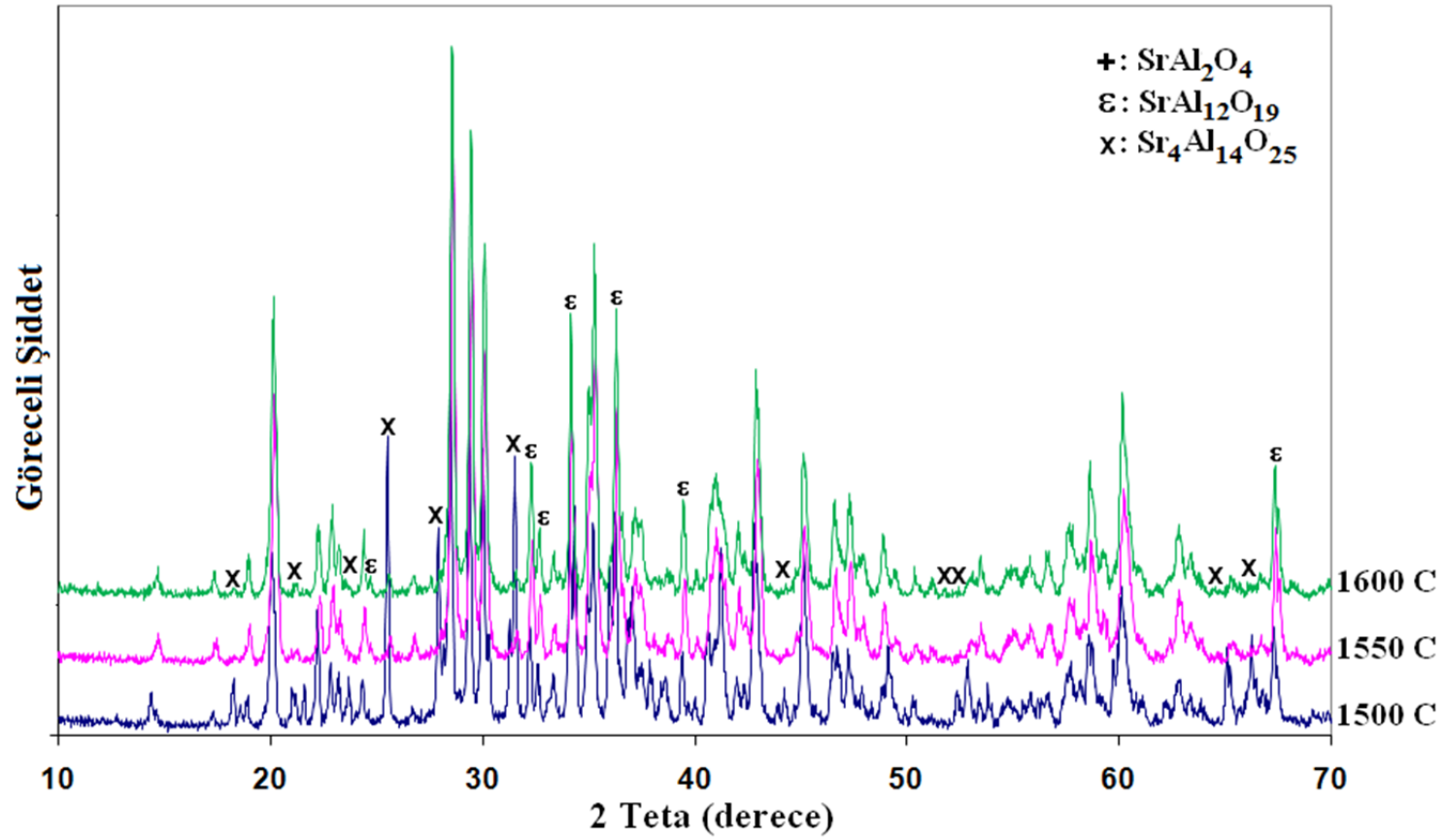
$\text{SrO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ bileşimine sahip numunelerde katı-hal reaksiyonu süresince, 1000 °C'de stronsiyum alüminat bileşikleri oluşmaya başlamakta ve kalsinasyon sıcaklığı arttıkça stronsiyumca zengin alüminat sistemlerinden alüminaca zengin sistemlere doğru bir geçiş gerçekleşmektedir. Daha açık bir ifadeyle; sırası ile $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 'den $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 'e uzanan stronsiyum alüminatları ve $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ alüminatı 1300 °C'de muntazaman oluşurlar [24].



Şekil 11.23. 1350-1450 °C aralığında pişirimi gerçekleştirilen fosforesans pigmentlere ait XRD desenleri
(İşaretlenmeyen pikler $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazına aittir).



Şekil 11.24. 1450 °C ve 1500 °C’de pişirimi gerçekleştirilen fosforesans pigmentlere ait XRD desenleri
(İşaretlenmeyen pikler $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazına aittir).

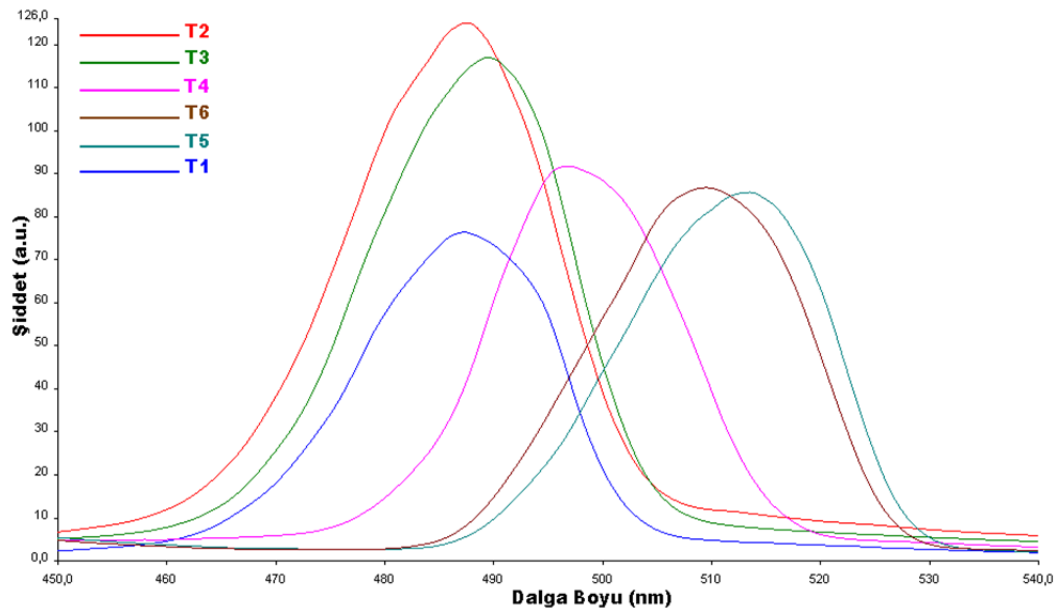


Şekil 11.25. 1500–1600 °C aralığında pişirimi gerçekleştirilen fosforesans pigmentlere ait XRD desenleri (İşaretlenmeyen pikler SrAl_2O_4 fazına aittir).

MY-B3-Nd kodlu numuneye ait uyarılma-yayınım dalga boyu ve şiddet değerleri ve karşılaştırmalı yayınım grafikleri Çizelge 11.7 ve Şekil 11.26'da sunulmuştur. Buna göre 1400 ve 1450 °C'lerde ~488 nm dalga boyunda maksimum yayınım şiddeti elde edilmiştir. Meydana gelen faz değişimleri sonucunda 1500 °C ve üzeri sıcaklıklarda pişirilen fosforesans pigmentlerin yeşil renkte ışıma verdiği görülmüştür. Nedeninin bu sıcaklığın üzerinde farklı kristal alan etkilerine dolayısıyla, farklı yayınım bantlarına sahip SrAl_2O_4 (yeşil bantta yayınımı) ve $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ fazlarının sistemde yer alıyor olmasından kaynaklandığı söylenebilir [24, 30, 133].

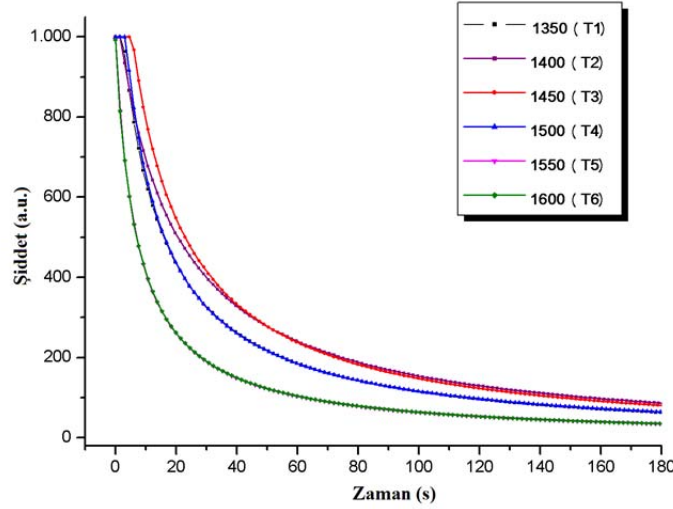
Çizelge 11.7. Farklı sıcaklıklarda pişirim yapılan MY-B3-Nd kodlu reçetenin uyarılma ve yayınım dalga boyu ve şiddet değerleri

Numune	Uyarılma Taraması		Yayınım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
1350 (T1)	240,46	73,94	487,15	76,33
1400(T2)	240,82	122,54	487,54	125
1450(T3)	242,22	120,45	489,67	116,91
1500(T4)	246,93	89,79	496,85	91,72
1550(T5)	253,03	81,63	513,37	85,64
1600(T6)	252,31	87,25	509,42	86,73



Şekil 11.26. Farklı sıcaklıklarda pişirim yapılan MY-B3-Nd kodlu reçetenin yayınım grafikleri.

Tozlara ait ışıma süresi (afterglow) ölçümüne ait grafikler Şekil 11.27’de verilmiştir.

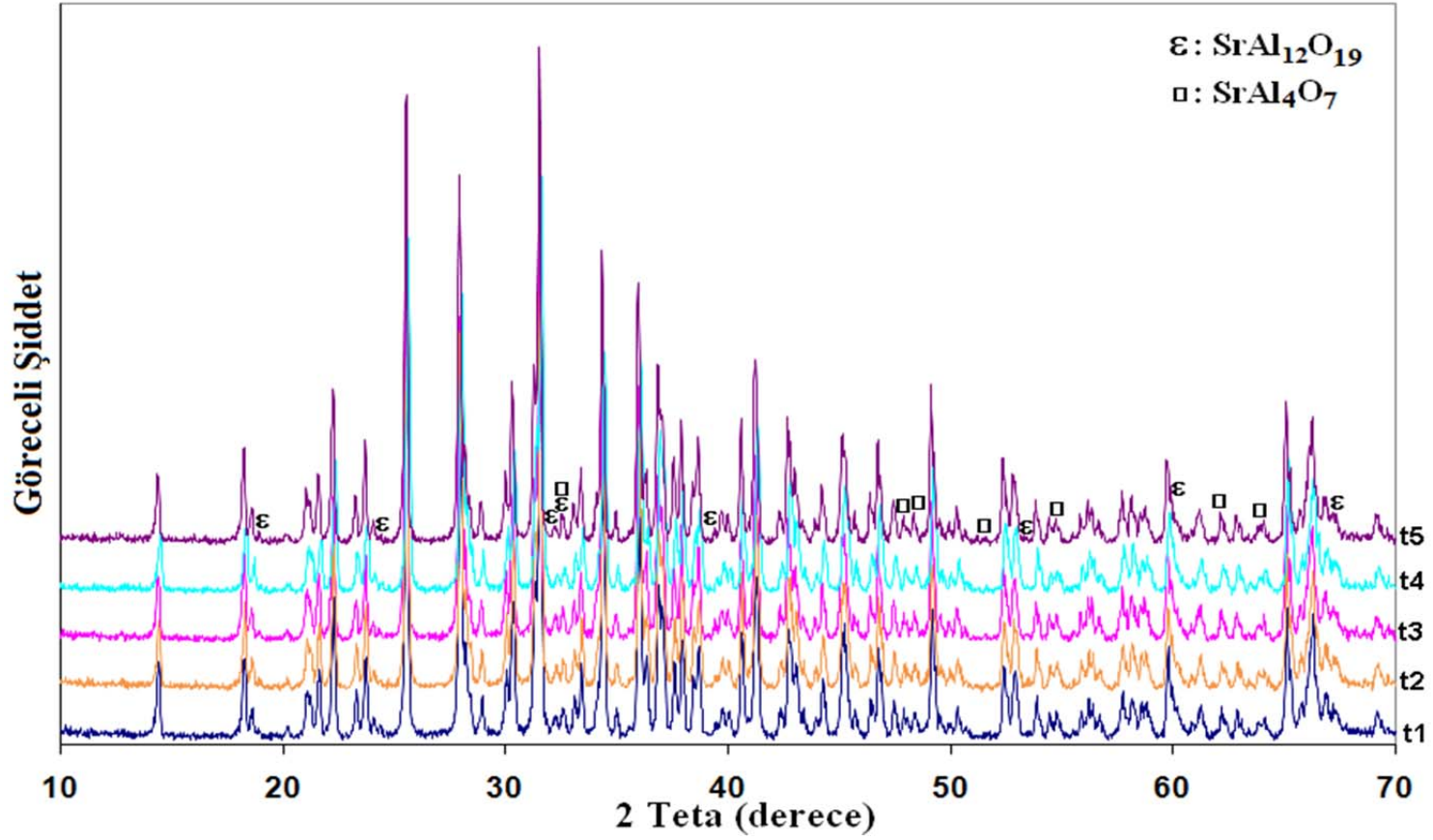


Şekil 11.27. Farklı sıcaklıklarda pişirimi gerçekleştirilen mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlere ait ışıma süresi grafikleri.

İşıldama süresi grafikleri incelendiğinde 1400 ve 1450 °C’de pişirilen pigmentlerin başlangıç şiddetlerinin ve bozuma sürelerinin yüksek olduğu görülmektedir. Elde edilen spektroskopik ölçüm analizlerine göre ışıldama şiddeti ve süresiyle ilgili sonuçlar ve üretim maliyeti birlikte değerlendirildiğinde MY-B3-Nd kodlu reçete için 1400 °C optimum pişirim sıcaklığı olarak seçilmiştir.

Pişirim Süresinin Etkisi

Pişirim sıcaklığı sabit tutularak pişirim süresinin etkisini belirlemek amacıyla hazırlanan fosforesans pigmentler 1, 2, 3, 4 ve 5 saat süreyle pişirime tabi tutulmuş ve sırasıyla t1, t2, t3, t4 ve t5 olarak kodlanmışlardır. 1400 °C’de farklı bekleme sürelerinde pişirilen MY-B3-Nd kodlu XRD desenleri Şekil 11.28’de verilmiştir. Söz konusu analiz sonucuna göre, pişirim sıcaklığında bekleme süresinin artmasının ortaya çıkan kristal fazlar üzerinde çok büyük bir etkisinin bulunmadığı görülmektedir. Elde edilen bileşimlerde $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ ana kristalinin yanı sıra az miktarda SrAl_4O_7 ve $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ fazları da sistemde bulunmaktadır.

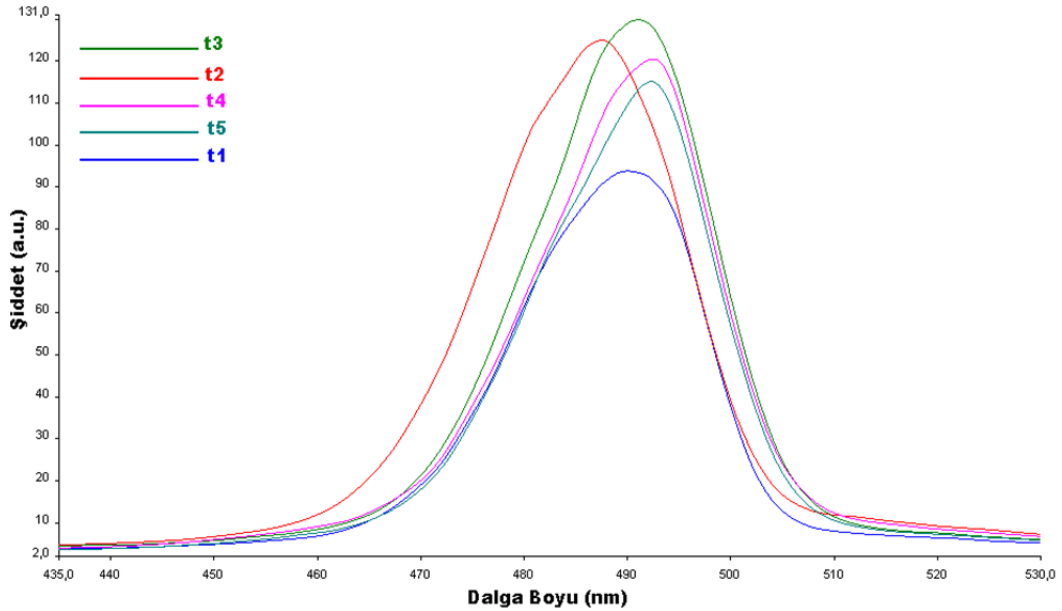


Şekil 11.28. 1400 °C’de farklı bekleme sürelerinde pişirilen tozların XRD desenleri (İşaretlenmeyen pikler $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazına aittir).

Çizelge 11.8 ve Şekil 11.29’da farklı sürelerde pişirimi gerçekleştirilen pigmentlere ait spektroskopik ölçüm sonucu değerleri ve yayılım grafikleri görülmektedir.

Çizelge 11.8. Farklı sürelerde pişirim yapılan MY-B3-Nd kodlu reçetenin uyarılma ve yayılım dalga boyu ve şiddet değerleri

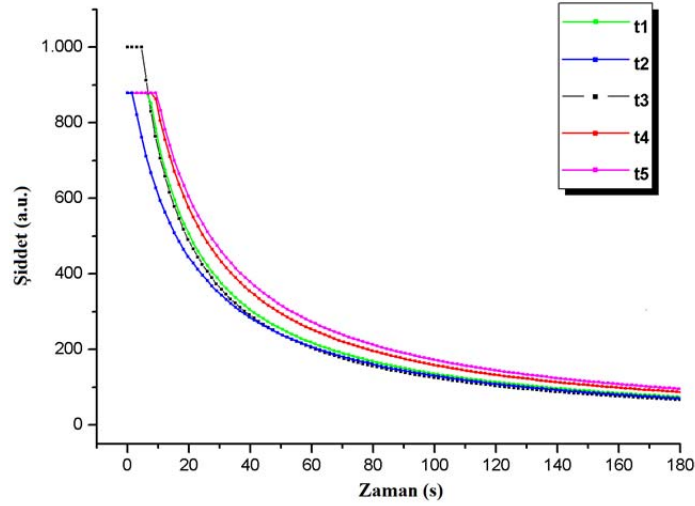
Numune	Uyarılma Taraması		Yayılım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
t1	240,96	92,44	490,03	93,82
t2	240,82	122,34	487,54	125
t3	241,54	125,71	491,10	129,86
t4	242,32	119,54	482,5	120,48
t5	242,49	111,47	492,24	115,06



Şekil 11.29. Farklı sürelerde pişirim yapılan MY-B3-Nd kodlu reçetenin yayılım grafikleri.

Fosforesans spektrofotometre analizi sonuçlarına göre pişirim süresinin değişmesiyle birlikte yayılım dalga boyunda büyük bir değişim görülmemektedir. 1 saatlik pişirim sonucunda elde edilen bileşimde oluşan ikincil fazların miktarları nispeten fazladır ve bu bileşimde yayılım şiddetinin düşük olması bu durumla ilişkilendirilebilir [141]. Çizelge 11.8’den de görüldüğü gibi pişirim süresinin 2 saatten 3 saate çıkarılmasıyla yayılım şiddetinde bir miktar artış söz konusudur.

Pigmentlerin ışıldama süresi (afterglow) ölçümüne ait grafikler Şekil 11.30'da verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi farklı pişirim süresine sahip fosforesans pigmentlerin lüminesans bozunum davranışları hemen hemen aynıdır.



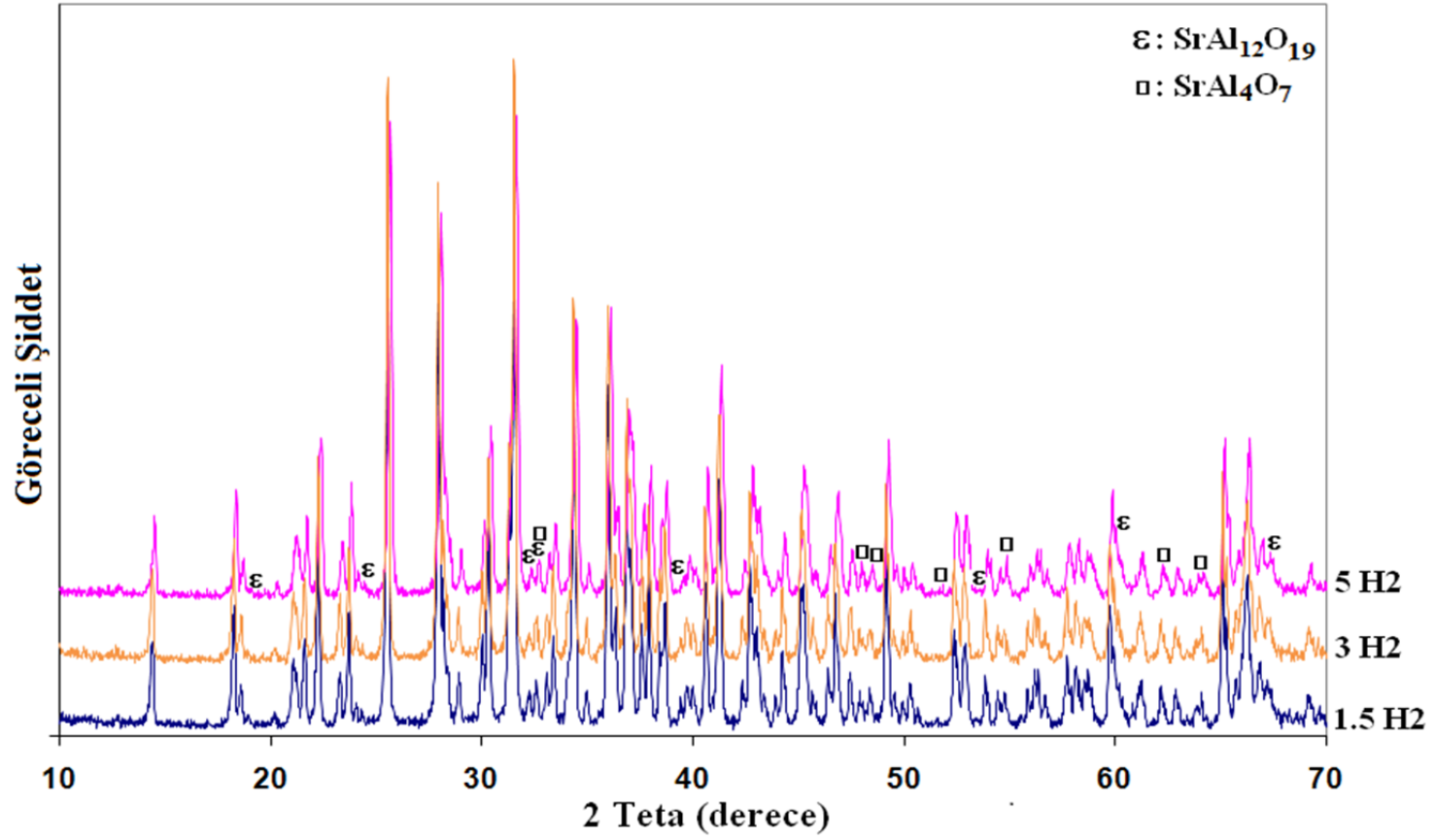
Şekil 11.30. Farklı sürelerde pişirim yapılan MY-B3-Nd kodlu reçetenin ışılma süresi grafikleri.

XRD analizine göre sistemde meydana gelen fazlarda pişirim süresinin değişmesiyle kayda değer bir değişim meydana gelmemiştir. Pigmentlerin ışıldama şiddeti, süresi ve XRD analizleri birlikte değerlendirildiğinde 3 saatlik pişirim süresi optimum değer olarak belirlenmiştir. 1400 °C'de 3 saat süreyle pişirilen MY-B3-Nd kodlu fosforesans pigment 491 nm'de maksimum ışıldama süresine sahiptir.

Pişirim Atmosferinin Etkisi

Normal koşullar altında Eu^{+3} karardır ve f-f geçişlerinin izin verilmediğı çizgisel bir yayınım yapmaktadır [27]. f-f ve f-d geçişlerine göre dar-bant ve geniş-bant yayınımı yapan 2 değerlikli europiyum iyonu oksijene karşı duyarlıdır ve hava ortamında kararsızdır. H_2 ve CO gibi kimyasal indirgeyiciler Eu_2O_3 'ün europiyum kaynağı olarak kullanıldığı durumlarda Eu^{+2} elde etmek için gereklidirler [27]. Bu yüzden çalışmada kullanılan azot-hidrojen atmosferinin fosforesans özellikler üzerinde etkisinin olup olmadığı belirlenmek istenmiştir.

Farklı H_2 (% 1,5 H_2 , 3 H_2 ve 5 H_2) oranlarında gerçekleştirilen pişirim sonucu elde edilen tozların XRD desenleri şekil 11.31’de görülmektedir.

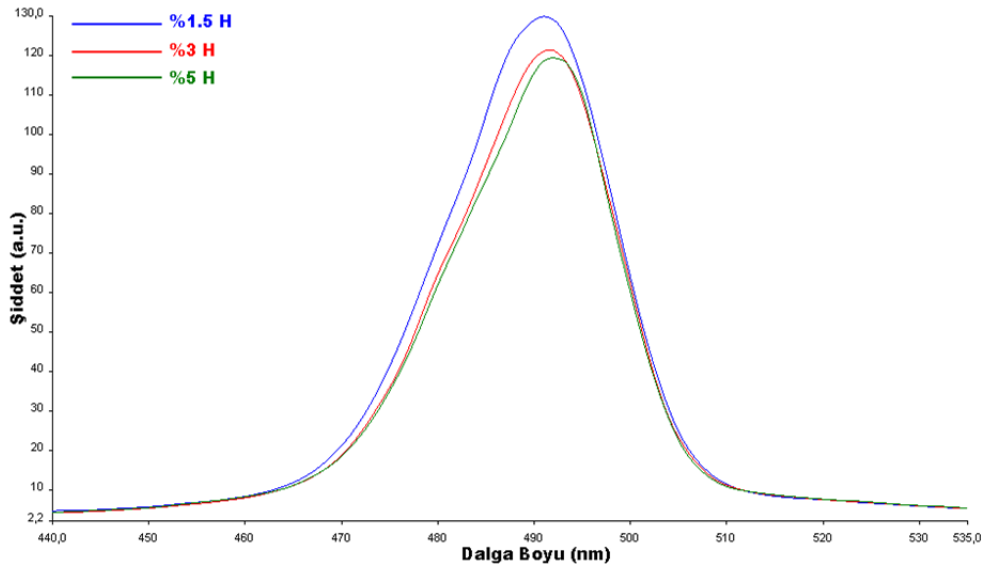


Şekil 11.31. Farklı atmosfer koşullarında sinterlenen fosforesans pigmentlere ait karşılaştırmalı XRD desenleri
 (İşaretlenmeyen pikler $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazına aittir).

Farklı atmosfer koşullarında pişirimi gerçekleştirilen tozların spektroskopik analiz sonuçları Çizelge 11.9 ve Şekil 11.32’de sunulmuştur. XRD ve spektroskopik analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde % 1,5-5 arasında değişen H₂ konsantrasyonunun oluşan fazlar üzerinde ve özellikle yayınım dalga boyunda önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Yapıda Sr₄Al₁₄O₂₅ ana fazının yanı sıra SrAl₄O₇ ve SrAl₁₂O₁₉ fazları da eser miktarda yer almaktadır.

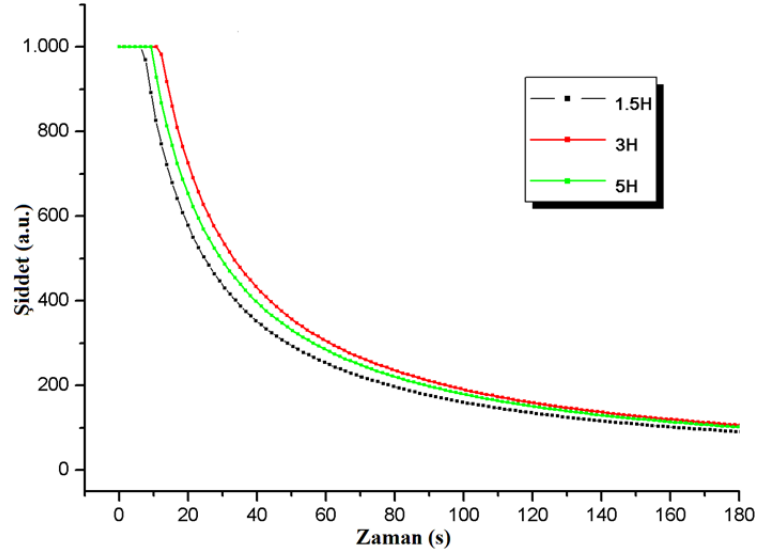
Çizelge 11.9. Farklı atmosfer koşullarında pişirimi gerçekleşen MY-B3-Nd kodlu reçetenin uyarılma ve yayınım dalga boyu ve şiddet değerleri

Numune	Uyarılma Taraması		Yayınım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
1,5 H	241,54	125,71	491,10	129,86
3H	241,90	114,86	491,61	121,45
5H	242	112,99	492,06	119,4



Şekil 11.32. Farklı atmosfer koşullarında pişirimi gerçekleşen MY-B3-Nd kodlu reçetenin yayınım grafikleri.

Pigmentlere ait ışıma süresi (afterglow) ölçüm grafikleri Şekil 11.33’de sunulmuştur. Grafikten de görüldüğü gibi pigmentlerin başlangıç şiddetleri ve yayınım bozunum süreleri hemen hemen aynıdır.



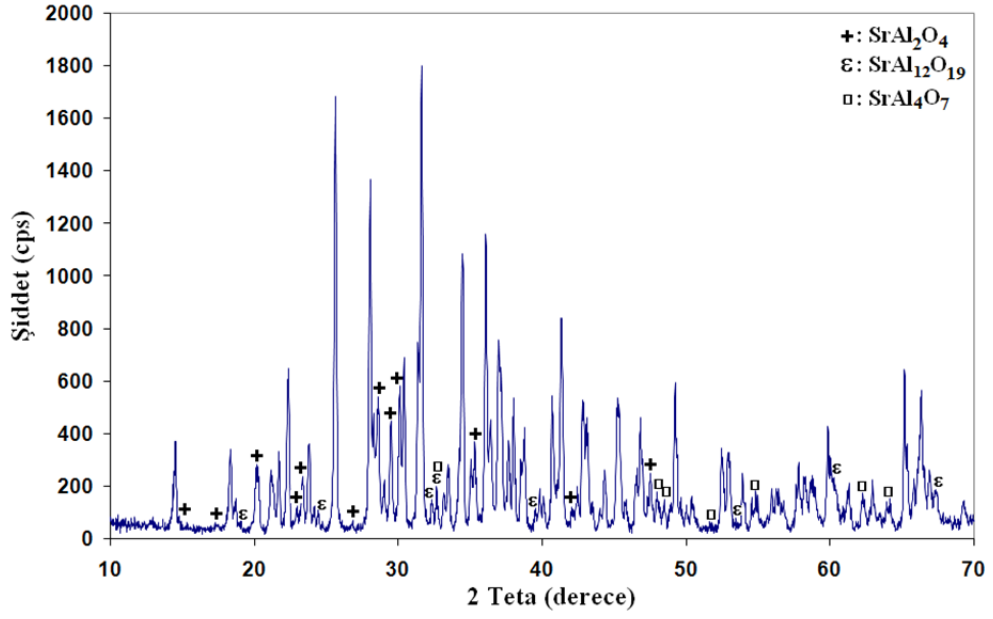
Şekil 11.33. Farklı atmosfer koşullarında pişirimi gerçekleşen MY-B3-Nd kodlu reçetenin ışıma süresi grafikleri.

Spektrometre analizine göre 1,5 H₂ gaz konsantrasyonunun 491 nm’de maksimum ışıldama şiddeti ile optimum değer olduğu belirlenmiştir.

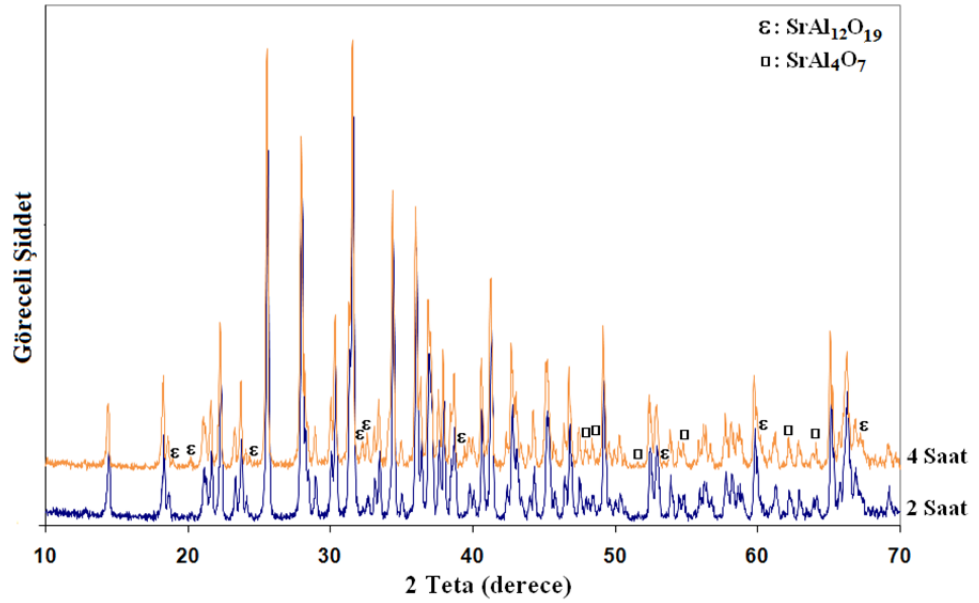
Öğütme Süresinin Etkisi

Öğütme süresinin spektroskopik özellikler üzerindeki etkisini belirlemek amacı ile MY-B3-Nd kodlu tozlar pişirim öncesinde, 1, 2 ve 4 saat süreyle yaş öğütmeye tabi tutulmuş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

Farklı sürelerde öğütülerek hazırlanan tozların XRD analizi sonucu Şekil 11.34 ve 11.35’te görülmektedir. 1 saatlik öğütme sonucunda elde edilen pigmentte Sr₄Al₁₄O₂₅ fazının yanı sıra önemli miktarda SrAl₂O₄ da mevcuttur. Daha önce de belirtildiği gibi ilgili faz yeşil bantta yayılım yapmaktadır ve bu durum elde edilmek istenen mavimsi-yeşil yayılımının dalga boyunu etkilemektedir. Öğütmenin 1 saatin üzerine çıkarılması halinde sistemde ana kristal olarak Sr₄Al₁₄O₂₅ fazının bulunduğu tespit edilmiştir. Öğütmenin 4 saate çıkarılmasıyla sistemde kalıntı faz olarak bulunan SrAl₁₂O₁₉ kristalinin şiddetinde artış meydana gelmektedir.



Şekil 11.34. 1 saat süreyle yaş öğütmeye tabi tutulan fosforesans pigmentin XRD deseni (İşaretlenmeyen pikler $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazına aittir).

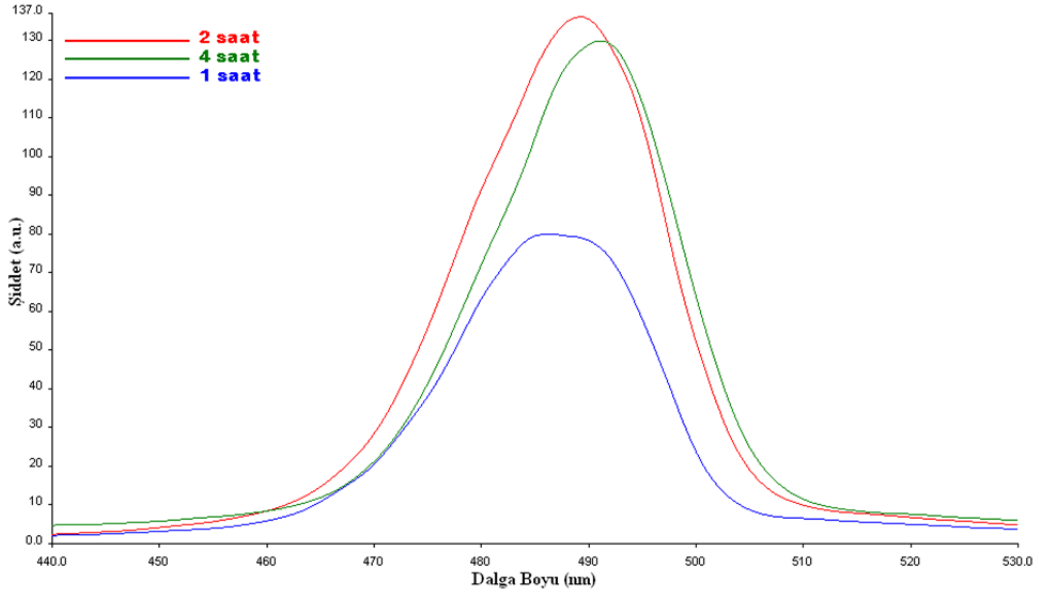


Şekil 11.35. 2 ve 4 saat süreyle yaş öğütmeye tabi tutulan fosforesans pigmentlerin XRD desenleri (İşaretlenmeyen pikler $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazına aittir).

1, 2 ve 4 saat süreyle yaş öğütmeye tabi tutulan MY-B3-Nd kodlu reçeteye ait spektroskopik ölçüm sonucu değerleri ve grafikleri Çizelge 11.10 ve Şekil 11.36'da sunulmuştur.

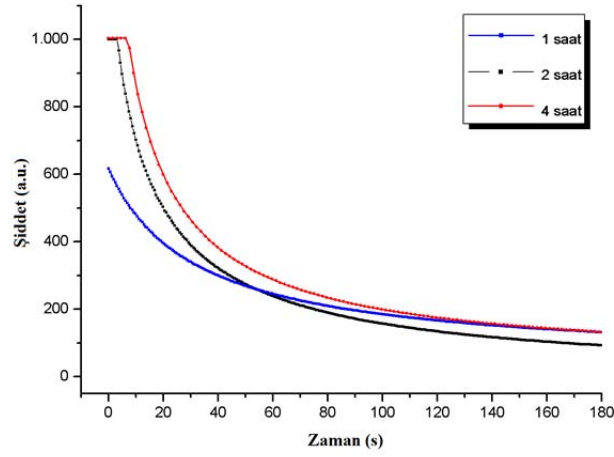
Çizelge 11.10. Farklı sürelerde yaş öğütmeye tabi tutulan MY-B3-Nd kodlu reçetenin uyarılma ve yayılım dalgı boyu ve şiddet değęrleri

Numune	Uyarılma Taraması		Yayılım Taraması	
	Dalgı Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalgı Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
1 saat	239,98	78,37	486,39	79,93
2 saat	242,27	127,24	489,44	136,04
4 saat	241,54	125,71	491,10	129,86



Şekil 11.36. Farklı sürelerde yaş öğütmeye tabi tutulan fosforesans pigmentlerin yayılım grafikleri (İşaretlenmeyen pikler $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazına aittir).

Pigmentlere ait ışıma süresi (afterglow) ölçüm grafikleri Şekil 11.37’de verilmiştir. Grafik incelendiğinde 2 ve 4 saat süreyle öğütülen tozların başlangıç şiddetleri 1 saat süreyle öğütülen toza göre daha yüksektir. Bunun dışında yayılım bozunumu en geç olan bileşim 4 saat süreyle öğütülen fosforesans pigmente aittir. Maksimum ışıldama şiddetine sahip fosforesans pigment 2 saat süreyle öğütülmüş olup ~ 489 nm’de yayılım yapmaktadır. Bu pigmentin ışıldama süresi ölçümü göreceli olarak nispeten daha kısa bir bozunum süresine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 11.37. Farklı sürelerde yaş öğütmeye tabi tutulan fosforesans pigmentlerin ışıma süresi grafikleri.

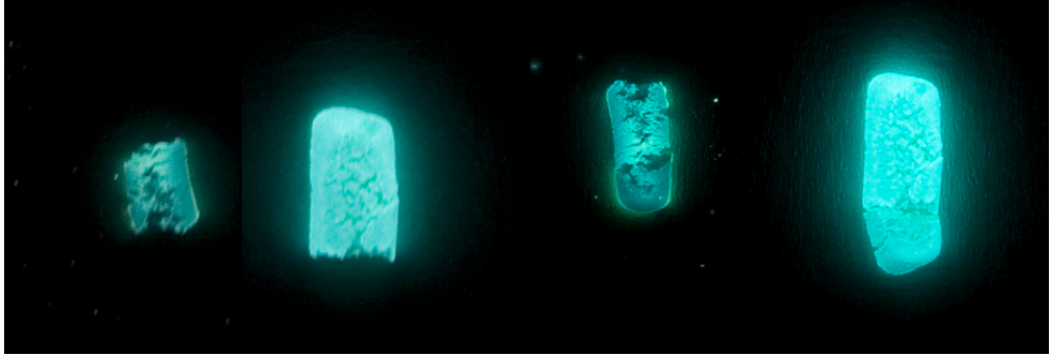
Genel olarak, fosforların yayılım şiddetleri tane boyutuna ve şekline oldukça bağlıdır. Yapılan birçok çalışmada, optimum tane boyutu sağlandığı zaman daha iyi fosforesans özellikler elde edileceği belirtilmiştir [142]. Öğütme süresinin 1 saatten 2 saate çıkmasıyla yayılım şiddeti artmıştır, 4 saate çıkmasıyla ise bir miktar azalmıştır. Bunun nedeninin uygulanan pişirim sıcaklığında 2 saat öğütme süresinde sistemde elde edilen $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazının bir kısmının ikincil fazlara (SrAl_4O_7 ve $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$) ayrışması olduğu söylenebilir [30]. Yapılan incelemeler sonucu MY-B3-Nd kodlu pigment reçetesi için maksimum ışıltama şiddetinin görüldüğü 2 saatlik öğütme optimum süre olarak kabul edilmiştir.

11.1.6. Optimum bileşimi ve süreç parametreleri saptanan mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlere ait fotoğraflar

Optimum bileşimi ve süreç parametrelerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda MY-B3-Nd kodlu reçete seçilerek 1400 °C pişirim sıcaklığı, 3 saat pişirim süresi, 120 dk yaş öğütme süresi ve % 1,5 H_2 - % 98,5 N_2 gaz bileşimi optimum süreç parametreleri olarak belirlenmiştir.

İlk sentezlenen reçeteye ve parametrelerin düzenlenmesi sonucu oluşturulan reçeteye göre elde edilen, ince tane boyutuna sahip fosforesans

pigmentlerin karanlık ve aydınlık ortamdaki fotoğrafları Şekil 11.38’de görülmektedir.



Şekil 11.38. İlk sentezlenen reçete ve parametrelerin düzenlenmesi sonucu oluşturulan reçeteye göre elde edilen mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlerin karanlık ortamdaki görüntüleri.

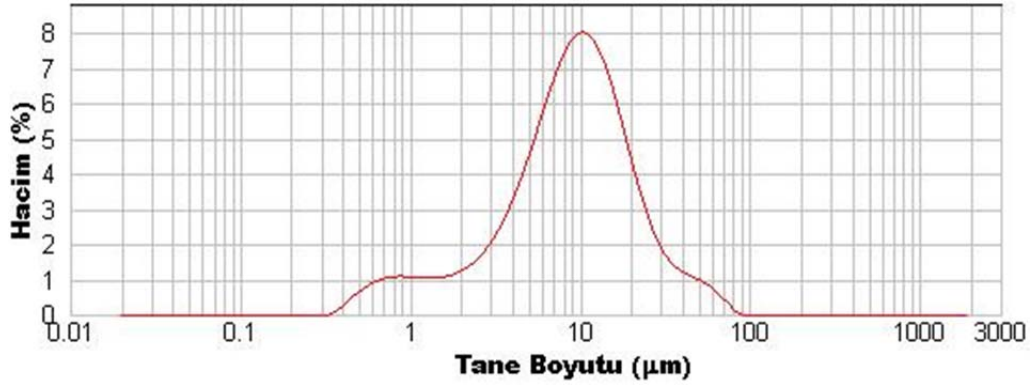
11.2. Sarımsı-Yeşil Fosforesans Pigmentler ile İlgili Sonuçlar ve Tartışmalar

11.2.1. Kimyasal analiz sonuçları

Çalışmada kullanılan ticari fosforesans pigmentin ve hammaddelerin kimyasal analizleri Bölüm 8’de sunulmuştur. Yüksek kalitede fosforesans özelliklere sahip fosfor sistemleri istenmeyen safsızlıklara karşı çok hassas oldukları için üretimlerinde yüksek saflıkta kimyasalların kullanılması gerekmektedir [17].

11.2.2. Tane boyut analizi sonuçları

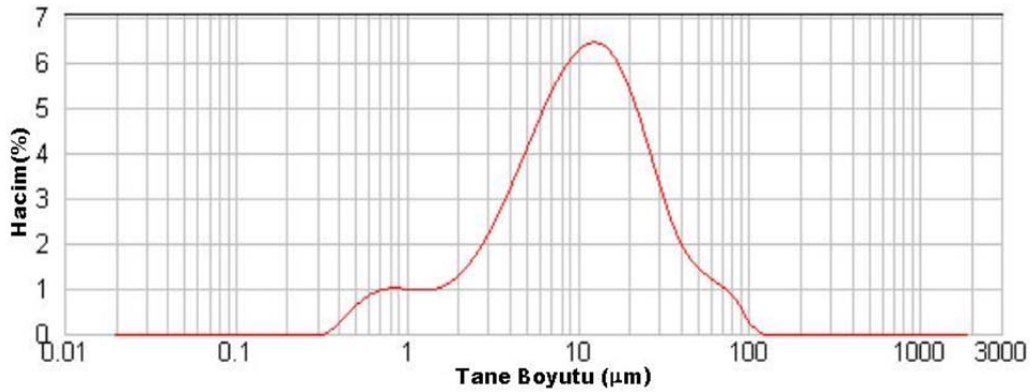
Stanford Materials Firması tarafından ticari olarak satılan Lopeph-A kodlu sarımsı – yeşil pigmentlerin Malvern marka Hydro 2000G model lazer tane boyut analizi cihazında tane boyut analizi yapılmıştır (Şekil 11.39).



Şekil 11.39. Lopeph-A kodlu ticari fosforesans pigmente ait tane-boyutu dağılım grafiği.

Şekil 11.39'daki analiz sonucuna göre ticari pigmente ait tane boyut dağılımı $d(0,1)$: 2,09 μm , $d(0,5)$: 10,398 μm ve $d(0,9)$: 33,320 μm şeklinde belirlenmiştir. Fosforesans özellikler açısından daha güvenilir bir şekilde karşılaştırma yapabilmek için ticari pigmentin ve çalışmada üretilen pigmentlerin benzer tane boyut dağılımında olması hedeflenmiştir. Bunun için, üretilen fosforesans pigmentler kuru öğütmeye tabii tutulmuş ve uygun boyutta elekten geçirilmiştir.

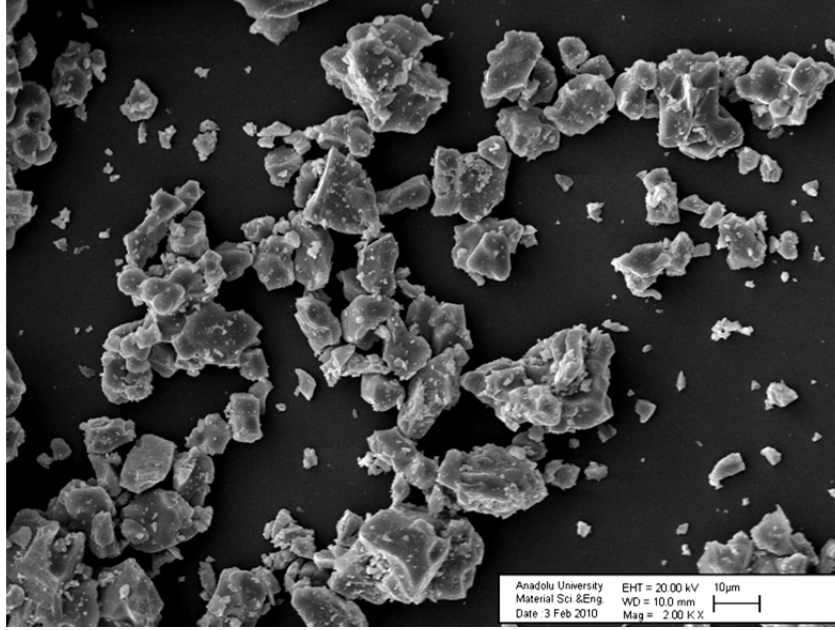
Şekil 11.40'da verilen analiz sonucuna göre, üretilen sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait tane boyut dağılımı $d(0,1)$: 2,535 μm , $d(0,5)$: 11,390 μm ve $d(0,9)$: 33,625 μm olarak belirlenmiştir.



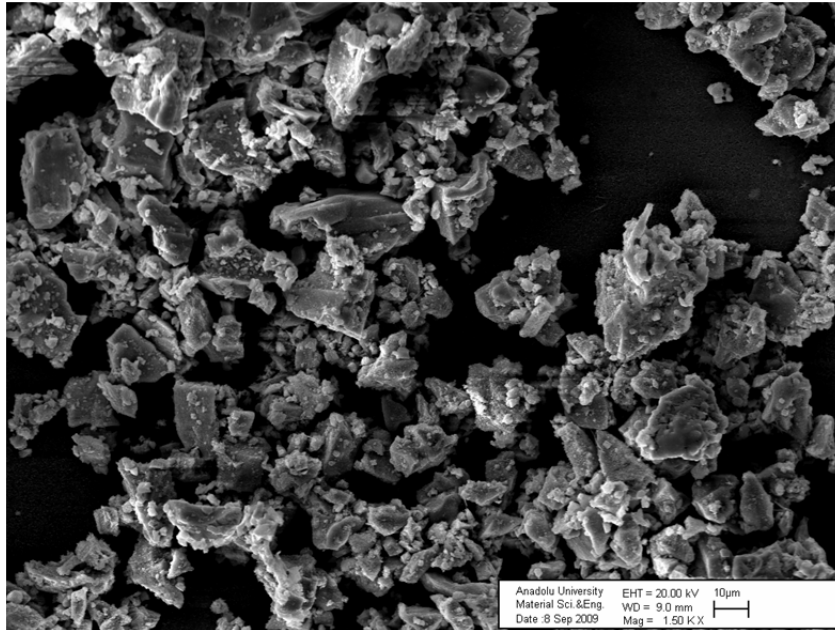
Şekil 11.40. Üretilen sarımsı – yeşil fosforesans pigmente ait tane-boyutu dağılım grafiği.

11.2.3. SEM ve EDX analizi sonuçları

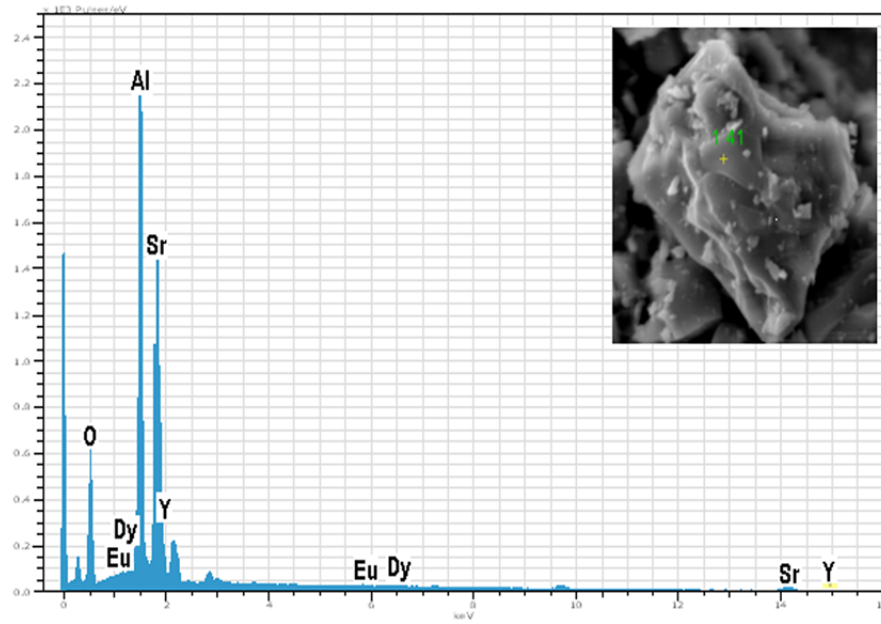
Çalışmada üretilen sarımsı-yeşil pigmentin ve Stanford Materials Firması'na ait Lopeph-A kodlu ticari pigmentin SEM analiz sonuçları Şekil 11.41 ve 11.42'de, EDX analizi ise Şekil 11.43'de sunulmuştur.



Şekil 11.41. Üretilen sarımsı-yeşil fosfor pigmentine ait SEM görüntüsü.



Şekil 11.42. Lopeph-A kodlu ticari fosfor pigmentine ait SEM görüntüsü.



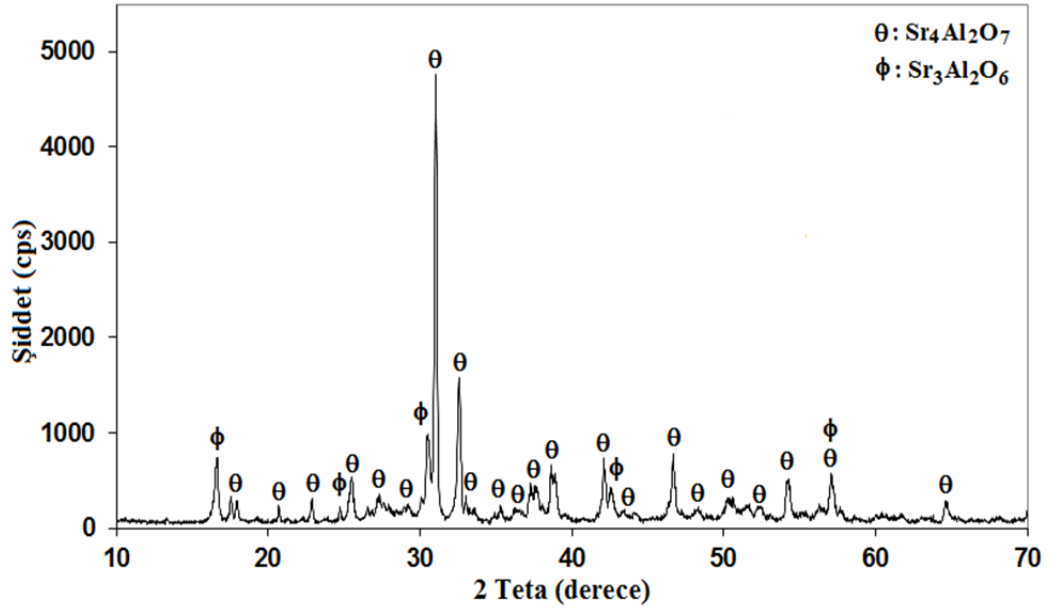
Şekil 11.43. Üretilen sarımsı-yeşil (SrAl_2O_4) fosforesans pigment pigmentinden alınan EDX analizi.

SEM analizlerinden ticari fosfor pigmentinin ve çalışmada üretilen sarımsı-yeşil fosforesans pigmentin mikro yapıları, tane boyutu ve şekillerinin benzerliği görülmektedir. Mavimsi-yeşil pigmentin mikro yapısındakine benzer şekilde, öğütülen sarımsı-yeşil pigmentler de ticariden farklı olarak 1-5 μm boyutundaki tanelerin fazlalığı tespit edilmiştir. Bu durumun kuru eleme yerine yaş eleme yönteminin kullanılmasıyla giderilmesi mümkündür.

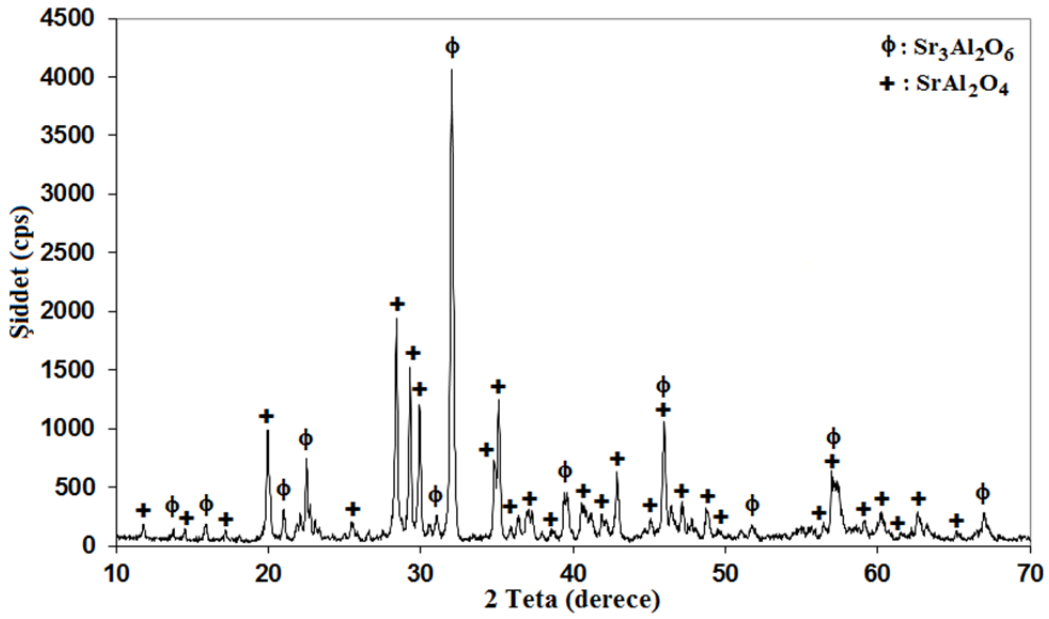
11.2.4. Bileşimdeki optimum oksit miktarlarının saptanmasıyla ilgili sonuçlar ve tartışmalar

Alüminyum Oksit (Al_2O_3) Miktarının Etkisi

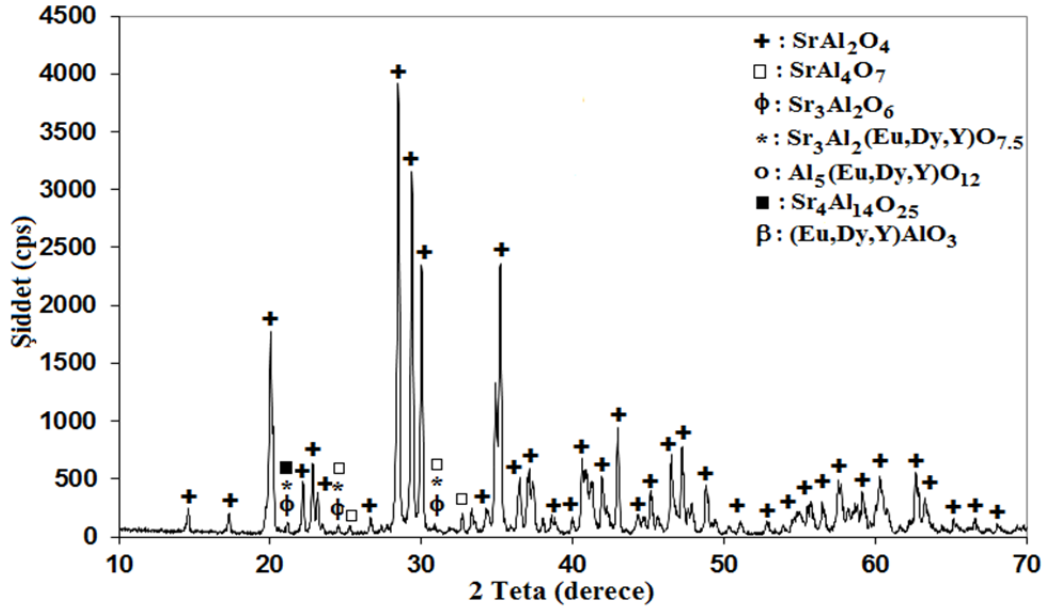
Çalışmanın bu bölümünde başlangıç model reçetesi üzerinden alüminyum oksitin molce miktarları değiştirilerek 0,1 – 1,4 mol aralığındaki Al_2O_3 'ün pigmentin spektroskopik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla belirtilen mol aralığında değişik oranlarda Al_2O_3 içeren 8 farklı reçete hazırlanmış ve Al1 (Al/Sr: 0,44), Al3 (Al/Sr: 1,3), Al4 (Al/Sr: 2), Al6 (Al/Sr: 2,62), Al8 (Al/Sr: 3,34), Al10 (Al/Sr: 3,48), Al12 (Al/Sr: 4,18) ve Al14 (Al/Sr: 5,02) şeklinde kodlanmışlardır. Her bir reçetenin XRD analizleri Şekil 11.44-11.51'de verilmiştir.



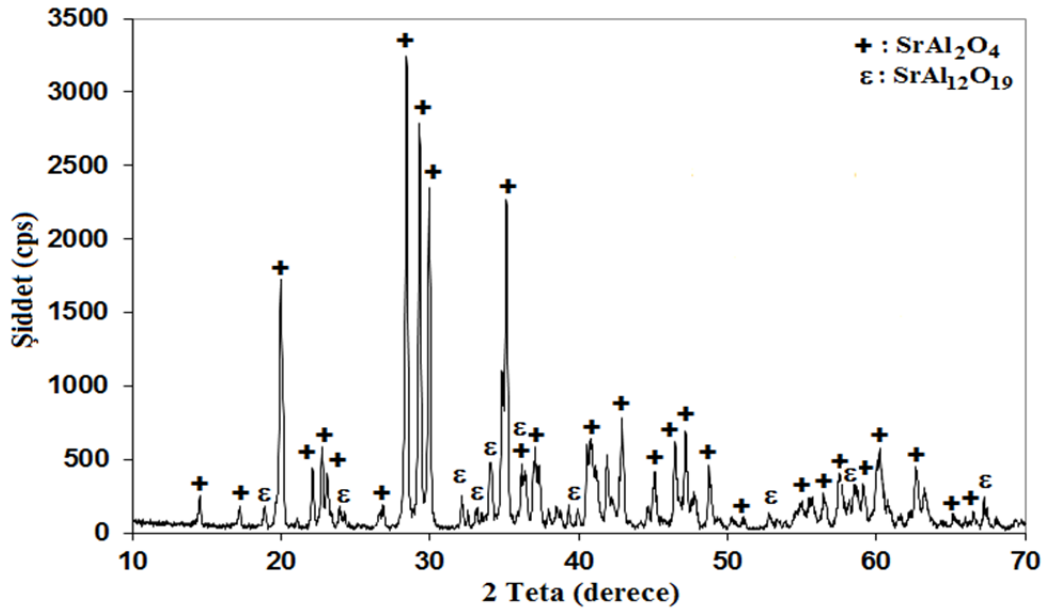
Şekil 11.44. Al1 kodlu reçeteye ait XRD deseni.



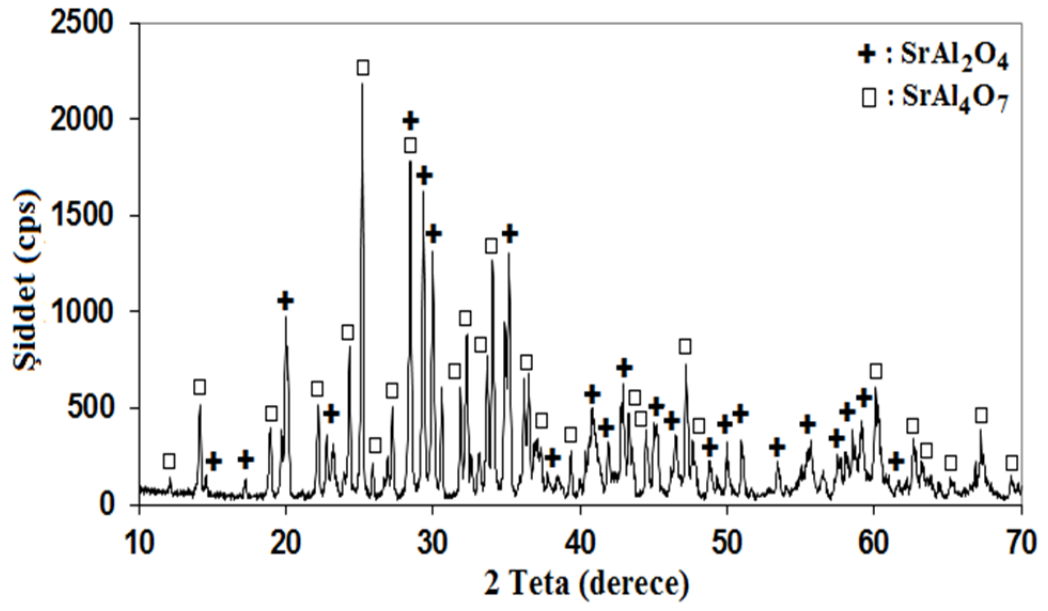
Şekil 11.45. Al3 kodlu reçeteye ait XRD deseni.



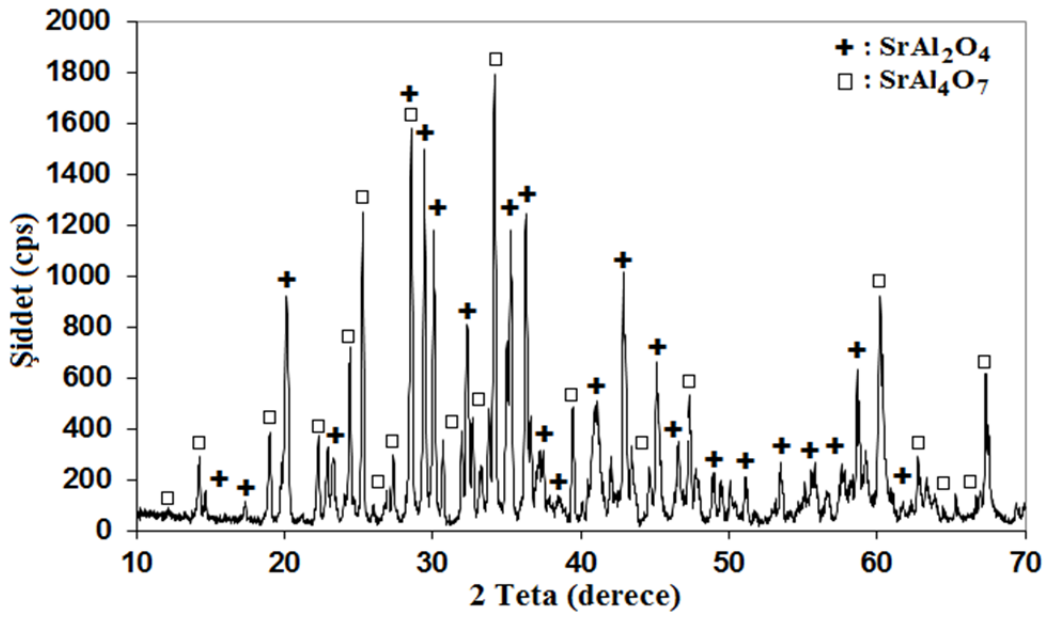
Şekil 11.46. Al4 kodlu reçeteye ait XRD deseni.



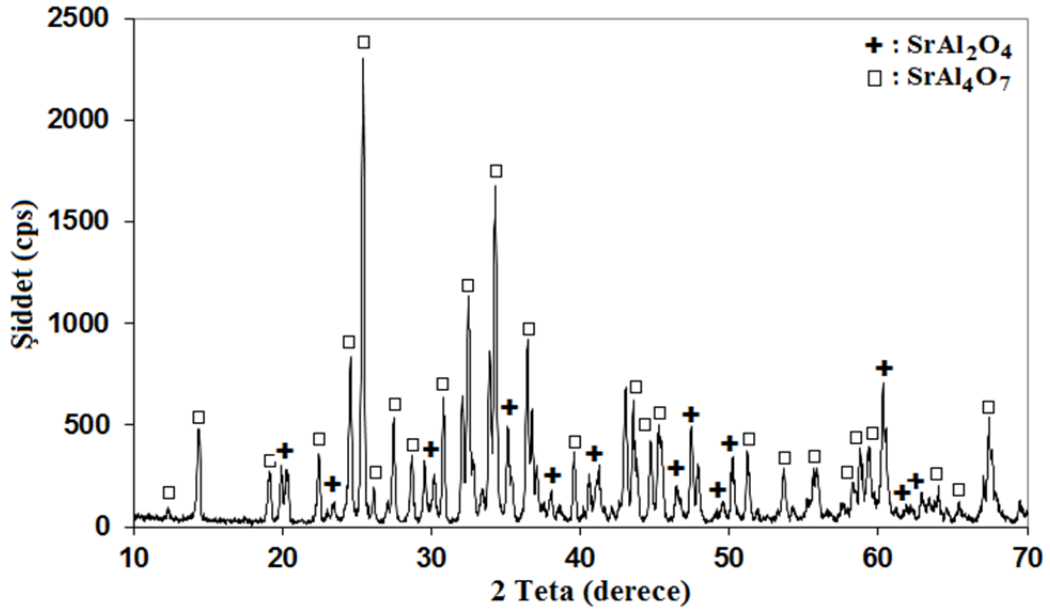
Şekil 11.47. Al6 kodlu reçeteye ait XRD deseni.



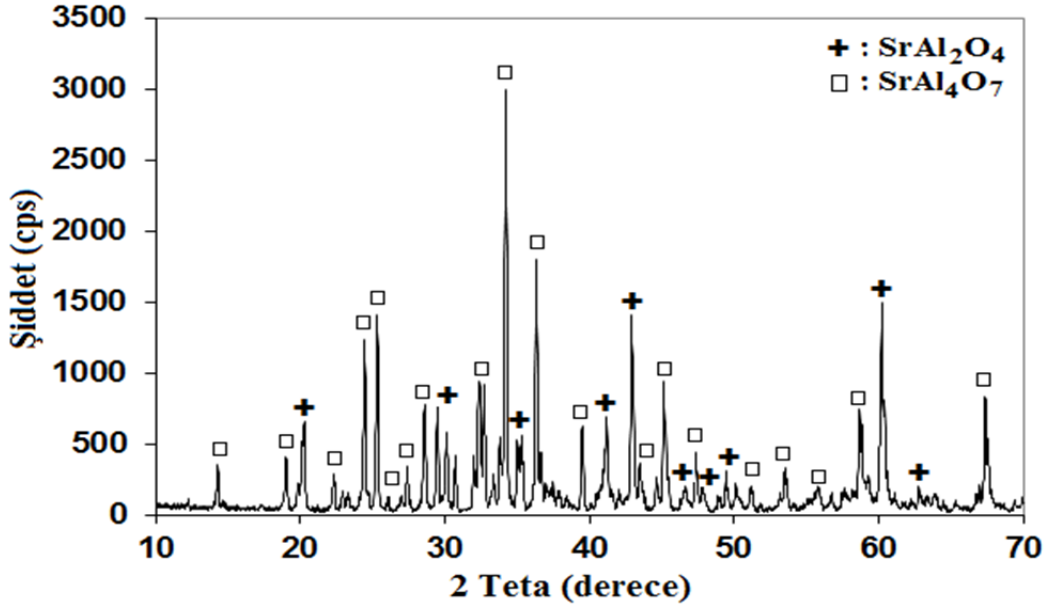
Şekil 11.48. Al8 kodlu reçeteye ait XRD deseni.



Şekil 11.49. Al10 reçeteye ait XRD deseni.



Şekil 11.50. Al12 reçeteye ait XRD deseni.



Şekil 11.51. Al14 kodlu reçeteye ait XRD deseni.

XRD grafikleri incelendiğinde Al/Sr mol oranı 0,44 iken bileşimde stronsiyumca zengin fazlar oluşmakta ana faz $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, ikincil faz olarak da $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ şeklinde ortaya çıkmaktadır. Al/Sr mol oranı 1,3'e yükseltildiğinde ana fazın $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 'ya dönüştüğü bunun yanında SrAl_2O_4 kristallerinin oluştuğu görülmektedir. Al/Sr mol oranının 2 iken, ana kristal fosforesans pigment bileşiminde asıl elde edilmek istenen faz SrAl_2O_4 olup yapıda yer almaktadır.

Bahsedilen reçetede çok az miktarda $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{Eu}, \text{Dy}, \text{Y})\text{O}_{7,5}$, $\text{Al}_5(\text{Eu}, \text{Dy}, \text{Y})\text{O}_{12}$, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ ve $(\text{Eu}, \text{Dy}, \text{Y})\text{AlO}_3$ ikincil fazlardır. Al/Sr mol oranının 1'e eşit olduğu bu reçete ile SrAl_2O_4 fazının elde edilmesi için gerekli stokiometrik oran sağlanmıştır. Al/Sr mol oranının 2,62 olduğu bileşimin XRD grafiğinde SrAl_2O_4 ana fazının yanı sıra $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ 'un meydana geldiği belirlenmiştir. Al/Sr mol oranının 3,34 ve üzerinde olduğu 4 bileşimde (Al8, Al10, Al12, Al14) ortaya çıkan ana fazın alüminaca zengin SrAl_4O_7 olduğu, ayrıca, SrAl_2O_4 fazının da bileşimde yer aldığı görülmektedir.

XRD analizi gerçekleştirilen pigmentlerin fosforesans spektrofotometre cihazı ile uyarılma ve yayılım dalga boyu ve şiddetleri belirlenmiştir. Çizelge 11.11'de her bir reçetenin spektroskopik ölçüm sonuçları verilmiştir.

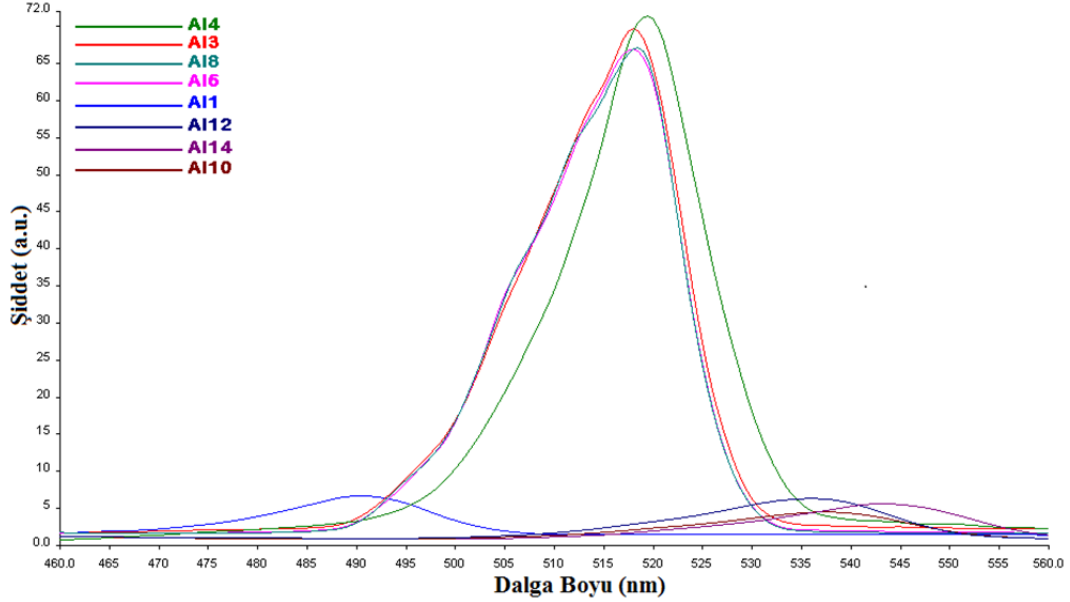
Tozlara ait uyarılma yayılım sonuçlarına göre Al/Sr mol oranının 2 olduğu Al4 kodlu pigmentte 519 nm'de maksimum ışıma şiddeti elde edilmiştir. Bu, XRD grafiklerinde Al4 fosforunda yeşil yayılım yapma kabiliyetine sahip SrAl_2O_4 fazının ana kristal olarak elde edildiği ile örtüşmektedir (Şekil 11.46).

Çizelge 11.11. Farklı miktarlarda Al_2O_3 içeren fosforesans pigmentlerin uyarılma ve yayılım değerleri

Numune	Uyarılma Taraması		Yayılım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
Al1	238	6,28	490	6,71
Al3	254	57	518,01	69,67
Al4	257	71,90	519,47	71,37
Al6	254	55,62	518,04	66,90
Al8	254	58,76	518,55	67,05
Al10	263	3,20	537	4,52
Al12	262	4,11	536	6,33
Al14	266	8,17	544	5,58

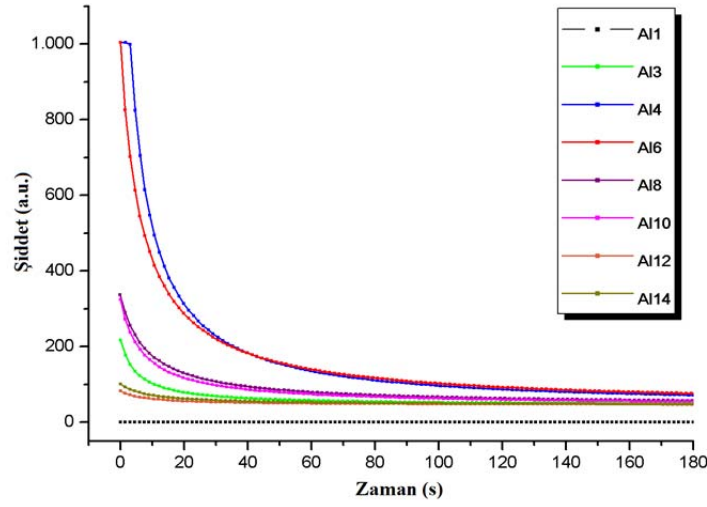
Şekil 11.52'de farklı Al_2O_3 miktarlarına sahip sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait yayılım grafikleri görülmektedir. Fosforesans spektrofotometre analizleri incelendiğinde, bileşimdeki Al_2O_3 oranının artmasıyla yayılım dalga boyunun mavi-yeşil bölgeden (~490 nm) yeşil bölgeye (~520 nm) kaydığı

görülmektedir. Reçetede Al/Sr mol oranının 3,48 ve üzerinde olduğu durumlarda yayılım şiddeti büyük oranda düşmektedir (Çizelge 11.11). Bunun yapıda yeşil-bant yayınına sahip SrAl_2O_4 fazından ziyade ana faz SrAl_4O_7 'den kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 11.46-11.49).



Şekil 11.52. Farklı Al_2O_3 miktarlarına sahip sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait yayılım grafikleri.

Pigmentlere ait ışıma süresi (afterglow) ölçüm grafikleri Şekil 11.53'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde Al4 ve Al6 kodlu fosforesans pigmentlerinin başlangıç ışıma şiddetlerinin ve bozunum sürelerinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

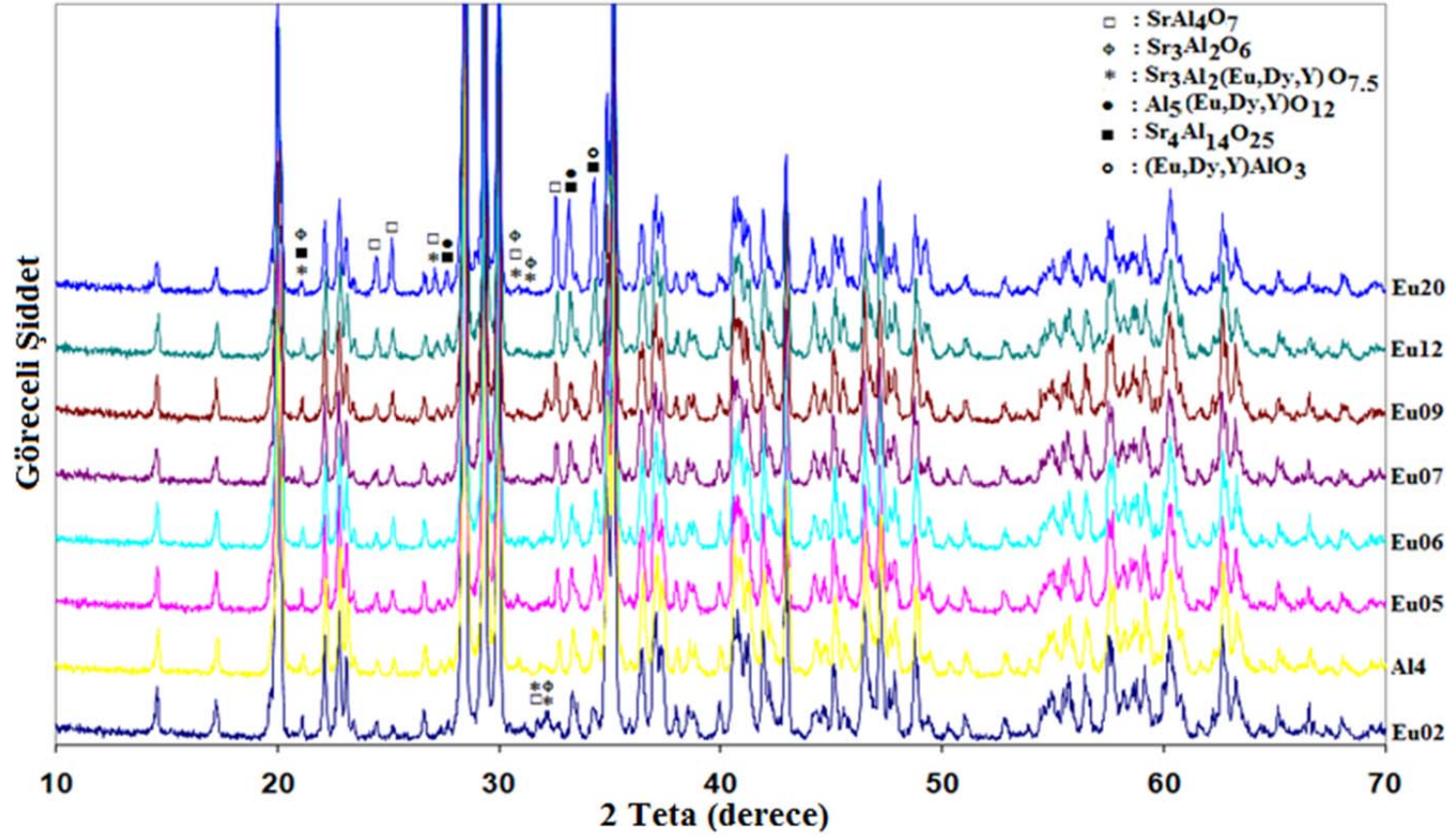


Şekil 11.53. Farklı Al_2O_3 miktarlarına sahip sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait ışıma süresi grafikleri.

Bütün bu bilgilerin ışığı altında, maksimum yayılım şiddetli SrAl_2O_4 fazının ana faz olarak elde edildiği, 2 Al/Sr mol oranlı, Al4 kodlu reçete üzerinden çalışmalara devam edilerek yapıdaki aktivatör ve yardımcı ilavelerin fosforesans özelliklere etkisi incelenmiştir.

Europiyum Oksit (Eu_2O_3) Miktarının Etkisi

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} fosforunun göreceli ışıltama şiddetini arttırmak amacıyla optimum Eu^{+2} konsantrasyonunu saptamak üzere başlangıç reçetesi üzerinden europiyum oksitin bileşimdeki molce miktarları değiştirilerek 0,002-0,2 mol aralığındaki Eu_2O_3 'ün fosfor sisteminin spektroskopik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu maksatla belirtilen mol aralığında değişik oranlarda Eu_2O_3 içeren 7 farklı reçete hazırlanmış ve Eu02 (Eu/Dy:0,33), Eu05 (Eu/Dy: 0,83), Eu06 (Eu/Dy: 1), Eu07 (Eu/Dy:1,17), Eu09 (Eu/Dy: 1,5), Eu12 (Eu/Dy: 2) ve Eu20 (Eu/Dy: 3,33) olarak kodlanmışlardır. Hazırlanan bu bileşimler bir önceki bölümde çalışılan Eu/Dy mol oranının 0,5 olduğu Al4 kodlu fosforesans pigment ile kıyaslanmıştır. Farklı mol değerlerinde Eu_2O_3 içeren sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlerin toplu haldeki XRD grafikleri Şekil 11.54'den takip edilebilir.



Şekil 11.54. Farklı Eu_2O_3 miktarlarına sahip sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait üst üste çakıştırılmış XRD desenleri (İşaretlenmemiş pikler SrAl_2O_4 fazına aittir).

XRD sonuçlarına göre europiyum oksit miktarının değiştirilmesinin yapıda oluşan SrAl_2O_4 ana fazı üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı, değişik miktarlarda Eu_2O_3 içeren 8 farklı reçetede ana kristal olarak yine bu fazın olduğu görülmektedir. Ayrıca, SrAl_4O_7 , $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{Eu}, \text{Dy}, \text{Y})\text{O}_{7,5}$, $\text{Al}_5(\text{Eu}, \text{Dy}, \text{Y})\text{O}_{12}$, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ ve $(\text{Eu}, \text{Dy}, \text{Y})\text{AlO}_3$ ara fazlarının kalıntı faz şeklinde yapıda yer aldığı anlaşılmaktadır. Eu02 kodlu bileşimde gözlenen $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ve $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{Eu}, \text{Dy}, \text{Y})\text{O}_{7,5}$ fazlarının artan europiyum oksit miktarı ile oldukça azaldığı, bunun yanında Al4 kodlu reçeteden itibaren SrAl_4O_7 , $\text{Al}_5(\text{Eu}, \text{Dy}, \text{Y})\text{O}_{12}$ ve $(\text{Eu}, \text{Dy}, \text{Y})\text{AlO}_3$ fazlarının arttığı tespit edilmiştir. Bahsedilen fazların miktarları diğer bileşimlerle karşılaştırıldığında Al4 kodlu reçetede minimum seviyededir. Özellikle, Eu/Dy mol oranının 1,17'den (Eu07) fazla olması durumunda Eu_2O_3 ve Al_2O_3 reaksiyona girmekte ve $(\text{Eu}, \text{Dy}, \text{Y})\text{AlO}_3$ ve $\text{Al}_5(\text{Eu}, \text{Dy}, \text{Y})\text{O}_{12}$ fazlarında epeyce bir artış meydana gelmektedir.

Kristal yapıda benzer iyon yarıçaplarına sahip olmaları sebebiyle Eu^{+2} ve Sr^{+2} yer değiştirmekte ve farklı elektronegativite değerli bu iyonların söz konusu yer değişimi ana kristal içerisinde tuzakların oluşmasına yol açmaktadır. Bu durum $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ sisteminin neden uzun ışıma süresi sergilediğini açıklar niteliktedir [143]. Yayınım spektrumundaki pik pozisyonları Eu^{+2} iyonunun yapıda bulunduğu ortama bağlıdır. Dolayısıyla, Eu^{+2} iyonları farklı kristal alanlarında farklı dalga boylarındaki görünür ışığı yayabilirler [37].

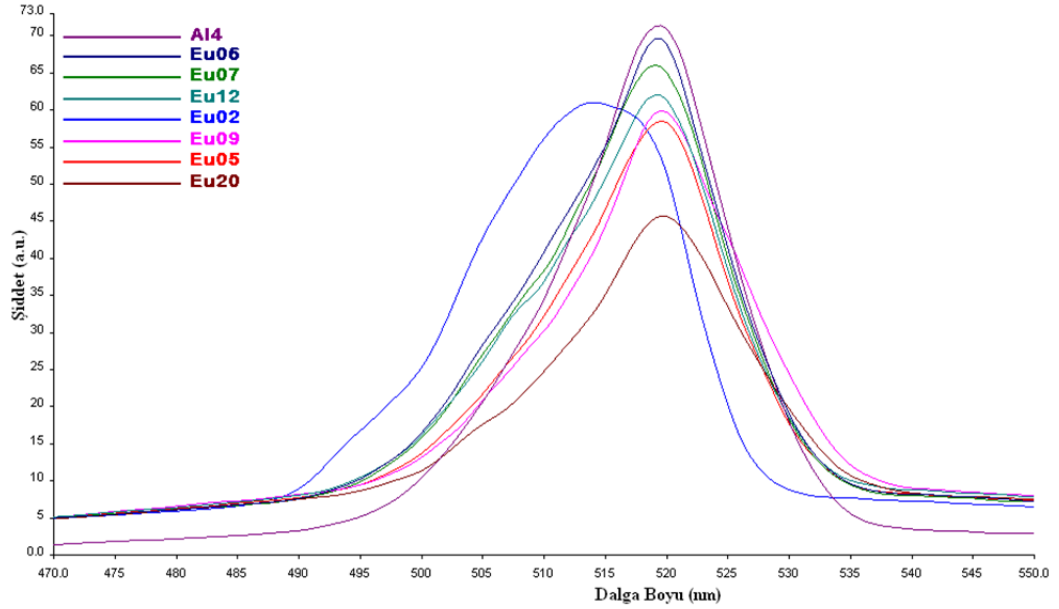
Yapılan çalışmalara göre, değişen miktarlarda Eu^{+2} içeren farklı fosforların yayınım şiddeti analizlerine göre Eu/Dy mol oranının 0,5 olduğu Al4 kodlu bileşimde 520 nm'de maksimum değer elde edilmiştir (Çizelge 11.12, Şekil 11.55).

Yayınım grafikleri incelendiğinde yapıya giren Eu_2O_3 miktarının değişmesiyle yayınım dalga boyunda çok büyük bir değişim gözlenmemiştir. Özellikle, Eu/Dy mol oranının 1,5 olduğu fosforesans pigmentlerde (Eu09) ışıma şiddetinin epeyce düştüğü tespit edilmiştir. Bunun nedeninin yapıya fazla miktarda giren europiyum oksitin yapıdaki diğer bileşenlerle reaksiyona girip sistemde istenmeyen ikincil (SrAl_4O_7 , $\text{Al}_5(\text{Eu}, \text{Dy}, \text{Y})\text{O}_{12}$ vb.) fazları ortaya çıkarmasının olduğu düşünülmektedir (Şekil 11.52). Ayrıca, yayınım şiddeti Eu^{+2} konsantrasyonunun molce % 3 (Al4) olduğu bileşime kadar artmış bu oranın

üzerinde azalmıştır. Dolayısıyla, % 3 Eu^{+2} oranının üzerinde SrAl_2O_4 taşıyıcı latisinde konsantrasyon sönümlenme prosesinin olduğu aşıkârdır [37].

Çizelge 11.12. Farklı miktarlarda Eu_2O_3 içeren fosforesans pigmentlerin uyarılma ve yayılım değerleri

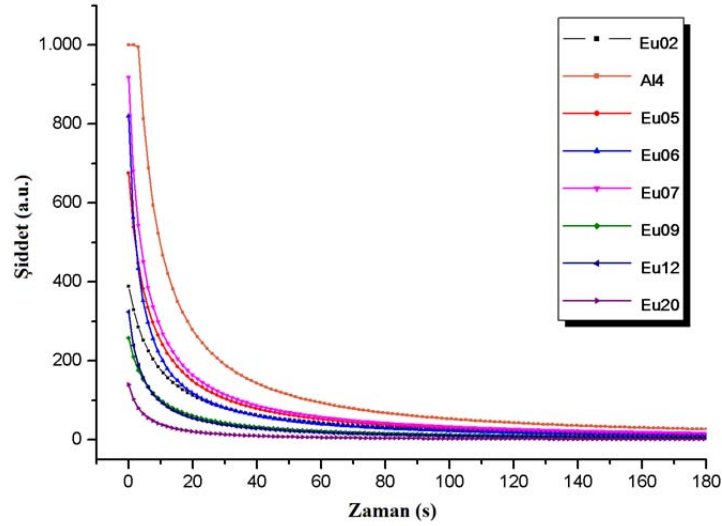
Numune	Uyarılma Taraması		Yayılım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
Eu02	254	58,46	514,40	61
Al4	257	71,90	519,47	71,37
Eu05	256	56,42	519,78	58,42
Eu06	256	70	519,39	70,11
Eu07	256	60,10	519,36	69,62
Eu09	257	61,22	520	60
Eu12	256	59	519,36	62
Eu20	257	47	520	46



Şekil 11.55. Farklı Eu_2O_3 miktarlarına sahip sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait yayılım grafikleri.

Pigmentlere ait ışıma süresi (afterglow) ölçüm grafikleri Şekil 11.56’da verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre Al4 ve Eu07 kodlu fosforesans pigmentlerin başlangıç ışıltama şiddetlerinin daha yüksek olduğu, en uzun ışıltama süresinin ise Al4 kodlu pigmentçe verildiği tespit edilmiştir.



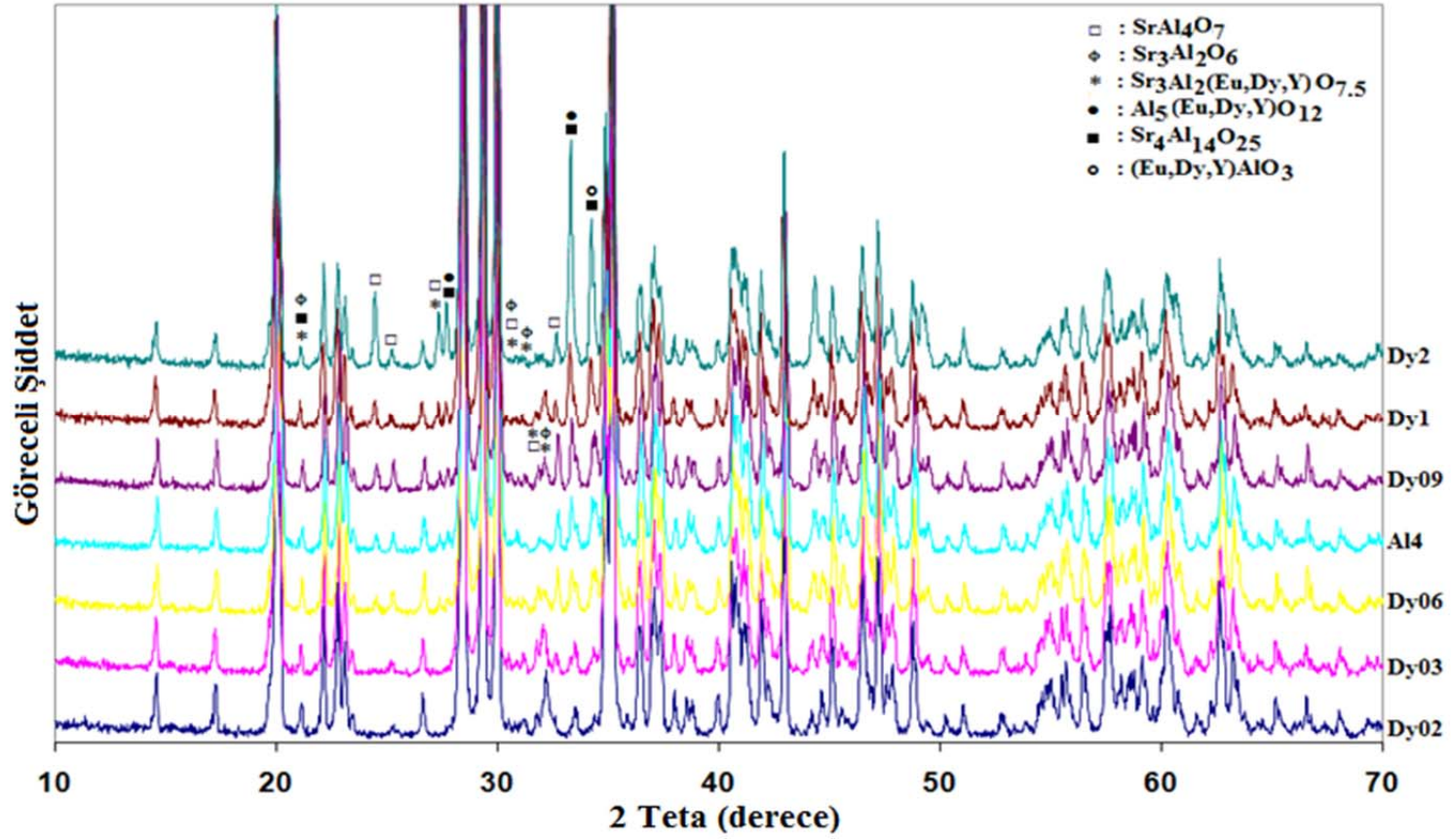
Şekil 11.56. Farklı Eu_2O_3 miktarlarına sahip sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait ışıma süresi grafikleri.

Bütün bu sonuçların ışığı altında, maksimum ışıltama şiddetinin elde edildiği $\sim 519 \text{ nm}$ 'de yayılım yapan Al4 (Eu/Dy mol oranı 0,5) kodlu reçete esas alınarak dispersiyum oksit miktarının fosforesans özelliklere etkisi incelenmiştir.

Dispersiyum Oksit (Dy_2O_3) Miktarının Etkisi

Dispersiyum oksitin fosfor sisteminin lüminesansı üzerindeki olumlu etkilerinin öneminden dolayı çalışmada başlangıç reçetesi üzerinden bu oksitin bileşimdeki molce miktarı değiştirilerek 0,002–0,02 mol aralığındaki Dy_2O_3 'ün, fosfor sisteminin spektroskopik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, belirtilen mol aralığında değişik oranlarda Dy_2O_3 içeren 6 farklı reçete hazırlanmıştır. Reçeteler Dy02 (Eu/Dy: 1,5), Dy03 (Eu/Dy: 1), Dy06 (Eu/Dy: 0,47), Dy09 (Eu/Dy: 0,33), Dy1 (Eu/Dy: 0,3) ve Dy2 (Eu/DY: 0,15) biçiminde kodlanmıştır. Hazırlanan bileşimler Eu/Dy mol oranının 0,5 olduğu Al4 kodlu fosforesans pigment ile kıyaslanmıştır. Farklı mol değerlerinde Dy_2O_3

içeren sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlerin toplu haldeki XRD grafikleri şekil 11.57’de verilmiştir.



Şekil 11.57. Farklı Dy_2O_3 miktarlarına sahip sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait üst üste çakıştırılmış XRD desenleri (İşaretlenmemiş pikler SrAl_2O_4 fazına aittir).

Dy⁺³ ile katkılanmış örneklerde, Dy⁺³ katyonu Sr⁺² ile yer değiştirmekte ve ana kristalde pozitif yüklü hatalara yol açıp elektronları yakalamaktadır. Dy⁺³'ün yer değiştirmesi ile üretilme olasılığı en yüksek olan hata tipi elektronik tuzaklardır. Dy⁺³ ile üretilen tuzaklar Eu⁺² ile üretilenlere göre daha derindir ve uyarım sonrası ışıltama süresi 20 saate kadar artmaktadır [143].

XRD grafiklerinden Dy₂O₃ miktarındaki değişimin oluşan ana kristali (SrAl₂O₄) etkilemediği fakat bazı ara fazların ortaya çıkmasına, bazılarının da miktarının değişmesine neden olduğu görülmektedir. Özellikle, Dy02 kodlu bileşimde var olan Sr₃Al₂O₆ ara fazının bu oksitin miktarının artmasıyla epeyce azaldığı tespit edilmiştir. Dy02 bileşiminde çok az miktarda oluşan SrAl₄O₇ fazının ise artan disporsiyum miktarlarıyla arttığı görülmektedir. Al4 kodlu reçeteden itibaren Sr₄Al₁₄O₂₅, Al₅(Eu, Dy, Y)O₁₂ ve (Eu, Dy, Y)AlO₃ fazlarının miktarında artış meydana gelmiş ve Dy2 kodlu reçetede maksimuma ulaşmıştır [60]. Ortaya çıkan ara fazların Al4 ve Dy06 kodlu reçetelerde en az miktarda bulundukları görülmektedir.

Çizelge 11.13'te her bir reçetenin spektroskopik ölçüm sonuçları verilmiştir.

Çizelge 11.13. Farklı miktarlarda Dy₂O₃ içeren fosforesans pigmentlerin uyarılma ve yayılım değerleri

Numune	Uyarılma Taraması		Yayılım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
Dy02	253	50,47	516	55
Dy03	253	42	516	45
Dy06	257	72	520	73
Al4	256	71,56	519,49	71,98
Dy09	253	46,59	515	49
Dy1	255	49	519	57
Dy2	255	58	519	65

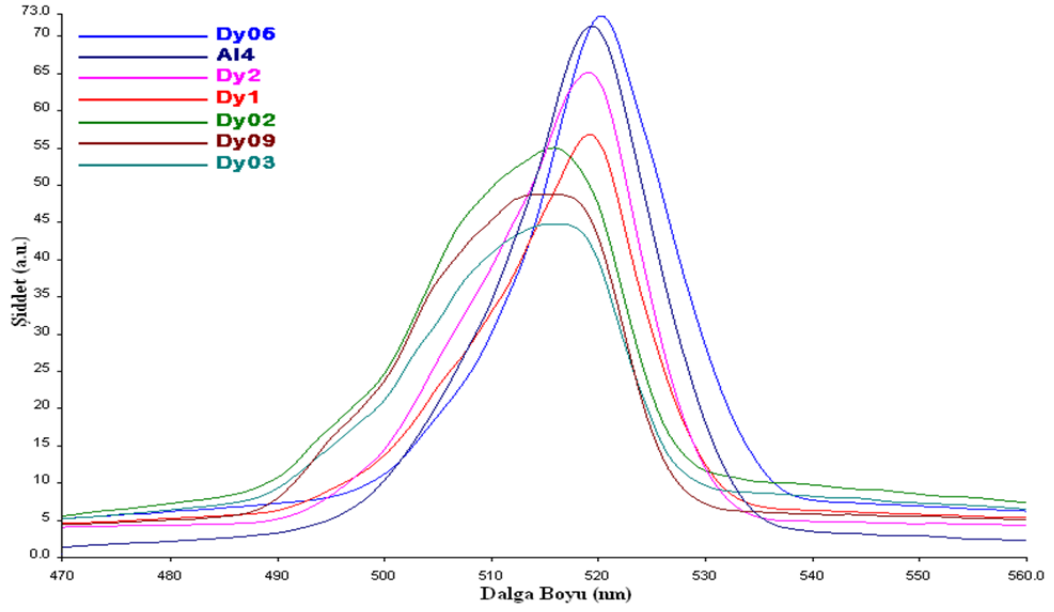
SrAl₂O₄:Eu⁺², Dy⁺³ sistemindeki fosforesans mekanizması, kristaldeki Eu⁺² iyonlarının 4f-5d geçişi ile bağlantılıdır. SrAl₂O₄:Eu⁺², Dy⁺³ sistemindeki uzun süreli fosforesansı açıklamayı sağlayan mekanizma, yardımcı katkı olarak

ilave edilen Dy^{+3} iyonlarının yapıdaki boşlukları tuzaklamasına dayanmaktadır [133].

Eu^{+2} iyonlarının uyarılması sonucu oluşan boşluklar, Dy^{+3} iyonları ile veya yerel hatalar tarafından tuzaklanırlar. Dy^{+3} ya da yapıdaki hatalar tarafından tuzaklanan boşluklar yavaş bir şekilde serbest bırakılır ve Eu^{+2} iyonundan gelen elektronlarla birleşir. Bu süreç $SrAl_2O_4:Eu^{+2}$, Dy^{+3} sisteminde uzun süreli fosforesansın orijini olarak tanımlanmaktadır. Ancak, Dy konsantrasyonunun ve kristallerin bileşiminin fosforesans karakteristiklerine etkileri şimdiye kadar tam anlaşılamamıştır. Bu nedenle yapılan çalışmada Dy^{+3} iyonlarının veya yerel hataların uzun süreli fosforların fosforesans mekanizmasına etkilerini açıklamak için, farklı bileşimlerdeki ve farklı katkı oranlarına sahip kristalleri incelenmiştir. Uzun süre kalıcılığa sahip fosfor eldesi için, başlangıç hızlı bozunma süreci içinde fosforesansı bastırmak veya yavaş bozunma süreci içinde fosforesansı arttırmak önemli olduğundan bu bağlamda boşluk tuzaklarının miktarını arttırmak için belirli bir orana kadar Dy^{+3} konsantrasyonunu ve Sr noksanlı hataları arttırmak bu süreçte etkili olmuştur [50].

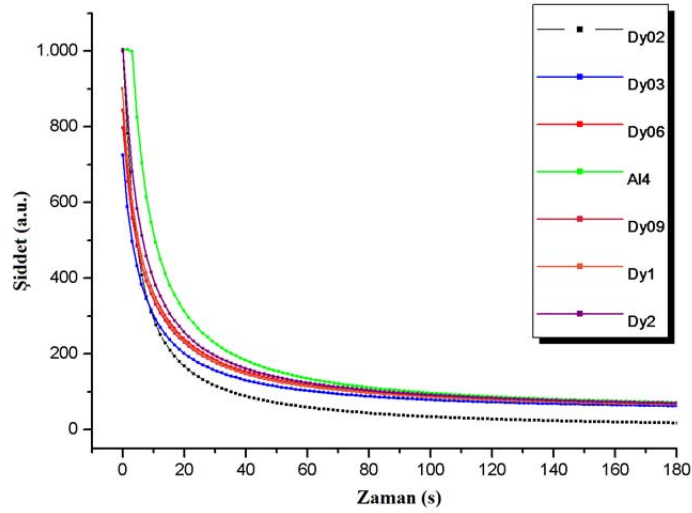
Başlangıç malzemelerinin Sr/Al mol oranları ile değişiklik göstererek yapıda büyüyen kristaller içindeki Dy konsantrasyonları fosforesansın kalıcılığını etkiler [50].

Şekil 11.58’de farklı Dy_2O_3 miktarlarına sahip sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait yayılım grafikleri görülmektedir. Elde edilen sonuçlardan Dy02, Dy03 ve Dy09 kodlu fosforesans pigmentlerin yayılım dalga boyunun yayılım spektrumunda sola (mavi bölgeye) kaydığı görülmektedir. Diğer bileşimler ~520 nm dalga boyunda yayılım yapmaktadırlar.



Şekil 11.58. Farklı Dy_2O_3 miktarlarına sahip sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait yayılım grafikleri

Pigmentlere ait ışıma süresi (afterglow) ölçümüne ait grafikler Şekil 11.59’da verilmiştir. Elde edilen karşılaştırmalı grafiğe göre Al4 kodlu reçete minimum yayılım bozunuma sahiptir.



Şekil 11.59. Farklı Dy_2O_3 miktarlarına sahip sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait ışıma süresi grafikleri.

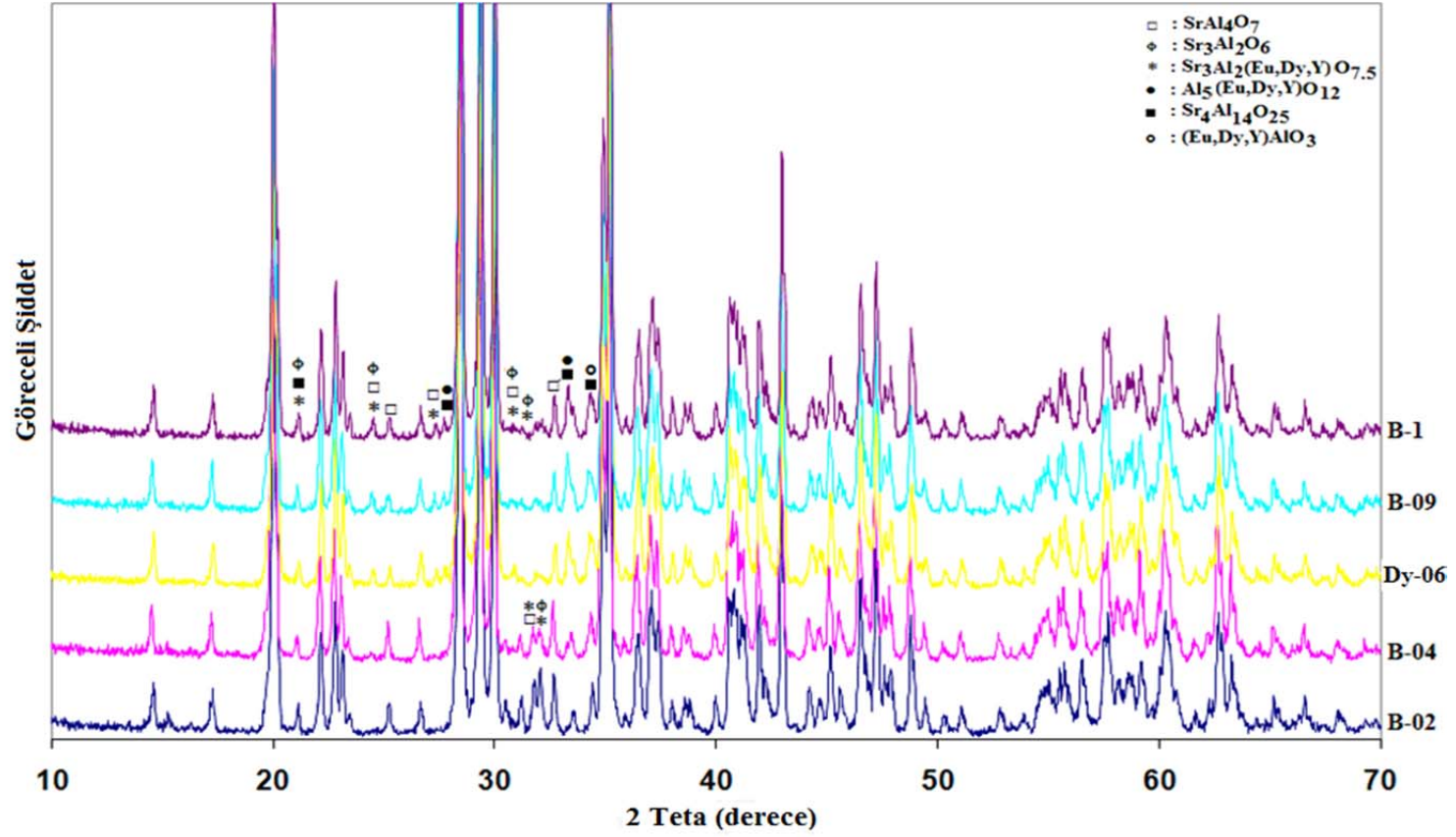
XRD’de Dy06 kodlu bileşimin ikincil fazları daha az miktarda içermesinin yayılım şiddetinin yüksekliğiyle ilintili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, Faridnia ve arkadaşlarının SrAl_2O_4 sisteminde sisteme molce % 1-5 arasındaki Dy^{+3} ilavesinin etkisini belirlemek için yaptıkları çalışmada Dy^{+3} oranının % 1’in üzerine çıkarılmasıyla yayılım şiddetinde azalma gözlenmiştir. Meydana gelen bu etki fosforesans mekanizmasıyla açıklanabilir. Bu süreçte Dy^{+3} birçok tuzak seviyesi oluşturur. UV ışımasıyla, Eu^{+2} iyonları uyarılır ve elektronun uyarılmış hale ulaşmasıyla elektron-boşluk çifti oluşturup hızlı bir şekilde yarı kararlı hale geçer. Ayrıca, fosforesans şiddetini düşüren uyarılmış halden tuzaklara rahatlatma mekanizması da oluşabilir. Boşluk tuzakları Dy^{+3} oranının artmasıyla artar ve sonuçta, değerlik bandındaki tuzak yoğunluğu azaltılmış olur. Sonrasında, elektron boşluklarının yeniden birleşmeleri azaldığından yayılım şiddeti düşer. Dy^{+3} oranının artmasının başlangıç şiddetini düşürmesine rağmen kalıcı fosforesans özelliği olumlu etkilediği rapor edilmiştir [37].

Nihai olarak Eu/Dy mol oranının 0,5 olduğu Dy06 kodlu fosforesans pigment bileşiminin maksimum ışımaya şiddetine ve ~520 nm dalga boyuna sahip olduğu saptanmıştır. Karanlık ortamda çıplak gözle yapılan incelemelerde de bu fosfor bileşiminin daha etkili ışımaya sergilediği gözlenmiştir. Çalışmanın devamında Dy06 kodlu reçete üzerinden ergitici ilavesinin yapıdaki etkileri incelenmiştir.

Bor Oksit (B_2O_3) Miktarının Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde Dy06 kodlu reçete üzerinden bor oksitin bileşimdeki molce miktarları değiştirilerek 0,02-0,1 mol aralığındaki B_2O_3 ’ün pigmentin spektroskopik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Toprak alkali alüminat sisteminde (SrAl_2O_4) reaksiyona girmeden yeniden kristalleşmeye ve tane büyümesine yardım ettiği için bu çalışmada B_2O_3 ergitici olarak seçilmiştir [144].

Bu amaçla, belirtilen mol aralığında değişik oranlarda B_2O_3 içeren 4 farklı reçete hazırlanmıştır. Reçeteler B-02 (% 2 B_2O_3), B-04 (% 4 B_2O_3), B-09 (% 9,5 B_2O_3) ve B-1 (% 10,5 B_2O_3) şeklinde kodlanmıştır. Hazırlanan bileşimler B_2O_3 miktarının molce ~ % 6 olduğu Dy06 kodlu fosforesans pigment ile



Şekil 11.60. Farklı B_2O_3 miktarlarına sahip sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait üst üste çakıştırılmış XRD desenleri (İşaretlenmemiş pikler $SrAl_2O_4$ fazına aittir).

Özetlemek gerekirse, B_2O_3 ilavesiyle $SrAl_2O_4$ fosforunun katı-hal yöntemi kullanılarak hazırlanmasında, $SrCO_3$ ile eriyik B_2O_3 ilk önce 640 °C’de SrB_2O_4 ortaya çıkmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda SrB_2O_4 ile AlO_3 arasındaki reaksiyon ile $SrAl_2B_2O_7$ oluşmaktadır. Sıcaklığın 1000 °C’ye yükseltilmesiyle SrB_2O_4 ile $SrAlB_2O_7$ arasındaki ötektik ergime ve $SrAl_2B_2O_7$ ’nin kendiliğinden ergimesi sonucu borat camı faz karışımı meydana gelmektedir. SrB_2O_4 ve $SrAl_2B_2O_7$ içeren borat camı, $SrAl_2O_4$ oluşumunu ve kristal büyümesini hızlandırmakta ve nihai partiküllerin topaklanmasına yol açmaktadır. Ayrıca, B_2O_3 ilavesiyle üretilen numuneler, B_2O_3 içermeyen numunelere göre daha yüksek yayınım şiddetine sahiptir. Bununla beraber, yüksek oranda B_2O_3 içeren numuneler daha az B_2O_3 içeren numunelere göre 1300 °C’de daha zayıf yayınım şiddeti göstermektedir. Bunun nedeninin sistemde oluşan ve mavi bölgede yayınım yapan $Sr_4Al_{14}O_{25}$ ikincil fazı olduğu düşünülmektedir [146].

XRD analizinde de görüldüğü gibi yaklaşık molce % 2’lik B_2O_3 oranında $SrAl_2O_4$ fazı, baskın ve temel faz olarak elde edilmiştir.

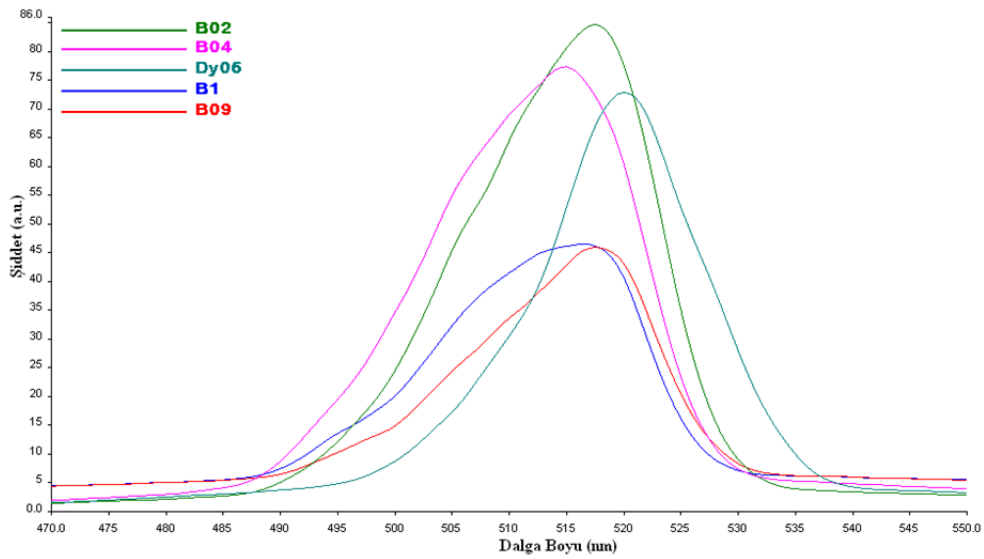
Spektrofotometre analiz sonuçlarına göre, bütün numuneler benzer bant aralığına ve farklı yayınım şiddetlerine sahiptirler. Molce % 2 B_2O_3 içeren fosforesans pigment bileşiminin (B02) maksimum ışıma şiddeti sergilediği ve ~518 nm dalga boyuna sahip olduğu saptanmıştır. Bu miktarın üzerindeki B_2O_3 ’in, Dy_2O_3 ile reaksiyona girerek Dy_2O_3 ’ün ana kristaldeki miktarının azalmasına yol açtığı düşünülmektedir ($Dy_2O_3 + 2H_3BO_3 \rightarrow 2DyBO_3 + 3H_2O$) [89]. B^{+3} iyonunun atom çapı küçüktür ve Dy^{+3} ile reaksiyona girmek için afinitesi Eu_2O_3 ’ten daha yüksektir. Dy^{+3} ’ün fosfor sisteminde boşluk tutucu olarak davrandığından ve uzun süreli ışıma özelliğini artırırken aynı zamanda yayınım şiddetini azalttığından daha önce bahsedilmişti. Sonuç olarak, yayınım spektrumunun şiddeti Dy^{+3} miktarındaki azalmaya bağlı olarak molce % 2 B_2O_3 miktarına kadar artmaktadır. Bu oranın üzerindeki düşüş, Dy^{+3} iyonları tamamen tükendikten sonra fazla miktarda ilave edilen borik asitin Eu^{+2} iyonlarıyla reaksiyona girerek $Eu_3(BO_3)_2$ amorf fazını oluşturmasından kaynaklanabilir. Oluşan camı fazın fosfor sistemi içindeki yayınım merkezlerini azaltarak yayınım spektrasının şiddetinin düşmesine yol açtığı düşünülmektedir [144].

Çizelge 11.14'te her bir reçetenin spektroskopik ölçüm sonuçları verilmiştir. Buna göre, bileşimdeki bor oksit miktarının artışıyla yayınım şiddetinde azalma meydana gelmektedir. Haranath ve arkadaşlarının da [143] belirttikleri gibi bileşime giren H_3BO_3 'ün çok fazla olduğu durumlarda ortaya çıkan çeşitli fazların fotoluminesans şiddetinin düşmesine yol açtığı düşünülmektedir.

Çizelge 11.14. Farklı miktarlarda B_2O_3 içeren fosforesans pigmentlerin uyarılma ve yayınım değerleri

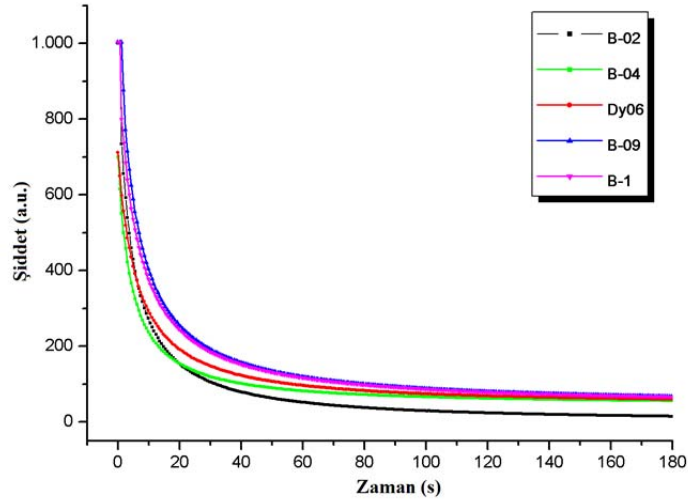
Numune	Uyarılma Taraması		Yayınım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
B-02	254	72,9	518,11	82,85
B-04	253	71,33	517	76,09
Dy06	257	72	520	73
B-09	253,94	39,79	517,53	45,95
B-1	253,07	42,12	516,47	46,59

Şekil 11.62'de farklı B_2O_3 miktarlarına sahip sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait yayınım grafikleri görülmektedir. Yayınım grafiğinden, B_2O_3 miktarının değişmesiyle yayınım dalga boyunda önemli bir değişimin olmadığı görülmektedir.



Şekil 11.62. Farklı B_2O_3 miktarlarına sahip sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait yayınım grafikleri.

Pigmentlere ait ışıma süresi (afterglow) ölçüm grafikleri Şekil 11.63’de sunulmuştur. Analiz sonuçlarına göre B-02 ve B-09 kodlu fosforesans pigmentler maksimum yayılım bozunma süresine sahiptirler.

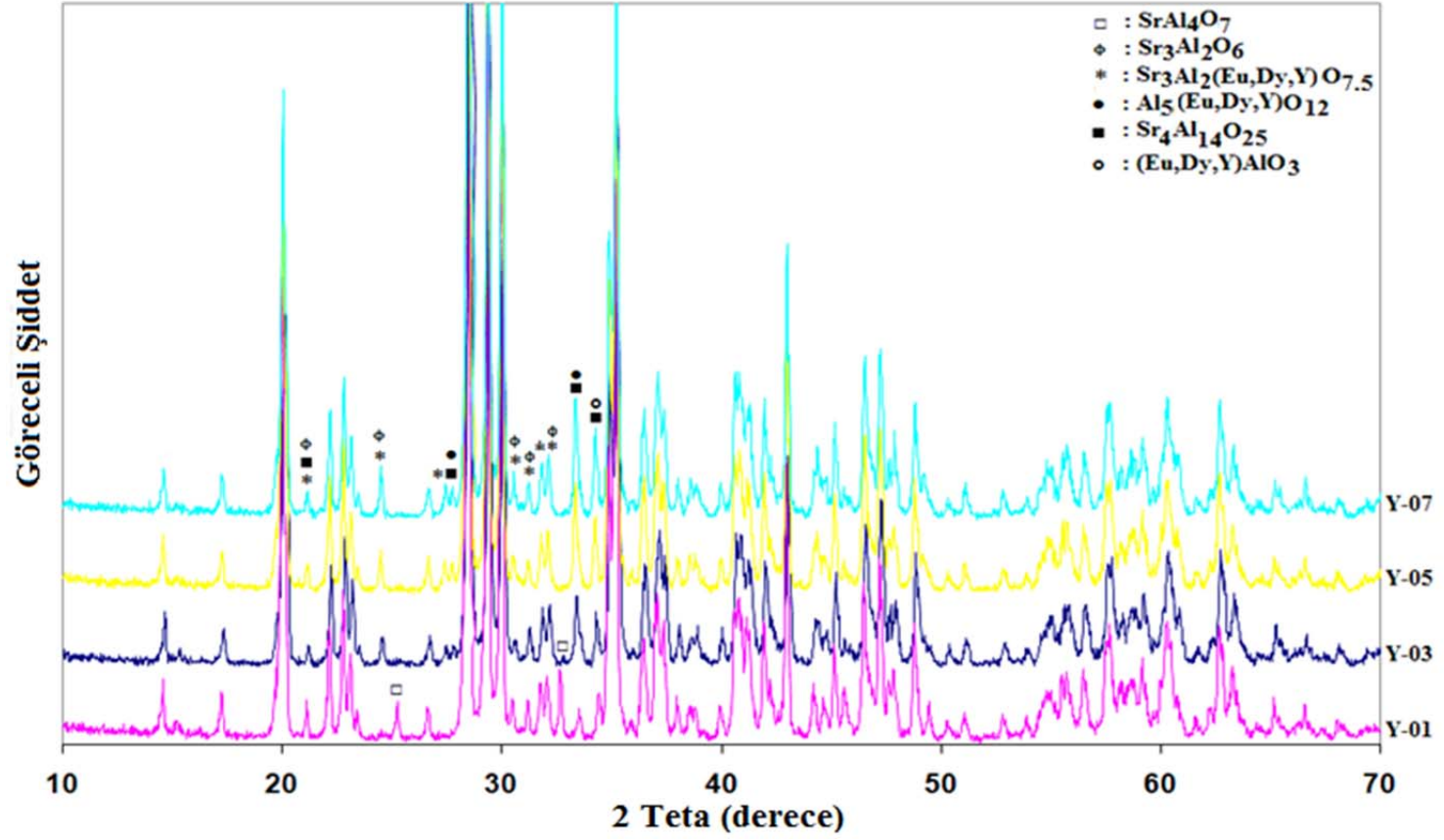


Şekil 11.63. Farklı B_2O_3 miktarlarına sahip sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait ışıma süresi grafikleri.

Gerçekleştirilen analizler sonucunda maksimum ışıma şiddetine sahip molce % 2 B_2O_3 içeren fosforesans pigment (B02) bileşimi seçilmiştir.

İtriyum Oksit (Y_2O_3) Miktarının Etkisi

İtriyum oksitin bileşimdeki molce miktarları değiştirilerek 0,001-0,007 mol aralığındaki Y_2O_3 ’ün fosforesans pigmentin spektroskopik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, belirtilen mol aralığında değişik oranlarda Y_2O_3 içeren 4 farklı reçete hazırlanmıştır ve Y-01 (molce % 0,1 Y_2O_3), Y-03 (molce % 0,3 Y_2O_3), Y-05 (molce % 0,5 Y_2O_3) ve Y-07 (molce % 0,7 Y_2O_3) olarak kodlanmıştır. Farklı mol değerlerinde Y_2O_3 içeren sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlerin toplu haldeki XRD grafikleri Şekil 11.64’te verilmiştir.



Şekil 11.64. Farklı Y_2O_3 miktarlarına sahip sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait üst üste çakıştırılmış XRD desenleri (İşaretlenmemiş pikler SrAl_2O_4 fazına aittir).

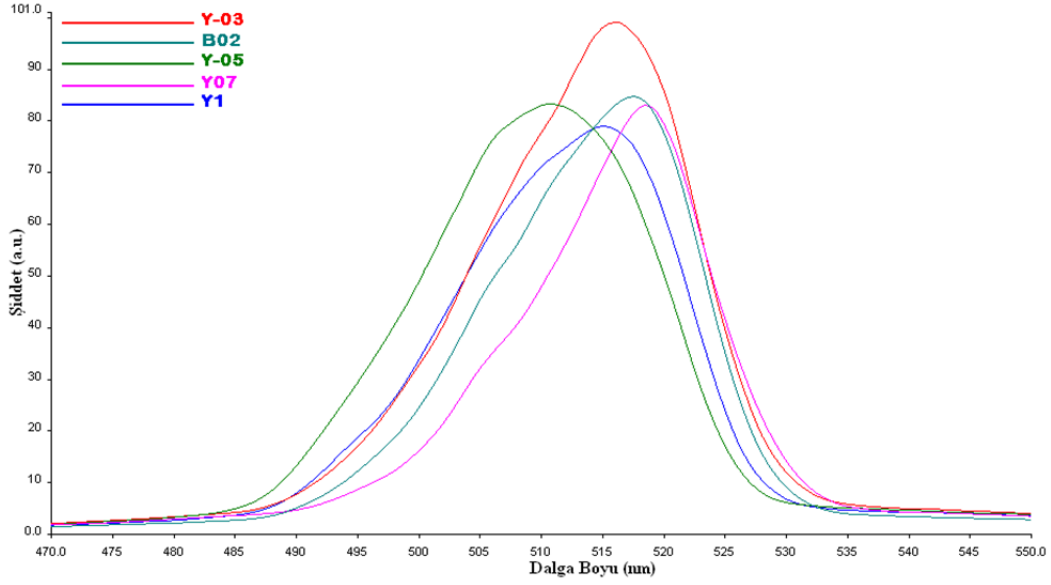
XRD sonuçlarına göre itriyum oksit miktarının değiştirilmesinin yapıda oluşan ana fazın türü üzerinde herhangi bir etkisinin bulunmadığı, değişik miktarlarda Y_2O_3 içeren 4 farklı reçetede ana kristalin $SrAl_2O_4$ olduğu görülmektedir. Hazırlanan reçetelerde Y_2O_3 miktarının artırılmasıyla $SrAl_4O_7$ fazı yok olmaya başlamış, Y05 ve üzerindeki bileşimlerde tamamen kaybolmuştur. Ayrıca, $Sr_4Al_{14}O_{25}$, $Sr_3Al_2(Eu, Dy, Y)O_{7,5}$ ve $(Eu, Dy, Y)AlO_3$ fazlarının miktarında artma meydana gelmiştir. $SrAl_4O_7$ fazının yer almadığı bileşimler içinde Y03 reçetesi $Sr_4Al_{14}O_{25}$, $Sr_3Al_2(Eu, Dy, Y)O_{7,5}$ ve $(Eu, Dy, Y)AlO_3$ fazlarının en az miktarda bulunduğu bileşim olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çizelge 11.15’de her bir reçetenin spektroskopik ölçüm sonuçları verilmiştir. Buna göre itriyum oksit miktarındaki değişim ile yayınım şiddetinde düzenli bir değişimin meydana gelmediği görülmektedir.

Çizelge 11.15. Farklı miktarlarda Y_2O_3 içeren fosforesans pigmentlerin uyarılma ve yayınım değerleri

Numune	Uyarılma Taraması		Yayınım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
Y-01	253	65	516	77
Y-03	254	71,5	518	96,56
Y-05	252	82	511,49	83
Y-07	255	79,16	519	81,61
B-02	254	72,9	518,11	82,85

Şekil 11.65’te farklı Y_2O_3 miktarlarına sahip sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait yayınım grafikleri sunulmuştur. Grafiğe bakıldığında hazırlanan tüm pigment bileşimlerinin her birinin yeşil dalga boyu aralığında yayınım yaptığı görülmektedir.



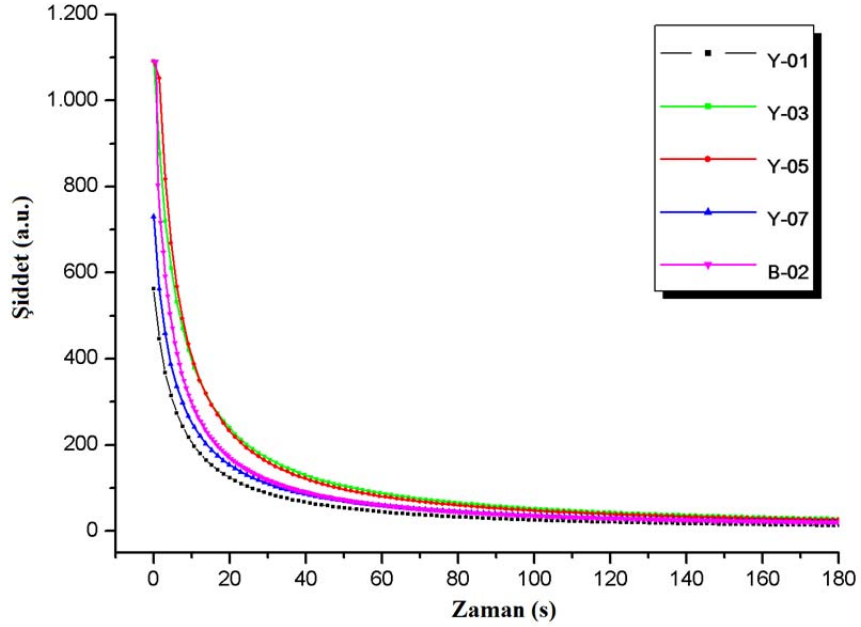
Şekil 11.65. Farklı Y_2O_3 miktarlarına sahip sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait yayının grafikleri.

İlave edilen Y_2O_3 'ün bir kısmı alüminat kristali yapısına arta kalan kısmı ise ikincil fazın yapısına dâhil olmaktadır. İttriyumun, taşıyıcı tuzakların veya kararlılığı artırıcı taşıyıcı tuzakların oluşumunu desteklenmesine katkıda bulunduğu yani, doğrudan fosforesansın parlaklığını arttırdığı, ikinci fazın ise, alüminat kristalini düzenleyerek taşıyıcı tuzakların kararlı hale getirilmesinde rol oynadığı düşünülebilir. Buradan yola çıkarak, fosforesansın parlaklığının Y_2O_3 ilavesiyle önemli ölçüde arttırıldığı ve hatta uyarılma süresinin yarı yarıya veya daha fazla azaltıldığı açıkça ifade edilebilir [147].

Yapılan çalışmalarda fosforesans özellikleri bilhassa da fosforun parlaklığını iyileştirmek amacıyla Eu^{+2} ile aktive edilmiş yapıya yardımcı ilave olarak Y^{+3} , La^{+3} , Gd^{+3} ve Bi^{+3} gibi toprak alkali iyonlarıyla yer değiştirebilecek üç değerlikli metal iyonlarının ilavesiyle başarılı sonuçlar alınmıştır. Yardımcı ilave olarak en çok Y^{+3} tercih edilmektedir. Ana kristalde toprak alkali metal iyonlarıyla yer değiştirerek yapıya girebilen Y^{+3} miktarı diğer üç değerlikli metal iyonlarının molce üç katıdır. Tercih edilen üç değerlikli metal iyonu katkısı Dy^{+3} ve Y^{+3} kombinasyonudur [148].

Pigmentlere ait ışıma süresi (afterglow) ölçüm grafikleri Şekil 10.66'da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, Y-03 ve Y-05 kodlu fosforesans

pigmentlerin yayılım bozunma sürelerinin diğerlerine göre daha uzun olduğu görülmektedir.

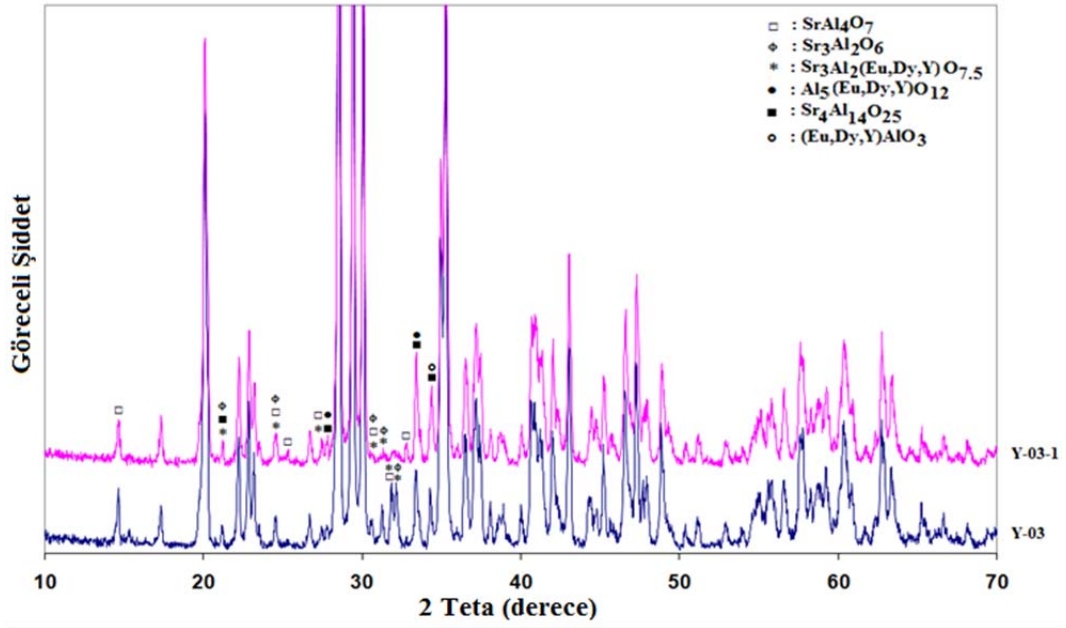


Şekil 11.66. Farklı Y_2O_3 miktarlarına sahip sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait ışıma süresi grafikleri.

Gerçekleştirilen analizler sonucunda molce % 0,3 Y_2O_3 içeren fosforesans pigment bileşiminin maksimum ışıma şiddetine ve ~518 nm dalga boyuna sahip olduğu saptanmıştır. Çıplak gözle yapılan incelemelerde de molce % 0,3 Y_2O_3 yardımcı ilavesiyle katkılanan fosforesans pigment bileşiminin karanlık ortamda daha parlak ışıma sağladığı görülmüştür.

Al_2O_3 Yerine H_3AlO_3 Kullanımının Etkisi

Maksimum yayılım şiddetinin elde edildiği Y-03 kodlu reçetede alümina yerine alüminyum hidroksit kullanılmış ve fosforesans pigmentin ısıldama şiddeti üzerinde herhangi bir etkisi olup olmadığına bakılmıştır. Al_2O_3 ve H_3AlO_3 ile elde edilen fosforesans pigmentlerin karşılaştırmalı XRD grafiğine göre yapıdaki ara fazların H_3AlO_3 kullanımıyla neredeyse yok olduğu görülmektedir (Şekil 11.67).



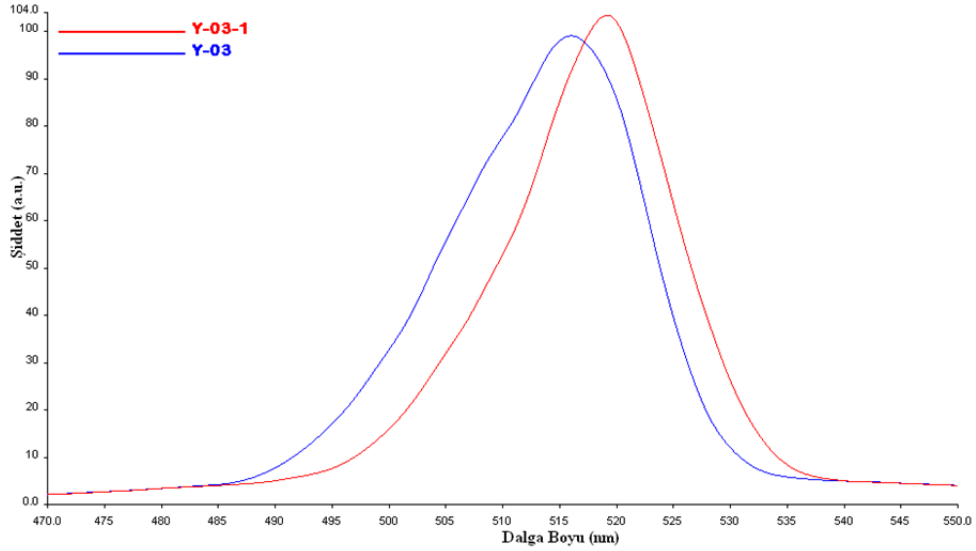
Şekil 11.67. B02 kodlu reçete üzerinden Al_2O_3 ve H_3AlO_3 kullanılarak üretilen fosforesans pigmentlere ait üst üste çakıştırılmış XRD desenleri (İşaretlenmemiş pikler SrAl_2O_4 fazına aittir).

Çizelge 11.16’da her bir reçetenin spektroskopik ölçüm sonuçları verilmiştir. Buna göre, H_3AlO_3 kullanılan reçetede ışıma şiddeti daha yüksek çıkmıştır. Al_2O_3 ’ün ergime sıcaklığı $2020\text{ }^\circ\text{C}$ olup yüksek sıcaklıklarda çok kararlıdır. H_3AlO_3 ise daha düşük sıcaklıkta yapısı bozulduğundan serbestleşen Al^{+3} iyonunun reaksiyona girme kabiliyeti daha fazladır. Buna bağlı olarak SrAl_2O_4 ana kristalinin meydana gelme olasılığı daha yüksektir. Dolayısıyla, H_3AlO_3 kullanılarak üretilen numunelerin yayınım şiddetinin daha yüksek çıktığı düşünülmektedir.

Çizelge 11.16. Al_2O_3 ve H_3AlO_3 kullanılarak üretilen fosforesans pigmentlere ait yayınım ve uyarılma analiz sonuçları

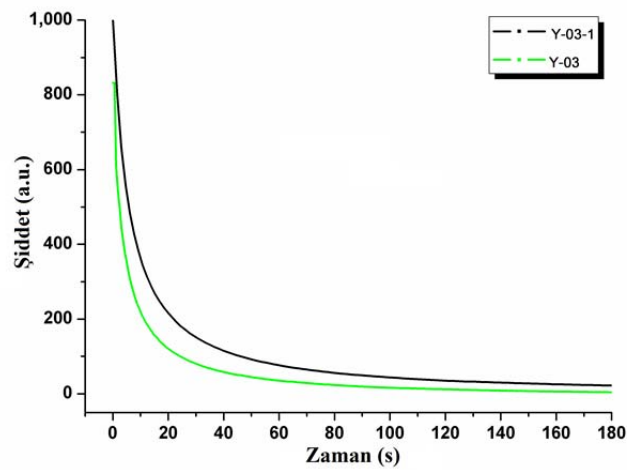
Numune	Uyarılma Taraması		Yayınım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
Y-03	254	71,5	518	96,56
Y-03-1	256	71,77	519,54	102,72

Şekil 11.68’de görülen yayılım ölçümü grafiğine göre Al_2O_3 yerine H_3AlO_3 kullanımıyla yayılım dalga boyunda fazla bir değişiklik gerçekleşmemiştir.



Şekil 11.68. Al_2O_3 ve H_3AlO_3 kullanılarak üretilen fosforesans pigmentlere ait yayılım grafikleri.

Pigmentlere ait ışıma süresi (afterglow) ölçüm grafikleri Şekil 11.69’da verilmiştir. Buna göre, alüminyum oksit kaynağı olarak H_3AlO_3 kullanılan fosforesans pigmentin daha uzun sürede yayılım ışıması bozunumuna uğradığı tespit edilmiştir.



Şekil 11.69. Al_2O_3 ve H_3AlO_3 kullanılarak üretilen fosforesans pigmentlere ait ışıma süresi grafikleri.

XRD analizi ve spektroskopik analizler birlikte değerlendirildiğinde H_3AlO_3 kullanılıp elde edilen Y-03-1 kodlu reçete üstün fosforesans özellikleri bakımından optimum reçete olarak seçilmiştir.

Pigment bileşimi ile ilgili yapılan çalışmalar sonucunda, başlangıç model reçetesi üzerinden gidilen araştırmalarla sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlerin özellikleri oldukça iyileştirilmiş ve elde edilen nihai reçete (Çizelge 11.17) üzerinden süreç parametrelerinin etkileri spektroskopik özellikler açısından incelenmiştir.

Çizelge 11.17. Y-03-1 kodlu nihai reçeteye ait bileşimsel detay

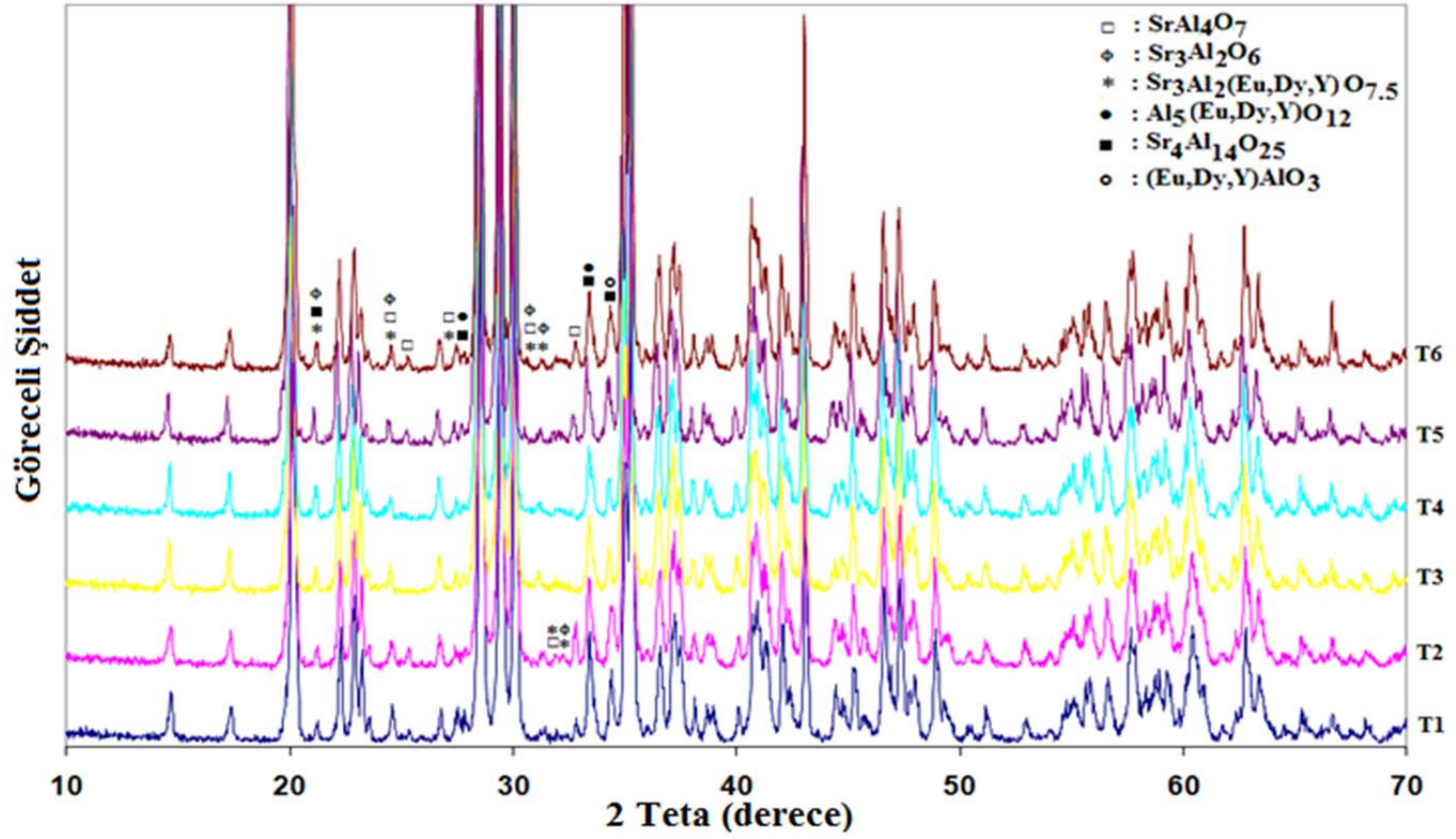
Oksit	Miktar (mol)
Al_2O_3	$2X + 0,16$
SrO	$X + 0,06$
B_2O_3	$0,1X - 0,02$
Eu_2O_3	$0,01X - 0,001$
Dy_2O_3	$0,01X + 0,002$
Y_2O_3	$0,01X - 0,001$

$$*0,1 < X < 0,8$$

11.2.5. Süreç parametrelerinin optimizasyonu ile ilgili sonuçlar ve tartışmalar

Pişirim Sıcaklığının Etkisi

Optimum pişirim sıcaklığını belirlemek amacıyla bileşimsel açıdan optimum reçete şeklinde belirlenen Y-03-1 kodlu karışım 1300-1550 °C arasında farklı sıcaklıklarda pişirime tabii tutularak XRD (Şekil 11.70) ve spektroskopik analizler yapılmıştır.



Şekil 11.70. Y-03-1 kodlu reçeteye ait sıcaklık denemelerinin XRD desenleri (İşaretlenmemiş pikler SrAl_2O_4 fazına aittir).

Hazırlanan reçeteler T1 (1300 °C), T2 (1350 °C), T3 (1400 °C), T4 (1450 °C), T5 (1500 °C) ve T6 (1550 °C) olarak kodlanmıştır.

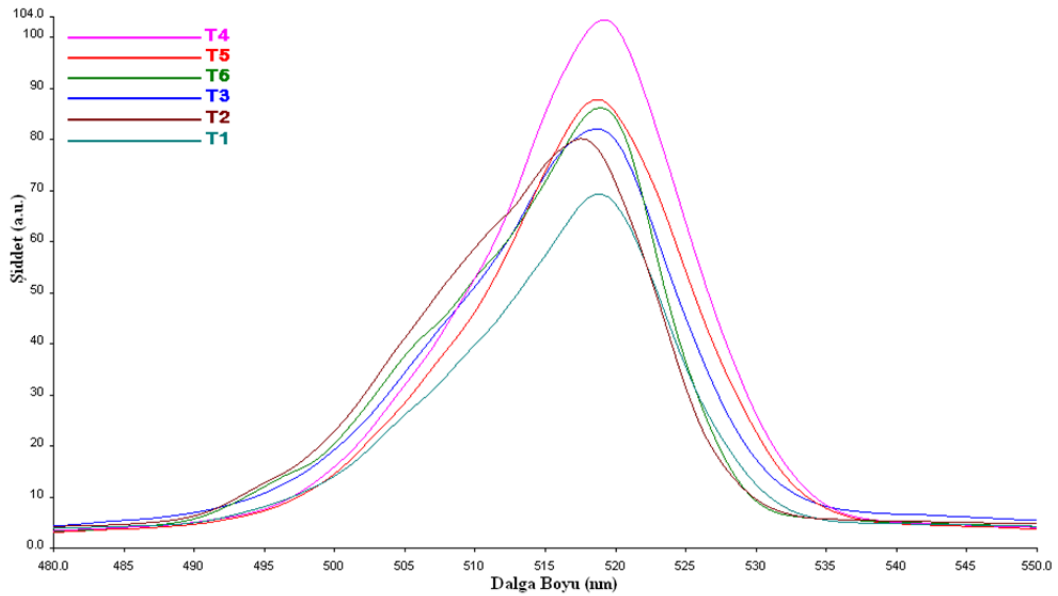
Eu⁺²'nin lüminesans özellikleri hegzagonal veya monoklinik polimorfta bulunmasına göre iyileşmemektedir. Her iki durumda da malzeme lüminesans özellik gösterir, ancak uzun-sürekli ışıma özelliği gözlenmez. Burada, Eu⁺² iyon oluşumunun sentezleme sıcaklığı ile ilgili olduğu sonucuna varılmıştır [149].

Faridnia ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalara göre farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin XRD analiz sonuçlarında, 1200 °C ve 1250 °C'de pişirilen numunelerde Sr₃Al₂O₆ ve SrAl₂O₄ fazları gözlenmiştir. Ancak, pişirme sıcaklığı arttırıldıkça (1300 °C üzerine) Sr₃Al₂O₆ fazı büyük oranda azalmış ve 1300 °C üzerindeki sıcaklıklarda SrAl₂O₄ fazı neredeyse tek başına kararlı faz durumuna geçmiş ve bahsedilen ikincil fazların miktarı minimuma inmiştir. Benzer sonuçlar Niittykoski ve arkadaşları (2002) ve Kutty ve Nag (2003, 2004) tarafından da rapor edilmiştir. Çalışmalarının sonucuna göre doğrudan katı-hal reaksiyonu yöntemiyle üretilen monoklinik SrAl₂O₄ fazı, 1300 °C üzerindeki sıcaklıklarda ortaya çıkmakta ve Sr₃Al₂O₆ gibi safsızlıklar daha düşük sıcaklıklardaki (1200 – 1250 °C) pişirimlerde oluşmaktadır [37].

T1-T6 kodlu numunelere ait uyarılma-yayınım dalga boyu ve şiddet değerleri ve karşılaştırmalı yayınım grafikleri Çizelge 11.18 ve Şekil 11.71'de sunulmuştur. Spektroskopik ölçüm sonuçlarına göre sıcaklığın değişmesiyle birlikte yayınım dalga boyunda gözle görülür bir değişim meydana gelmemiştir. Bu durumun, SrAl₂O₄ ana fazının bu sıcaklık aralığında kararlı kalmasından kaynaklandığı düşünülebilir.

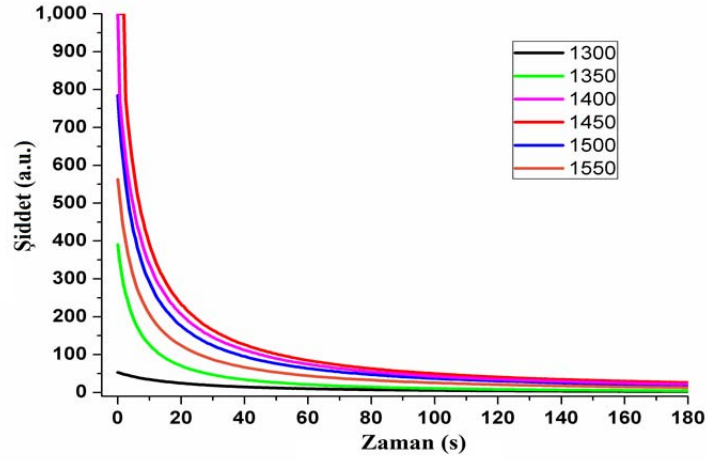
Çizelge 11.18. Farklı sıcaklıklarda pişirim yapılan Y-03-1 kodlu reçetenin uyarılma ve yayılım dalga boyu ve şiddet değerleri

Numune	Uyarılma Taraması		Yayılım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
T1	255	62,46	519	69,23
T2	254	67,73	518	80,17
T3	255	77	519	83,64
T4	256	71,77	519,54	102,72
T5	256	85,85	519	88,49
T6	256	87	519	86



Şekil 11.71. Farklı sıcaklıklarda pişirilen Y-03-1 kodlu reçetenin yayılım grafikleri.

Işıma süresi ölçüm sonuçları (Şekil 11.72) incelendiğinde 1450 °C’de pişirilen fosforesans pigmentin başlangıç şiddetinin ve bozunma süresinin diğerlerine göre yüksek çıktığı görülmektedir. Meydana gelen ikincil fazların luminesans şiddetini düşürdüğü aşikârdır [55]. Bu bilgilerin ışığı altında, çalışmada baskın faz olarak SrAl_2O_4 ’ü elde etmek amacıyla fosforlar 1300 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda sentezlenmiş ve 1450 °C’de pişirimi gerçekleştirilen SrAl_2O_4 fazının baskın, ortaya çıkan ara fazların miktarının ise az olduğu T4 kodlu pigmentte ~520 nm’de maksimum yayılım şiddeti elde edildiği için bu değer optimum pişirim sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

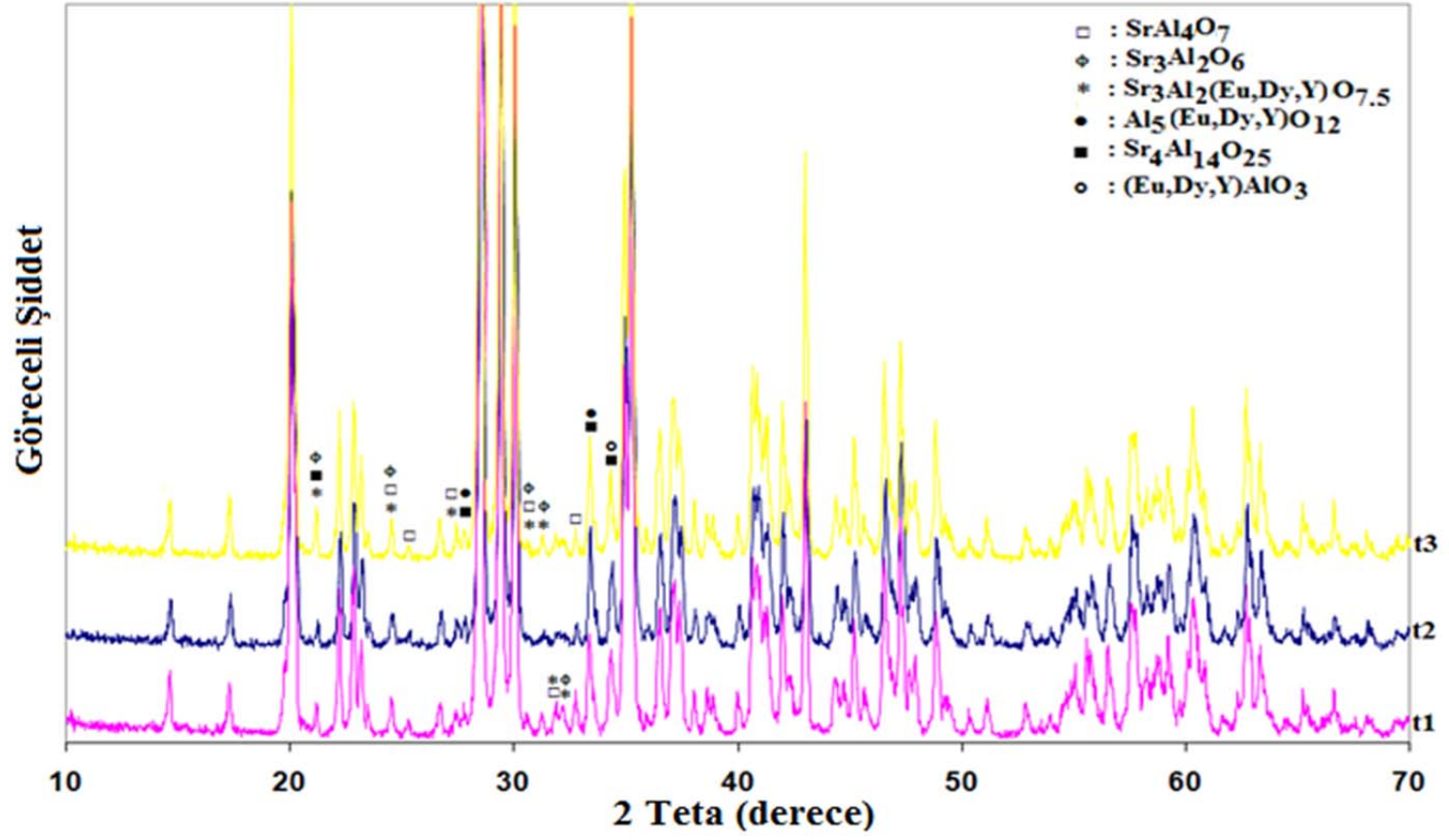


Şekil 11.72. Farklı sıcaklıklarda pişirim yapılan Y-03-1 kodlu reçetenin ışıma süresi grafikleri.

İşıma süresi sonuçlarından 1450 °C’de pişirilen T4 kodlu pigmentin maksimum ışıma süresi sergilediği tespit edilmiştir. Bu durumun yapıda oluşan ikincil fazların miktarlarının azlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Pişirim Süresinin Etkisi

Pişirim süresinin nihai ürünün özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla 1450 °C’de sinterlenen T4 kodlu pigmentin 1, 2 ve 3 saat olmak üzere farklı sürelerde pişirimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen t1, t2 ve t3 kodlu numunelere ait karşılaştırılmalı XRD desenleri Şekil 11.73’de verilmiştir.



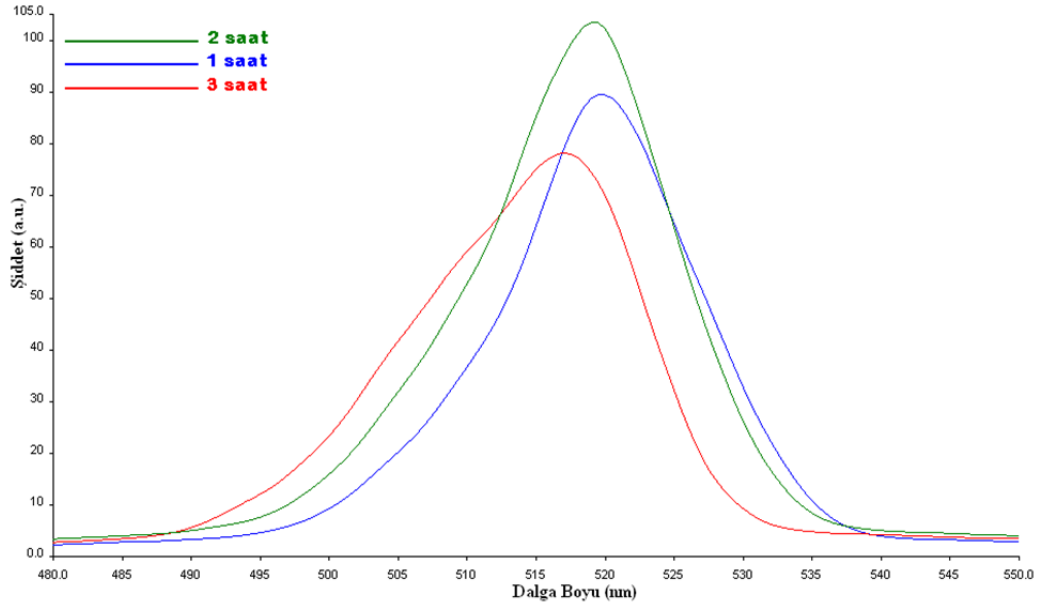
Şekil 11.73. Farklı sürelerde pişirilen Y-03-1 kodlu pigmente ait karşılaştırmalı XRD desenleri (İşaretlenmemiş pikler SrAl_2O_4 fazına aittir).

Pigmentlere ait XRD desenlerine göre her üç numune de baskın faz olarak SrAl_2O_4 ortaya çıkmıştır. Ancak, bunun yanı sıra fosforesans özellikleri olumsuz etkilediği düşünülen $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_4$ ve SrAl_4O_7 benzeri ara fazlara ait pikler de görülmektedir.

Farklı sürelerde pişirimi gerçekleştirilen fosforesans pigmentlere ait uyarılma-yayınım dalga boyu ve şiddet değerleri ve karşılaştırmalı yayınım grafikleri Çizelge 11.19 ve Şekil 11.74’de sunulmuştur.

Çizelge 11.19. Farklı sürelerde pişirilen Y-03-1 kodlu pigmentin uyarılma ve yayınım dalga boyu ve şiddet değerleri

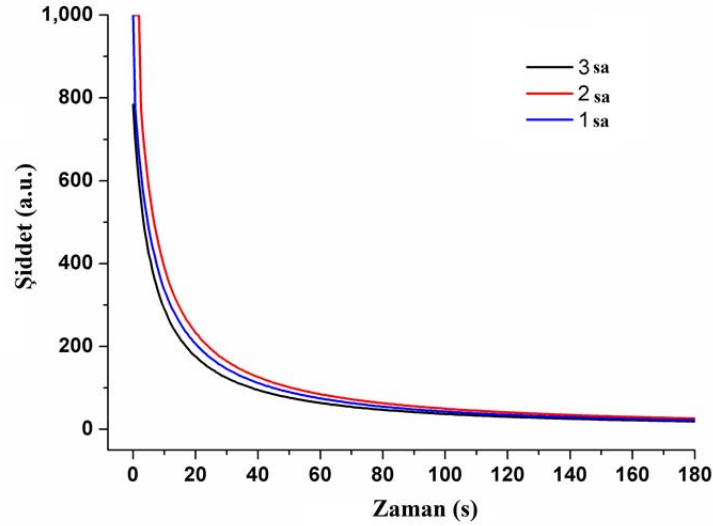
Numune	Uyarılma Taraması		Yayınım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
t1	257	89	520	89
t2	256	71,77	519,54	102,72
t3	254	71	518	78,30



Şekil 11.74. Farklı sürelerde pişirilen Y-03-1 kodlu pigmentin ışıma süresi grafikleri.

Optimum pişirim süresini belirlemek amacı ile yapılan araştırmaların sonucuna göre spektrofotometre analizlerinde t2 kodlu numune 519 nm dalga

boyunda maksimum ışıma şiddeti vermiştir. Işıldama süresi ile ilgili analiz sonuçları (Şekil 11.75) incelendiğinde 2 saat pişirilen t2 kodlu fosforesans pigmentin yayılım bozunma süresinin diğer pigmentlere göre daha uzun olduğu görülmektedir. Tüm verilerin ışığı altında, Y-03-1 kodlu reçete için optimum pişirim süresi 2 saat olarak belirlenmiştir.

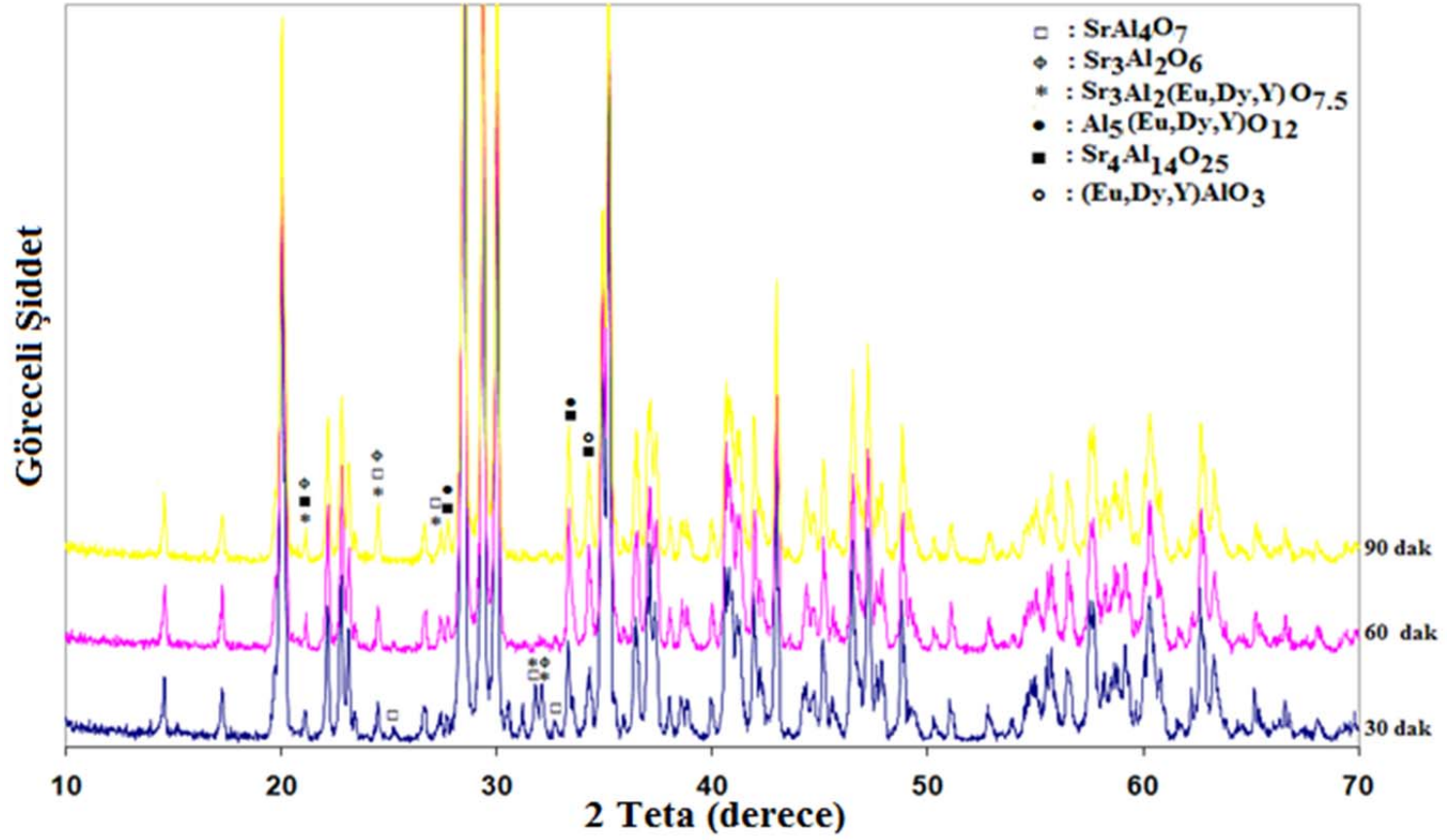


Şekil 11.75. Farklı sürelerde pişirilen Y-03-1 kodlu pigmentin yayılım grafikleri.

Öğütme Süresinin Etkisi

Piştirim öncesinde fosforesans pigment harmanına uygulanan yaş öğütme zamanının nihai özelliklere etkisini belirlemek için fosforesans pigment harmanı 30, 60 ve 90 dakika olmak üzere farklı sürelerde öğütmeye tabii tutulmuş ve elde edilen ürünlerin XRD ve spektrofotometre analizleri yapılarak optimum yaş öğütme süresi belirlenmiştir.

Farklı sürelerde öğütülen fosfor bileşimlerine ait karşılaştırmalı XRD desenleri Şekil 11.76'da sunulmuştur.



Şekil 11.76. Farklı sürelerde yaş öğütmeye tabii tutulan Y-03-1 kodlu pigmente ait karşılaştırmalı XRD desenleri
 (İşaretlenmemiş pikler SrAl_2O_4 fazına aittir).

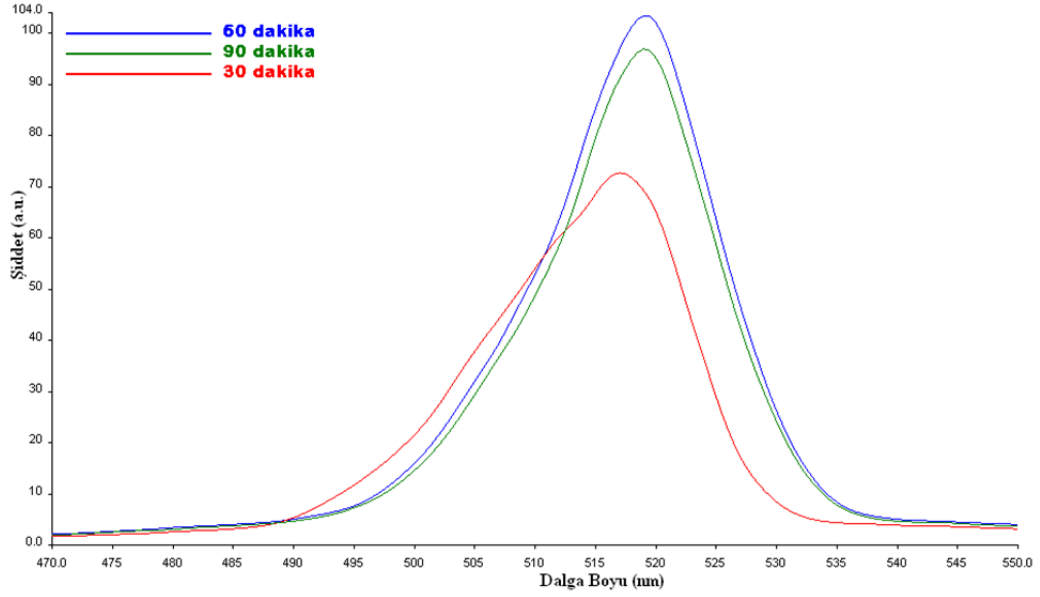
XRD analizi gerçekleştirilen pigmentlerin yayılım-uyarılma dalga boyu ve şiddeti değerleri Çizelge 11.20’de verilmiştir.

Karşılaştırmalı XRD grafiğine bakıldığında baskın faz olarak SrAl_2O_4 ’ün olduğu bunun yanı sıra da daha az miktarda stronsiyum alüminat ara fazlarının ortaya çıktığı belirlenmiştir. Bu ara fazların miktarlarının öğütme süresinin artmasıyla azaldığı görülmüştür. Yetersiz karıştırma ve hammaddelerin reaksiyona girme kabiliyetlerinin düşüklüğünün $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ve SrAl_4O_7 vb. ara fazların oluşumuna yol açtığı düşünülmektedir [150].

Çizelge 11.20. Farklı sürelerde yaş öğütmeye tabii tutulan Y-03-1 kodlu pigmentin uyarılma ve yayılım dalga boyu ve şiddet değerleri

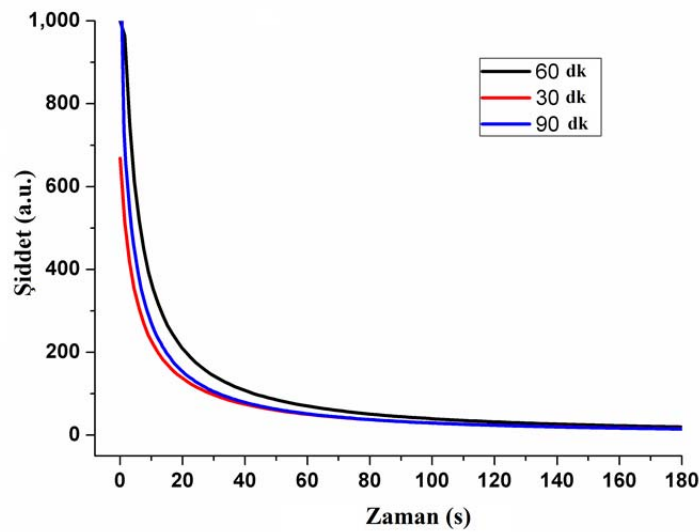
Numune	Uyarılma Taraması		Yayılım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
30DK-S1	254	67	518	71
60DK-S2	256	71,77	519,54	102,72
90DK-S3	256	92,5	519	96

Pişirim öncesi pigmentlere uygulanan yaş öğütme sürecinin süresi göz önüne alındığında, 60 dakika süreyle öğütmeye tabii tutulan fosforesans pigmentin 519 nm’de maksimum yayılım şiddeti değerine sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen fosforesans pigmentlere ait karşılaştırmalı yayılım grafiği Şekil 11.77’de verilmiştir.



Şekil 11.77. Farklı sürelerde yaş öğütmeye tabii tutulan Y-03-1 kodlu pigmentin yayılım grafikleri.

Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki, öğütme süresinin 60 ve 90 dakikaya çıkmasıyla XRD grafiğinde ikincil fazların miktarında azalma meydana gelmiş ve spektrofotometre analizi sonuçlarına göre 60 dk'lık tozda 519 nm'de daha yüksek yayılım şiddeti ve yayılım bozunum süresi (Şekil 11.78) elde edilmiştir. Maliyet hesapları da göz önünde bulundurularak Y-03-1 kodlu reçetede optimum öğütme süresi 60 dk olarak belirlenmiştir.



Şekil 11.78. Farklı sürelerde yaş öğütmeye tabii tutulan Y-03-1 kodlu pigmentin ışıma süresi grafikleri.

Pişirim Atmosferinin Etkisi

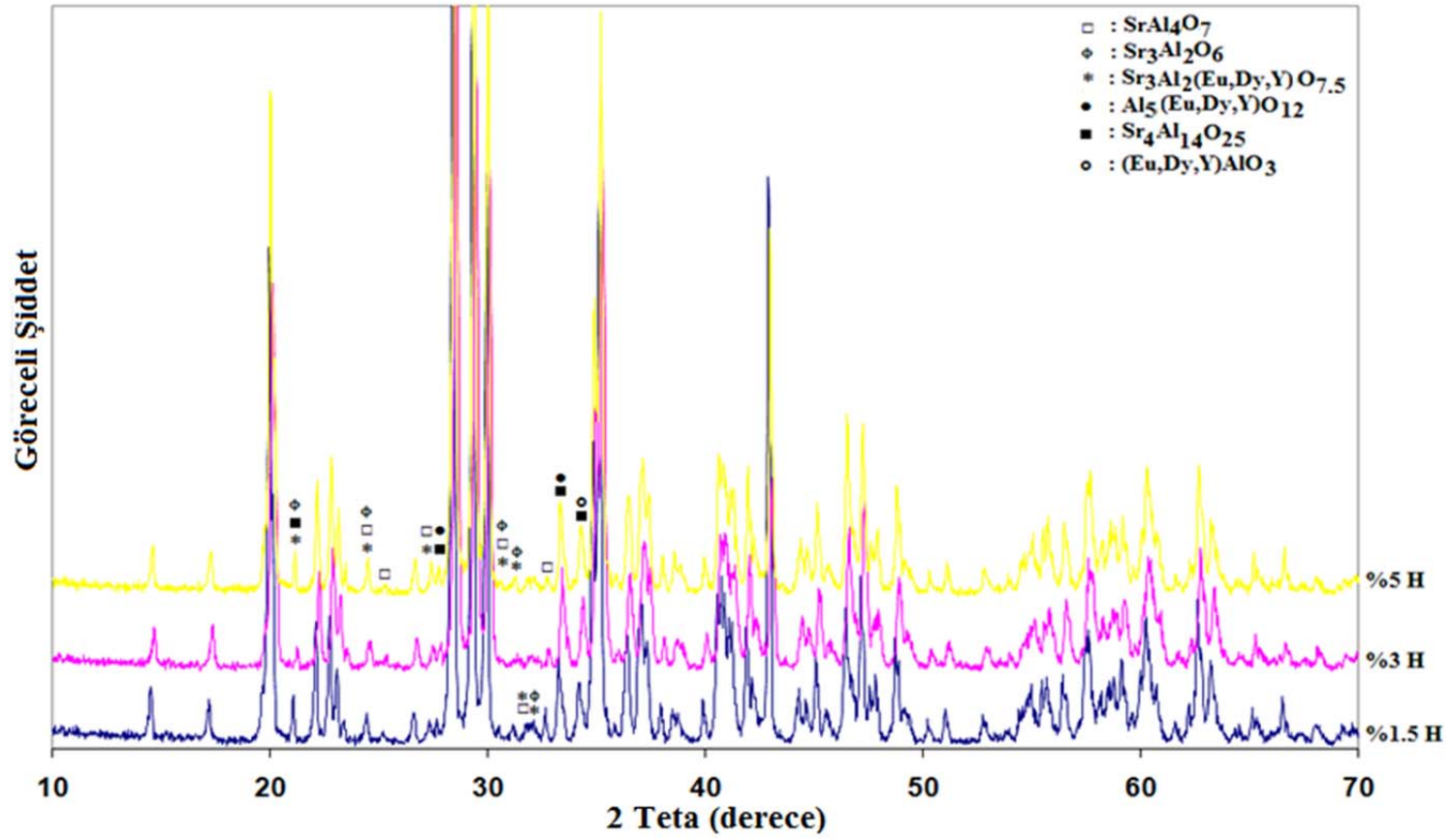
$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} sistemindeki fosforların eldesinde Eu^{+3} 'ün Eu^{+2} 'ye indirgenmesi için indirgen atmosfer koşullarında pişirim yapılmaktadır. Çalışmanın bu bölümünde fırın atmosferini oluşturan gaz bileşimindeki hidrojen yüzdesinin fosforesans özellikler üzerine herhangi bir etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır. Bu sebeple, Y-03-1 kodlu reçete % 1,5, % 3 ve % 5 H_2 içeren 3 farklı hidrojen-azot ortamında pişirime tabii tutularak karakterize edilmiştir.

Bilindiğı üzere, ortam koşullarında kararlı olan Eu^{+3} , yasaklanmış f-f geçişleri (550-750 nm'de yerleşmiş) dolayısıyla, düz yayılım özellikleri gösterirler. Ancak, oksijene duyarlı iki değerlikli europiyum hava ortamında kararsızdır ve f-f (360 nm) ve f-d (belirli bir dalga boyu yok, ancak sunucuya bağılıdır) geçişleri yüzünden, dar-bant ve geniş-bant yayılımı sergiler.

Fosfor endüstrisinde pişirim hava veya kontrollü atmosferde yapılmaktadır. T^{+1} , Pb^{+2} , Sb^{+3} , Mn^{+2} veya Eu^{+3} ile aktive edilen fosforlar hava ortamında, Sn^{+2} , Eu^{+2} , Ce^{+3} veya Tb^{+3} ile aktive edilen fosforlar indirgen atmosferde pişirilirler.

İndirgen gaz olarak çeşitli yüzdelerde hidrojenle birlikte azot gazı en sık kullanılandır. H_2 veya CO gibi kimyasal indirgeyicilerle, Eu_2O_3 genellikle europiyum kaynağı olarak kullanıldığı zaman Eu^{+2} iyonlarının eldesi sağlanır [27,151].

Farklı atmosfer şartlarında pişirimi gerçekleştirilen fosforesans pigmentlere ait XRD desenleri Şekil 11.79'da görölmektedir. Her üç bileşimde de ana faz olarak SrAl_2O_4 elde edilmiş ve ayrıca bir miktar ikincil fazlar oluşmuştur.

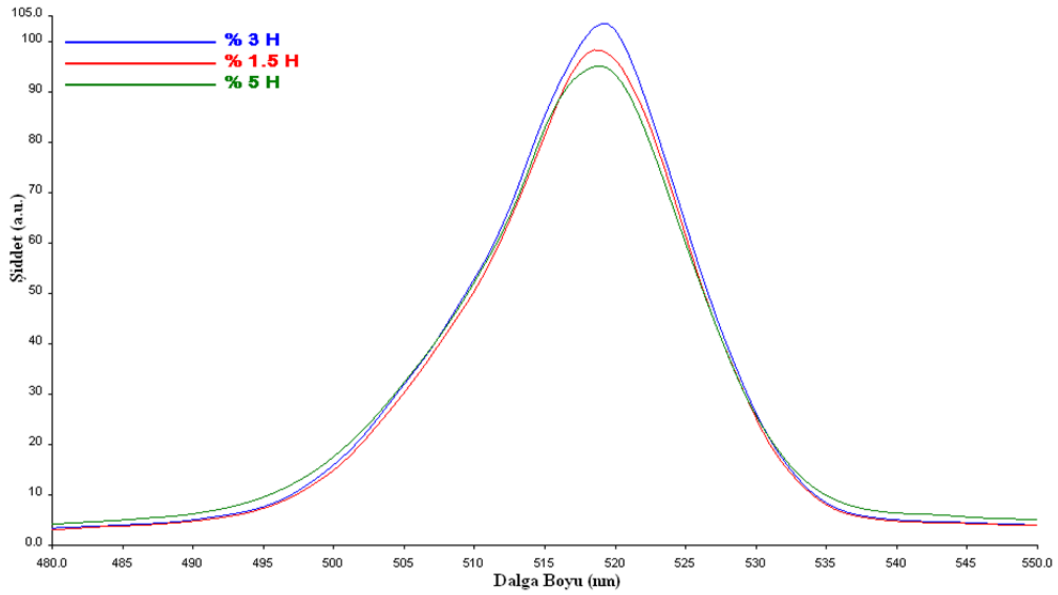


Şekil 11.79. Farklı atmosfer koşullarında pişirimi gerçekleşen Y-03-1 kodlu pigmente ait karşılaştırmalı XRD desenleri
(İşaretlenmemiş pikler SrAl_2O_4 fazına aittir).

Çizelge 11.21 ve Şekil 11.80'deki spektrofotometre sonuçlarına göre fazla bir fark tespit edilememekle beraber maksimum yayınım şiddeti % 3 H₂-% 97 N₂ gaz bileşiminin kullanıldığı fosforesans pigmentte elde edilmiştir.

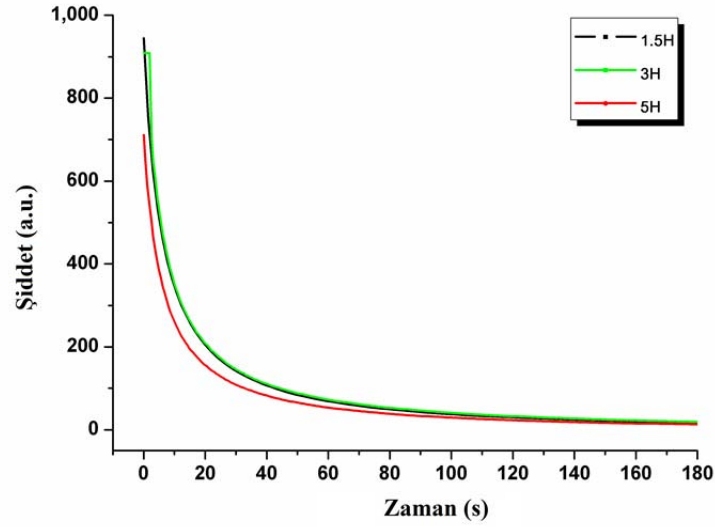
Çizelge 11.21. Farklı atmosfer koşullarında pişirimi gerçekleşen Y-03-1 kodlu pigmentin uyarılma ve yayınım dalga boyu ve şiddet değerleri

Numune	Uyarılma Taraması		Yayınım Taraması	
	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)	Dalga Boyu (nm)	Şiddet (a.u.)
1,5H	256	97,15	519	98,34
3 H	256	71,77	519,54	102,72
5 H	256	95,29	519	96



Şekil 11.80. Farklı atmosfer koşullarında pişirilen Y-03-1 kodlu reçetenin yayınım grafikleri.

Uyarılma-yayınım ölçümlerinden sonra ısıldama süresinin belirlenmesi için yapılan analiz sonucuna göre (Şekil 11.81) % 3H₂ - % 97N₂ gaz bileşimine sahip atmosferde pişirilen fosforesans pigmentin maksimum yayınım bozunma süresi sergilediği görülmektedir.

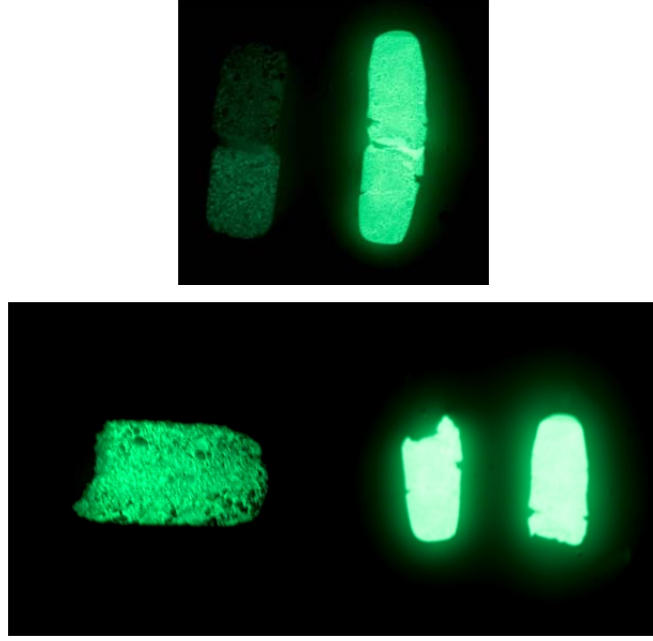


Şekil 11.81. Farklı atmosfer koşullarında pişirilen Y-03-1 kodlu pigmentin ışıma süresi grafikleri.

11.2.6. Optimum bileşimi ve süreç parametreleri saptanan sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlere ait fotoğraflar

Optimum bileşimi ve süreç parametrelerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda Y-03-1 kodlu reçete için 1450 °C pişirim sıcaklığı, 2 saat pişirim süresi, 60 dk yaş öğütme süresi ve % 3 H₂ - % 97 N₂ gaz bileşimi optimum süreç parametreleri olarak belirlenmiştir [152].

İlk sentezlenen reçeteden üretilen pigment bileşimlerinin ve parametrelerin düzenlenmesiyle oluşturulan reçeteye göre elde edilen, ince tane boyutuna sahip fosforesans pigmentlerin karanlık ve aydınlık ortamdaki fotoğrafları Şekil 11.82’de sunulmuştur.



Şekil 11.82. İlk sentezlenen reçete ve parametrelerin düzenlenmesi sonucu oluşturulan reçeteye göre elde edilen sarımsı-yeşil fosforesans pigmentlerin karanlık ortamdaki görüntüleri.

12. FİRİT VE SIR ÜRETİMİ İLE İLGİLİ SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Gizem Firit A.Ş.'den temin edilen başlangıç firitinin (GF) ve çalışmada geliştirilen 15 farklı firit reçetesinin bileşim detayları Çizelge 12.1 ve 12.2'de sunulmuştur.

Çizelge 12.1. GF kodlu ticari başlangıç firitinin % oksit bileşimi

Bileşen	Miktar
R_2O (Na_2O , K_2O)	21,54
RO (CaO , MgO , BaO)	9,53
R_2O_3 (B_2O_3 , Al_2O_3 , $Fe_2O_3^*$)	15,84
RO_2 (SiO_2 , ZrO_2^*)	53,09

*: Hammaddelerden safsızlık olarak gelmektedir ve miktarları göz ardı edilebilir.

Çizelge 12.2. Çalışmalar sırasında geliştirilen firitlerin % oksit bileşimleri

Reçete No	ΣR_2O	ΣRO	ΣR_2O_3	ΣRO_2
F1	17,56	9,53	19,82	53,09
F2	14,56	9,53	22,82	53,09
F3	11,56	9,53	25,82	53,09
F4	7	14,09	25,82	53,09
F5	4	17,09	25,82	53,09
F6	1	17,09	28,82	53,09
F7	1	19,30	31,47	48,23
F8	1	20,30	35,47	43,23
F9	1	20,80	37,97	40,23
F10	1	20,80	44,57	33,63
F11	0,60	23,50	42,50	33,40
F12	0,60	22,70	43,30	33,40
F13	0,9	22,70	43,00	33,40
F14	1,3	22,30	43,00	33,40
F15	1,9	22,40	42,30	33,40

R_2O (Na_2O , K_2O) , RO (CaO , MgO , BaO), R_2O_3 (B_2O_3 , Al_2O_3 , $Fe_2O_3^*$), RO_2 (SiO_2 , ZrO_2^*)

GF kodlu firit ile yapılan çalışmalar sonrası firitin ısıl genleşme katsayısının çok yüksek olması yüzünden istenilen sonuçlar elde edilememiştir. Dolayısıyla, uygun genleşme katsayısına sahip, fosforesans pigmentlerle uyumlu, şeffaf, dekor uygulamalarında vetroza firiti olarak kullanılabilecek, düşük sıcaklık firiti üretmek amacıyla başlangıç reçetesi üzerinden bileşime giren oksitlerin türü ve miktarları değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Başlangıç reçetesinde

bulunmayan Li_2O az miktarlarda dahi kullanıldığında firit ergitmesini kolaylaştırıp viskoziteyi düşürdüğü için belirli oranlarda firit bileşimine ilave edilmiştir. Alkaliler içinde K_2O , camsı fazların gerek suya gerek kimyasallara karşı dayanımını Na_2O 'ya göre arttırdığından nihai reçetede yer almıştır. BaO , yüksek kırınım indisi ve ilave akışkanlık gücü kazandırması sayesinde yüzey parlaklığını artırır ve diğer alkalilere göre elastik ve mekanik mukavemet üzerinde pozitif etkisi vardır [102, 125]. Dolayısıyla, BaO 'ın başlangıç reçetesindeki miktarı kademeli olarak artırılıp firit üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Başlangıç firit bileşiminin ısı genleşme katsayısını düşürmek amacıyla yapıdaki bor oksit (B_2O_3) miktarı artırılmıştır. Firitleştirme sürecinde sıcaklık artarken bor oksitin sistemdeki varlığı erken cam oluşumunu başlatır. Yüksek bor oranı, olgunlaşma sıcaklığında aşırı akışkanlık ve hızlı bir olgunlaşma sağlar. Buradaki dezavantaj, faz ayrışımının da gerçekleşebilmesidir. Bor, yüzey gerilimini düşürerek pürüzsüz bir yüzey oluşumunu hızlandırır. Bileşimdeki bor artışıyla mekanik mukavemet ve çizilme dayanımı yükselir. Ayrıca, yüzey parlaklığına olumlu katkıda bulunulur. Firit bileşiminde silikanın (SiO_2) artması pişirim sıcaklığındaki artışı da beraberinde getirir. Fakat, bununla birlikte yüksek mekanik ve kimyasal dayanım kazandırır. GF kodlu başlangıç firit reçetesindeki yüksek SiO_2 miktarı kademeli olarak azaltılmış, firit özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bundan başka, başlangıç firit bileşiminin yüksek ısı genleşme katsayısını düşürmek amacıyla bileşimde miktarı yüksek Na_2O 'nun oranı azaltılarak firit özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Düşük miktarlarda alüminanın yapıda yer almasının devitrifikasyonu engellemesi ve aynı zamanda düşük sıcaklıklarda viskoziteyi azaltmaya yardımcı olması reçetede belirli bir miktarda kullanımını beraberinde getirmiştir [102, 126, 127].

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen firitler ile pişmiş sırlı duvar karosu bünyeleri üzerinde vetroza uygulamaları gerçekleştirilmiş ve F15 kodlu firitin olumlu sonuç verdiği görülmüştür. F15 nolu firit daha sonra S1B olarak kodlanmıştır.

Çizelge 12.3'te bileşimsel detayları sunulan S1B kodlu firitin ve GF kodlu ticari firitin karakterizasyon testleri yapılmıştır.

Çizelge 12.3. Üretilen S1B kodlu firitin bileşimi

Bileşen	Miktar
R_2O (Na_2O , K_2O , Li_2O)	1,9
RO (CaO , MgO , ZnO , BaO)	22,4
R_2O_3 (B_2O_3 , Al_2O_3 , $*Fe_2O_3$)	42,30
RO_2 (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2)	33,4

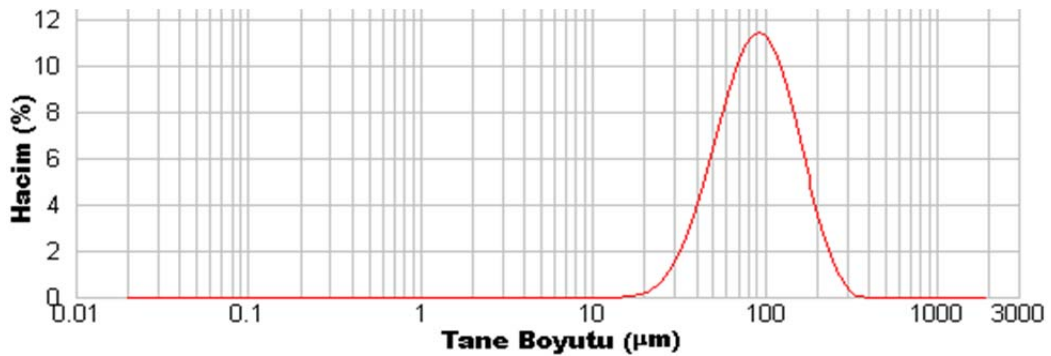
*: Hammaddelerden safsızlık olarak gelmektedir ve miktarları göz ardı edilebilir.

12.1. Kullanılan Hammaddeler

Firit üretiminde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Bölüm 9.2.1’de sunulmuştur. Başlangıç firit reçetesi oluşturulurken CaO kaynağı olarak $CaCO_3$ kullanılmış, ancak bu hammaddenin yüksek miktarlarda kullanımı eriyiğin köpürmesine yol açtığı için CaO vollastonitten sağlanmıştır.

12.2. Tane Boyut Dağılımı Analizi

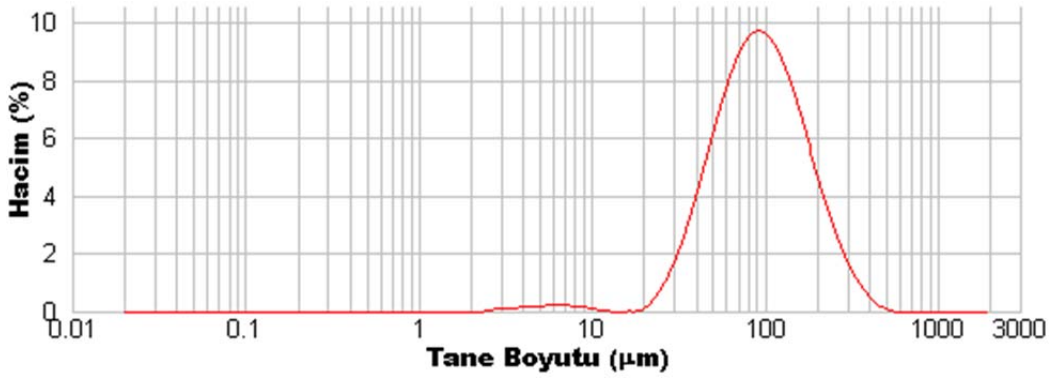
İstenilen desenin, görsel etkinin ve yüzey kalitesinin eldesi için üretilen firitlerin tane boyutu ve dağılımı ticari vetroza firitine göre ayarlanmıştır. Gizem Firit A.Ş.’den alınan GF kodlu ticari vetroza firitine ait tane boyutu dağılım grafiği Şekil 12.1’de sunulmuştur.



Şekil 12.1. GF kodlu başlangıç vetroza firitinin tane boyutu dağılım grafiği.

Şekil 12.1'deki analiz sonucuna göre ticari toza ait tane boyut dağılımı $d(0,1)$: 46,406 μm , $d(0,5)$: 90,496 μm ve $d(0,9)$: 173,046 μm olarak belirlenmiştir. Üretilen vetroza firiti söz konusu veriler dikkate alınarak kuru öğütmeye tabi tutulmuş ve uygun boyutta elekten geçirilerek istenilen değerlere getirilmiştir.

Üretilen vetroza firitine ait tane boyut-dağılım grafiği Şekil 12.2'de verilmiştir. Buna göre firitin tane boyutu dağılımı $d(0,1)$: 42,657 μm , $d(0,5)$: 93,709 μm ve $d(0,9)$: 187,51 olarak ölçülmüştür.



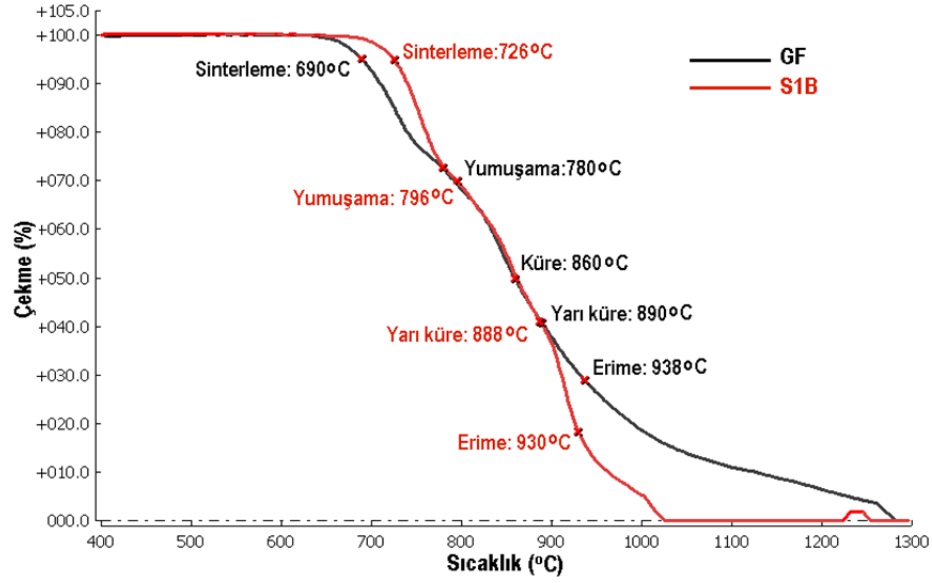
Şekil 12.2. Çalışmada üretilen S1B kodlu vetroza firitinin tane boyutu dağılım grafiği.

12.3. Isı Mikroskobu Analizi Sonuçları

GF olarak kodlanmış ticari firit ile çalışmada üretilen S1B kodlu firitte ait ısı mikroskobu analiz sonuçları Çizelge 12.4'te, çekme eğrileri Şekil 12.3'te verilmiştir.

Çizelge 12.4. GF kodlu başlangıç firitinin ve S1B kodlu firitin ısı mikroskobu analizi sonuçları

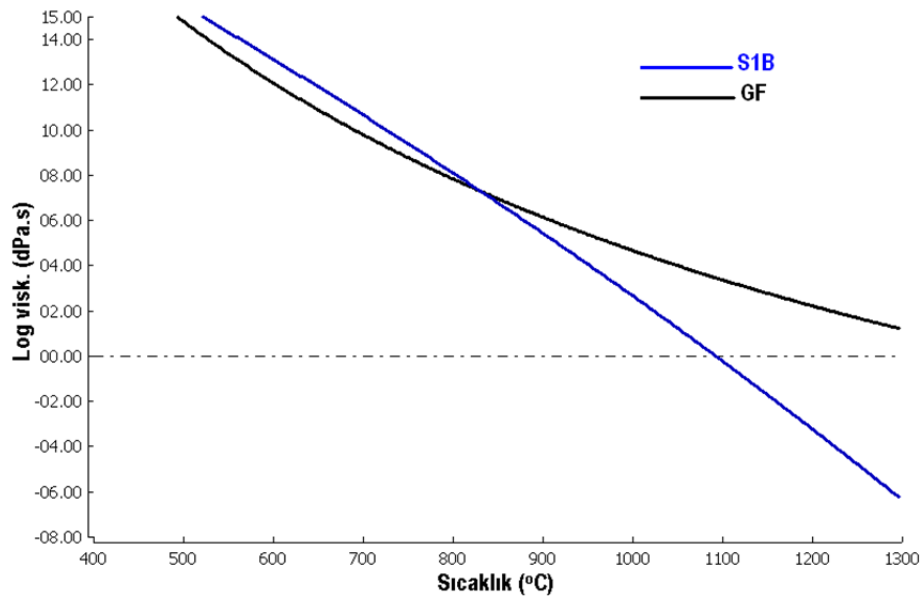
Sıcaklık (°C)	GF	S1B
Sinterleme	690	726
Yumuşama	780	796
Küre	860	-
Yarı-küre	890	888
Erime	930	938



Şekil 12.3. GF ve S1B kodlu fritlerin karşılaştırmalı çekme eğrileri.

Isı mikroskobu analiz sonuçları incelendiğinde her iki fritin de benzer ergime sıcaklıklarına ve davranışına sahip olduğu görülmektedir. S1B'nin ergime sıcaklığı GF'den daha düşüktür.

GF kodlu referans frite ve çalışmada üretilen S1B kodlu frite ait karşılaştırmalı viskozite eğrileri Şekil 12.4'te sunulmuştur. Söz konusu eğrilerden artan sıcaklık ile özellikle 850 °C'den sonra S1B fritinin viskozitesinin daha fazla azaldığı görülmektedir.



Şekil 12.4. GF ve S1B kodlu fritlerin karşılaştırmalı viskozite eğrileri.

GF ile kıyaslandığında S1B bileşiminde R_2O miktarının daha az ve RO 'nun daha fazla olmasına rağmen, S1B bileşimine Li_2O 'nun ilavesi ve B_2O_3 'ün miktarının arttırılması viskozitedeki düşüşü açıklamaktadır.

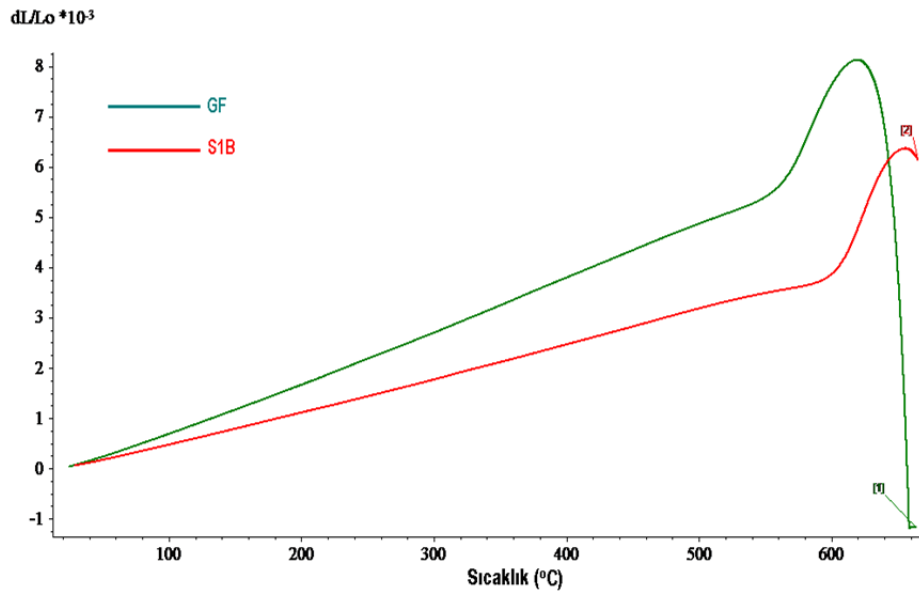
11.4. Isıl Genleşme Katsayısı Tayini

S1B kodlu firit ve fosforesans pigmentler kullanılarak hazırlanan karışımlar Vitra Karo San. ve Tic. A.Ş. ve Termal Seramik A.Ş.'nin astarlı ve sırlı duvar karosu bünyelerine uygulanmıştır. Vitra Karo San. ve Tic. A.Ş.'de vetroza firitlerinin uygulandıkları duvar karosu bünyesinin, astarın ve şeffaf sırnın 400 °C'deki ısı genleşme katsayıları sırasıyla 67×10^{-7} , $74 \times 10^{-7} 1/^\circ C$ ve $57 \times 10^{-7} 1/^\circ C$ 'dir. Termal Seramik A.Ş.'de ise bu değerler sırasıyla 72×10^{-7} , 71×10^{-7} ve $68 \times 10^{-7} 1/^\circ C$ 'dir.

GF kodlu ticari firit ve S1B firitinin 400 °C'deki ısı genleşme katsayıları Çizelge 12.5'te, eğrileri ise Şekil 12.5'te verilmiştir.

Çizelge 12.5. GF ve S1B kodlu firitlerin ısı genleşme katsayısı değerleri (400 °C)

Firit	Isıl Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-7} 1/^\circ C$)
GF	100,5
S1B	64,86



Şekil 12.5. GF (1) ve S1B (2) kodlu firitlerin karşılaştırmalı dilatometre eğrileri.

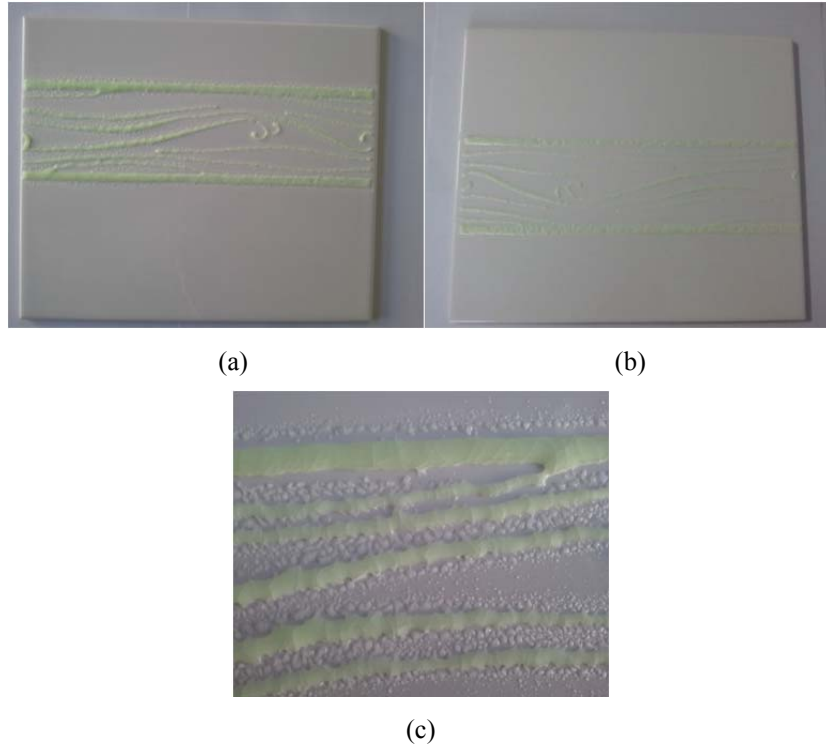
Her iki firitin de genleşme katsayıları incelendiğinde GF'nin ısı genleşme katsayısının ($100,5 \times 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$) S1B'den ($64,86 \times 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$) çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Fabrikada kullanılan şeffaf duvar karosu sırlarının ısı genleşme katsayısı değerlerinin genelde $65-70 \times 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ aralığında olduğu düşünüldüğünde GF firitin kullanımı ile sır çatlağı hatalarının görülmesi muhtemeldir.

GF firitin üzerinde yapılan düzenlemeler sonucu geliştirilen S1B firitin ısı genleşme katsayısının, duvar karosu sırları ile daha uyumlu olduğu görülmektedir.

13. SIR VE VETROZA UYGULAMALARINA AİT SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

13.1. Duvar Karosu Vetroza Uygulamaları

Çalışmada ilk olarak fosforesans pigmentlerle karıştırılan GF kodlu ticari vetroza firiti baskı eleğinden geçirilerek sırlı duvar karosu üzerine uygulanmış ve 860 ve 890 °C’de 35 dk pişirim gerçekleştirilmiştir. Söz konusu firitin ısı genleşme katsayısı (α) uygulanan bünyenin katsayısından daha yüksek olduğu için ürün yüzeyinde çatlamlar gözlenmiştir (Şekil 13.1). Sır bünye uyumunun sağlanması nihai ürünün kalitesi açısından hayati önem taşımaktadır. Genelde istenen, her iki malzemenin de aynı α değerine sahip olmasıdır. Eğer bu şartlar sağlanamıyorsa sırn uygulandığı bünyeye yapışması mümkün değildir. Sırın genleşme katsayısı bünyeninkinden çok küçükse yüzeyde kavlama, büyük ise çatlama gözlenebilir [99].



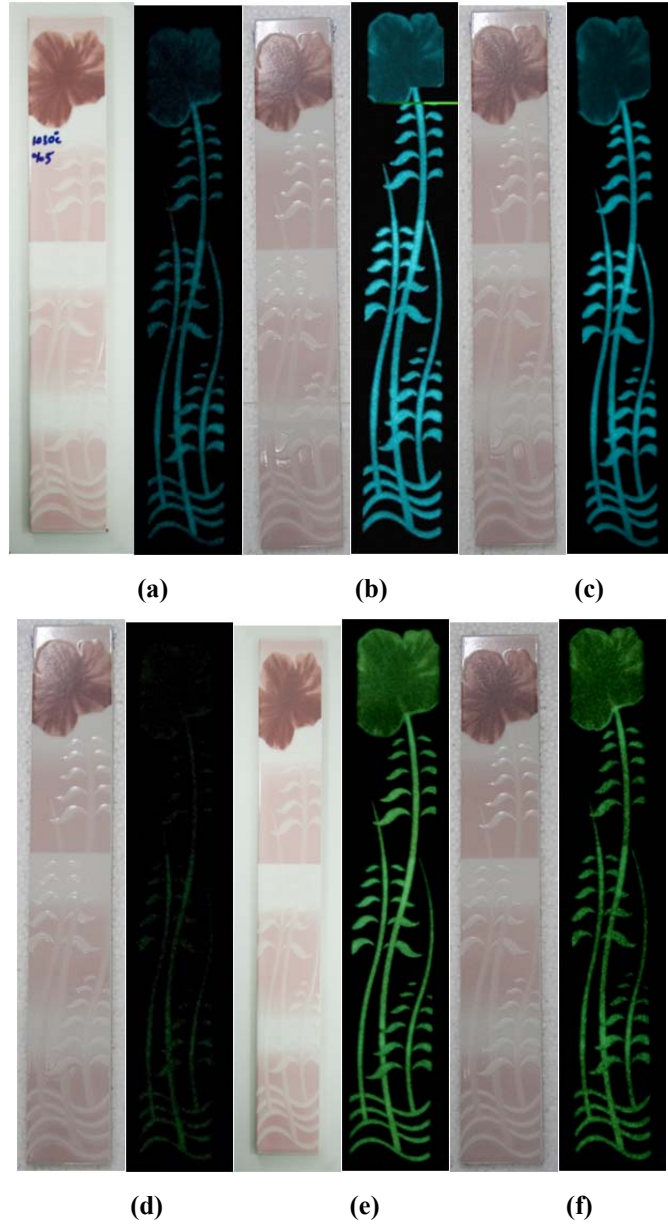
Şekil 13.1. GF kodlu ticari firit ile 860 °C (a) 890 °C (b) ve (c) 890 °C’de yapılan vetroza uygulamalarına ait fotoğraflar.

Elde edilen sonuçlar neticesinde, fabrika uygulamalarında öncelikle firmaların üretimde kullandıkları kendi vetroza firiti ile denemeler yapılmış, istenilen sonuçların elde edilememesi neticesinde geliştirilen S1B kodlu firit ile çalışmalara devam edilmiştir.

13.1.1. Fosforesans pigment oranının etkisi

Vetroza firiti ile karıştırılan fosforesans pigment miktarının ürünün son özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla maliyet de göz önünde bulundurularak ağırlıkça % 5, 10, 15 oranındaki fosforesans pigmentler firitte ilave edilmiştir. Termal Seramik A.Ş.'de yapılan çalışmalarda ilk etapta fabrikada dekor firiti olarak kullanılan Colorobbia GFR755 firitine ait denemeler yapılmıştır. Belirtilen oranlarda fosforesans pigmentlerle karıştırılan ticari vetroza firiti ile kuru karışımlar hazırlanmıştır. Fabrikanın standardına uygun biçimde duvar karosu bordürleri üzerine 12 gr vetroza firiti uygulamıştır. III. pişirim (dekor pişirimi) fırınında firitin olgunlaşma sıcaklığı olan 1030 °C'de 48 dakika ki bu değerler fabrikanın endüstriyel üretim sıcaklığı ve süresidir, pişirim gerçekleştirilmiştir. Şekil 13.2'de elde edilen duvar karosu bordürlerine ait fotoğraflar görülmektedir.

Bu sonuçlara göre % 5 oranında fosforesans pigment içeren desen yüzeyinde istenilen düzeyde camlaşma elde edilememiştir, yüzey pürüzlüdür. Karanlıkta ise ancak bir miktar ışıldama özelliği gözlenmiştir. % 10 pigment içeriğine sahip uygulamada ise elde edilen camlaşma % 5 oranında pigment içeren ürüne göre daha azdır ve firit olgunlaşmamıştır. Karanlıktaki görünümünde ise % 5 pigment içeren çalışmaya göre daha şiddetli bir ışıldama söz konusudur. 12 gr vetroza firiti içinde bulunan fosforesans pigmentin konsantrasyonunun artması ürünlerdeki ışıldama şiddetini arttırmıştır. % 15 pigment içeren vetroza firiti uygulamasında ise pigment miktarının artışıyla dekordaki camlaşma daha da kötüleşmiştir. Dolayısıyla, ürünün karanlıkta ışıldama özelliği azalmıştır. Bu sonuç göstermektedir ki firitin olgunlaşp olgunlaşmaması fosforesans ışıma şiddetini etkilemektedir. Ayrıca, 1030 °C'lik sıcaklığın fosforesans pigmentlerin bozunumuna yol açması kuvvetle muhtemeldir.



Şekil 13.2. Termal Seramik A.Ş.'de pişirimi yapılan duvar karosu bordürlerine ait aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri; **(a)** % 5 **(b)** % 10 **(c)** % 15 mavimsi-yeşil pigment, **(d)** % 5, **(e)** % 10, **(f)** % 15 sarımsı-yeşil pigment.

Sonuç olarak, Colorobbia GFR 755 kodlu firitin kullanımı ile istenilen ölçüde fosforesans özellikli hatasız olgunlaşan ürünler elde edilememiştir. Çalışmanın devamında daha düşük ergime sıcaklığına sahip S1B kodlu firit ile denemelere devam edilmiştir. S1B firiti ile ürünler hazırlanmış ve 910 °C'de 40 dk pişirimler yapılmıştır. Elde edilen ürünlere ait aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri Şekil 13.3'te sunulmuştur.



Şekil 13.3. Termal Seramik A.Ş.’de S1B kodlu firitin kullanımıyla gerçekleştirilen uygulamalara ait aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri, **(a)** % 10 mavimsi-yeşil pigment **(b)** % 10 sarımsı-yeşil pigment.

Şekil 13.3’ten de görüldüğü gibi dekor uygulamalarında S1B kodlu firitin kullanımıyla seramik ürünlerin karanlık ortamdaki ışıltama şiddetleri oldukça artmıştır. Bunun yanı sıra, ürün yüzeylerine uygulanan S1B kodlu vetroza firitin Colorobbia Marka GFR755 kodlu firite göre daha iyi camlaştığı ve yayıldığı görülmüştür.

Çalışmanın bu aşamasından sonraki kısmında Termal Seramik A.Ş Firması’nda dekor fırınının sıcaklığı değiştirilemediği için S1B kodlu firit ile ilgili denemelere Vitra Karo San. ve Tic. A.Ş’de devam edilmiştir.

S1B kodlu vetroza firitine ağırlıkça % 5, 10 ve 15 oranlarında mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil fosforesans pigmentler ilave edilerek Vitra Karo A.Ş’nin astarlı ve şeffaf parlak sırlı pişmiş duvar karoları üzerine dekor uygulaması yapılmış ve 920 °C’de pişirimler gerçekleştirilmiştir.

Mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil pigmentlerin S1B firitine ilavesi sonucu elde edilen ürünlere ait fotoğraflar Şekil 13.4 ve 13.5’te görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 13.4. Vitra Karo A.Ş.'de pişirilen mavimsi-yeşil ışıldamalı duvar karosu bordürlerine ait aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri, (a) % 5 (b) % 10 (c) % 15 pigment ilaveli.



(a)



(b)



(c)

Şekil 13.5. Vitra Karo A.Ş.'de pişirilen sarımsı-yeşil ışıldamalı duvar karosu bordürlerine ait aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri, (a) % 5 (b) % 10 (c) % 15 pigment ilaveli.

Mavimsi-yeşil pigmentlerin ağırlıkça % 5 oranında kullanımıyla elde edilen üründe minimum ışıldama gözlenmiştir. Pişirim sonrası istenen desen arzulandığı gibi elde edilmiş, vetroza firiti desenin şeklini alacak şekilde yayılıp

camlaşmıştır. % 10 oranında pigment ilaveli üründe ise ısıldama şiddeti çok yüksektir. Üründe istenilen şekilde pürüzsüz ve camsı bir yüzey elde edilmiştir. % 15 oranına çıkıldığında ise fritin olgunlaşmasında problem yaşanmış ve fritin camlaşma özelliği azalmıştır.

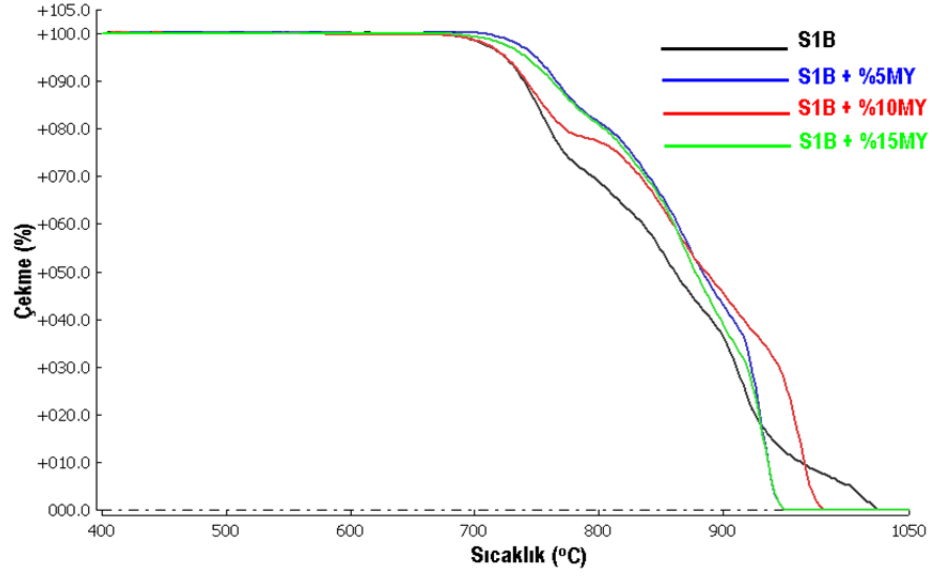
Sarımsı-yeşil pigment uygulamalarında da en iyi fosforesans ısıldama ağırlıkça % 10 oranında pigment içeren vetroza friti ile elde edilmiştir. Pigment oranı % 15'e çıktığında karo yüzeyinde deseni oluşturan bölgelerde kaliteli camsı bir yüzey sağlanamamıştır.

Fosforesans pigmentlerin vetroza fritinin özelliklerine olan etkisini açıklamak amacıyla S1B fritine ağırlıkça % 5, 10 ve 15 oranındaki mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil fosforesans pigmentler ilave edilmiş, ısı mikroskobu ve dilatometre analizleri yapılmıştır.

Çizelge 13.1 ve 13.2'de ağırlıkça % 5, 10 ve 15 oranında mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil pigment içeren S1B kodlu fritin ısı mikroskobu analizi sonuçları görülmektedir.

Çizelge 13.1. Ağırlıkça % 5, 10 ve 15 oranında mavimsi-yeşil içeren S1B fritine ait ısı mikroskobu analizi sonuçları

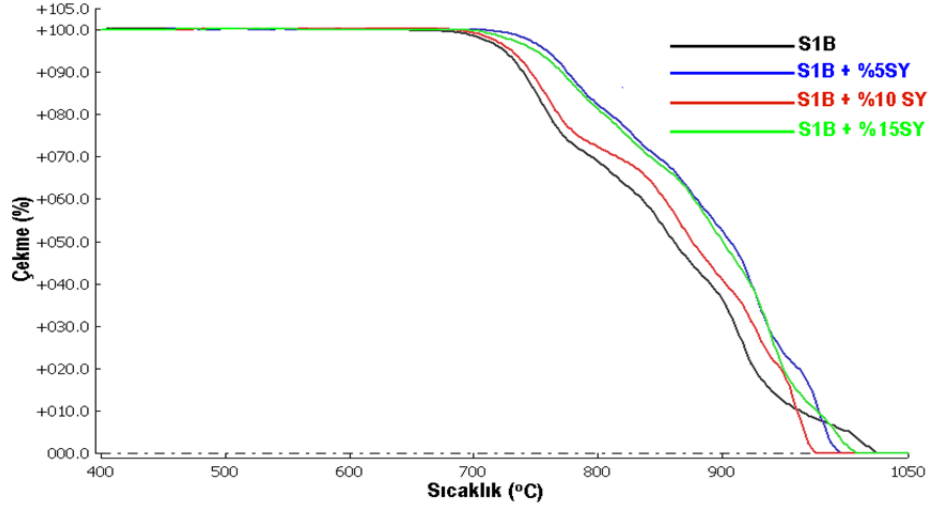
Sıcaklık (°C)	S1B	S1B+%5 MY	S1B+%10 MY	S1B+%15 MY
Sinterleme	726	730	738	744
Yumuşama	796	810	820	830
Küre	-	-	876	-
Yarı-küre	888	890	900	912
Erime	930	936	944	950



Şekil 13.6. Ağırlıkça % 5, 10 ve 15 oranında mavimsi-yeşil fosforesans pigment içeren S1B kodlu firitte ait çekme eğrileri.

Çizelge 13.2. Ağırlıkça % 5, 10 ve 15 oranında sarımsı-yeşil içeren S1B firitine ait ısı mikroskobu analizi sonuçları

Sıcaklık (°C)	S1B	S1B+%5 SY	S1B+ %10 SY	S1B+%15 SY
Sinterleme	726	728	732	740
Yumuşama	796	806	812	824
Küre	-	-	-	886
Yarı-küre	888	890	898	908
Erime	930	932	940	946



Şekil 13.7. Ağırlıkça % 5, 10 ve 15 oranında sarımsı-yeşil fosforesans pigment içeren S1B kodlu firitte ait çekme eğrileri.

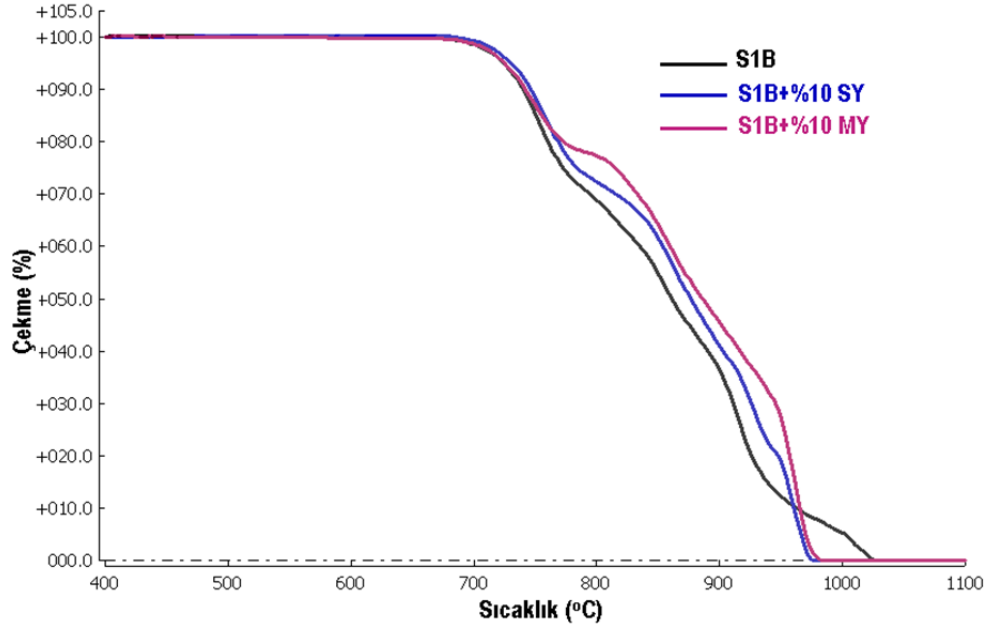
Isı mikroskobu sonuçlarından görüldüğü üzere fosforesans pigmentlerin miktarları artıkcça firitin karakteristik sıcaklık değeri de artmaktadır. S1B firitinin ergime sıcaklığı 930 °C iken % 5, % 10 ve % 15 MY pigmenti kullanımıyla ergime sıcaklığı sırasıyla 932 °C, 940 °C ve 946 °C'ye yükselmektedir. Benzer durum SY pigmentinin kullanımı için de geçerlidir. Pigmentlerin yüksek alümina içeriklerinden dolayı refrakter karaktere sahip olmaları söz konusu sıcaklık artışına yol açmaktadır. Bu durum, % 10 pigment ilavesi sonrası, ürünlerde meydana gelen olgunlaşmama problemini açıklamaktadır.

% 10 oranında SY ve MY pigmentlerini içeren S1B firitine ait ısı mikroskobu sonuçları Çizelge 13.3'te, çekme eğrileri de Şekil 13.8'de verilmiştir.

Çizelge 13.3. Ağırlıkça % 10 oranında mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil pigment içeren S1B firitine ait ısı mikroskobu analizi sonuçları

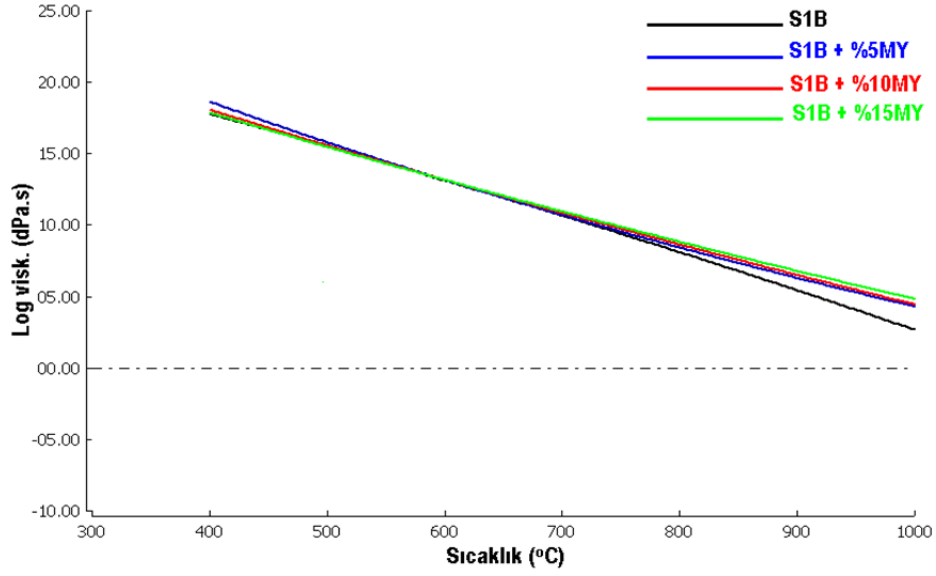
Sıcaklık (°C)	S1B	S1B+%10 MY	S1B+ %10 SY
Sinterleme	726	738	732
Yumuşama	796	820	812
Küre	-	876	-
Yarı-küre	888	900	898
Erime	930	944	940

Her iki fritin ergime sıcaklıkları karşılaştırıldığında MY pigmentinin SY pigmentine göre fritin ergime sıcaklığını daha fazla yükselttiği görülmektedir. Bu durumun, MY pigmenti içinde bulunan Al_2O_3 miktarının daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

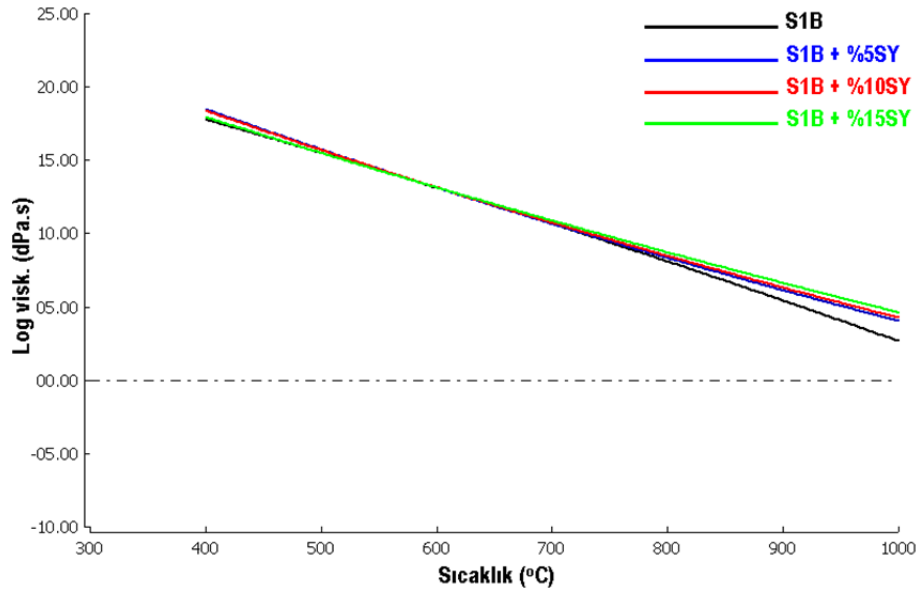


Şekil 13.8. Ağırlıkça % 10 oranında mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil pigment içeren S1B fritine çekme eğrileri.

% 5, 10, 15 oranında mavimsi-yeşil ve aynı oranlarda sarımsı-yeşil pigment içeren S1B kodlu fritin karşılaştırmalı viskozite eğrileri sırasıyla Şekil 13.9 ve 13.10'da sunulmuştur.



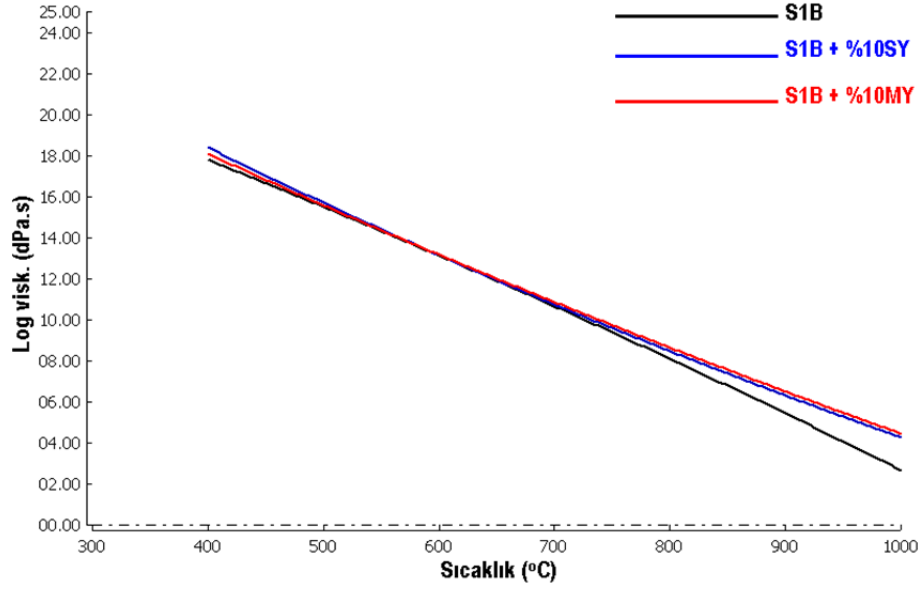
Şekil 13.9. Ağırlıkça % 5, 10 ve 15 oranında mavimsi-yeşil fosforesans pigment içeren S1B kodlu firite ait viskozite eğrileri.



Şekil 13.10. Ağırlıkça % 5, 10 ve 15 oranında sarımsı-yeşil fosforesans pigment içeren S1B kodlu firite ait viskozite eğrileri.

Viskozite eğrilerine göre S1B firitin viskozitesi yüksek sıcaklıklarda pigment ilave edilmiş halinden daha düşüktür. Artan pigment ilavesi ile eriyiğin viskozitesi artmaktadır. Yüksek ergime sıcaklığına sahip olan pigment katkısının firitin ergime sıcaklığını arttırdığı düşünüldüğünde viskozitedeki bu artış beklenen bir durumdur.

% 10 oranında mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil pigment ilave edilen S1B firinin karşılaştırmalı viskozite eğrileri Şekil 13.11’de görülmektedir.



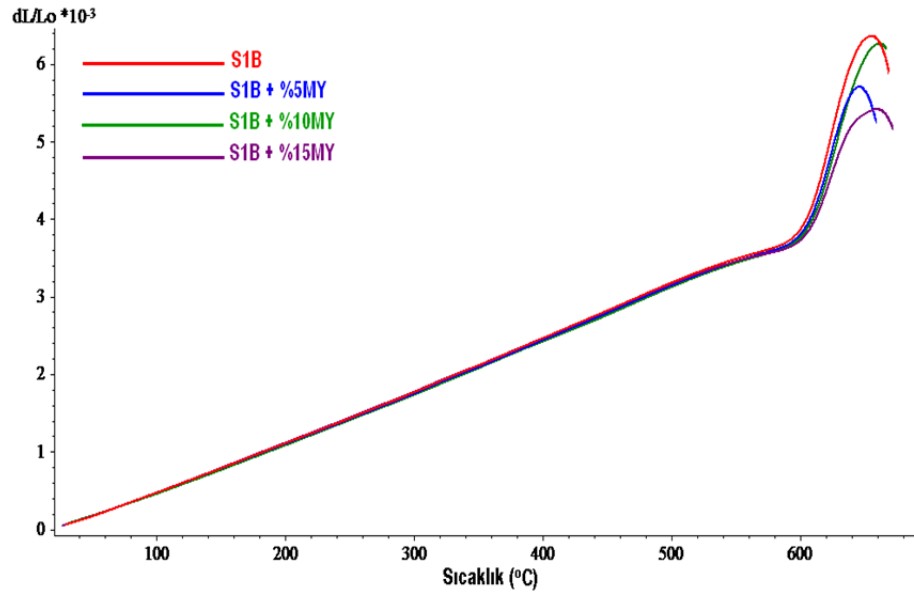
Şekil 13.11. Ağırlıkça % 10 oranında mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil pigment içeren S1B firinine ait viskozite eğrileri.

Aynı miktarda pigment içerikli iki firitten MY pigmentinin kullanıldığı S1B + % 10 MY kodlu firinin yüksek sıcaklıktaki viskozitesi diğerinden biraz daha yüksektir. MY pigmentinin ergime sıcaklığını daha fazla yükseltiyor olması, aynı zamanda eriyiğin viskozitesini de arttırmaktadır.

% 5, 10, 15 oranında mavimsi-yeşil pigment içeren S1B kodlu firinin ısı genleşme katsayısı sonuçları Çizelge 13.4 ve Şekil 13.12’de, aynı oranlarda sarımsı-yeşil pigment içeren firinin ısı genleşme katsayısı sonuçları ise Çizelge 13.5 ve Şekil 13.13’te sunulmuştur.

Çizelge 13.4. Ağırlıkça % 5, 10 ve 15 oranında mavimsi-yeşil pigment içeren S1B firitine ait ısı genleşme katsayısı değerleri (400 °C)

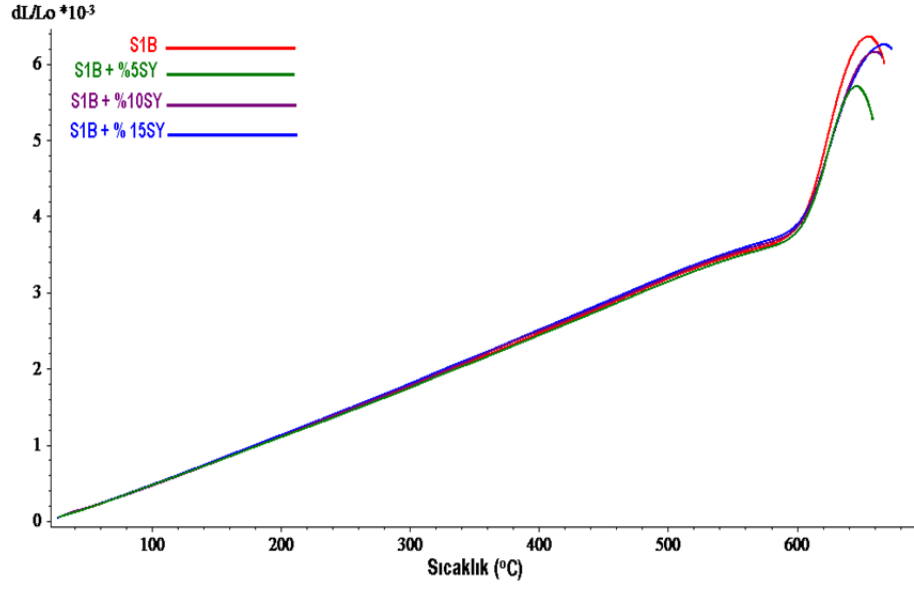
Numune Kodu	Isıl Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$)
S1B	64,86
S1B + %5 MY	64,19
S1B + %10 MY	64,68
S1B + %15 MY	64,81



Şekil 13.12. Ağırlıkça % 5, 10 ve 15 oranında mavimsi-yeşil fosforesans pigment içeren S1B kodlu frite ait dilatometre eğrileri.

Çizelge 13.5. Ağırlıkça % 5, 10 ve 15 oranında sarımsı-yeşil pigment içeren S1B firitine ait ısı genleşme katsayısı değerleri (400 °C)

Numune Kodu	Isıl Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$)
S1B	64,86
S1B + %5 SY	65,37
S1B + %10 SY	65,69
S1B + %15 SY	66,05

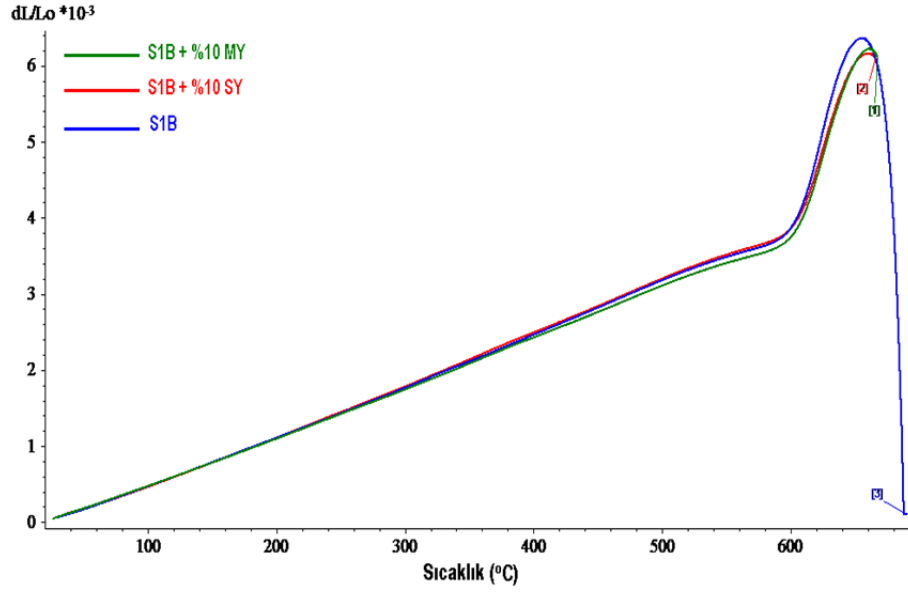


Şekil 13.13. Ağırlıkça % 5, 10 ve 15 oranında sarımsı-yeşil fosforesans pigment içeren S1B kodlu firitte ait dilatometre eğrileri.

% 10 oranında mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil pigment ilaveli S1B firitinin karşılaştırmalı sonuçları Çizelge 13.6’da, ısı genleşme eğrileri Şekil 13.14’te görülmektedir.

Çizelge 13.6. Ağırlıkça % 10 oranında mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil pigment içeren S1B firitine ait ısı genleşme katsayısı değerleri (400 °C)

Numune Kodu	Isıl Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-7} 1/^{\circ}C$)
S1B	64,86
S1B + %10 MY	64,68
S1B + %10 SY	65,69



Şekil 13.14. Ağırlıkça % 10 oranında mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil pigment içeren S1B firine ait dilatometre eğrileri.

Isıl genleşme katsayısı değerleri incelendiğinde genelde fosforesans pigmentlerin ısı genleşme katsayısını çok fazla etkilemediği, sadece SY pigmentinin söz konusu değeri çok az arttırdığı görülmektedir. Bu sonuç, fosforesans pigmentlerin ticari kullanım potansiyelleri açısından oldukça önemlidir.

Elde edilen sonuçlara göre fosforesans ışıldamanın neredeyse sağlanamadığı % 5'lik ve fritin özelliklerini olumsuz etkileyen %15'lik pigment oranı maliyet hesapları da göz önünde bulundurularak seçilmemiş ve çalışmalara ağırlıkça % 10 fosforesans pigment ilavesi ile devam edilmiştir.

13.1.2. Pişirim sıcaklığı ve süresinin etkisi

Pişirim sıcaklığının fosforesans özellikteki seramik ürünlerin özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla Vitra Karo A.Ş'nin 3. pişirim dekor fırınında 920 ve 980 °C olmak üzere 2 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bu iki farklı sıcaklıkta pişirimi yapılan, ağırlıkça % 10 mavimsi-yeşil pigment içeren vetroza fritinin uygulandığı duvar karolarına ait fotoğraflar Şekil 13.15'te sunulmuştur.



(a)



(b)

Şekil 13.15. VitrA Karo A.Ş.'de 920 °C'de MY ve SY (a) ve 980 °C' de MY ve SY (b) 40 dk süreyle pişirilen mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil ışıdamalı duvar karosu bordürlerine ait aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri.

Piştirim sıcaklığının 980 °C'ye çıkmasıyla mavimsi-yeşil pigment ilaveli üründe ışıdama şiddeti bir miktar azalmıştır, ancak fırıt-MY fosfor bileşiminin bu sıcaklıkta da iyi seviyede ışıdama yaptığı görülmektedir. SY fosforesans pigmentin kullanıldığı üründe ise piştirim sıcaklığının artmasıyla ışıdama şiddetinde gözle görülür bir düşüş meydana gelmektedir. 920 °C'de SY ve MY içerikli ürünlerde ışıdama şiddeti benzer olarak aynı seviyedeysen 980 °C'de MY içeren ürünün SY içeren ürüne göre daha iyi ışıdama sergilemesi, sarımsı yeşil fosforesans pigmentin, piştirim sıcaklığına daha duyarlı olduğunu ve sıcaklık artışıyla daha fazla bozunuma uğradığını göstermektedir.

Piştirim süresinin etkisini belirlemek amacıyla fabrikanın üretim şartlarında 40 dk olan 3. piştirim süresi 35 dk olarak değiştirilmiştir. Fabrikaların üretimini aksatmamak için süre denemeleri yalnızca sarımsı-yeşil pigmentler için yapılmıştır. 920 °C'de farklı sürelerde pişirilen duvar karolarına ait fotoğraflar Şekil 13.16'da görülmektedir.



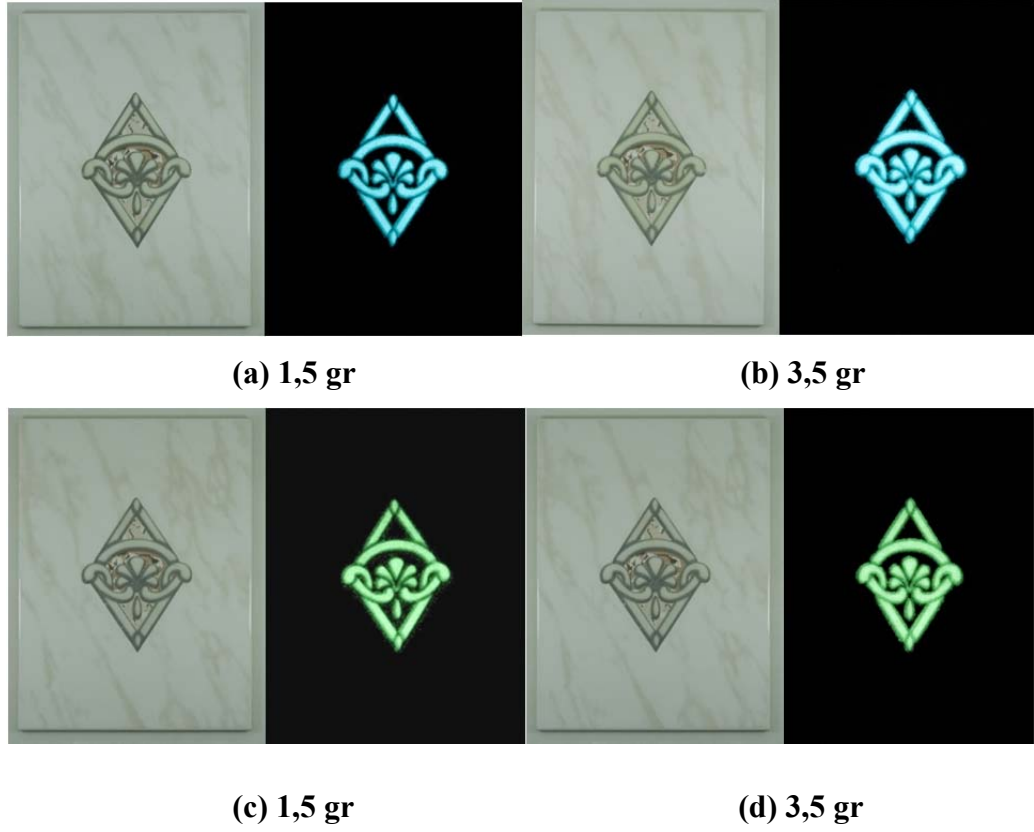
Şekil 13.16. Vitra Karo A.Ş.'de 920 °C'de (a) 40 dk ve (b) 35 dk süreyle pişirimi yapılan sarımsı-yeşil ışıldamalı duvar karosu bünyelerine ait aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri.

40 dk'lık pişirim sonucunda vetroza firiti daha iyi olgunlaştığı ve yayıldığı için daha yüksek ışıldama şiddetine sahip ürün elde edilmiştir.

13.1.3. Vetroza firitinin kalınlığının etkisi

Duvar karosu bünyesi üzerine uygulanan vetroza firitinin miktarının fosforesans ışıldama üzerine etkisini belirlemek amacıyla seçilen desen üzerine fabrikanın standardı olan firit miktarı (3,5 gr) ve çalışmada belirlenen miktar ile (1,5 gr) uygulama yapılmıştır. Farklı miktarlarda vetroza firiti-fosfor karışımının desen şeklinde dekor uygulamalarının yapıldığı mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil ışıldamalı ürünlere ait fotoğraflar Şekil 13.17'de sunulmuştur.

Ürünler incelendiğinde, 3,5 gr olarak uygulama yapılan üründe nispeten daha yüksek ışıldama şiddeti elde edilmiştir, ancak ekonomik faktörler göz önüne alınarak yine oldukça iyi fosforesans özellik sergileyen daha ince vetroza tabakasına sahip (1,5 gr) olan ürünün seçilmesine karar verilmiştir.

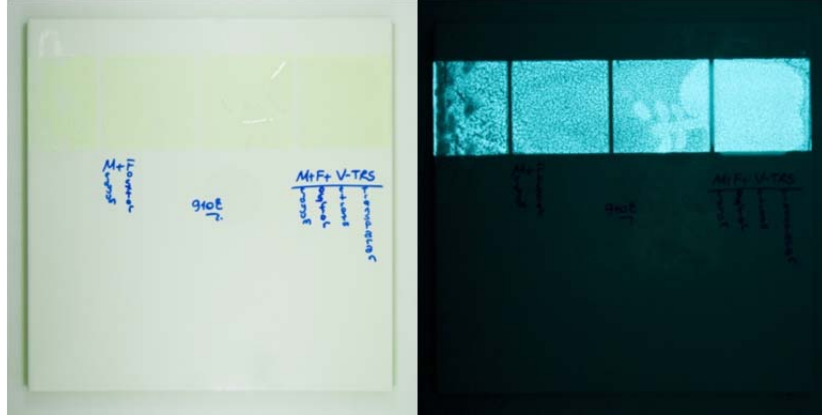


Şekil 13.17. VitroA Karo A.Ş.'de 920 °C'de 40 dk süreyle pişirilerek farklı miktarlarda vetroza firiti uygulanan mavimsi-yeşil (a ve b) ve sarımsı-yeşil (c ve d) ışıldamalı duvar karosu bünyelerine ait aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri.

13.1.4. Farklı uygulama yöntemlerinin etkisi

Çalışmada, pişmiş, sırlı duvar karosu bünyeleri üzerine yapılan dekor uygulamalarında vetroza firitine pigment ilavesinin dışında farklı bir uygulama gerçekleştirilmiş ve etkileri incelenmiştir. Bu uygulamada medyum ile fosforesans pigment karıştırılıp ürün yüzeyine aplike edilmiştir. Daha sonra, S1B kodlu firit aynı desene sahip baskı eleğinden geçirilerek kurutulan medyum-fosforesans pigment karışımının üzerine uygulanmıştır. Bu amaçla 25 gr mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil fosforesans pigment ve 12 gr medyum ile karıştırılmak suretiyle farklı elek baskılardan geçirilerek desen uygulamaları sağlanmıştır. Desenin yüzeyde kalıcılığı için kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Meydana gelen desenin üzerine S1B firiti aynı desene sahip vetroza eleğinden geçirilmek suretiyle uygulanmıştır. Pişirim Termal Seramik A.Ş.'de fırın sıcaklığı değiştirilemediği

için 910 °C’de 40 dakikada gerçekleştirilmiştir. Firitte olgunlaşma ve tatminkâr bir şekilde camlaşma gerçekleşmiştir. Elde edilen son ürünlerin karanlıktaki ve aydınlıktaki görünümüne ait fotoğraflar Şekil 13.18’de sunulmuştur.



(a)



(b)

Şekil 13.18. Medyum ve fosforesans pigment karışımı üzerine firit uygulaması, (a) mavimsi-yeşil pigment (b) sarımsı-yeşil pigment.

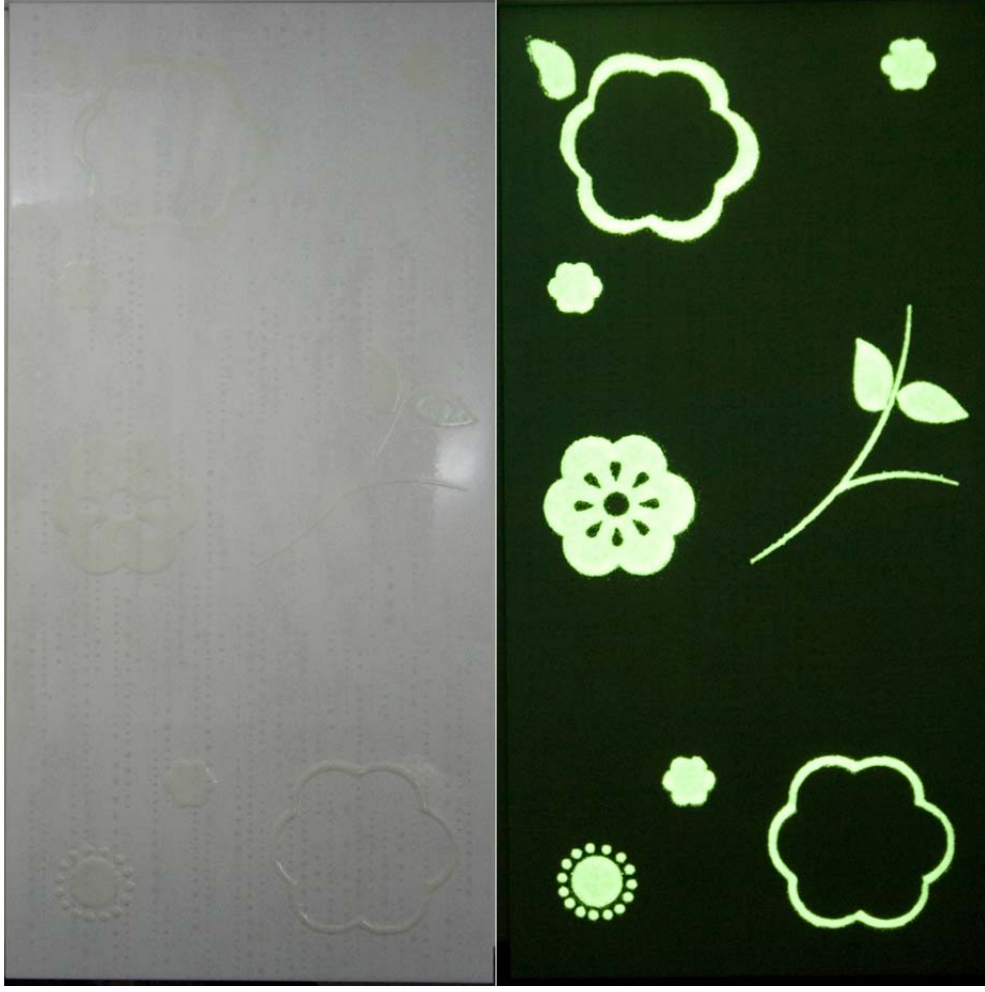
Sonuç olarak, medyum ve fosforesans pigment karışımı üzerine firit uygulaması şeklinde çalışmalar ile oldukça yüksek ısıldamalı, iyi bir şekilde camlaşan ürünler elde edilmiştir. Böylesi bir yöntem fosforesans ısıldama özelliğine sahip ürünler için alternatif üretim yöntemi olabilir.

Vetroza firiti dekor uygulamaları ile ilgili çalışmalarda nihai olarak S1B firiti ile yapılan çalışmaların olumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. Söz konusu denemeler neticesinde 920 °C sıcaklıkta 40 dk gerçekleştirilecek dekor pişiriminin elde edilen ürünün yüzeyinin kalitesi ve fosforesans özellikler açısından uygun

olduğu tespit edilmiştir. Firite ağırlıkça % 10 oranında ilave edilen fosforesans pigment oranı ve 1,5 gr'lık firit miktarı maliyet faktörleri de göz önüne alınıp optimum değerler olarak tespit edilmişlerdir [153]. Son olarak, S1B firiti ile saptanan optimum değerler baz alınarak Vitra Karo San. ve Tic. A.Ş.'de bu çalışma için özel olarak hazırlatılan desenlere uygulamalar yapılmıştır. Elde edilen fosforesans özellikli seramik ürünlere ait fotoğraflar Şekil 13.19 ve 13.20'de görülmektedir.



Şekil 13.19. % 10 mavimsi-yeşil fosforesans pigment içeren S1B firiti ile yapılan desen çalışması.



Şekil 13.20. % 10 sarımsı-yeşil fosforesans pigment içeren S1B firiti ile yapılan desen çalışması.

13. 2. Duvar Karosu Sır Uygulamaları

13.2.1. Pişmiş astarlı bünye üzerine yapılan çalışmalar

Sır denemelerinde ilk olarak Termal Seramik A.Ş.'de pişmiş astarlı bünye üzerine fosforesans pigment ilaveli şeffaf sır uygulanmıştır. Çalışmalarda kullanılan duvar karoları 20 cm x 25 cm boyutundadır ve $72 \times 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$ α_{400} değerine sahiptir. Bünye ve sır arasına uygulanan astarın 400 $^{\circ}\text{C}$ 'deki ısı genleşme katsayısı ise $71 \times 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$ 'dir. $66,23 \times 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$ α_{400} değerine sahip şeffaf sır doğrudan fabrika üretim hattından temin edilmiş, litre ağırlığı gereken değere (~1650 gr/lt) getirilmiştir. Ürünler fabrika pişirim hattında 1155 $^{\circ}\text{C}$ 'de 30 dk pişirime tabi tutulmuşlardır.

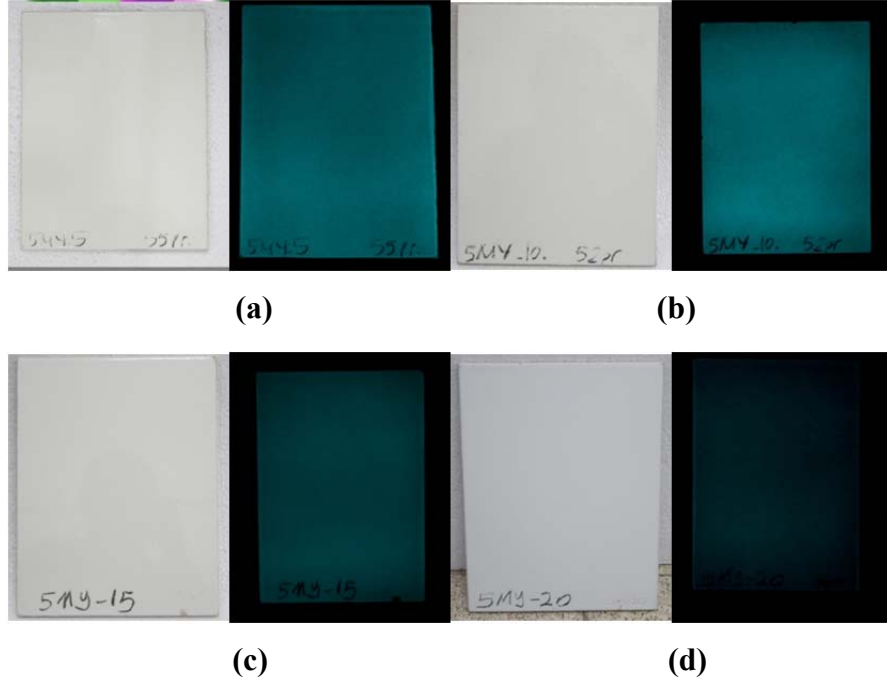
Termal Seramik şeffaf sır bileşimi;

- % 95 şeffaf firit
- % 5 kaolen
- % 0,3 Karboksimetil selüloz (CMC)
- % 0,2 Sodyum tripolifosfat (STPP)
- Kuru miktarının % 50'si kadar su
- 300 gr bilye (100 gr kuru miktar için)

Sırlamalar Termal Seramik A.Ş. bünyesindeki Ar-Ge laboratuvarında pistole kullanılarak yapılmıştır. Şeffaf sır ve fosforesans pigmentler 5, 10, 15 ve 20 dk'lık jet değirmende karıştırılarak pigmentin sır içinde homojen dağılımı için optimum karıştırma süresi belirlenmiştir. % 5 ve % 10 oranında MY fosforesans pigmentlerin kullanıldığı duvar karolarına ait fotoğraflar Şekil 13.21 ve 13.22'de görülmektedir.

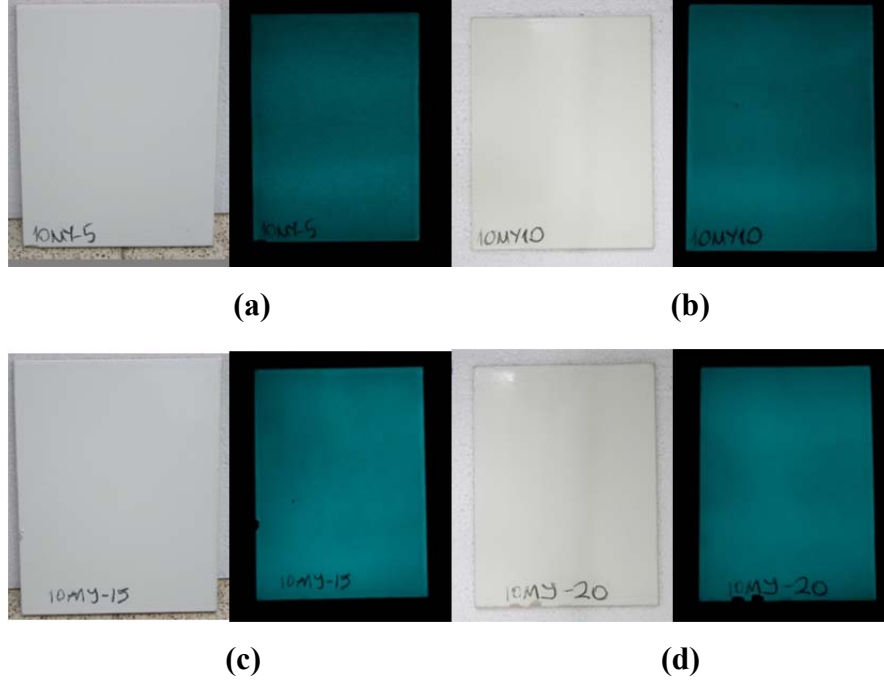
% 5 mavimsi-yeşil pigment içeren şeffaf sır uygulamalarında Şekil 13.21'de görüldüğü üzere pişirim sonrasında sırda iyi derecede olgunlaşma ve şeffaflık söz konusudur. Ancak, istenilen düzeyde fosforesans etki elde

edilememiştir. Sır ve fosforesans pigmentlerin karıştırma sürelerinin değişmesinin sıran olgunlaşması ve fosforesans ışıldama üzerinde pozitif bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 13.21. Termal Seramik A.Ş.'de 1155 °C'de 30 dk pişirilen % 5 mavimsi-yeşil pigment içeren şeffaf sırla sırlanmış duvar karolarına ait aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri, (a) 5 dk (b) 10 dk (c) 15 dk (d) 20 dk karıştırmaya tabi tutulmuştur.

% 10 mavimsi-yeşil pigment içeren şeffaf sır uygulamalarında da sır homojen bir şekilde karo yüzeyini kaplamış ve olgunlaşmıştır (Şekil 13.22). % 5 mavimsi-yeşil pigment içeren sırla yapılan uygulamalara göre fosforesans ışıldama özelliği daha iyidir. Ancak, karıştırma süresinin arttırılmasıyla dahi sır içindeki fosforesans pigmentlerin homojen dağılımı sağlanamamıştır. Bu durumun fosforesans pigment ilaveli sıran bünye üzerine pistole yardımıyla el ile uygulamasından dolayı farklı sır kalınlığına sahip bölgelerin meydana gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Söz konusu sırların kampanadan akıtma şeklinde uygulanması durumunda homojen ışıldamaya sahip ürünlerin eldesi mümkün olabilir.



Şekil 13.22. Termal Seramik A.Ş.'de 1155 °C'de 30 dk pişirilen % 10 mavimsi-yeşil pigment içeren şeffaf sırla sırlanmış duvar karolarına ait aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri, (a) 5 dk (b) 10 dk (c) 15 dk (d) 20 dk karıştırmaya tabi tutulmuştur.

% 5 oranında sarımsı-yeşil fosforesans pigment içeren şeffaf sırlın uygulandığı astarlı duvar karolarına ait fotoğraflarda görüldüğü gibi (Şekil 13.23) sır, karo yüzeyini kaplayacak şekilde iyi yayılmış, olgunlaşmış ve parlak bir görünüme sahiptir. Ancak, üründe bir miktar iğne deliği hatası meydana gelmiştir. Ayrıca, ürünlerde herhangi bir fosforesans etki gözlenmemiştir.

% 10 sarımsı-yeşil pigment içeren şeffaf sırla yapılan uygulamalarda ise sır, istenilen şekilde olgunlaşırken, sırda toplanma ve iğne deliği hatası meydana gelmiştir (Şekil 13.24). Karanlık ortamda fosforesans ışıma özelliği bu ürünlerde de gözlenmemiştir. Bu sonuçlar neticesinde, mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlerin yüksek sıcaklıklara daha dayanıklı bir yapıya sahip oldukları, sarımsı-yeşil pigmentlerin ise fosforesans özellik göstermemesinin yüksek sıcaklıkta pigmentlerin bozunarak özelliklerini kaybetmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



(a)

(b)



(c)

(d)

Şekil 13.23. Termal Seramik A.Ş.'de 1155 °C'de 30 dk pişirilen % 5 oranında sarımsı-yeşil pigment içeren şeffaf sırla sırlanmış duvar karolarına ait aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri, (a) 5 dk (b) 10 dk (c) 15 dk (d) 20 dk karıştırmaya tabi tutulmuştur.



(a)

(b)



(c)

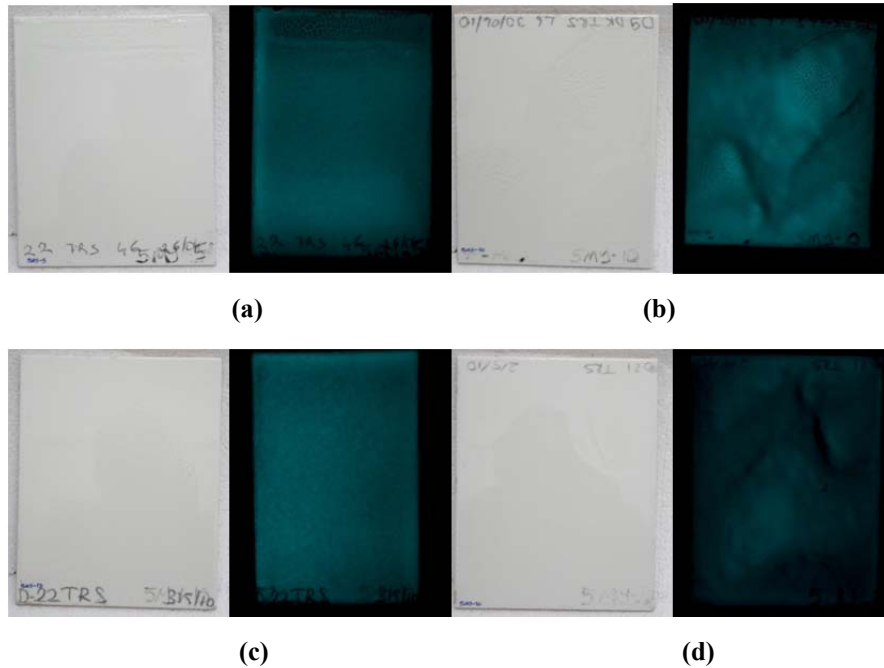
(d)

Şekil 13.24. Termal Seramik A.Ş.'de 1155° C'de 30 dk pişirilen % 10 oranında sarımsı-yeşil pigment içeren şeffaf sırla sırlanmış duvar karolarına ait aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri, (a) 5 dk (b) 10 dk (c) 15 dk (d) 20 dk karıştırmaya tabi tutulmuştur.

13.2.2. Şeffaf sırlı pişmiş bünye üzerine yapılan çalışmalar

Şeffaf sırlı pişmiş duvar karosu uygulamalarında astarlı bünye çalışmalarıyla eş zamanlı olarak benzer şekilde fabrika üretim hattından temin edilen şeffaf sır ile fosforesans pigmentler karıştırılmış ve denemeler yapılmıştır. Pişmiş sırlı bünye üzerine gerçekleştirilen fosforlu sır uygulamalarında sırlı bünye yüzeyi kaygan olduğu için uygulanan sıranın bir kısmı bünye yüzeyinden akmış, istenilen miktarda ve homojenlikte sır aplike edilememiştir. Pişmiş astarlı bünye üzerine yapılan çalışmalara benzer olarak sır-pigment bileşimi 5, 10, 15 ve 20 dk karıştırmaya tabi tutularak karıştırma süresinin üründeki etkileri incelenmiştir.

% 5 mavimsi-yeşil pigment içeren şeffaf sıranın uygulandığı pişmiş sırlı duvar karosu bünyelerinde sıranın tam olgunlaşmadığı ve yüzeydeki fosforesans pigment dağılımının heterojen olduğu görülmektedir (Şekil 13.25).

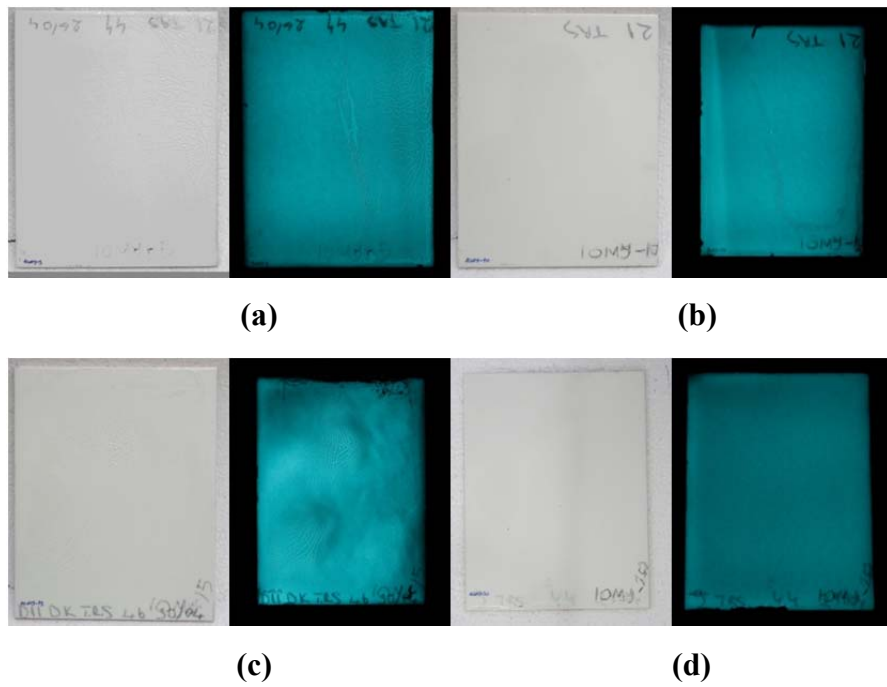


Şekil 13.25. Termal Seramik A.Ş.'de 1155° C'de 30 dk pişirilen % 5 oranında mavimsi-yeşil pigment içeren şeffaf sıranın uygulandığı pişmiş sırlı duvar karolarına ait aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri, (a) 5 dk (b) 10 dk (c) 15 dk (d) 20 dk karıştırmaya tabi tutulmuştur.

Yüzeye uygulanan sıranın akması sonucu fosforesans pigment taneleri sırla birlikte aynı şekilde hareket edemedikleri için homojen olmayan bölgeler ortaya

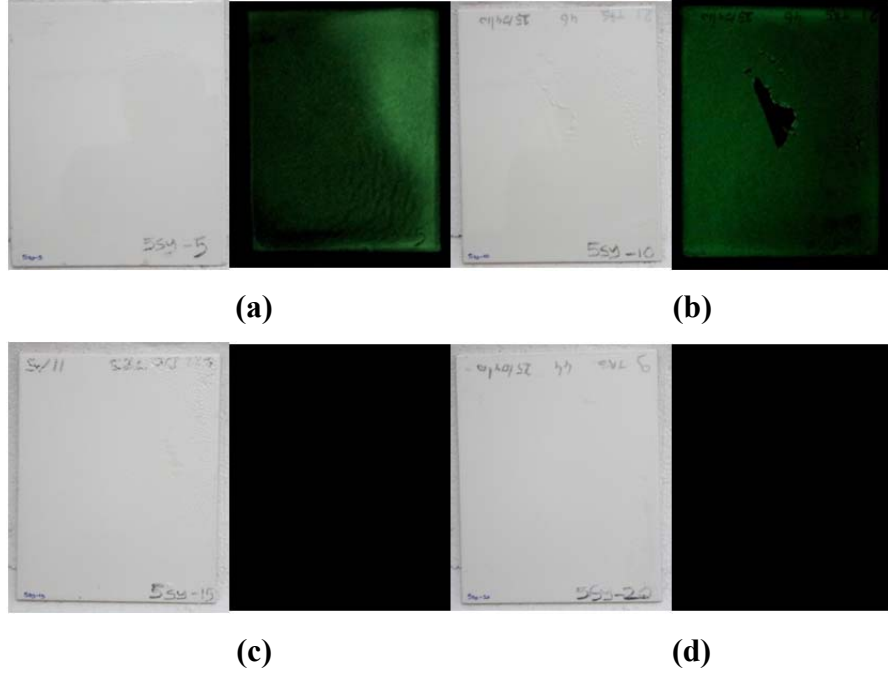
çıkıştır. Ayrıca, ürün yüzeyinde iğne deliği hatası ve yer yer kanallar şeklinde sır toplanması meydana gelmiştir.

% 10 mavimsi-yeşil pigment içeren şeffaf sırn uygulandığı pişmiş sırlı duvar karosu bünyelerinde fosforesans ışıltama şiddeti artmıştır (Şekil 13.26). Ancak, ürün yüzeyinde sır toplanmasından kaynaklanan hatalar görülmektedir. Mavimsi-yeşil fosforesans pigmentlerin dağılımında homojenlik sağlanamamıştır. Karıştırma süresinin arttırılmasıyla nispeten daha homojen bir dağılım elde edildiği görülmektedir.



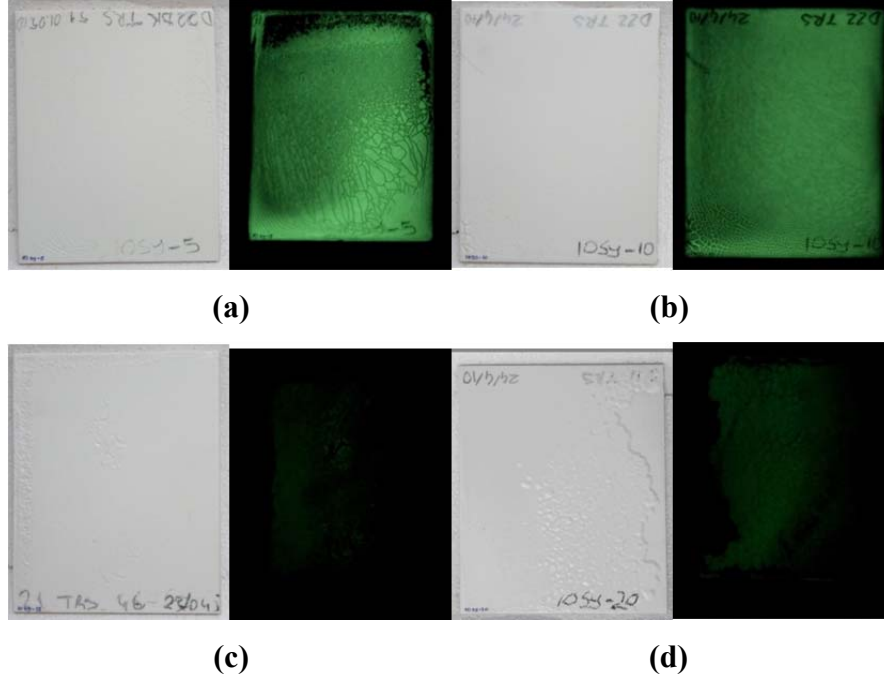
Şekil 13.26. Termal Seramik A.Ş.'de 1155° C'de 30 dk pişirilen % 10 oranında mavimsi-yeşil pigment içeren şeffaf sırn uygulandığı pişmiş sırlı duvar karolarına ait aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri, (a) 5 dk (b) 10 dk (c) 15 dk (d) 20 dk karıştırmaya tabi tutulmuştur.

% 5 sarımsı-yeşil pigment içeren şeffaf sırn uygulandığı duvar karolarında neredeyse hiç fosforesans etki elde edilememiştir (Şekil 13.27). 5 ve 10 dk karışıma tabi tutulan bileşimlerde bir miktar fosforesans etki varken, karıştırma süresinin arttırılmasıyla bu etki tamamen kaybolmuştur. Düzgün ve camsı bir yüzey elde edilememiştir.



Şekil 13.27. Termal Seramik A.Ş.'de 1155° C'de 30 dk pişirilen % 5 oranında sarımsı-yeşil pigment içeren şeffaf sırın uygulandığı pişmiş sırlı duvar karolarına ait aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri, **(a)** 5 dk **(b)** 10 dk **(c)** 15 dk **(d)** 20 dk karıştırmaya tabi tutulmuştur.

% 10 sarımsı-yeşil pigment içeren şeffaf sırın uygulandığı sırlı duvar karolarında karıştırma süresinin 10 dk'nın üzerine çıkmasıyla fosforesans etki tamamen yok olmuştur (Şekil 13.28). Bunun nedeni fabrikada karıştırma için kullanılan jet değirmenlerde uzun karıştırma sürelerinde fosforesans pigment tanelerinin öğütmeye maruz kalması sonucu kristallerin kırılması olabilir (bkz. Bölüm 5.7).

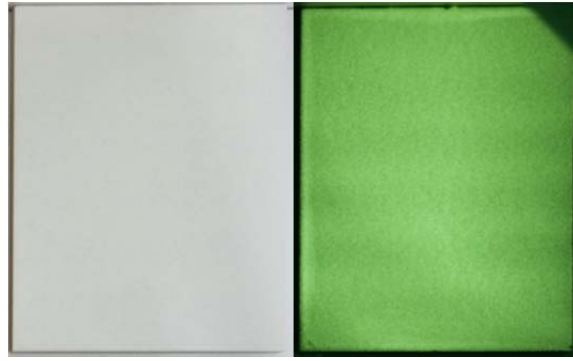


Şekil 13.28. Termal Seramik A.Ş.'de 1155° C'de 30 dk pişirilen yapılan % 10 oranında sarımsı-yeşil pigment içeren şeffaf sırn uygulandığı pişmiş sırlı duvar karolarına ait aydınlık ve karanlık ortam görüntüleri, (a) 5 dk (b) 10 dk (c) 15 dk (d) 20 dk karıştırmaya tabi tutulmuştur.

Şekil 13.29'da laboratuvar şartlarında pişirimi gerçekleştirilen fosforesans pigment ilaveli S1B firiti ile yapılan uygulamalara ait fotoğraflar sunulmuştur. Pişirim sıcaklığının 920 °C olması sonucu fosforesans ışımaya şiddetinde Termal Seramik A.Ş.'de 1155 °C'de pişirilen duvar karolarına göre artış meydana gelmiştir. Bu ürünlerde de pistole ile uygulama yapıldığı için yüzeydeki fosforesans pigment dağılımı homojen değildir.



(a)



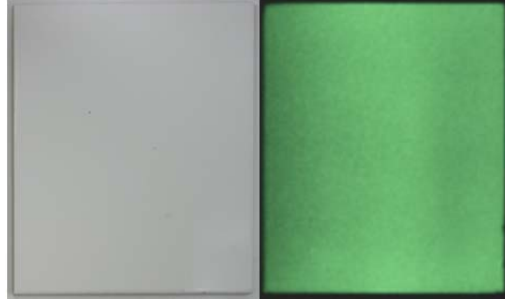
(b)

Şekil 13.29. S1B firitinden elde edilen ağırlıkça % 10 MY ve SY pigment içeren S1BF kodlu sır ile laboratuvar şartlarında hızlı pişirim fırınında 920 °C’de 40 dk yapılan denemelere ait fotoğraflar, Termal Seramik A.Ş.’ye ait angoplu pişmiş duvar karosu üzerine **(a)** MY fosfor **(b)** SY fosfor.

Endüstriyel ortamdaki sonuçları görmek amacıyla S1BF sırası kullanılarak Vitra Karo A.Ş.’de 3. pişirim fırınında mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil fosforesans özellikteki duvar karolarının pişirimi gerçekleştirilmiştir. Fosforesans ışıma şiddetinde Termal Seramik A.Ş.’de 1155 °C’de pişirilen duvar karolarına göre artış meydana gelmiştir. Ayrıca, düzgün ve parlak bir sır yüzeyi elde edilebilmiştir. Uygulama kampanadan akıtma ile sırlamayı temsilen ragle ile sağlanmıştır. Bu ürünlerde yüzeydeki fosforesans pigment dağılımı homojendir (Şekil 13.30).



(a)



(b)

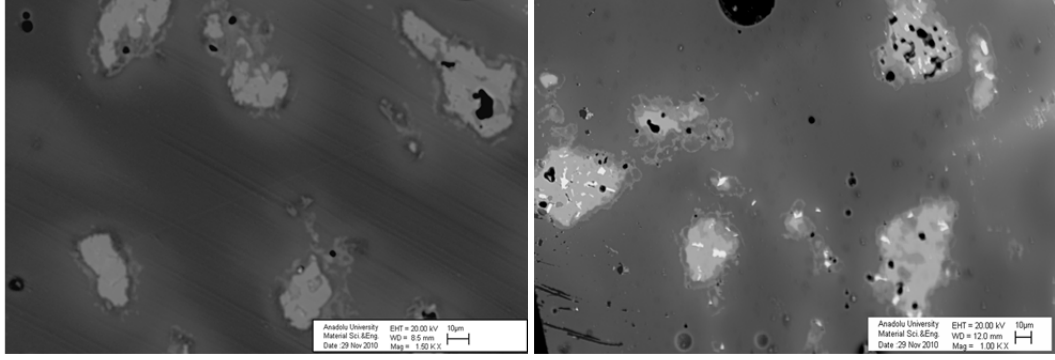
Şekil 13.30. S1B firitinden elde edilen ağırlıkça % 10 MY pigment içeren ve Vitra Karo A.Ş.'ye ait angoplu pişmiş duvar karosu üzerine S1BF kodlu sır uygulandıktan sonra Vitra Karo A.Ş.'de 40 dk pişirilen sırlı duvar karolarına ait fotoğraflar, (a) MY fosfor (b) SY fosfor.

13.3. Duvar Karosu Vetroza ve Sır Uygulamalarında Son Ürünlerin Karakterizasyonu

13.3.1. SEM ve EDX analizi sonuçları

13.3.1.1. Vetroza uygulamalarına ait sonuçlar

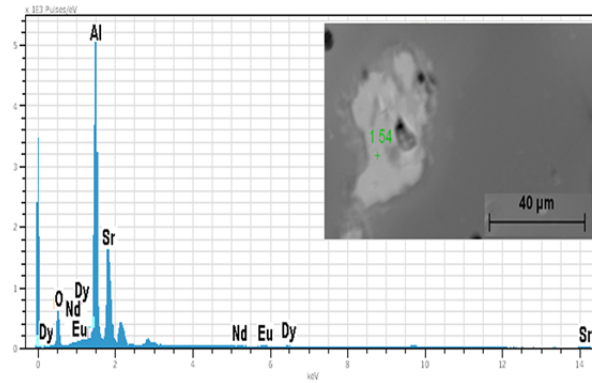
Duvar karosu vetroza uygulamalarında optimum süreç parametreleri olan, 920 °C pişirim sıcaklığı, 40 dk pişirim süresi, ağırlıkça % 10 oranında fosforesans pigment oranı ve 1,5 gr'lık firit miktarı temel alınarak üretilen maksimum ışıldama şiddeti sergileyen ve kalıcı fosforesans özellik gösteren $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} , Nd^{+3} ve $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} , Y^{+3} sistemindeki fosforesans pigmentler kullanılarak üretilen son ürünlere ait SEM ve EDX analizi sonuçları Şekil 13.31 ve 13.32'de sunulmuştur.



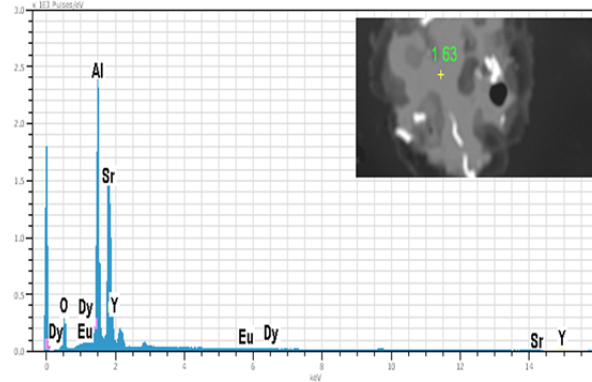
(a)

(b)

Şekil 13.31. Vetroza uygulamalarına ait SEM görüntüleri (a) mavimsi-yeşil, (b) sarımsı-yeşil.



(a)



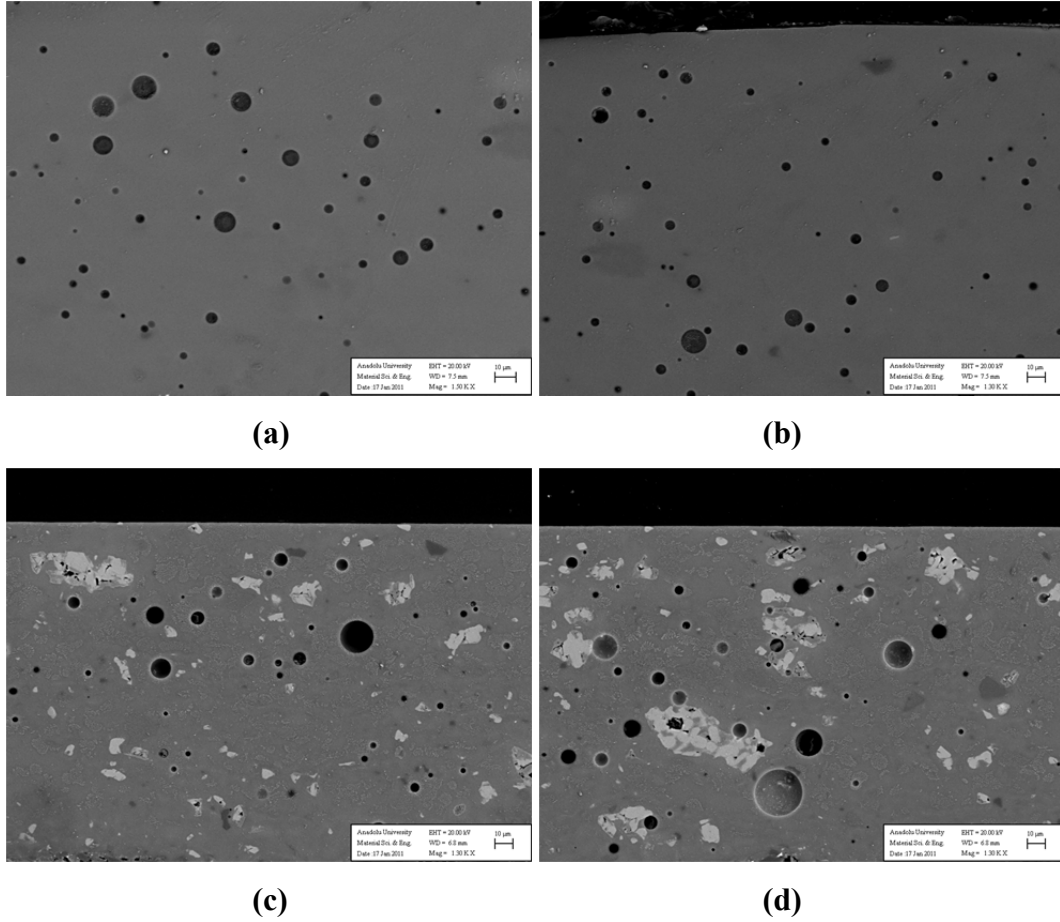
(b)

Şekil 13.32. Vetroza uygulamalarına ait EDX analizleri (a) mavimsi-yeşil, (b) sarımsı-yeşil.

SEM fotoğrafları incelendiğinde camsı faz içinde dağılmış olan taneler görülmektedir. Yapılan EDX analizi sonuçlarına göre söz konusu tanelerin temel olarak Al ve Sr elementlerini içeren ve düşük miktarlarda Eu, Dy vb. nadir toprak elementlerini yapısında barındıran fosforesans pigmentler olduğu tespit edilmiştir.

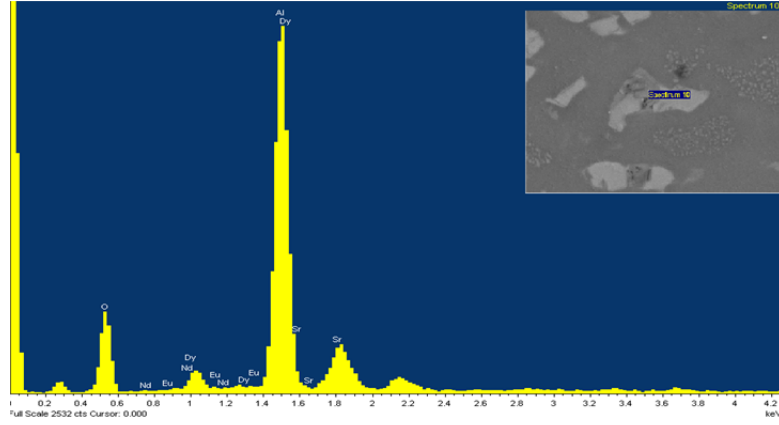
13.3.1.2. Sır Uygulamalarına Ait Sonuçlar

VitrA Karo A.Ş.'ye ait angoplu duvar karosu üzerine uygulanan ve VitrA Karo A.Ş.'de 40 dk pişirilen fabrikaya ait transparan sıra (standart), S1BF sırına ve bu sıra ağırlıkça % 10 MY ve SY pigmentleri ilave edilmiş fosforesans özelliğe sahip sırlara ait SEM analizi sonuçları Şekil 13.33 ve 34'de sunulmuştur.

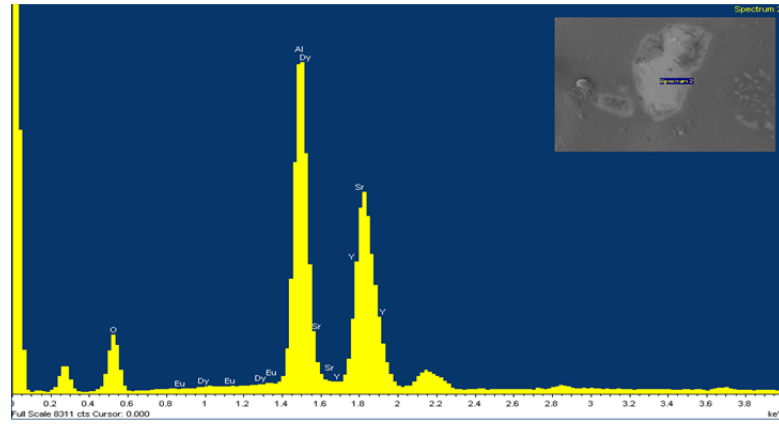


Şekil 13.33. Sırlı duvar karolarının kesitlerinden alınan SEM görüntüleri (a) S1BF (b) standart (c) mavimsi-yeşil, (d) sarımsı-yeşil.

SEM fotoğrafları incelendiğinde standart ve S1BF sırında belli oranda porozitenin bulunduğu, pigment içeriğine sahip sırlarda ise poroziteye ilave olarak camsı faz içerisinde dağılmış olan tanelerin yer aldığı görülmektedir.



(a)



(b)

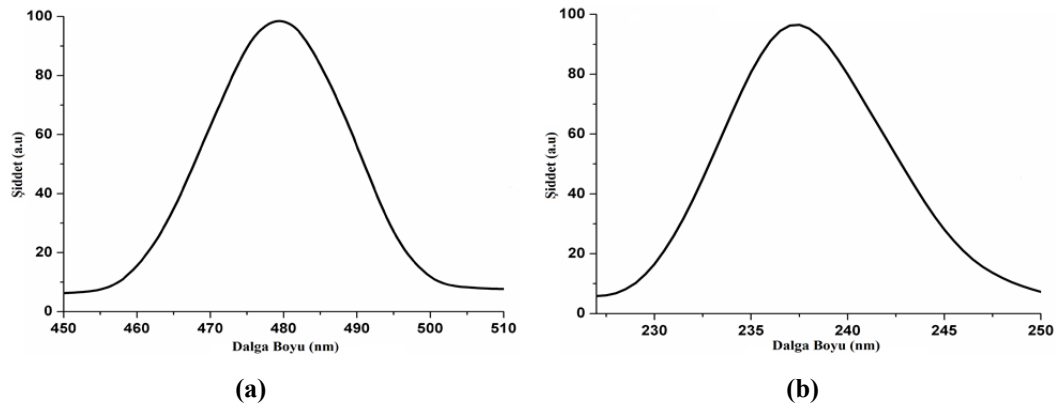
Şekil 13.34. Duvar karosu yüzeyinde sır içerisinde dağılmış fosforesans pigmentlerden alınan EDX analizleri **(a)** mavimsi-yeşil, **(b)** sarımsı-yeşil.

EDX analizi sonuçlarından göre söz konusu tanelerin Al ve Sr içeriğine sahip pigment taneleri olduğu anlaşılmaktadır. Her iki pigmentteki Al ve Sr pik şiddetleri karşılaştırıldığında sarımsı-yeşil pigmentteki Sr şiddetinin mavimsi-yeşil pigmentten çok daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum mavimsi-yeşil pigmentteki Al/Sr oranı 3,5 iken sarımsı yeşildeki pigmentteki Al/Sr oranının 2 olmasından kaynaklanmaktadır.

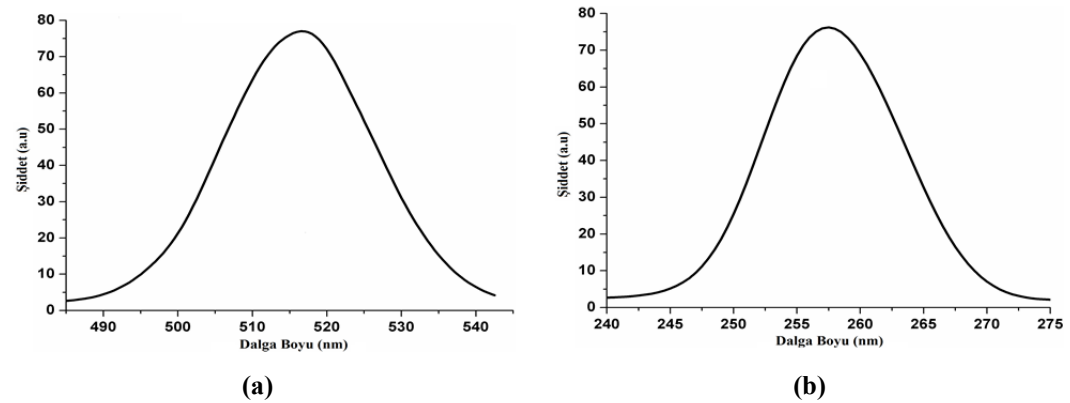
13.3.2. Yayınım-Uyarılma Dalga Boyu ve Şiddeti Analizi Sonuçları

13.3.2.1. Vetroza Uygulamalarına Ait Sonuçlar

Vetroza ürünlerine ait yayınım ve uyarılma grafikleri Şekil 13.35 ve 13.36’da sunulmuştur. Pigmentler ilgili sisteme ağırlıkça % 10 oranında ilave edildiği için ürünlerin ışıma şiddetleri pigmentlerinkinden düşük çıkmıştır.



Şekil 13.35. Mavimsi-yeşil fosforesans ışıma yapan vetroza ürünlerine ait (a) yayınım, (b) uyarılma grafikleri.



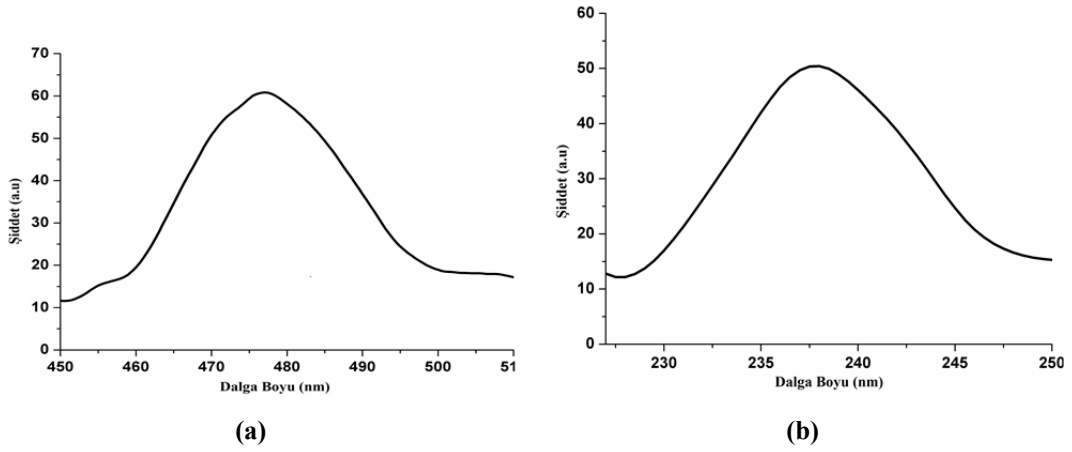
Şekil 13.36. Sarımsı-yeşil fosforesans ışıma yapan vetroza ürünlerine ait (a) yayınım, (b) uyarılma grafikleri.

Mavimsi-yeşil fosforesans ışıma yapan vetroza ürünleri 238 nm dalga boyunda uyarıldıklarında 478 nm dalga boyunda ışıma yapmaktadırlar. Sarımsı-

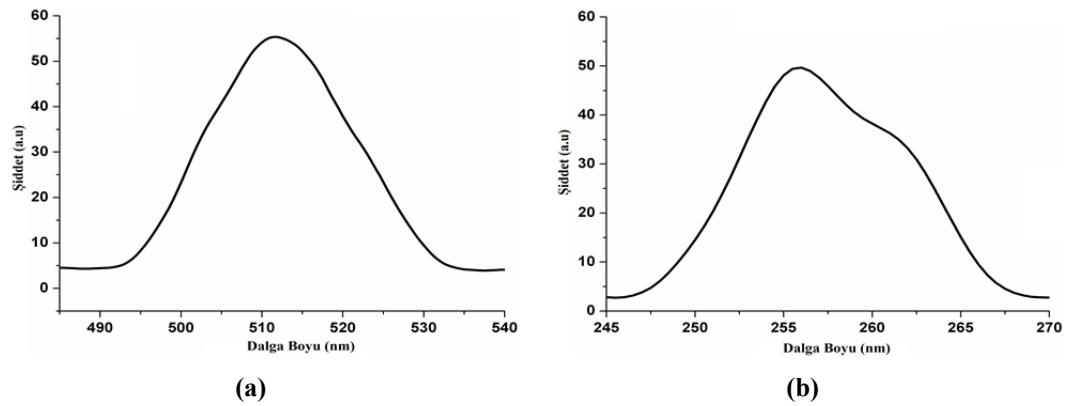
yeşil fosforesans ışına yapan vetroza üründe ise yayılım 258 nm uyarım altında 515 nm’de gerçekleşmektedir.

13.3.2.2. Sır uygulamalarına ait sonuçlar

Sırlı duvar karolarına ait yayılım ve uyarılma grafikleri Şekil 13.37 ve 13.38’de sunulmuştur. Pigmentler ilgili sisteme ağırlıkça % 10 oranında ilave edildiği için ürünlerin ışınma şiddetleri vetroza ürünlerine benzer olarak pigmentlerin şiddetlerinden düşük çıkmıştır.



Şekil 13.37. Mavimsi-yeşil fosforesans ışına yapan sırlı duvar karolarına ait (a) yayılım, (b) uyarılma grafikleri.



Şekil 13.38. Sarımsı-yeşil fosforesans ışına yapan sırlı duvar karolarına ait (a) yayılım, (b) uyarılma grafikleri.

Mavimsi-yeşil fosforesans ışına yapan sırlı duvar karolarına 238 nm dalga boyunda uyarıldıklarında 480 nm dalga boyunda ışına yapmaktadırlar. Sarımsı-yeşil fosforesans ışına yapan sırlı duvar karolarında ise 256 nm dalga boyunda uyarım olduğunda yayının 515 nm’de gerçekleşmektedir.

13.3.3. Parlaklık ölçümü sonuçları

Fosforesans özellikteki optimum süreç parametreleri temel alınarak mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil pigmentlerin kullanımıyla üretilen nihai duvar karolarına uygulanan parlaklık ölçüm sonuçları Çizelge 13.7’de sunulmuştur. Parlak sırların ölçümü yapılırken en düşük standart sapma 60° açıda elde edildiğinden parlaklık tayininde bu değer kullanılmıştır. Ticari karo ile karşılaştırıldığında parlaklık şeffaf sıra ilave edilen fosforesans pigmentlerden dolayı bir miktar düşük çıkmıştır. Fakat elde edilen parlaklığın fosforesans özellikteki ticari bir ürün için yeterli olacağı düşünülmektedir. İlave olarak, parlaklık ölçüm sonuçlarından her iki pigmentin de parlaklığı benzer bir şekilde azalttığı görülmektedir.

Çizelge 13.7. Duvar karosu yüzeylerinden alınan parlaklık ölçümleri

Numune Adı	60°
Standart Karo	99,2
Mavimsi-yeşil TRS Karo	93,2
Sarımsı-yeşil TRS Karo	93,7

13.3.4. Standartlara uygunluk testi sonuçları

13.3.4.1. Vetroza uygulamaları ile ilgili sonuçlar

TSE standartlarına göre fosforesans pigment ilaveli vetroza firatinin uygulandığı ürünlere yapılan testler ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

EN ISO 10545-9: Isı şokuna dayanıklılık ölçümü:

- Mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil fosforlu vetroza uygulamaları çatlamadı (olumlu).

EN ISO 10545-11: Sırın çatlama dayanımının belirlenmesi:

- Mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil fosforlu vetroza uygulamaları çatlamadı (olumlu).

EN ISO 10545-13: Kimyasal maddelere dayanıklılığın belirlenmesi:

- Mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil fosforlu vetroza uygulamaları için bu test yapılamadı (rölyefli-kabarık desenli olduğu için).

EN ISO 10545-14: Lekelenme dayanımının belirlenmesi:

- Mavimsi-yeşil ve sarımsı yeşil fosforlu vetroza uygulamaları için leke dayanımı olumlu sonuç verdi (sınıf: leke çıktı 5).

13.3.4.2. Sır uygulamaları ile ilgili sonuçlar

TSE standartlarına göre fosforesans pigment ilaveli dekor sırnın uygulandığı ürünlere yapılan testler ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

EN ISO 10545-9: Isı şokuna dayanıklılık ölçümü:

- Mavimsi-yeşil ve sarımsı yeşil fosforlu sır uygulamaları çatlamadı (hasarsız).

EN ISO 10545-11: Sırın çatlama dayanımının belirlenmesi:

- Mavimsi-yeşil ve sarımsı yeşil fosforlu sır uygulamaları çatlamadı (hasarsız).

EN ISO 10545-13: Kimyasal maddelere dayanıklılığın belirlenmesi:

- Mavimsi-yeşil ve sarımsı yeşil fosforlu sır uygulamaları için bu test sonucu sınıf A çıkmıştır.

EN ISO 10545-14: Lekelenme dayanımının belirlenmesi:

- Mavimsi-yeşil ve sarımsı yeşil fosforlu sır uygulamaları için leke dayanımı olumlu sonuç verdi (sınıf: leke çıktı 5).

14. CAM UYGULAMALARINA AİT SONUÇLAR

14.1. Soğuk Cam Uygulamalarına Ait Sonuçlar

Soğuk cam uygulamalarında, fosforesans sarımsı-yeşil ve mavimsi-yeşil pigmentler termoset polimerlerden oluşan epoksi reçine ile karıştırılıp sanatsal cam objeler ve düz camlar üzerine dekoratif uygulamalar gerçekleştirilmiştir.

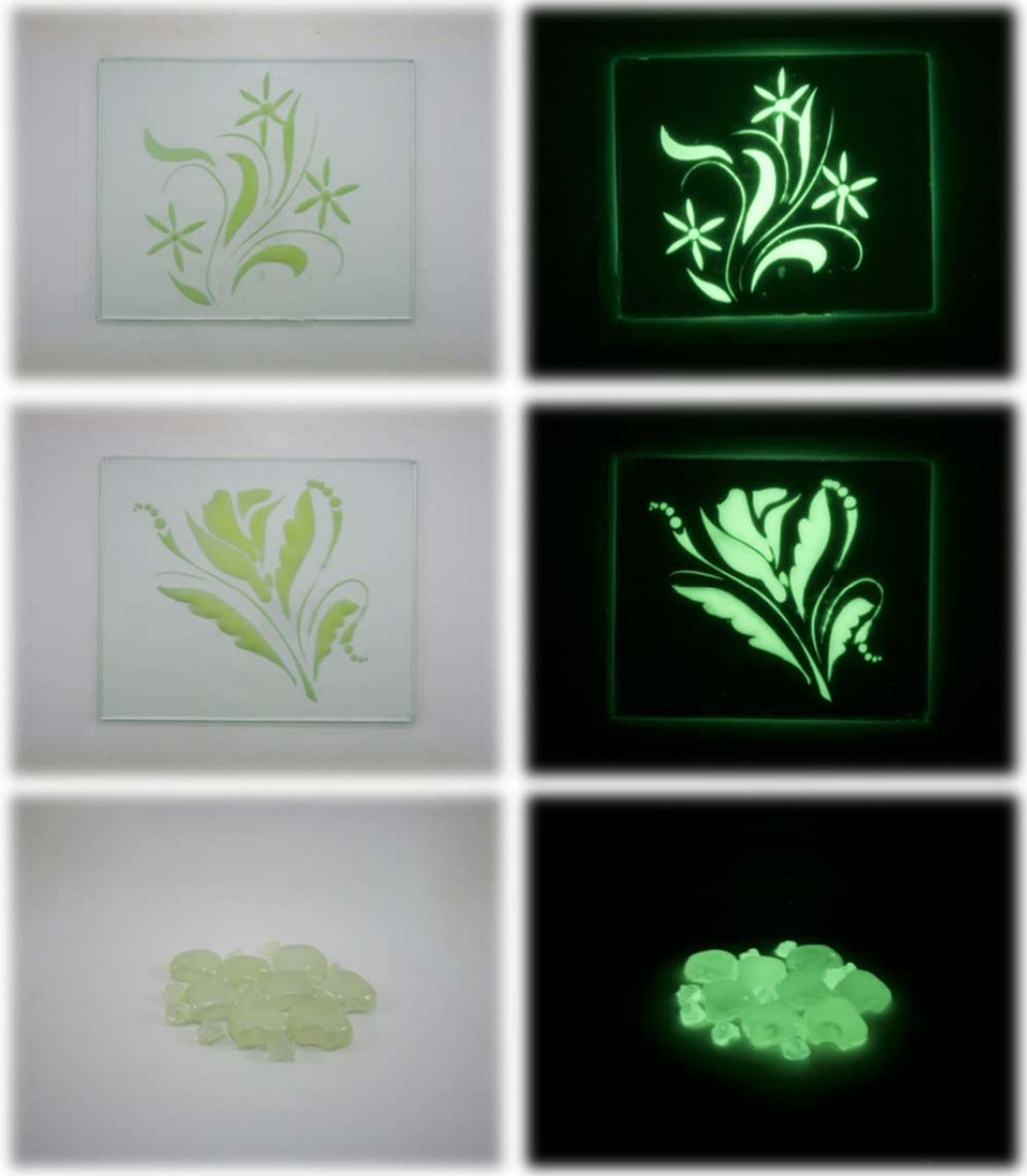
Bu bağlamda, üretilen inorganik esaslı fosforesans pigmentler uygun sertleştirici ile katkılanan Kerapox Ep 222 kodlu epoksi reçine ile karıştırılıp Anadolu Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Cam Bölümü öğretim elemanı ve öğrencileri tarafından yapılan cam objeler ve belli boyutlarda kesilip hazırlanmış düz camlar üzerine dekoratif amaçlı uygulamalar yapılmıştır. Şekil 14.1 ve 14.3’de soğuk cam uygulamalarına ait fotoğraflar görülmektedir.



Şekil 14.1. Cam objeler üzerine soğuk dekorlama yöntemi ile yapılan fosfor uygulamaları.



Şekil 14.2. Cam objeler üzerine soğuk dekorlama yöntemi ile yapılan fosfor uygulamaları.



Şekil 14.3. Düz camlar üzerine soğuk dekorlama yöntemi ile yapılan fosfor uygulamaları ve fosfor ışıldamalı taşlar.

14.2. Sıcak Cam Uygulamalarına Ait Sonuçlar

Cam uygulamaları kapsamında yapılan sıcak cam üfleme ve füzyon çalışmaları sonucunda elde edilen fosfor ışıldamalı sanatsal cam objelere ait fotoğraflar Şekil 14.4 ve 14.5’de sunulmuştur.



Şekil 14.4. Sıcak cam uygulamalarına ait fotoğraflar.



Şekil 14.5. Düz camlar üzerine yapılan füzyon uygulamalarına ait fotoğraflar.

Soğuk ve sıcak cam uygulamalarının her ikisinde de karanlıkta ışıldama özelliği sergileyen, görsel etkisi yüksek ve dekoratif ürünler elde edilmiştir. Sanatsal uygulamaların yanı sıra fosfor ışıldamalı camlar acil çıkış ve işaret levhası olarak da kullanılabilirler (Şekil 14.6) [154].



Şekil 14.6. İşlevsel özellikli fosforesans ışıldamalı cam örnekleri.

15. GENEL SONUÇLAR

15.1. Mavimsi – Yeşil Fosforesans Pigmentlerin Üretilmesi

Mavimsi-yeşil fosforesans pigment üretiminde optimum bileşimi ve süreç parametrelerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda her bir oksitin fosforesans özelliklere etkisi ayrı ayrı incelenmiş, MY-B3-Nd kodlu reçete seçilerek 1400 °C pişirim sıcaklığı, 3 saat pişirim süresi, 120 dk yaş öğütme süresi ve % 1,5 H₂ - % 98,5 N₂ gaz bileşimi optimum süreç parametreleri olarak belirlenmiştir. Fosforesans pigment 242 nm dalga boyunda uyarıldığında 489 nm’de mavi bölgede yayılım yapmaktadır.

15.2. Sarımsı– Yeşil Fosforesans Pigmentlerin Üretilmesi

Sarımsı-yeşil fosforesans pigment üretiminde optimum bileşimi ve süreç parametrelerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda her bir oksitin fosforesans özelliklere etkisi ayrı ayrı incelenmiş, Y-03-1 kodlu reçete için 1450 °C pişirim sıcaklığı, 2 saat pişirim süresi, 60 dk yaş öğütme süresi ve % 3H₂ - % 97N₂ gaz bileşimi optimum süreç parametreleri olarak belirlenmiştir. Fosforesans pigment 256 nm dalga boyunda uyarıldığında 519 nm’de yeşil bölgede yayılım yapmaktadır.

15.3. Vetroza Firiti Üretimi ve Uygulamaları

GF kodlu ticari firit ile yapılan çalışmalar sonrası bu firitin ısı genleşme katsayısının çok yüksek olması sebebiyle istenilen sonuçlar elde edilememiştir. Dolayısıyla, uygun genleşme katsayısına sahip, fosforesans pigmentlerle uyumlu, şeffaf, dekor uygulamalarında vetroza firiti olarak kullanılabilecek bir düşük sıcaklık firiti elde etmek amacıyla başlangıç reçetesi üzerinden bileşime giren oksitlerin türü ve miktarları değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen firitler ile pişmiş sırlı duvar karosu bünyeleri

üzerinde vetroza uygulamaları neticesinde F15 kodlu firitin olumlu sonuç verdiği görülmüştür. F15 no'lu firit S1B olarak kodlanmıştır.

Vetroza firiti dekor uygulamaları ile ilgili çalışmalarda nihai olarak S1B firitli denemelerin olumlu sonuçlar verdiği görülmüş, 920 °C sıcaklıkta 40 dk gerçekleştirilecek dekor pişiriminin elde edilen ürünün yüzeyinin kalitesi ve fosforesans özellikler açısından uygunluğu tespit edilmiştir. Firite ağırlıkça % 10 oranında ilave edilen fosforesans pigment oranı ve mevcut desende 1,5 gr'lık firit miktarı maliyet faktörleri de dikkate alınarak optimum şeklinde olarak tespit edilmişlerdir. Standart test sonuçları söz konusu firit için olumlu çıkmıştır.

15.4. Fosforesans Pigment İlaveli Sır Uygulamaları

Yüksek sıcaklıklardaki pişirimler sonucunda fosforesans pigmentlerin ışıldama şiddetlerinin azaldığı, mavimsi-yeşil pigmentlerin sıcaklık dayanımının sarımsı-yeşil pigmentlere göre daha iyi olduğu ve uzun karıştırma sürelerinin fosforesans pigment kristallerine zarar verebileceği ortaya çıkmıştır. Çalışmada geliştirilen ve 920 °C'de olgunlaşan S1BF sıranın spektroskopik özelliklerinin korunması açısından fosforesans özelliğe sahip seramik ürünlerin geliştirilmesinde olumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir.

15.5. Fosforesans Pigment İlaveli Sıcak ve Soğuk Cam Uygulamaları

Gerçekleştirilen sıcak ve soğuk cam çalışmalarında, fosforesans pigmentlerin eriyik camla karıştırılarak ya da cam yüzeyine dekor formunda uygulanarak elde edilen camlar görsel etkisi yüksek, karanlıkta ışıma özelliğine sahip ürünlerdir. Sanatsal cam uygulamalarının yanı sıra, işlevsel özellik sergileyen, acil çıkış göstergesi ya da işaret levhası olarak kullanılabilecek fosfor ışıldamalı camların da üretilebileceği bu çalışma ile gösterilmiştir.

16. ÖNERİLER

Ülkemizde üretilmeyen ve farklı gereksinimler için yurtdışından satın alınan fosforesans pigmentler, bu doktora tezi kapsamında geliştirilip üretilen mavimsi-yeşil ve sarımsı-yeşil rengin dışında, beyaz, mor, kırmızı ve turuncu gibi başka renklerde de üretilerek ilgili sektörlerin kullanımına sunulabilir.

Gerçekleştirilen çalışma kapsamında elde edilen fosforesans pigmentler duvar karosu sır ve vetroza ile sanatsal, dekoratif ve işlevsel cam uygulamalarında kullanılmıştır. Söz konusu pigmentlerin, metal yüzeylerine, trafik ve yol işaretleri, kol saatleri ve plastiklerde de kullanımlarının araştırılması gerektiği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Yen, M., W., Shionoya, S., Yamamoto, H., *Fundamentals of phosphors*, CRC Pres, Taylor & Francis Group, 2007.
- [2] Yen, W. M., Jia, W., Lu, L., Yuan, H., *Long persistence blue phosphors*, United States Patent, No: 6117362, 2000.
- [3] Clabau, F., Rocquefelte, X., Jobic, S., "Deniard P., Whangbo M.-H., Garcia A., and Le Mercier T., Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors Eu^{2+} -Doped SrAl_2O_4 with co-dopants Dy^{3+} and B^{3+} ," *Chem. Mater.*, **17**, 3904-3912, 2005.
- [4] Yen, W. M., Shionoya, S. Yamamoto, H., *Phosphor handbook*, CRC Press, 1995.
- [5] Ropp, R.C., *Studies in inorganic chemistry-luminescence and solid state*, 2nd Edition, Elsevier, 2004.
- [6] Yüksel, M., *Orta Anadolu flüoritlerinin (CaF_2) termolüminesans (TL) ışıma tepelerine tavlamanın etkisi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [7] Luitel, H. N., *Preparation and properties of long persistent $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ phosphors activated by rare earth metal ions*, Saga University, Graduate School of Science and Engineering, Department of Energy and Materials Science, Doctor of Philosophy, 2010.
- [8] Yamamoto, H., Matsuzawa, T., "Mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} and $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} ," *J. Lumin.*, **72**, 287, 1997.
- [9] Zhang, Y. J., Tan, S. L., Yin, Y. S., Sun, K. N., "Study on luminous glazed tile," *Interceram*, **48**, 4, 268-270, 1999.
- [10] Tile Glows 8 hours after 3 Hr light storage, *Techno Japan*, 31, 11, 71, 1998.
- [11] Suriyamurthy, N., Panigrahi, B.S., Investigations on luminescence of rare earths doped $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ phosphor, *J. Lumin.* **128** (11), 1809, 2008.
- [12] Guanming, Q., Yongjie, C., Jingqiang, C., Xiujuan, G., Hui, W., and Bo, S., "Synthesis of long afterglow phosphors doped B $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} and its luminescent properties," *Journal of Rare Earths*, **25**, 86, 2007.

- [13] Yuanhua, L., Zhongtai, Z., Tang, Z., Zhang, J., Zheng, Z., Lu, X., “The characterization and mechanism of long afterglow in alkaline earth aluminates phosphors co-doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 ,” *Materials Chemistry and Physics*, **70**, 156–159, 2001.
- [14] Song, H., Chen, D., Tang, W., Peng, Y., “Synthesis of SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} , Gd^{3+} phosphor by combustion method and its phosphorescence properties,” *Displays*, **29**, 41-44, 2008.
- [15] Han, S., Singh, K.-C., Cho, T.-Y., Lee, H.-S., Jakhar, D., Hulme, J. P., Han, C.-H., Kim, J.-D., Chun, II-S., Gwak, J., “Preparation and characterization of long persistence strontium aluminate phosphor,” *Journal of Luminescence*, **128**, 301–305, 2008.
- [16] Gao, F., Xiong, Z., Xue, H., Liu, Y., “Improved performance of strontium aluminate luminous coating on the ceramic surface”, *Symposia D, E and F from MRS International Materials Research Conference, Journal of Physics: Conference Series*, **152**, 2009.
- [17] Yen, W. M. and Weber, M. J., *Inorganic phosphors: compositions, preparation and optical properties*, The CRC Press Laser and Optical Science and Technology Series, **9**, 2004.
- [18] Nassau, K., *The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color*, 2nd. Ed., Newyork, 2000.
- [19] Yiqing, L., Yongxiang, L., Xiong, Y., Wang, D., Yin, Q., “ SrAl_2O_4 : Eu^{+2} , Dy^{+3} phosphors derived from a new sol–gel route,” *Microelectronics Journal*, **35**, 379–382, 2004.
- [20] Sakai, R., Katsumata, T., Komuro, S., Morikawa, T., “Effect of composition on the phosphorescence from BaAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} crystals,” *J. Luminescence*, **85**, 149-154, 1999.
- [21] Yuan, Z., Changa, C., Maoa, D., Ying, W., “Effect of composition on the luminescent properties of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu^{2+} , Dy^{3+} Phosphors,” *Journal of Alloys and Compounds*, **377**, 268-271, 2004.
- [22] Suriyamurthy, N., Panigrahi, B.S., “Effects of non-stoichiometry and substitution on photoluminescence and afterglow luminescence of

- $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor,” *Journal of Luminescence*, **128**, 1809–1814, 2008.
- [23] Luitel, H., Watari, T., Torikai, T., and Yada, M., “Effects of particle size and type of alumina on the morphology and photoluminescence properties of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+} \text{Dy}^{3+}$ Phosphor,” *Research Letters in Material Science*, 1-4, 2009.
- [24] Minquan, W., Wang, D., Guanglie, L., “Research on fluorescence spectra and structure of single-phase $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphor prepared by solid-state reaction method,” *Material Science and Engineering*, **B57**, 18-23, 1998.
- [25] Chang, C., Yuan, Z., Mao, D., “ Eu^{2+} activated long persistent strontium aluminate nano scaled phosphor prepared by precipitation method,” *Journal of Alloys and Compounds*, **415**, 220-224, 2006.
- [26] Luithel, H. N. Watari, T., Torikai, T., “Highly water resistant surface coating by fluoride on long persistent $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Phosphor,” *Applied Surface Science*, **256**, 2347-2353, 2010.
- [27] Mingying, P., Ning, D., Yanbo, Q., “Investigations on valence-change behaviors of europium ions in eu-doped aluminate and silicate phosphors,” *Journal of Rare Earths*, **24**, 749-753, 2006.
- [28] Chang, C., Jiang, L., Mao, D., “Photoluminescence of $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramics sintered with the aid of B_2O_3 ,” *Ceramics International*, **30**, 285-290, 2004.
- [29] Lin, Y., Tang, Z., Zhang, Z., “Preparation of long-afterglow $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ -based luminescent material and its optical properties,” *Materials Letters*, **51**, 14-18, 2001.
- [30] Capron, M., Fayon, F., Massiot, D., “ $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ formation, stability, and al high-resolution nmr characterization,” *Chem. Mater.*, **15**, 575-579, 2003.
- [31] Blasse, G., Grabmaier, B.C., *Luminescent materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [32] Matsuzawa, T., Aoki, Y., Takeuchi, N., Maruyama, Y., “A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness,” $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2670, 1996.

- [33] Clabau, F, Rocquefelte, X., Jobic S., Deniard, P., Whangbo, M., "On the phosphorescence mechanism in $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ and its codoped derivatives," *Solid State Sciences*, **9**, 608-612, 2007.
- [34] Murayama, Y., Takeuchi, N., Aoki, Y., Matsuzawa, T., *Phosphorescent phosphor*, US Patent No. 5,424,006, 1995.
- [35] Dorenbos, P., "Mechanism of persistent luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} co-doped aluminate and silicate compounds," *J. Electrochem. Soc.*, **152**, H107-H110, 2005.
- [36] Aitasalo, T., Deren, P., Holsa, J., Jungner, H., Krupa, J., Lastusaari, M., Legendziewicz, J., Niittykoski, J., Strek, W., "Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions", *J. Solid State Chem.*, **171**, 114, 2003.
- [37] Faridnia, B., Motlagh, K., Maghsoudipour, A., "Optimising Synthesis Conditions for Long Lasting SrAl_2O_4 Phosphor," *Pigment & Resin Technology*, **36**, 4, 216-223, 2007.
- [38] Qui, Z., Zhou, Y., Lu M., Zhang, A., "Combustion synthesis of long-persistent luminescent $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ (M = Sr, Ba, Ca, R = Dy, Nd and La) nanoparticles and luminescence mechanism research," *Acta Materialia*, **55**, 8, 2615-2620, 2007.
- [39] Nakazawa, E. and Yamamoto, H., "Trapping mechanism in the afterglow process of the rare-earth activated $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ phosphors," *J. Lumin.*, **128**, (3), 494, 2008.
- [40] Chang, Y., Hsiang, H., Liang, M., "Characterizations of Eu, Dy co-doped SrAl_2O_4 phosphors prepared by the solid-state reaction with B_2O_3 addition," *Journal of Alloys and Compounds*, **461**, 1-2, 598-603, 2008.
- [41] Haranath, D., Sharma P., Chander, H., "Optimization of boric acid content in developing efficient blue emitting, long persistent phosphor," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, 371-375, 2005.
- [42] Zhang, C. Yanga, J., Lina, C. and Lina, J., "Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (M=Ca, Sr, Ba) in air condition," *Journal of Solid State Chemistry*, **182**, 7, 1673-1678, 2009.

- [43] Luo, X., Cao W., Xiao Z., “Investigation on the distribution of rare earth ions in strontium aluminate phosphors,” *Journal of Alloys and Compounds*, **416**, 1-2, 250-255, 2006.
- [44] Yen, W. M., Jia W., Lu L., Yuan, H., *Long Persistence Blue Phosphors*, United States Patent, No: 6117362, 2000.
- [45] Qiu, J.R., and Hirao, K., “Long lasting phosphorescence in Eu^{2+} -doped calcium aluminoborate glasses [J],” *Solid State Commun.*, **106**, 795, 1998.
- [46] Sanchez-Benitez, J., Andres, A., Marchal, M., Cordocillo, E., Vallet, M., Escribano, P., “Optical study of $\text{SrAl}_{1.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_4\text{:Eu}$, R (R=Nd, Dy) pigments with long-lasting phosphorescence for industrial uses,” *J. Solid State Chem.* **171**, 273, 2003.
- [47] Qiu, J., Kawasaki, M. and Tanaka, K. *et al.*, “Phenomenon and mechanism of long-lasting phosphorescence in Eu^{2+} -doped aluminosilicate glasses [J],” *J. Phys. Chem. Solid*, **59**, 1521, 1998.
- [48] Jiang, L., Chnag, C., Mao, D. and Feng, C., “Luminescent properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ -based phosphors co-doped with different rare earth ions,” *J. Alloy. Compd.*, **377**, 211, 2004.
- [49] Ryu, H., Singh, B.K., Bartwal, K.S., “Effect of Sr substitution on photoluminescent properties of $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} ,” *Physica B: Physics of Condensed Matter.*, **403**, 126-130, 2008.
- [50] Ryu, H. and Bartwal, K.S, “Exploration and optimization of Dy co-doping in polycrystalline $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$,” *J. Alloys Compd.*, **476**, 379, 2009.
- [51] Maia, A.S. R., Stefani, C.A., Kodira, M., Felinto, C.F.C., Teotonio, E.E.S., Brito, H.F., “Luminescent nanoparticles of $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$, Dy prepared by citrate sol–gel method,” *Opt. Mater.*, **31**, 440, 2008.
- [52] Chengkang, C., Mao, D., Shen, J. and Feng, C., “Preparation of long persistent $\text{SrO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramics and their luminescent properties,” *Journal of Alloys and Compounds*, **348**, 1-2, 224-230, 2003.
- [53] Katsumata, T., Nabae, T., Sasajima, K., Komuro, S., “Effects of composition on the long phosphorescent $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{+2}$, Dy^{+3} Phosphor Crystals,” *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 9, 1997.

- [54] Nag, A., and Kutty, T.R.N., The mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_{2-x}\text{B}_x\text{O}_4$ ($0 < x < 0.2$) and $\text{Sr}_4\text{Al}_{14-x}\text{B}_x\text{O}_{25}$ ($0.1 < x < 0.4$) co-doped with Eu^{2+} and Dy^{3+} , *Materials Research Bulletin*, **39**, 3, 331-342, 2004.
- [55] Huang, P., Cui, C. and Wang, S., "Influence of calcination temperature on luminescent properties of $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphors prepared by sol-gel-combustion processing," *Optical Materials*, **32**, 1, 184-189, November 2009.
- [56] Lin, Y., Nan, C., Zhou, X., Wu, J., Wang, H., Chen, D. and Xu, S., "Preparation and characterization of long afterglow $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -based (M: Ca, Sr, Ba) photoluminescent phosphors," *Materials Chemistry and Physics*, **82**, 3, 860-863, 2003.
- [57] Yamashita, N. and Asano, S., "Photoluminescence of Sm^{3+} ions in MgS , CaS , SrS and BaS phosphors," *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 352-358, 1987.
- [58] Ding, Y., Zhang, Y., Wang, Z., Li, W., Mao, D., Han, H. and Chang, C., "Photoluminescence of Eu single doped and Eu/Dy codoped $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ phosphors with long persistence," *Journal of Luminescence*, **129**, 3, 294-299, 2009.
- [59] Jiang, L., Chang, C., Mao, D. and Zhang, B., "A new long persistent blue-emitting $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} prepared by sol-gel method," *Materials Letters*, **58**, 12-13, 1825-1829, 2004.
- [60] Pan, W., Ning, G., Wang, J. and Lin, Y., "A novel synthesis of alkaline earth silicate phosphor $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} ," *ChemInform*, **38**, 31, 2007.
- [61] Kuang, J., Liu, Y., Zhang, J., Huang, L., Rong, J., and Yuan, D., "Blue-emitting long-lasting phosphor, $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}:\text{Eu}^{2+}, \text{Ho}^{3+}$," *Solid State Communications*, **136**, 6-10, 2005.
- [62] Zhang, C., Yang, J., Lin, C., Li, C. and Lin, J., "Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (M=Ca, Sr, Ba) in air condition," *Journal of Solid State Chemistry*, **182**, 7, 1673-1678, 2009.
- [63] Liu, B., Shi, C., Yin, M., Dong, L. and Xiao, Z., "The trap states in the $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ and $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{MgSi}_2\text{O}_7$ long afterglow phosphor activated by Eu^{2+} and Dy^{3+} ," *Journal of Alloys and Compounds*, **387**, 65-69, 2005.

- [64] Nag, A. and Kutty, T. R. N., "The light induced valence change of europium in Sr_2SiO_4 : Eu involving transient crystal structure," *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 1598 – 1604, 2004.
- [65] Zhong, R., Zhang, J., Zhang, X., Lu, S. and Wang, X., "Red phosphorescence in $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Cr^{3+} , Eu^{2+} , Dy^{3+} through persistent energy transfer," *Applied Physics Letters*, **88**, 201916, 2006.
- [66] Ryu, H. and Bartwal K.S, " Cr^{3+} doping optimization in CaAl_2O_4 : Eu^{2+} blue phosphor," *J. Alloys Compd.*, **464**, 1-2, 317-321, 2008.
- [67] Choi, S., Kim, N., Yun, Y. and Choi, S. C., "Photoluminescence properties of SrAl_2O_4 and CaAl_2O_4 long-phosphorescent," *Journal of Ceramic Processing Research.*, **7**, 1, 62-65, 2006.
- [68] Liu, C., Wang, Y., Hu, Y., Chen, R. and Liao, Feng, "Adjusting luminescence properties of $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} phosphors by Sr/Ca ratio," *Journal of Alloys and Compounds*, **470**, 1-2, 473-476, 2009.
- [69] Zhang, J., Zhang, Z., Wang, T. and Hao, W., "Preparation and characterization of a new long afterglow indigo phosphor $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$:Nd,Eu," *Materials Letters*, **57**, 26-27, 4315-4318, 2003.
- [70] Kuang, J. and Liu, Y., "White-emitting long-lasting phosphor Sr_2SiO_4 : Dy^{3+} ," *Chemistry Letters*, **34**, 4, 598, 2005.
- [71] Lei, B., Liu, Y., Liu, J., Ye, Z. and Shi, C., "Pink light emitting long-lasting phosphorescence in Sm^{3+} -doped CdSiO_3 ," *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, 4-5, 1333-1337, 2004.
- [72] Lin., L., Chen, K., Wang, Z, Chen, Y., Zhang, W. and Shi, C., "A white long-lasting phosphor $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$: Tb^{3+} , Sm^{3+} : an improvement of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$: Tb^{3+} ," *Journal of Rare Earths*, **26**, 5, 648-651, 2008.
- [73] Singh, V., Rao, G. and Kim, D., "Characterization, photoluminescence and correlation between thermoluminescence and ESR of combustion synthesized CaAl_2O_4 : Sm^{3+} material," *Radiation Measurements*, **43**, 7, 1198-1203, 2008.
- [74] Hang, T., Liu, Q., Mao, D. and Chang, C., "Long lasting behavior of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$: Eu^{3+} phosphor synthesized by hydrothermal routine," *Materials Chemistry and Physics*, **107**, 1, 142-147, 2008.

- [75] Daud, A., Kitagawa, M., Takeshima, H., Futaki, H., Tanaka, S. and Kobayashi, H., "Effect of Pr impurity on blue Tm^{3+} luminescence in Y_2O_2S phosphor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L652-L655, 1994.
- [76] Guo, C., Zhang, C., Lu, Y., Tang, Q. and Su, Q., "Luminescent properties of Eu^{2+} and Ho^{3+} co-doped $CaGa_2S_4$ phosphor," *Physica Status Solidi*, **201**, 7, 1588–1593, 2004.
- [77] Lei, B., Liu, Y., Ye, Z. and Shi, C., "Luminescence properties of $CdSiO_3:Mn^{2+}$ phosphor," *Journal of Luminescence*, **109**, 3-4, 215-219, 2004.
- [78] Iwasaki, M., Kim, N. M., Tanaka, K., Murata, T., Morinaga, K., "Red phosphorescence properties of Mn ions in $MgO-GeO_2$ compounds," *Science and Technology of Advanced Materials*, **4**, 2, 137-142, 2003.
- [79] Jia, X., Wang, J., Jia, W. and Yen, W. M., "Persistent energy transfer in $CaAl_2O_4:Tb^{3+}, Ce^{3+}$," *J. Appl. Phys.* **93** (1), 148, 2003.
- [80] Wang, J., Su, Q. and Wang, S., "Photostimulated red long-lasting phosphorescence in $\beta-Zn_3(PO_4)_2:Mn^{2+}, Ga^{3+}$," *Electrochemical and solid-state letters*, **7**, 7, J23-J25, 2004.
- [81] Qui, J. and Makishima, A., Ultraviolet-radiation-induced structure and long-lasting phosphorescence in $Sn^{2+}-Cu^{2+}$ co-doped silicate glass, *Science and Technology of Advanced Materials*, **4**, 35–38, 2003.
- [82] Pawar, S. H. and Narlikar, A. V., Mechanism of luminescence in $CaS:Bi$ phosphor, *Materials Research Bulletin*, **11**, 7, 821-826, 1976.
- [83] Jia, D., Zhu, J. and Wu, B., Improvement of persistent phosphorescence of $Ca_{0.9}Sr_{0.1}S:Bi^{3+}$ by co-doping Tm^{3+} , *J. Luminescence*, **91**, 1-2, 59-65, 2000.
- [84] Kuang, J. Y. and Liu, Y. L., "Luminescence properties of a Pb^{2+} activated long-afterglow phosphor," *Journal of the Electrochemical Society*, **153**, 3, G245-G247, 2006.
- [85] Ai, P. F., Liu, Y. L., Xiao, L. Y., Wang, H. J. and Meng, J. X., "Synthesis of $Y_2O_2S : Eu^{3+}, Mg^{2+}, Ti^{4+}$ hollow microspheres via homogeneous precipitation route," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **11**, 2010.
- [86] Jia, D. and Yen, W. M., "Enhanced V_K^{3+} center afterglow in $MgAl_2O_4$ by doping with Ce^{3+} ," *Journal of Luminescence*, **101**, 1-2, 115-121, 2003.

- [87] Shea, L. E., McKittrick, J., Lopez, O. A, Sluzky, E., “Synthesis of red-emitting, small particle size luminescent oxides used an optimized combustion process,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 3257, 1996.
- [88] Chick, L. A., Pederson, L. R., Maupin, G. D., Bates, J. L., Thomas, L. E., Exarhos, G. J., “Glycine nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders,” *Mater. Lett.*, **10**, 6, 1990.
- [89] Ekambaram, S., Patil, K. C., “Combustion synthesis of yttria”, *J.Mater. Chem.*, **5**, 905, 1995.
- [90] Kingsley, J. J., Suresh, K., Patil, K. C., “Combustion synthesis of fine-particle metal aluminates,” *J. Mater. Sci.*, **25**, 1305, 1990.
- [91] Brinker, C. J., Scherer, G. W., Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing, *Academic Pres*, San Diego, 1990.
- [92] Jayachandran, M., Chockalingam, M. L., Lakshmanan, A.S., “Sol-gel synthesis of cadmium tin oxide powder,” *SPIE Sol-Gel Optics III*, 2288, 745, 1994.
- [93] Kula, S., *Hammaddelerin fırıt özellikleri üzerine etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, 2003.
- [94] Arcasoy, A., *Seramik teknolojisi*, Marmara Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Anasanat Dalı Yayınları, No:2, İstanbul, 1983.
- [95] Genç, S., Kristal Sırların Araştırılması, Anadolu Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi Yayınları, No: 24, Eskişehir, 1999.
- [96] Eppler, R. A., Eppler, D. R., “Controlling the gloss of leadless glazes,” *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **16**, 40-45, 1995.
- [97] Kartal, A., *Sır ve Sırlama Tekniği*, Çizgi Matbaacılık, 1998.
- [98] Karasu, B., Dölekçekiç, E., Taşpınar, B., Cömert, M., Özdemir, H., *Zirkonla opaklaştırılmış yer karolarında zirkon kullanımını azaltıcı önlemler*, TÜBİTAK Seramik Araştırma Merkezi, P/1999-07, 1999.
- [99] Karasu, B., *Sır ve Emaye Ders Notları*, 2003 (basılmamış).
- [100] Parmelee, C. W., *Ceramic glazes*, Industrial Publications, Chicago, Inc., 1948.

- [101]Eppler, R. A., Eppler, D. R., *Glazes and glass coatings*, American Ceramic Society, Westerville, OH, 2000.
- [102]Karaveli, K., *Zirkonsuz opak firit üretimi ve hızlı pişirim duvar karosu sırlarının geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, 2009.
- [103]Taylor, J. R., Bull A. C., *Ceramics glaze technology*, Pergamon Press, Oxford, 1986.
- [104]Pet, J. R., Martin, M. C. and Duisters, P. H. M., *Method of preparing a luminescence Eu^{2+} activated strontium aluminate*, Patent No: 4795588, 1989.
- [105]Luitel, H. N., Watari, T., Torikai, T. and Yada, M., “Luminescent properties of Cr^{3+} doped $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu/Dy blue–green and red phosphor,” *Optical Materials*, **31**, 1200–1204, 2009.
- [106]Peng, M., Pei, Z., Hong, G. and Su, Q., “Study on the reduction of $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ in $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu prepared in air atmosphere,” *Chemical Physics Letters*, **371**, 1–6, 2003.
- [107]Yuan, Z. X., Chang, C. K. and Mao, D. L., “Rietveld analysis for Eu^{2+} doped $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ and its luminescent properties,” *Journal of Alloys and Compounds*, **368**, 274–278, 2004.
- [108]Zhao, C., Chen, D., Yuan, Y. and Wu, M., “Synthesis of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor nanometer powders by combustion processes and its optical properties,” *Materials Science and Engineering, B* **133**, 200–204, 2006.
- [109]Li, Q., Zhao, J. and Sun, F., “Energy transfer mechanism of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor,” *Journal of Rare Earths*, **28**, 1, 26-29, 2010.
- [110]Smets, B., Rutten, J., Hoeks, G. and Verlijsdonk, J., “ $2\text{SrO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ and $1.29(\text{Ba,Ca})_{0.6}\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ Two New Blue-Emitting Phosphors,” *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 7, 2119-2123, 1989.
- [111]Ekambaram, S. and Patil, K. C., “Synthesis and properties of Eu^{2+} activated blue phosphors,” *Journal of Alloys and Compounds*, **248**, 1-2, 7-12, 1997.

- [112] Sharma, S., Pitale, S., Malik, M., Dubey, R. N. and Qureshi, M. S., "Luminescence studies on the blue-green emitting $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor synthesized through solution combustion route," *Journal of Luminescence*, **129**, 2, 140-147, 2009.
- [113] Luitel, H. N., Watari, T., Torikai, T. and Yada, M., Preparation and Characteristic of Eu and Dy doped $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ Phosphors, *Materials Science Forum*, **569**, 249-252, 2008.
- [114] Yan, J., Tang, Z., Luo, S. and Zhang, Z., "Surface Modification of Long Afterglow $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Dy}$, Eu Phosphor by Silica Coating," *Key Engineering Materials*, **280**, 509-512, 2005.
- [115] Comanzo, H. A., Srivastava, A. M., Duclos, S. J., Clarke, L. L. And Sykes, M. H., *Articles Using Persistent Phosphors*, Pub. No: US 2010/0136302 A1, 2010.
- [116] Xu, X., Cao, L., Jiang, D. and Li, Q., "Preparation and Luminescent Properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$," *Key Engineering Materials*, **368**, 381-382, 2008.
- [117] Chen, R., Wang, Y., Hu, Y., Hu, Z. and Liu, C., "Modification on luminescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor by Yb^{3+} ions doping," *Journal of Luminescence*, **128**, 7, 1180-1184, 2008.
- [118] Kamiyanagi, Y., Kitaura, M. and Kaneyoshi, M., "Temperature dependence of long-lasting afterglow in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ phosphor," *Journal of Luminescence*, **122**, 509-511, 2007.
- [119] Lin, Y., Zhang, Z., Zhang, F., Tang, Z. and Chen, Q., "Preparation of the ultrafine $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy needle-like phosphor and its optical properties," *Materials Chemistry and Physics*, **65**, 1, 103-106, 2000.
- [120] Nakazawa, E. and Mochida, T., Traps in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor with rare-earth ion doping, *Journal of Luminescence*, **72**, 236-237, 1997.
- [121] Yang, P., Lu, M. K., Song, C. F., Xu, D. and Yuan, D. R., "Photoluminescence characteristics and mechanism of SrAl_2O_4 co-doped with Eu^{3+} and Cu^{2+} ," *Inorganic Chemistry Communications*, **5**, 11, 919-923, 2002.

- [122] Chan, G., Niu, D. and Liu, X., "Preparation of SrAl_2O_4 from an oxide mixture via a high-energy ball milling," *Journal of Alloys and Compounds*, **399**, 1-2, 280-283, 2005.
- [123] Zhang, J., Tang, Z., Zhang, Z., Lin, F. and Lin, Y., "Preparation of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}$, Eu phosphor by sol-gel processing and its luminescent properties," *Key Engineering Materials*, **224**, 229-232, 2002.
- [124] Hu, J., Wang, K., Zhu, X. and Li, J., "Preparation and Characterisation of SrAl_2O_4 : Eu, Dy Powders," *Key Engineering Materials*, **368**, 383-385, 2008.
- [125] Villanueva, J. and Manuel A., *Transparent Tile Glaze*, US Patent No.7,037,868, 2006.
- [126] Melchades, F., Rego, B., Higa, S., Alves, H., "Factors Affecting Glaze Transparency of Ceramic Tiles Manufactured by the Single Firing Technique," *Journal of the European Ceramic Society*, **30**, 2443-2449, 2010.
- [127] Levitskii, I. A., Papko, L. F., Gailevich, S. A., "Specifics of The Formation of a Transparent Glaze Layer on Ceramic Facing Tiles," *Glass and Ceramics*, **55**, 11-12, 1998.
- [128] Whitmore, P. M. and Bailie, C., "Further Studies on Transparent Glaze Fading: Chemical and Appearance Kinetics," *JAIC*, 38, 207-230, 1997.
- [129] Karasu, B., "*Transparan Firitlerde Sütlenmeye Etki Eden Parametrelerin Belirlenmesi*", TÜBİTAK Seramik Araştırma Merkezi (SAM) Proje Son Raporu, 2000.
- [130] Cooper, E., *Potter's Book Of Glaze Recipes*, A & C Black; 2nd Edition, October 2004.
- [131] Behrens, R., "*Ceramic Glazemaking: Experimental Formulation and Glaze Recipes*," *Ceramics Monthly*, 1986.
- [132] Türk Standartları, TS EN ISO 10545 (9, 11, 13 ve 14), Türk Standartları Enstitüsü.
- [133] Suriyamurthy, N., Panigrahi, B., "Luminescence Studies During Combustion Synthesis of a Long Afterglow Phosphor $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$," *Indian Journal of Engineering & Material Science*, **16**, 178-180, 2009.

- [134]Wang, D., Yin, Q. and Li, Y. and Wang, M., Concentration quenching of Eu^{2+} in $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$: Eu^{2+} phosphor, *Journal of Materials Science*, **37**, 381–383, 2002.
- [135]Kaya Yesilay, S., Karasu, B., Kaya, G., Karacaoglu, E., "Influences of Eu^{+3} and Dy^{+3} Contents on the Properties of Long Afterglow Strontium Aluminate Phosphors", *Advances in Science and Technology*, **62**, 88-94, 2010.
- [136] Kaya Yesilay, S., Karasu, B., Kaya, G., Karacaoglu, E., "The Effect of Boron Oxide Content on the Phosphorescence Mechanism of Strontium Aluminate Phosphors", *The Proceeding Book of the 15th International Metallurgy and Materials Congress*, İstanbul, 2140-2146, 2010.
- [137]Han, H. S. and Kim, Y. J., "Luminescent properties of Ce and Eu doped $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ phosphors," *Optical Materials*, **28**, 6-7, 626-630, May 2006,
- [138]Singh, V., Rao, T. K. G. and Zhu, J. J., "Preparation, luminescence and defect studies of Eu^{2+} -activated strontium hexa-aluminate phosphor prepared via combustion method," *Journal of Solid State Chemistry*, **179**, 8, 2589-2594, 2006.
- [139]Liu-Yong, D. et.all, "Influence of doping of $\text{Dy}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ on the trap levels of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$," *Acta Physica Sinica*, 2010.
- [140]Jia, W., Yuan, H., Lu, L., Liu, H. and Yrn, W.M., "Crystal growth and characterization of Eu^{2+} , Dy^{3+} : SrAl_2O_4 and Eu^{2+} , Nd^{3+} : CaAl_2O_4 by the LHPG method," *Journal of Crystal Growth*, **200**, 1-2, 179-184, 1999.
- [141] Kaya Yesilay, S., Karasu, B., Kaya, G., Karacaoglu, E., "Effects of Firing Temperature and Time on the Luminescency of Phosphors in Strontium Aluminate System Co-doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 and Prepared by Solid State Reaction Processing", *Advances in Science and Technology*, **62**, 82-87, 2010.
- [142]Choi, S. W. and Hong, S. H., "Size and morphology control by planetary ball milling in $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors prepared by Pechini method and their luminescence properties," *Materials Science and Engineering: B*, **171**, 1-3, 69-72, 2010.

- [143]Shi, C., Fu, Y., Liu, B., Zhang, G., Luo, X., “The roles of Eu^{2+} and Dy^{3+} in The Blue Long-Lasting Phosphor $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$,” *Journal of Luminescence*, **122**, 11-13, 2007.
- [144]Maghsoudipour, A., Sarrafi H., Moztarzadeh F., “Influence of Boric Acid on Properties of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} Phosphors,” *Pigment & Resin Technology*, **39**, 1, 32-35, 2010.
- [145]Escribano, P., Marchal, M., Sanjua, L., Alonso-Gutie, P., “Low-temperature Synthesis of SrAl_2O_4 by a Modified Sol–gel Route: XRD and Raman Characterization,” *Journal of Solid State Chemistry*, **178**, 1978–1987, 2005.
- [146]Chang, Y., Hsiang, H., Liang, M., “Characterisation of Co-doped SrAl_2O_4 Phosphors Prepared by the Solid-state Reaction with B_2O_3 Addition,” *Journal of Alloys and Compounds*, **461**, 1-2, 598-603, 2008.
- [147]Fu, J. and Ochi, Y., *Long-Lasting Phosphor*, United States Patents, Patent No:6010644, 2000.
- [148]William, Y., Jia, W., Lu, L., *Phosphor with Long-Persistence Green Phosphorescence*, United States Patent No: 6267911, 2001.
- [149]Cordoncillo, E., Lopez, B., Martinez, M., Sanjuan, M., “New Insights in the Structure–luminescence Relationship of $\text{Eu}:\text{SrAl}_2\text{O}_4$,” *Journal of Alloys and Compounds*, **484**, 693–697, 2009.
- [150]Dejie, T., Yi-qun, L., Shifan, C., *Nano-YAG:Ce Phosphor Compositions and Their Methods of Preparation*, European Patent Application No: EP2082430, 2007.
- [151]Yen, W., Shionoya, S., Yamamoto, H., *Pratical Applicaitons of Phosphors*, CRC Pres, Second Edition, 2007.
- [152]Karasu, B., Yeşilay, Kaya, S., Karacaoğlu, E., Çakı, M., Özel, E., Kaya, G., “Fosforesans Özelliğe Sahip Mavimsi-Yeşil, Sarımsı-Yeşil Pigmentlerin Üretimi ve III. Pişirim (Dekor Pişirimi) Duvar Karosu Sırlarında ve Vetroza Uygulamalarında Kullanımı”, *TÜBİTAK 1001 Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı, Proje Son Raporu*, 108M464, (2010).
- [153]Yeşilay Kaya, S. ve Karasu, B., “Mavimsi-Yeşil ve Sarımsı-Yeşil Fosforesans Pigmentlerin Üretimi, Duvar Karosu Vetroza Uygulamalarında

Kullanımı”, *Seramik Türkiye Dergisi*, Seramik Federasyonu, No:35, Ocak-Mart Sayısı, 128-134, (2011).

- [154]Yeşilay Kaya, S., Karasu, B. ve Karacaoğlu, E., “Camlarda Fosforesans Pigment Uygulamaları”, *Camgeran 2010 Uluslararası Katılımlı Uygulamalı Cam Sempozyumu Bildiri Kitabı*, 41-44, (2010).