



**KATI HAL AYDINLATMA (SSL) İÇİN
YENİ BİR SİLİKON OKSİNİTRÜR ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -
SİNOİT) FOSFOR MALZEMESİNİN
ÜRETİMİ**

**Yüksek Lisans Tezi
Alparslan Ali BALTA
Eskişehir 2020**

**KATI HAL AYDINLATMA (SSL) İÇİN YENİ BİR SİLİKON OKSİNİTRÜR
(Si₂N₂O-SİNOİT) FOSFOR MALZEMESİNİN ÜRETİMİ**

Alparslan Ali BALTA

Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

(İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Arife YURDAKUL)

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ağustos 2020

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından kabul edilen 217M667 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

ÖZET

KATI HAL AYDINLATMA (SSL) İÇİN YENİ BİR SİLİKON OKSİNİTRÜR ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -SİNOİT) FOSFOR MALZEMESİNİN ÜRETİMİ

Alparslan Ali BALTA

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ağustos 2020

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

(İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Arife YURDAKUL)

Katı-hal aydınlatma (SSL), geleneksel akkor ve floresan lambaların ışık yayan diyotlar (LEDs) ile yer değiştirdiği bir teknolojidir. SSL lambaların geleneksel akkor ve floresan lambalara göre temel avantajları; yüksek enerji dönüşüm verimliliği, uzun kullanım ömrü, tehlikeli maddeler içermemesi ve ultraviyole-kızılötesi radyasyon yaymamasıdır. Silikon oksinitrür, ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -Sinoit) ortorombik kristal yapısındaki $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 'nun 'c' eksenini boyunca nadir toprak (RE) element atomlarını barındırabilecek büyük yapısal ara-yer boşlukları bulunmaktadır. Bu nedenle, RE atomları ile katkılanmış $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, yüksek sıcaklıklarda kararlılığı bozulmadan yayılım gösterebilecek yeni aday bir fosfor malzemesi olarak düşünülebilir. Bu çalışmada, spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi ile tek faz sinoite fosfor tozlarını üretebilmek için öncelikle reaksiyon sıcaklığı, uygulanan basınç, bekleme zamanı, RE elementi cinsi ve miktarı parametrelerinin optimizasyonu sağlanmıştır. Sonrasında sentezlenecek sinoite fosfor tozlarının faz içeriği ve miktarları X-ışını kırınımı (XRD) ve Rietveld analizi ile belirlenmiştir. Numunelerin uyarılma ve yayılım dalga boylarını içeren fotoluminesans (PL) analizi ile katodoluminesans (CL) spektrometresi ve mikroyapı incelemeleri ise taramalı ve geçirimli elektron mikroskopları (SEM ve TEM) ile gerçekleştirilmiştir. Sinoit fazına molce %0.02-%0.12 aralığında değişen miktarlarda RE ($\text{Eu}^{+2/+3}$, Sm^{+3} , Yb^{+3} , $\text{Ce}^{+3/+4}$, Nd^{+3} , Pr^{+3} ve Tb^{+3}) katkılanmış ve 400-700 nm arasında farklı dalga boylarında yayınımlar sergileyen sinoit fosfor malzemesi başarıyla üretilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Katı hal aydınlatma (SSL), Silikon oksinitrür, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, Sinoit, Fosfor.

ABSTRACT

PRODUCTION OF A NOVEL SILICON OXYNITRIDE ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -SINOITE) PHOSPHOR MATERIAL FOR SOLID STATE LIGHTING

Alparslan Ali BALTA

Department of Material Science and Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, August 2020

Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN

(Co-Supervisor: Asst. Prof. Dr. Arife YURDAKUL)

Solid-state lighting (SSL) is a technology in which traditional incandescent and fluorescent lamps are replaced by light-emitting diodes (LEDs). The main advantages of SSL lamps compared to conventional incandescent and fluorescent lamps are high energy conversion efficiency, long service life and they do not include hazardous substances, and ultraviolet-infrared radiation. Silicon oxynitride ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -Sinoite), the orthorhombic crystal structure of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ has large structural interstitial spaces that can accommodate rare earth (RE) element atoms along the 'c' axis. For this reason, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ doped with RE atoms can be considered as a new candidate phosphorus material which can exhibit stability without deterioration at high temperatures. In this study, in order to produce single-phase sinoite phosphor powders by spark plasma sintering (SPS) method, firstly, reaction temperature, waiting time, RE element type and quantity parameters were optimized. Phase content and percentage amounts of the sinoite phosphor powders to be synthesized were determined by X-ray diffraction (XRD) and Rietveld analysis. Photoluminescence (PL) analysis, including excitation and emission wavelengths of samples, and cathodoluminescence (CL) spectrometry and microstructure examinations were performed with scanning and transmission electron microscopes (SEM and TEM). RE elements ($\text{Eu}^{+2/+3}$, Sm^{+3} , Yb^{+3} , $\text{Ce}^{+3/+4}$, Nd^{+3} , Pr^{+3} and Tb^{+3}) in varying amounts in the range of 0.02-0.12 % were doped sinoite phase and has been successfully produced different wavelengths between 400-700 nm.

Keywords: Solid state lighting (SSL), Silicon oxynitride, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, Sinoite, Phosphor.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca desteğini hissettiren, bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, öğrencisi olmaktan büyük onur duyduğum değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. Servet TURAN’a,

Yaptığım çalışmalarda büyük emeği geçen, her koşulda bana güvenip desteğini esirgemeyen ikinci danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Arife YURDAKUL’a

Fikir ve önerileriyle çalışmalarına büyük katkılarda bulunan Doç. Dr. Hilmi YURDAKUL ve Dr. Öğr. Üyesi Orkun TUNÇKAN’a

Laboratuvar çalışmalarımda karşıma çıkan zorlukları aşmama yardımcı olan Doç. Dr. Erhan AYAS’a ve bölümümüzdeki bütün hocalarıma,

Karakterizasyon işlemlerinin gerçekleşmesinde büyük özveride bulunarak yardımcı olan Dr. Öğr. Üyesi Umut SAVACI ve Arş. Gör. Dr. Erkul KARACAOĞLU’na

Sahip oldukları altyapı imkanlarını kullanmama izin vererek bana büyük yardımları dokunan Seramik Araştırma Merkezi ve MDA çalışanlarına,

Maddi manevi destekleriyle bana kendimi her daim şanslı hissettiren canım aileme

Sonsuz teşekkür, sevgi ve saygılarımla.

Alparslan Ali BALTA

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Alparslan Ali BALTA

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	6
2.1. Si ₂ N ₂ O Seramiğinin Yapısal Ve Mekanik Özellikleri	6
2.2. Si ₂ N ₂ O Üretim Yöntemleri	7
2.3. Sinterleme	8
2.3.1. Katı hal sinterleme	9
2.3.2. Sıvı faz sinterleme.....	11
2.3.3. Spark plazma sinterleme	14
2.4. Lüminesans Olayının Mekanizması	17
2.4.1. Fotolüminesans	20
2.4.2. Nadir toprak (RE) oksitlerinin lüminesans özellikleri.....	21
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	28
3.1. SPS Yöntemiyle Si ₂ N ₂ O Sentezi İçin Kompozisyon Tasarımı	29
3.2. SPS Yöntemiyle Si ₂ N ₂ O Sentezi İçin Sinterleme Parametrelerinin Belirlenmesi	29
3.3. RE ile Aktive Edilmiş Si ₂ N ₂ O İçin Kompozisyon Tasarımı	30
3.4. Hammadde Hazırlama, Karıştırma ve Kurutma.....	34

3.5. Spark Plazma Sinterleme	34
3.6. Karakterizasyon İşlemleri	34
3.6.1. Karakterizasyon işlemleri için numune hazırlama	34
3.6.2. X-ışını kırınım (XRD) analizi	35
3.6.3. Fotolüminesans (PL) analizi	35
3.6.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçınımlı X-ışınları spektrometre (EDX) analizleri	35
3.6.5. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri	36
3.6.6. SEM tabanlı katodolüminesans (SEM-CL) analizleri	36
3.6.7. X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) analizleri.....	36
4. BULGULAR.....	37
4.1. SPS Yöntemiyle Si ₂ N ₂ O Sentezi İçin Optimum Parametrelerin Belirlenmesi	37
4.1.1. Sıcaklık optimizasyonu	37
4.1.2. Basınç optimizasyonu.....	44
4.1.3. Bekleme süresi optimizasyonu	47
4.2. RE İle Aktive Edilmiş Si ₂ N ₂ O Numunelerinin Karakterizasyon Sonuçları	51
4.2.1. RE ile aktive edilmiş Si ₂ N ₂ O numunelerinin XRD sonuçları.....	51
4.2.2. RE ile aktive edilmiş Si ₂ N ₂ O numunelerinin rietveld sonuçları.....	55
4.2.3. RE ile aktive edilmiş Si ₂ N ₂ O numunelerinin kafes parametre sonuçları	58
4.2.4. RE ile aktive edilmiş Si ₂ N ₂ O numunelerinin SEM sonuçları.....	62
4.2.5. RE ile aktive edilmiş Si ₂ N ₂ O numunelerinin PL Sonuçları.....	69
4.2.6. RE ile aktive edilmiş Si ₂ N ₂ O numunelerinin SEM-CL sonuçları.....	77
4.2.7. RE ile aktive edilmiş Si ₂ N ₂ O numunelerinin XPS sonuçları.....	87
4.2.8. RE ile aktive edilmiş Si ₂ N ₂ O numunelerinin TEM sonuçları.....	92
5. SONUÇLAR.....	100
5.1. Genel Sonuçlar	100
5.2. Öneriler	101
KAYNAKÇA.....	102

ÖZGEÇMİŞ



TABLÖLER DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1. Sinterleme ve mikroyapıyı etkileyen faktörler	9
Tablo 2.1. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ sentezi için gerekli olan hammadde ve miktarları	29
Tablo 2.2. SPS yöntemi ile $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ sentezi için yapılan optimizasyon çalışmalarına ait değerler	29
Tablo 2.3. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}:\text{Eu}^{+2/+3}$ üretimi için kullanılan hammadde miktarları ve sinterleme parametreleri.....	30
Tablo 2.4. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}:\text{Sm}^{+3}$ üretimi için kullanılan hammadde miktarları ve sinterleme parametreleri.....	31
Tablo 2.5. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}:\text{Yb}^{+3}$ üretimi için kullanılan hammadde miktarları ve sinterleme parametreleri.....	31
Tablo 2.6. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}:\text{Ce}^{+3/+4}$ üretimi için kullanılan hammadde miktarları ve sinterleme parametreleri.....	32
Tablo 2.7. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}:\text{Nd}^{+3}$ üretimi için kullanılan hammadde miktarları ve sinterleme parametreleri.....	32
Tablo 2.8. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}:\text{Pr}^{+3}$ üretimi için kullanılan hammadde miktarları ve sinterleme parametreleri	33
Tablo 2.9. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}:\text{Tb}^{+3}$ üretimi için kullanılan hammadde miktarları ve sinterleme parametreleri.....	33
Tablo 3.1. SPS yöntemiyle sabit basınç (30MPa) ve bekleme süresinde (15 dk) 1500 °C-1675°C arasında farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelere ait fazlar ve sinterleme parametreleri.....	38
Tablo 3.2. SPS yöntemiyle sabit sıcaklık (1650 °C) ve bekleme süresinde (15 dk) 30-50 MPa arasındaki farklı basınçlarda sinterlenen numunelere ait fazlar ve sinterleme parametreleri.....	44
Tablo 3.3. SPS yöntemiyle sabit sıcaklık (1650 °C) ve basınçta (30 MPa) 12.5-20 dk arasındaki farklı bekleme sürelerinde sinterlenen numunelere ait fazlar ve sinterleme parametreleri.....	48
Tablo 3.4. Tez çalışmasında kullanılan RE iyonlarının yarıçapları	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Ülkemizdeki bir köprünün normal ve uydudan alınmış fotoğrafları.....	1
Şekil 1.2. SSL uygulamaları için bir LED sistemi ve çalışma prensibi.....	3
Şekil 2.1. EL6 metoroiti içerisindeki Sinoite kristallerinin polarize ışık mikroskobu görüntüsü.	6
Şekil 2.2. Si ₂ N ₂ O'nun kristal yapısında köşeleri paylaşan SiN ₃ O tetrahedronları ile oluşturulan kristal yapı.....	7
Şekil 2.3. Sinterlenen malzemelerin genel üretim modeli.....	8
Şekil 2.4. Katı hal ve sıvı faz sinterlemenin sıcaklık-kompozisyon diagramı	10
Şekil 2.5. Katı hal sinterlemede oluşan temel olaylar	11
Şekil 2.6. Sıvı faz sinterleme evrelerinin sinterlenme süresi- %yoğunlaşma grafiği üzerinde gösterimi.....	13
Şekil 2.7. Sıvı faz sinterleme esnasında mikroyapıda gerçekleşen değişimlerin şematik gösterimi.	13
Şekil 2.8. Katı-sıvı arasında gerçekleşen ıslatma davranışının şematik gösterimi	14
Şekil 2.9. SPS prosesinin şematik gösterimi	15
Şekil 2.10. Farklı sinterleme yöntemleri için % yoğunluk-sıcaklık grafiği.....	15
Şekil 2.11. SPS ve geleneksel sinterleme profillerinin kıyaslanması.....	16
Şekil 2.12. SPS prosesinde kullanılan grafit-baskı kalıbı kurulumu (solda); bu sisteme eşdeğer omik devrenin görünümü (sağda)	17
Şekil 2.13. a) florasans ve b) fosforesans olaylarının şematik gösterimi	20
Şekil 2.14. Fotoluminesans olayının şematik gösterimi	21
Şekil 2.15. Eu ₂ O ₃ 'ün emisyon geçişlerini gösteren şematik enerji seviyesi diyagramı.	22
Şekil 2.16. Molce %0.8 Eu ⁺² katkılanmış CaAlSiN _{3(1-x)} -Si ₂ N ₂ O _(x) ikili fazının yayılım spektrumu (1)x=0, (2)x=0.05 (3)x=0.15 (4)x=0.2 (5)x=0.3	23
Şekil 2.17. Molce %2 Eu ⁺² katkılanmış CaSi ₂ N ₂ O ₂ tozunun uyarım ve yayılım spekturumu.....	23
Şekil 2.18. Ce ⁺³ konsantrasyonunun yayılım dalga boylarına etkisi.	24
Şekil 2.19. SPS yöntemiyle sinterlenen Ca-α-SiAlON:Yb+2 fosforuna ait PL spektrumu.....	25

Şekil 2.20. SPS yöntemiyle sinterlenen Ca- α -SiAlON:Yb ⁺² fosforunun sinterleme sıcaklığı-yayınım şiddeti grafiği	25
Şekil 2.21. 488 nm dalga boyunda lazer ile uyarılan SRSO ve SRSN filmlerinin a) PL spektrumu ve b)yayınım piklerine karşılık gelen elektron geçişlerinin şematik gösterimi	26
Şekil 2.22. β -SiAlON:Pr ⁺³ fosforuna ait PL spektrumu	26
Şekil 3.1. Deneysel süreç akış şeması	28
Şekil 4.1. SPS yöntemiyle sabit basınç (30MPa) ve bekleme süresinde (15 dk) 1500 °C-1675°C arasında farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin XRD grafiği	37
Şekil 4.2. SPS yöntemiyle sabit basınç (30MPa) ve bekleme süresinde (15 dk) 1500 °C-1675 °C arasında farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin ağırlıkça % faz değişimleri	38
Şekil 4.3. SPS yöntemiyle sabit basınç (30MPa) ve bekleme süresinde (15 dk) 1500 °C-1675 °C arasında farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin BSE-SEM görüntüleri	40
Şekil 4.4. 1600°C-30MPa-15dk parametrelerinde SPS yöntemi ile sinterlenen numunenin sinterlenmeden kalan toz bölgesinden alınan EDX spektrumu ve 0-2.5 keV arasındaki bölgenin genişletilmiş hali	41
Şekil 4.5. 1600°C-30MPa-15dk parametrelerinde SPS yöntemi ile sinterlenen numunenin sıvı faz bölgesinden alınan EDS spektrumu ve 0-2.5 keV arasındaki bölgenin genişletilmiş hali	41
Şekil 4.6. 1600°C-30MPa-15dk parametrelerinde SPS yöntemi ile sinterlenen numunenin sinoit tanesinden alınan EDX spektrumu ve 0-2.5 keV arasında kalan bölgenin genişletilmiş hali	42
Şekil 4.7. 1650 °C- 30 MPa - 5 dk parametrelerinde gerçekleştirilen ısıtılma işleme ait SPS rejimi ve zamana bağlı piston hareketi	42
Şekil 4.8. a)Li ₂ CO ₃ -Li ₂ O ve b) Li ₂ O-SiO ₂ ikili faz diagramları (Zonotto, 1982)	43
Şekil 4.9. SPS yöntemiyle sabit sıcaklık (1650 °C) ve bekleme süresinde (15 dk) 30-50 MPa arasındaki farklı basınçlarda sinterlenen numunelerin XRD grafiği	44

Şekil 4.10. SPS yöntemiyle sabit sıcaklık (1650 °C) ve bekleme süresinde (15 dk) 30-50 MPa arasındaki farklı basınçlarda sinterlenen numunelerin % ağırlıkça faz oranları	45
Şekil 4.11. SPS yöntemiyle sabit sıcaklık (1650 °C) ve bekleme süresinde (15 dk) 30-50 MPa arasındaki farklı basınçlarda sinterlenen numunelerin BSE-SEM görüntüleri	45
Şekil 4.12. 1650 °C-30MPa-15dk parametrelerinde SPS ile sinterlenmiş numunenin a)yüzeyden b) kesitten alınmış SEM-BSE görüntüleri	46
Şekil 4.13. SPS yöntemiyle sabit sıcaklık (1650 °C) ve bekleme basınçta (30 MPa) 12.5-20 dk arasındaki farklı bekleme sürelerinde sinterlenen numunelerin XRD grafiği	47
Şekil 4.14. SPS yöntemiyle sabit sıcaklık (1650 °C) ve bekleme basınçta (30 MPa) 12.5-20 dk arasındaki farklı bekleme sürelerinde sinterlenen numunelerin ağırlıkça faz oranları	48
Şekil 4.15. SPS yöntemiyle sabit sıcaklık (1650 °C) ve bekleme basınçta (30 MPa) 12.5-20 dk arasındaki farklı bekleme sürelerinde sinterlenen numunelerin SEM-BSE görüntüleri.....	49
Şekil 4.16. Sinterleme süresinin yoğunluk üzerindeki göreceli etkisi (Kang, 2005).	49
Şekil 4.17. $\text{Eu}^{+2/+3}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının XRD grafiği.....	51
Şekil 4.18. Sm^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının XRD grafiği.....	51
Şekil 4.19. Yb^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının XRD grafiği.....	52
Şekil 4.20. $\text{Ce}^{+3/+4}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının XRD grafiği.....	52
Şekil 4.21. Nd^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının XRD grafiği.....	53
Şekil 4.22. Pr^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının XRD grafiği.....	53
Şekil 4.23. Tb^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının XRD grafiği.....	54

Şekil 4.24. $\text{Eu}^{+2/+3}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının % ağırlıkça faz oranları	55
Şekil 4.25. Sm^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının % ağırlıkça faz oranları	55
Şekil 4.26. Yb^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının % ağırlıkça faz oranları	56
Şekil 4.27. $\text{Ce}^{+3/+4}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının % ağırlıkça faz oranları	56
Şekil 4.28. Nd^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının % ağırlıkça faz oranları	57
Şekil 4.29. Pr^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının % ağırlıkça faz oranları	57
Şekil 4.30. Tb^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının % ağırlıkça faz oranları	58
Şekil 4.31. $\text{Eu}^{+2/+3}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının kafes parametre sonuçları	58
Şekil 4.32. Sm^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının kafes parametre sonuçları	59
Şekil 4.33. Yb^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının kafes parametre sonuçları	59
Şekil 4.34. $\text{Ce}^{+3/+4}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının kafes parametre sonuçları	59
Şekil 4.35. Nd^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının kafes parametre sonuçları	60
Şekil 4.36. Pr^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının kafes parametre sonuçları	60
Şekil 4.37. Tb^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının kafes parametre sonuçları	60
Şekil 4.38. a) $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ kristal yapısı ve b) (001) düzlemine izdüşümü (Wan vd., 2015)	61
Şekil 4.39. $\text{Eu}^{+2/+3}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının SEM- BSE görüntüleri	62

Şekil 4.40. Sm^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının SEM-BSE görüntüleri.....	63
Şekil 4.41. Yb^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının SEM-BSE görüntüleri.....	64
Şekil 4.42. $\text{Ce}^{+3/+4}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının SEM-BSE görüntüleri	65
Şekil 4.43. Nd^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının SEM-BSE görüntüleri.....	66
Şekil 4.44. Pr^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının SEM-BSE görüntüleri.....	67
Şekil 4.45. Tb^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının SEM-BSE görüntüleri.....	68
Şekil 4.46. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ konut yapısının farklı dalga boylarında uyarım ve yayılım spektrumu.....	69
Şekil 4.47. $\text{Eu}^{+2/+3}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının PL sonuçları.....	70
Şekil 4.48. Sm^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının PL sonuçları.....	71
Şekil 4.49. Yb^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının PL sonuçları.....	72
Şekil 4.50. $\text{Ce}^{+3/+4}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının PL sonuçları.....	73
Şekil 4.51. Nd^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının PL sonuçları.....	74
Şekil 4.52. Pr^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının PL sonuçları.....	75
Şekil 4.53. Pr^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının PL sonuçları.....	76
Şekil 4.54. RE katkısız $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fazının a) genel b) kırmızı filtre c) mavi filtre d) yeşil filtre e) renklendirilmiş CL görüntüsü.....	77
Şekil 4.55. RE katkısız $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fazının CL spektrumu.....	77

Şekil 4.56. $\text{Eu}^{+2/+3}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun a) genel b) kırmızı filtre c) mavi filtre d)yeşil filtre e) renklendirilmiş CL görüntüsü.....	78
Şekil 4.57. $\text{Eu}^{+2/+3}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun CL spektrumu	79
Şekil 4.58. Soldan sağa molce %0.02-0.04-0.06-0.08-0.10-0.12 $\text{Eu}^{+2/+3}$ katkılı $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fosforlarının UV ışık altında görüntüsü	80
Şekil 4.59. Sm^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun a) genel b) kırmızı filtre c) mavi filtre d)yeşil filtre e) renklendirilmiş CL görüntüsü.....	80
Şekil 4.60. Sm^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun CL spektrumu	81
Şekil 4.61. Yb^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun a) genel b) kırmızı filtre c) mavi filtre d)yeşil filtre e) renklendirilmiş CL görüntüsü.....	82
Şekil 4.62. Yb^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun CL spektrumu	82
Şekil 4.63. $\text{Ce}^{+3/+4}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun a) genel b) kırmızı filtre c) mavi filtre d)yeşil filtre e) renklendirilmiş CL görüntüsü.....	83
Şekil 4.64. $\text{Ce}^{+3/+4}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun CL spektrumu	83
Şekil 4.65. Nd^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun a) genel b) kırmızı filtre c) mavi filtre d)yeşil filtre e) renklendirilmiş CL görüntüsü.....	84
Şekil 4.66. Nd^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun CL spektrumu	85
Şekil 4.67. Pr^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun a) genel b) kırmızı filtre c) mavi filtre d)yeşil filtre e) renklendirilmiş CL görüntüsü.....	85
Şekil 4.68. Pr^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun CL spektrumu.....	86
Şekil 4.69. Tb^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun a) genel b) kırmızı filtre c) mavi filtre d)yeşil filtre e) renklendirilmiş CL görüntüsü.....	86
Şekil 4.70. Tb^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun CL spektrumu.....	87
Şekil 4.71. $\text{Eu}^{+2/+3}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun XPS spektrumu	88
Şekil 4.72. Sm^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun XPS spektrumu.....	88
Şekil 4.73. Yb^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun XPS spektrumu	89
Şekil 4.74. $\text{Ce}^{+3/+4}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun XPS spektrumu	89
Şekil 4.75. Nd^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun XPS spektrumu	90

Şekil 4.76. Pr^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun XPS spektrumu.....	91
Şekil 4.77. Tb^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun XPS spektrumu.....	91
Şekil 4.78. (a-e) Sırasıyla $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ numunesinden elde edilen STEM görüntüsü ve EDX elementel haritalama sonuçları	92
Şekil 4.79. (a-e) Sırasıyla $\text{Eu}^{+2/+3}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun STEM görüntüsü ve EDX elementel haritalama sonuçları.....	93
Şekil 4.80. (a-f) Sırasıyla Sm^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun STEM görüntüsü ve EDX elementel haritalama sonuçları.....	94
Şekil 4.81. (a-f) Sırasıyla Yb^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun STEM görüntüsü ve EDX elementel haritalama sonuçları.....	95
Şekil 4.82. (a-f) Sırasıyla $\text{Ce}^{+3/+4}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun STEM görüntüsü ve EDX elementel haritalama sonuçları.....	96
Şekil 4.83. (a-f) Sırasıyla Nd^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun STEM görüntüsü ve EDX elementel haritalama sonuçları.....	97
Şekil 4.84. (a-f) Sırasıyla Tb^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun STEM görüntüsü ve EDX elementel haritalama sonuçları.....	98

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

α	: Alpha
β	: Beta
θ	: Teta
Å	: Angström
Eu	: Evropiyum
Sm	: Samaryum
Yb	: İterbiyum
Ce	: Seryum
Nd	: Neodimyum
Pr	: Praseodim
Tb	: Terbiyum
SiO ₂	: Silisyum Dioksit
Si ₃ N ₄	: Silisyum Nitrür
Si ₂ N ₂ O	: Silikon Oksinitrat
SPS	: Spark Plazma Sinterleme
LED	: Işık Yayan Diyot
SSL	: Katı Hal Aydınlatma
PL	: Fotolüminesans
CL	: Katodolüminesans
XRD	: X-Işını Kırınım
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre
LPS	: Sıvı Faz Sinterleme

1. GİRİŞ

Katı-hal aydınlatma (SSL), geleneksel akkor ve floresan lambaların ışık yayan diyotlar (LEDs) ile yer değiştirdiği bir teknolojidir. Bir SSL aracı özel olarak formüle edilmiş yarı-iletken esaslı diyot malzemenin kristal yapısının uyarılması sonucunda farklı dalga boylarında oluşan yayınım sayesinde görünür ışığı oluşturur. Günümüzde SSL esaslı lambaların uygulamaları trafik aydınlatma, elektronik panolar, motorlu araçların farları ve iç-dış bina aydınlatmaları gibi daha birçok yerlerde görülebilmektedir. SSL lambaların geleneksel akkor ve floresan lambalara göre temel avantajları ise yüksek enerji dönüşüm verimliliği, uzun kullanım ömrü, tehlikeli maddeler içermemesi ve ultraviyole-kızılötesi radyasyon yaymamasıdır (Yan, 2012).

Şekil 1.1’de SSL teknolojisi kullanılarak aydınlatılmış ülkemizdeki bir köprünün özellikle uydudan alınan fotoğrafı dikkatlice incelendiğinde, köprünün resimdeki diğer ışıklı bölgelere göre daha aydınlık bir şekilde olduğu fark edilebilmektedir. Bu durum, SSL teknolojisinin normal aydınlatma sistemlerine göre avantajını açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 1.1. Ülkemizdeki bir köprünün normal ve uydudan alınmış fotoğrafları

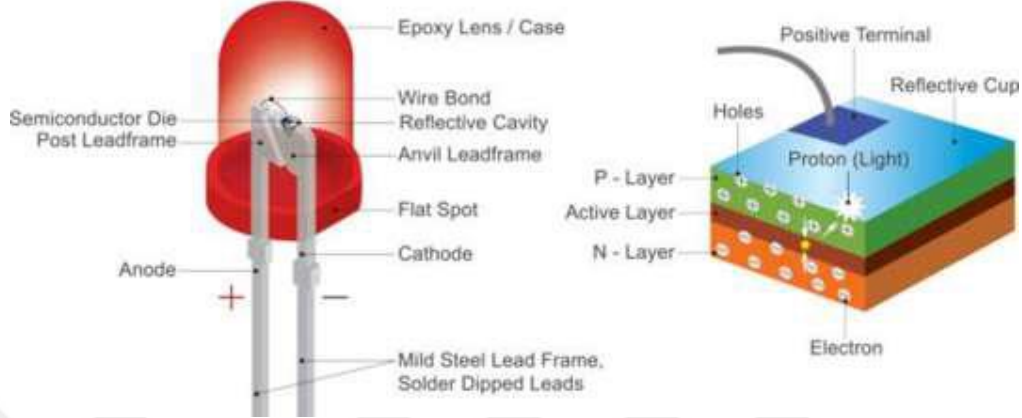
Günlük yaşantımızda ise herkesin evlerinde kullandığı bir 100 Watt (W)’lık akkor ışık lambası enerji tasarrufu için önemli bir faktör olarak değerlendirilmeyebilir. Benzer şekilde, bir elektrikli fırın veya elbise kurutucusu 5000 W’ın üzerinde elektrik tüketmektedir. Ayrıca, pencere tipi bir klima genellikle 1000 W, bir tost makinesi 1500 W, monitörü ile birlikte masa üstü bir bilgisayar 200 W ve 19 inç (48 cm) bir televizyon 70 W elektriğe ihtiyaç duymaktadır. Bununla birlikte, Amerika Birleşik Devletleri’nde her evde ortalama 45, Kanada’da 30 ve İngiltere’de 30 lamba aydınlatma için kullanılmaktadır. Bu durumda, her biri 100 W elektriğe ihtiyaç duyan 30 lambalı bir evi göz önüne aldığımızda ve bütün lambaların da akkor tipinde (vakumlu bir ampul içerisinde tungsten telin ısıtılması) olduğunu kabul edersek, o zaman bir evin aydınlatılması için gerek duyulan elektrik enerjisi 3000 W’tır. Buna ilave olarak, lambalar ortalama günde 4 saat açık kalırsa, böylece her gün bir evin aydınlatılması için harcanan elektrik enerjisi 12 kilowatt-saat (kWh)’tir. Bununla beraber karşılaştırma açısından, bir

elektrikli tost makinesi muhtemelen her gün birkaç dakika açık kalmakta ve böylece günde yalnızca 0.1 kWh enerji tüketmektedir. Bütün binaları (konut, sanayi ve ticari) birlikte göz önünde bulundurursak, binalardaki aydınlatmanın mevcut enerjinin en büyük ikinci kullanıcısı olduğu söylenebilir. Ayrıca, binalardaki aydınlatma enerjinin büyük bir miktarını tüketmekle beraber, aynı zamanda enerjiyi son derece verimsiz bir şekilde kullanmaktadır. Çünkü akkor ışık lambaları elektriğin yalnızca %5'ini görünür ışığa çevirebilmektedir. Enerji tasarrufu sağlayan flüoresans lambalar bile ancak %20 verimle çalışabilmektedir. Bundan dolayı, günümüzde aydınlatmanın oldukça verimsiz yapıldığı ve diğer endüstri alanlarına göre aydınlatmada enerjiyi çok daha fazla tasarruf edebilecek muhtemel yeni uygulamalar ve malzeme tasarımlarına ihtiyaç duyulmaktadır (Zach vd., 2016).

Bu noktada, konuyla ilgili olarak Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'ndan yapılan bir açıklamada sokak aydınlatmasının SSL teknolojinin önemli bir parçası olan LED teknolojisine dönüştürülmesinin ülkemize yıllık 500 milyon lira tasarruf sağlayacağı belirtilmiştir ([http-1](#)). Türkiye'de yaklaşık 1.2 milyar lira aydınlatma giderinin olduğu bir ortamda bu tasarrufun oldukça önemli olduğu ve 2023 hedefleri doğrultusunda sadece LED teknolojisinin kullanılmasıyla 15 milyar liralık bir tasarrufun sağlanabileceği açıklanmıştır. Bu amaç doğrultusunda Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığında yapılan başka bir açıklamada ise, kamu kurumlarının aydınlatılmasında LED aydınlatmanın zorunlu hale getirilerek enerji alanında büyük bir tasarrufun sağlanacağından bahsedilmiştir. Ayrıca, ülkemizdeki araştırmacıların LED üretim teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik Ar-Ge çalışmalarının büyük önem arz ettiği ve LED teknolojilerinin yerli yatırımlarla sağlanması gerektiği önemle vurgulanmıştır ([http-2](#)).

SSL teknolojisinin önemli bir ürünü olan bir LED lambası, basit bir şekilde p-n özelliği gösterebilen yarı iletken bir hedefe uygulanan herhangi bir etki altında malzemenin iletken durumuna geçmesi esnasında farklı dalga boylarında yaydığı ışığı kontrollü olarak dışarıya veren elektronik devredir (Şekil 1.2). Burada, özellikle beyaz ışığı elde etmenin değişik yolları bulunmaktadır. Bunlardan birincisinde; mavi, yeşil ve kırmızı renkleri veren üç farklı monokromatik dalga boyundaki tozların homojen bir şekilde karıştırılarak LED devre haznesine yerleştirilmesi ile elde edilmektedir. İkinci durumda ise mavi yayılımı gösteren bir ışık kaynağı kullanarak LED devre içerisindeki polimer esaslı yatak içerisine yerleştirilmiş sarı yayılımı verebilecek hedef yarı iletken

malzemenin hızlandırılması ile elde edilen sarı ışığın diyottan gelen mavi ışıkla birleşmesi sonucu beyaz ışık üretilir. Üçüncü ve son olarak, mavi, yeşil ve kırmızı fosforlar ile bir ultraviyole hızlandırma ışığının birleşmesi sonucu beyaz ışık elde edilir.



Şekil 1.2. SSL uygulamaları için bir LED sistemi ve çalışma prensibi

Buradan görülebileceği üzere, bir LED devresi içerisindeki diyottan çıkan dalga boyunun sarı, mavi, yeşil ve kırmızı ışık yayılımı sergileyecek yarı iletken bir malzemenin ana kristal yapısının uyarılması sonucunda beyaz ışık üretimi sağlanmaktadır (Xie and Hirosanaki, 2007).

SSL lambasının en önemli bileşeni, üzerinden bir elektrik akımı geçmesiyle birlikte parlama yaparak cihazın istenilen renkte aydınlatma yapmasını sağlayan yarı-iletken malzemenin ana kristal yapısıdır. Burada, yabancı atom içermeden kristal yapının kendi kafes özellikleri ve/veya dışarıdan RE katkı atomları sayesinde oluşan $4f \rightarrow 5d$ gibi elektronik yapılandırma geçişlerine bağlı olarak elektromanyetik spektrumun çok geniş bir aralığında (400-700 nm) yayılım elde edilebilmektedir. Bu noktada, silikon oksinitrür esaslı birçok kristal yapı, kendi kafesleri içerisine $4f \rightarrow 5d$ elektronik yapılandırma geçişine izin veren RE atomlarını kolayca alabilmelerinden dolayı, özellikle son zamanlarda beyaz LED uygulamaları için yeni nesil üstün özellikli fosfor malzemeleri haline gelmiştir (Xie and Hirosanaki, 2007).

Burada silikon oksinitrür esaslı kristallerin kafeslerindeki RE atomlarının N ile koordinasyonu sonucu ortaya çıkan güçlü nefeloksetik etki ve geniş kristal-alan ayrımının önemli bir role sahip olduğu bildirilmiştir (Liu vd., 2010). Çünkü silikon oksinitrür esaslı kristal yapılar temelde SiX_4 ($X=O, N$) tetrahedronlarının sıkı bir şekilde birbirine bağlandığı ağ yapısından oluşmaktadır. Burada, SiX_4 tetrahedral ağındaki sıklığın derecesi basitçe tetrahedral yapının merkezindeki Si atomlarının köprü yapan X

atomlarına oranı ile değerlendirilmektedir. Bu durumda, oksinitrürlerde Si:X oranı 0,25-0,75 gibi geniş bir aralığa sahip olabilirken, oksosilikatlarda maksimum Si:X oranı yalnızca 0,5 değerini (örneğin, SiO₂) alabilmektedir. Bu noktada silikon oksinitrür esaslı kristaller oksosilikat bileşikleriyle karşılaştırıldığında çok daha sağlam bir yapıya sahip olduğu söylenebilmektedir. Böylece, daha sıkı SiN₄ esaslı yapılar ve atomlar arasındaki daha güçlü kimyasal bağlanma oksinitrür esaslı malzemelerinin yüksek kimyasal ve termal kararlılık göstermelerine neden olacaktır (Xie and Hirosanaki, 2007).

Bu durum günümüzde özellikle silikon oksinitrür esaslı malzemeleri SSL teknolojisinin en önemli uygulaması olan beyaz LED lambaları için geleneksel AlN, GaN, InGaN ve AlInGaN yarı-iletkenlerin üzerinde kırmızı, yeşil ve mavi ışık yayınının kolaylıkla sağlanabildiği alternatif malzemeler konumuna getirmiştir (Xie and Hirosanaki, 2007). Şimdiye kadar en çok çalışılan silikon oksinitrür sistemi MSi₂N₂O₂:M=Ca, Sr ve Ba kimyasal formülüne sahip çeşitli nadir toprak (RE) element atomları (Eu, Ce, Tb vb.) ile katkılanmış ana-kristal yapıdır. Burada, RE atomlarının MSi₂N₂O₂ ara-yer kafes boşluklarına yerleşerek uyarılmaları sonucu sergiledikleri özellikle sarı, yeşil ve mavi yayını, bu malzemeleri SSL lambaları için alternatif bir fosfor malzemesi yapmıştır (Wu and Li, 2013; Miyazaki vd., 2015; Fei vd., 2011; Songa vd., 2019; Li vd., 2015; Liu vd., 2014; Tong vd., 2017; Huang vd., 2017; Yang vd., 2015; Huo vd., 2016; Fu vd., 2010).

Ancak, elde edilen yayının şiddetinin göreceli olarak düşük olması, yüksek sıcaklıklardaki kararsızlığı ve istenilen temel renklerin (sarı, yeşil, mavi ve kırmızı) ancak M toprak alkali ve RE element atomlarının genellikle ikili katkı kombinasyonları (co-doping) ile mümkün olmasından dolayı bu grupta yeni bir silikon oksinitrür fosfor malzemesi arayışı ortaya çıkmıştır.

Bu çalışmanın amacı; SSL uygulamaları (özellikle LED lambalar) için 400-700 nm dalga boyu aralıklarında yayını gösterebilecek farklı RE element atomlarınca katkılanmış sinoite fosfor tozlarını (Si₂N₂O:RE=Eu, Yb, Sm, Nd, Ce, Pr ve Tb) dünyada ilk kez yeni bir ileri teknoloji malzemesi olarak Spark Plazma Sinterleme (SPS) yöntemi ile üretmek ve elde edilecek ürünleri karakterize etmektir.

Çalışmanın hedefleri ise; RE element atomları ile katkılanmış Sinoite (Si₂N₂O:RE=Eu, Yb, Sm, Nd, Ce, Pr ve Tb) fazını sistemde mono (tek) faz olarak

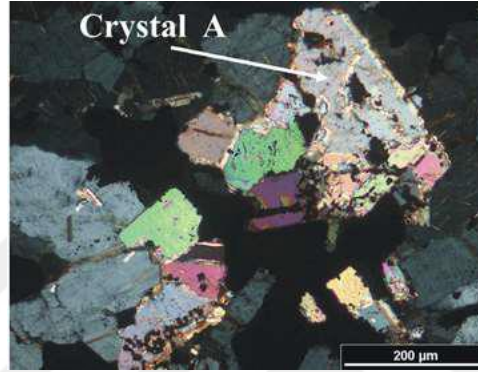
sentezlemek, sentezlenecek tozların görünür ve/veya ultraviyole (UV) ışık ile uyarılmaları sonucunda, ana kristal yapı ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) içerisindeki RE atom içeriğine bağlı olarak elektromanyetik spektrumun 430–730 nm dalga boyu aralığında mavi, yeşil, sarı ve kırmızı renk yayınının elde edilmesini sağlamak ve bu yeni sinoite fosfor sisteminde ortaya çıkacak renk merkezlerinin nedenini, yapı-özellik ilişkisine dayanarak XRD, lüminesans/katodolüminesans ve elektron mikroskopi (SEM ve TEM) esaslı teknikler ile mikrodan atomik seviyeye kadar karakterize etmektir.



2. LİTERATÜR ÖZETİ

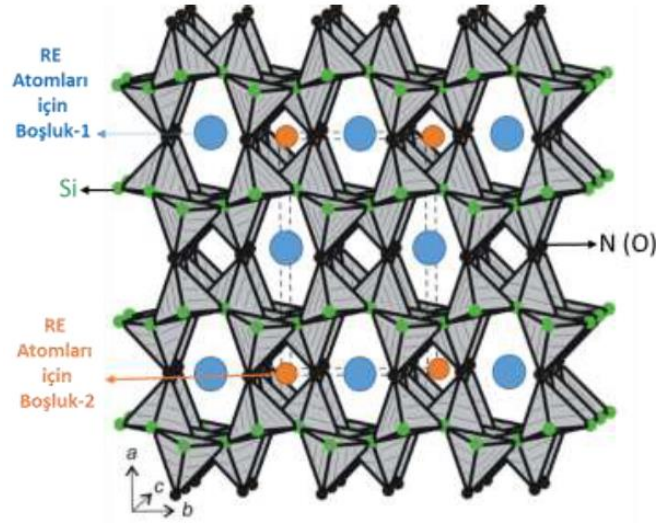
2.1. Si₂N₂O Seramiğinin Yapısal Ve Mekanik Özellikleri

Silikon oksinitrür, Si₂N₂O kimyasal bileşiminde yeryüzündeki en çok bulunan üç elementten oluşmaktadır. Mineralojik ismi ise sinoite'dir. Bu faz, yeryüzünde doğal olarak oluşmamakla beraber, ilk kez Neuschwanstein (EL6) meteorit içerisindeki enstatit fazı içerisine gömülü bir şekilde bulunarak keşfedilmiştir (Bischoff vd., 2005). Şekil 2.1, EL6 metoroiti içerisindeki sinoite kristallerinin polarize ışık mikroskobu görüntüsünü göstermektedir.



Şekil 2.1. EL6 metoroiti içerisindeki Sinoite kristallerinin polarize ışık mikroskobu görüntüsü (Bischoff vd., 2005). (Kristal A ile gösterilen bölge sinoite fazına karşılık gelmektedir).

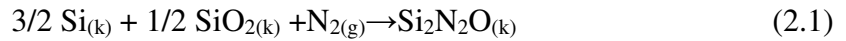
Si₂N₂O ayrıca SiO₂-Si₃N₄ ikili faz sistemindeki tek özel bileşik olup, kendisini özellikle yüksek sıcaklık yapısal seramik malzeme sınıfına dahil edecek kendine özgü birçok özellik sergilemektedir. Özellikle, 1600 °C'ye kadar havada mükemmel oksidasyon direnci, bozulma olmaksızın 1400 °C'ye kadar yüksek kırılma mukavemeti, çok düşük teorik yoğunluğu (2.81 g/cm³), yüksek sertlik (HV:17-22 GPa), düşük termal genleşme katsayısı (3.5 x 10⁻⁶ K⁻¹), iyi termal şok direnci ve 1800 °C'ye kadar yüksek termodinamik kararlılık sıcaklığı bu özelliklere örnek gösterilebilir (Tong vd., 2007). Bununla birlikte, Şekil 2.2' de ortorombik kristal yapısındaki Si₂N₂O'nun 'c' eksenı boyunca RE element atomlarını barındırabilecek büyük yapısal ara-yer boşluklarının bulunduğu görülebilmektedir. Çok daha ilginç bir şekilde, K. Keil ve C.A. Andersen 1965 yılında Nature'da Sinoite'in tespit edilmesine yönelik yayınladıkları makalede, elektron mikroprob analizinde, elektron bombardımanı altında EL6 metoroiti içerisindeki Sinoite kristallerinin parlak yeşilimsi bir lüminesans göstererek diğer kristallerden kolay bir şekilde ayrıldığını bildirmişlerdir (Keil ve Andersen, 1965).



Şekil 2.2 . Si_2N_2O 'nun kristal yapısında köşeleri paylaşılan SiN_3O tetrahedronları ile oluşturulan kristal yapı (Fu vd., 2010) (Si (yeşil), N (siyah) ve O (siyah) atomlarının Wcykoff pozisyonları sırasıyla 8b, 8b ve 4a siteleridir. Muhtemel RE katkı atomları için ara-yer atomikpozisyonları ayrıca mavi ve turuncu ile gösterilmiştir.)

2.2. Si_2N_2O Üretim Yöntemleri

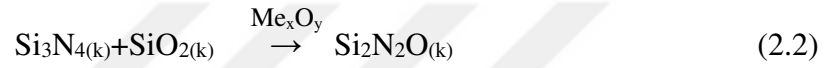
Sinoite (Si_2N_2O), Si ve SiO_2 toz karışımının 1700 °C'de nitrülenmesi ile aşağıda Denklem 2.1 ile gösterilen reaksiyona göre kendiliğinden (in-situ) oluşabilmektedir. Burada, katı-katı reaksiyon oluşum prensibine dayanan fabrikasyon işlemi esnasında Si ve SiO_2 bileşenlerinin birbirleri arasındaki tamamlanmamış reaksiyondan dolayı, genellikle ikincil fazlar olarak sistemde $\alpha/\beta-Si_3N_4$, $\alpha/\beta SiO_2$ ve Si az miktarda da olsa arta kalmaktadır. (Pradeilles vd.,2006).



Yukarıdaki Denklem 2.1'de gösterilen reaksiyonun çok yüksek sıcaklık ve reaksiyon süresinde gerçekleşmesi ve sonrasında ise sistemde ikincil fazların oluşması sebebi ile yeni alternatif sentez yöntemleri üzerinde durulmuştur. Bu problemlerden kaçınmak için öncelikle kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi veya SHS (self-propagating high-temperature synthesis) olarak adlandırılan metot kullanılmıştır. Burada, Si_2N_2O fazı başlangıç silisyum (Si) ve SiO_2 kaynağı olarak çöl kumundan hazırlanan bir karışımın basınçlı azot gazı altında yüksek ekzotermik reaksiyonların yardımıyla başarıyla sentezlenmiştir. Yine de ana faza ilave olarak küçük bir miktarda $\beta-Si_3N_4$ sistemde gözlemlenmiştir (Radwan vd., 2003). Devamında sinoite miktarını son üründe artırabilmek için SHS prosesinde yanma verimini geliştirmek amacıyla önceden ısıtılmış Si ve SiO_2 karışımı akışkan yüksek basınçlı azot gazı altında reaksiyona tabi tutulmuştur. Böylece, ağırlıkça %97'den fazla Si_2N_2O fazı elde edilmiştir (Pradeilles vd.,

2006). Mono faz $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ise in-situ reaktif yöntemin esas alındığı iki-kademeli bir nitrürleme prosesinin Si ve SiO_2 karışımına uygulanması ile üretilmiştir. Burada oluşan $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ kristallerinin ayrıca nano-ölçekte (yaklaşık 50 nm) oldukları bildirilmiştir (Shoujun and Li, 2013). Bununla birlikte, önemli miktarda $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ içeren $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, sol-jel yöntemi kullanılarak polisililoksikarbodiimit $[\text{SiOSi}(\text{NCN})_3]_n$ prekürsöründen elde edilen jelin azot atmosferi altında 1000-1500 °C arasında ısıtılması ile de üretilmiştir (Cheng vd., 2013).

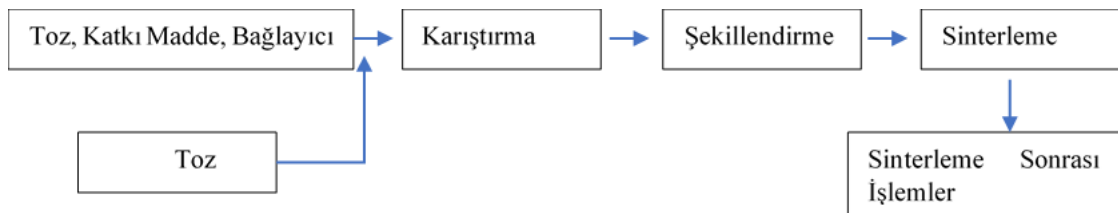
Bir metal oksidin (Me_xO_y) sisteme ilavesi ile oluşan sıvı fazın bulunmasına bağlı olarak, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 'nun ayrıca aşağıda Denklem 2.2 ile gösterilen reaksiyona göre sentezlenebileceği de bildirilmiştir (Tong vd., 2007).



Burada, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 'nun sentezlenme prosesi bir sıvı faz sinterleme mekanizması gerektirmektedir. Bu sıvı faz, metal oksit katkıları ve SiO_2 'nin reaksiyonu ile oluşmaktadır. Sonrasında, Si_3N_4 bu sıvı faz içerisinde çözünerek ve sıvı fazın SiO_2 içeriği ile reaksiyona girmesi sonucunda $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ elde edilmektedir. Genel olarak metal oksit ilavelerin cinsi ve miktarı oluşacak sıvı fazın viskozitesi ile ölçüsünü ve buna bağlı olarak da $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 'nun oluşum sıcaklığını belirlemektedir. Bu yaklaşımdan yola çıkarak, yoğun $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ seramikleri bir sinterleme katkısı olarak %2 mol Li_2O kullanılması durumunda, 1500 °C'de sıcak-presleme yöntemi yardımıyla başarıyla sentezlenmiştir (Tong vd., 2007).

2.3. Sinterleme

Sinterleme; ısı enerjisi yardımıyla seramik veya metal tozları yoğunlaştırma işlemidir. Malzeme sentezlenmesi ve üretiminin malzeme gelişimindeki önemi, sinterlemenin malzeme üretim teknolojisindeki rolünü pekiştirmektedir. Şekil 2.3, sinterlenen malzemelerin genel üretim modelini göstermektedir. Bu parçaların üretiminde çok çeşitli süreç adımları ve değişkenleri gereklidir. Sinterlemede, birçok teknik ve süreç parametreleri vardır (Rahaman, 2003; Kang, 2005).



Şekil 2.2. Sinterlenen malzemelerin genel üretim modeli (Kang, 2005)

Kompakt hale getirilmiş bir tozun, sinterlenip sinterlenmemesini ve sinterlenmiş mikroyapısını belirleyen parametreleri; malzeme değişkenleri ve süreç parametreleri olarak iki gruba ayırmak mümkündür. Tablo 2.1.'de bu iki gruba ait değişkenler gösterilmiştir.

Tablo 2.1. *Sinterleme ve mikroyapıyı etkileyen faktörler*

Hammaddeye bağlı değişkenler	Tanenin şekil, boyut ve dağılımı, topaklanma, karışabilirlik, kompozisyon, safsızlık, homojenlik, stokiyometri
Sinterleme sürecine bağlı değişkenler	Sıcaklık, basınç, süre, atmosfer, ısıtma ve soğutma hızı

Hammaddeyle ilgili değişkenler; kompakt tozun kimyasal kompozisyonu, toz boyutu, toz şekli, toz boyut dağılımı, toz topaklanma derecesi gibidir. Hammaddeye bağlı değişkenler; tanenin şekli ve boyutu, tane boyut dağılımı, tozun topaklanma derecesi, toz içerisindeki impürite miktarı ve stokiyometridir. Bu değişkenler sinterlenmek istenen tozun kompaktlanabilirliğine ve sinterlenebilirliğine etki eder.

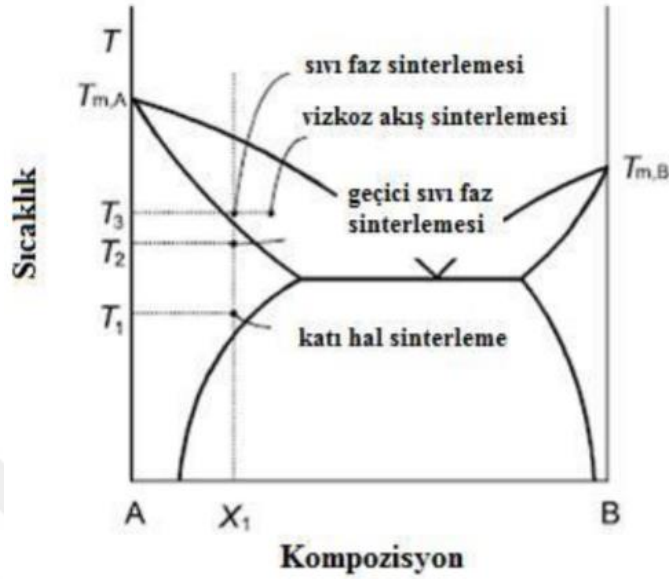
Sinterleme sürecine bağlı değişkenler; sıcaklık, zaman, atmosfer, basınç, ısıtma ve soğutma hızları gibi termodinamik değişkenlerdir. Sinterleme sürecindeki amaç; bulk bir malzeme üretmek ve mikroyapıyı istenen makro özellikleri sergilemek için kontrol etmektir. Mikroyapı kontrolü de bu parametrelerin tasarlanmasıyla gerçekleşir (Kang, 2005).

Sinterleme sürecini katı hal sinterleme ve sıvı faz sinterleme olarak iki ana grupta ele almak mümkündür.

2.3.1. Katı hal sinterleme

Katı hal sinterleme prensibi difüzyon esasına dayanmaktadır. Bu sürecin gerçekleşmesi için gerekli olan itici güç, toz taneleri arasında oluşan boyun bölgesi ile tozun yüzeyi arasındaki serbest enerji ve kimyasal potansiyel enerji farkından sağlanır. Boyun bölgesi, tozların birbirine difüzyonu sonucunda oluşur. Boyun bölgesindeki gaz basıncı düşer ve atomların boyun bölgesine olan difüzyonunun hızı atar. Katı faz sinterlemesi, kompakt toz sinterleme sıcaklığında katı halde tamamen yoğunlaştığında meydana gelirken, sıvı faz sinterlemesi, sinterleme sırasında kompakt tozda sıvı faz

mevcutken oluşur. Şekil 2.4'te katı hal ve sıvı faz sinterlemenin sıcaklık-kompozisyon diagramı gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Katı hal ve sıvı faz sinterlemenin sıcaklık-kompozisyon diagramı (Kang, 2005)

A-B tozlarının karışımından oluşan kompakt için, T_1 sıcaklığında katı hal sinterleme gerçekleşirken, T_3 sıcaklığında sıvı faz sinterleme gerçekleşir. Katı hal sinterlemesiyle karşılaştırıldığında, sıvı faz sinterlemesi mikroyapının kolay kontrolüne ve üretim maliyetinin azalmasına neden olur. Sıvı faz sinterleme diagramda da görüldüğü gibi daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ancak sıvı faz sinterlemede mikroyapı kontrolü daha kolaydır. Bununla birlikte, nihai ürünün mekanik özelliklerini olumsuz etkileyebilir. Tane sınır fazının özelliklerinin kullanıldığı bazı ürünler için sıvı faz sinterlemesi gereklidir (Kang, 2005).

Sistemdeki tozların yüzey enerjilerini azaltma eğilimi sinterleme sürecinin itici gücünü oluşturur. Yüzey enerjisi, sistemdeki porların giderilmeksizin tanenin büyümesi ya da gözeneklerin küçülerek yoğunlaşma işleminin gerçekleşmesi yollarıyla azaltılabilir. Bu iki durum birbirleriyle etkileşim içindedir. Sinterlemede bir başka önemli etken yoğunlaşma kinetiğidir. Yoğunlaşma termodinamik açısından elverişli olsa da yoğunlaşma kinetiği gerçek uygulamalar için çok yavaş olabilir ve sinterleme sürecinin tamamlanması için çok uzun süreye ihtiyaç duyulabilir. Bu da mikroyapıda tane büyümesi gibi istenmeyen durumların ortaya çıkmasına neden olabilir (Kang, 2005).

Kompakt tozun toplam yüzey enerjisi γA , γ özgül arayüzey enerjisi ve A toplam yüzey alanı olarak tanımlanır. Toplam enerjinin azalması şu şekilde ifade edilir:

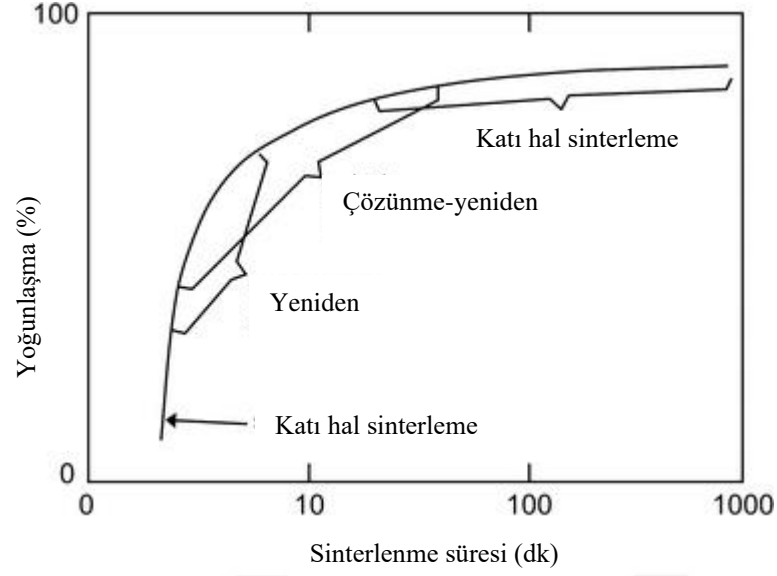
bileşenin ergimesi sonucu oluşabileceği gibi iki veya daha fazla bileşenin etkileşimi sonucu ötektik oluşumuyla oluşabilmektedir. Sıvı faz, sistemdeki bir bileşenin ergimesiyle ya da iki veya daha fazla bileşenin sıcaklıkla etkileşimi neticesinde ötektik oluşturmalarıyla meydana gelir ve bileşenlerin çözünürlük ilişkilerine bağlı olarak geçici veya kalıcı olabilir (Biswas, 2002).

Sıvı faz sinterlemenin kinetiği; sıvı içinde katının çözünebilirliğine, sıvı fazın katı taneleri ıslatmasına ve katı katı tane sınırı boyunca sıvının nüfuz etmesine bağlıdır. Ayrıca tane boyutu ve tane boyut dağılımı, sıcaklık, süre, basınç, atmosfer gibi değişkenler de sıvı fazla sinterlenen malzemenin karakteristiğine etki etmektedir. Sıvı faz sinterleme, üç aşamada gerçekleşir.

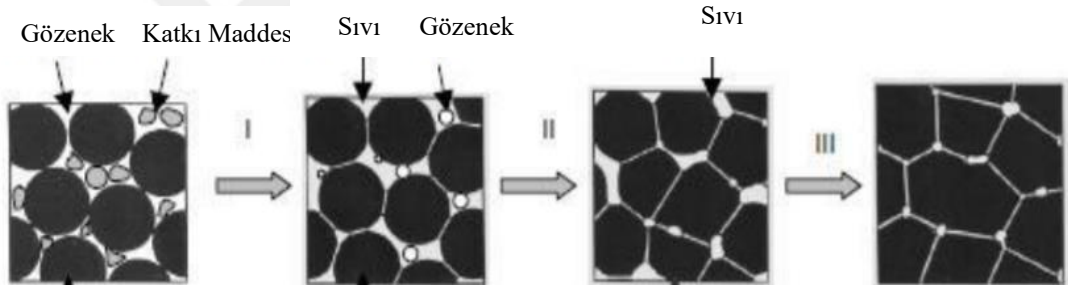
İlk aşama, yeniden düzenlenme aşamasıdır. Bu evrede taneler, kapiler basınç altında yeniden düzenlenir ve porlar sıvı faz ile dolar. Bu mekanizmaya bağlı olarak, yoğunlaşma, katı faz sinterlemeyle karşılaştırıldığında sinterlemenin erken aşamalarında olmaktadır. Sıvı hacim oranı, çözünebilirlik, ham yoğunluk, sıcaklık, ıslatma gibi parametreler bu prosesi etkilemektedir (Biswas, 2002).

İkinci aşama, çözünme-yeniden çökme aşamasıdır. Bu evrede; mikroyapının gelişimi, tane şeklinin düzenlenmesi ve tane büyümesi gerçekleşir. Küçük tanenin yüzey enerjisi, büyük tanelere oranla daha yüksektir. Taneler arasındaki bu yüzey enerjisi farkı kimyasal potansiyel gradyanı oluşturur. Bu da küçük tanelerin sıvı içinde çözünerek büyük tanelere taşınmasına ve yeniden çökmesine neden olur. Bu olaya ‘Ostwald Olgunlaşması’ denir. Çözünme-yeniden çökme aşamasında yapıdaki porlar giderilir, yoğunlaşma ve çekilme gerçekleşir (Biswas, 2002).

Üçüncü ve son aşama por uzaklaştırma aşamasıdır. Bu evre; %90-95 yoğunluğa ulaşıldıktan sonra başlar. Por uzaklaştırma aşamasında, bir önceki evrede meydana gelen porlar uzaklaştırılır. Bu evrede etkin olan parametreler; por içindeki gaz basıncı, porun çapı ve sıvı-gaz arayüzey enerjisidir. Eğer, porun çapı ve por içindeki gazın basıncı düşükse yoğunlaşma işlemi bu evrede de devam eder (Biswas, 2002). Şekil 2.6 ve 2.7’de sıvı faz sinterlenme aşamaları ve bu evrelerde mikroyapıda meydana gelen değişimler gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Sıvı faz sinterleme evrelerinin sinterlenme süresi- %yoğunlaşma grafiği üzerinde gösterimi (Biswas, 2002)

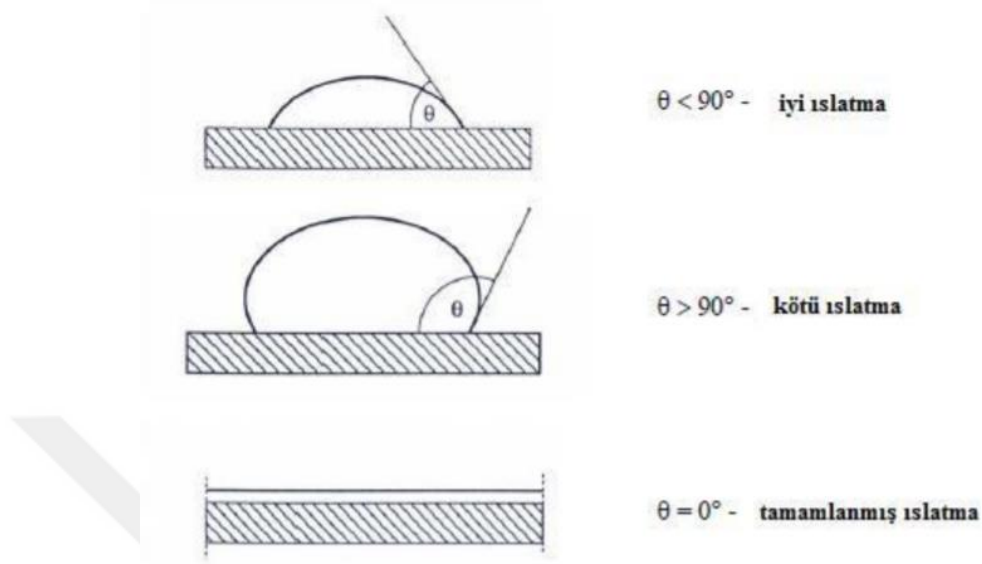


Şekil 2.7. Sıvı faz sinterleme esnasında mikroyapıda gerçekleşen değişimlerin şematik gösterimi (Peng, 2004).

Sıvı faz sinterlemesi, sıvı ve katı fazların bir arada olduğu bir sinterleme prosesidir ve sıvı fazın katı taneleri ıslatabilmesi, sıvı faz sinterleme için büyük bir önem taşımaktadır. Düşük yüzey gerilimine sahip sıvılar katıyı kolayca ıslatırken, yüksek yüzey gerilimine sahip sıvılar katı ile büyük temas açıları oluştururlar ve kötü bir ıslatma gösterirler. Şekil 2.8’de katı-sıvı arayüzey açısının ıslatma davranışı üzerindeki etkisi şematik olarak gösterilmiştir (Matovic, 2003).

Sıvı faz sinterlemenin itici gücü, yüzeyler arasındaki serbest enerjiyi azaltmaya yöneliktir. Katı-sıvı arasındaki açı ne kadar büyük olursa yani ıslatma ne kadar kötü olursa katı-sıvı arayüzey enerjisi de o kadar yüksek olur. Ayrıca ıslatma; katı-katı ve katı-gaz arayüzeylerini de ortadan kaldıracağından sistemin serbest enerjisini azaltmak,

ıslatmanın gerçekleşmesine bağlıdır. Bu nedenle ıslatmanın sağlanamadığı bir sistemde sıvı faz sinterlemenin gerçekleşmesi mümkün değildir (Matovic, 2003).

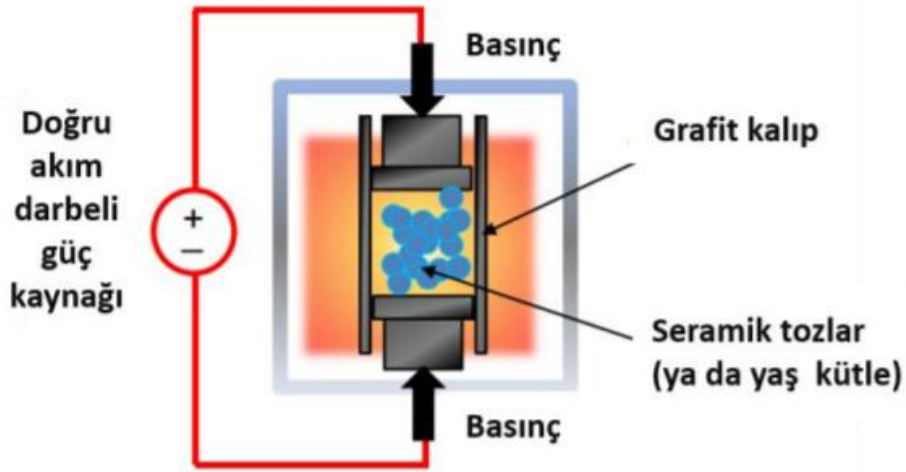


Şekil 2.8. Katı-sıvı arasında gerçekleşen ıslatma davranışının şematik gösterimi (Matovic, 2003)

2.3.3. Spark plazma sinterleme

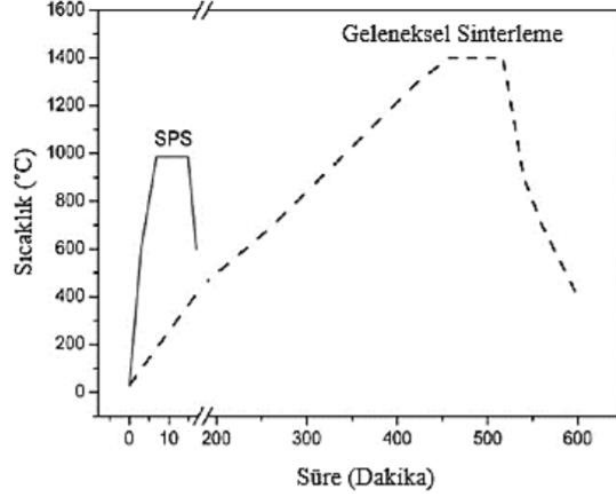
Spark plazma sinterleme (SPS) tekniği hızlı ısıtmanın elektrik akımı ile sağlandığı bir malzeme üretim teknolojisidir. Bu teknikte sinterleme işlemi elektriksel iletkenliği yüksek grafit kalıp içerisindeki toz partiküllerine uygulanan elektrik akımı neticesinde ısının hızlı bir şekilde artması ile gerçekleşmektedir. Geleneksel sinterleme teknikleriyle kıyaslandığında sinterleme işlemi daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa bekleme süresinde gerçekleşir. Bu teknikte, doğrudan sinterlenen partiküller üzerinden geçen elektrik akımı hızlı bir ısının hızlı bir biçimde yükselmesine neden olur. Diğer yandan, SPS prosesinde saatler alan bekleme süreleri dakikalara inmektedir. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) ve mikrodalga sinterlemeye benzer olarak kendi kendine ısıtma eylemini kullanılır. Ayrıca geleneksel sinterlemede saatleri bulan proses süreci SPS yöntemi ile dakikalar içinde gerçekleştirilir. SPS'in; kolay operasyon sağlaması, uygulanan enerjinin kontrol edilebilmesi, hızlı ısıtma ve soğutma, tam yoğunlukta ürünler elde edilebilmesi gibi birçok avantajı bulunmaktadır. Ancak simetrik şekillerde ürün zorunluluğu, çoklu üretim yapılamaması gibi dezavantajları da vardır (Crouch vd., 2017).

SPS prosesine ait şematik görünüm Şekil 2.9'da verilmiştir.



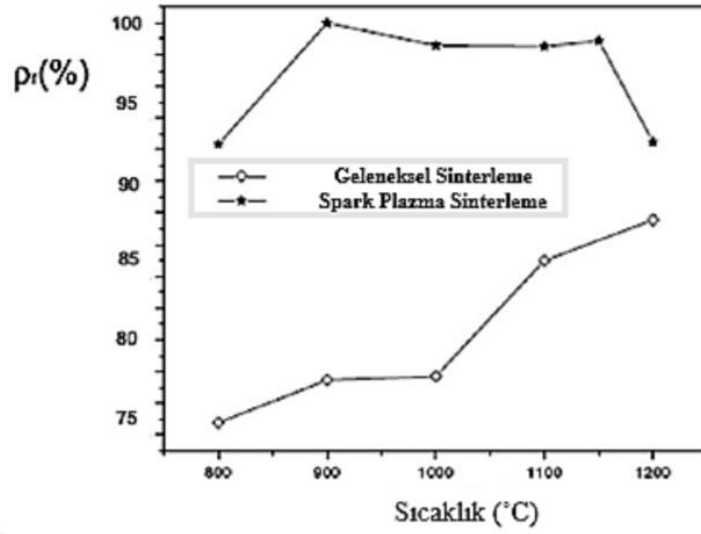
Şekil 2.9. SPS prosesinin şematik gösterimi (Crouch vd., 2017)

SPS yönteminde elde edilen efektif sinterleme hızının nedeni numunenin geleneksel yöntemlere göre dışarıdan değil, içeriden ısıtılıyor olmasıdır. Bunun yanı sıra basıncın ve sıcaklığın birlikte uygulanması, yüksek yoğunlukta ürünleri geleneksel sinterleme tekniklerine kıyasla daha düşük sıcaklıklarda elde etmeyi mümkün kılmaktadır (Mamedov, 2002). Şekil 2.10'da geleneksel sinterleme ve SPS arasındaki sıcaklık ve zaman farkı kıyaslanmıştır.



Şekil 2.10. Farklı sinterleme yöntemleri için % yoğunluk-sıcaklık grafiği (Hungria vd., 2009).

SPS yönteminde yüksek rölatif yoğunluğa sahip numuneler tane büyümesi gerçekleşmeksizin üretilir. Bu da elde edilen ürünün yüksek mekanik özelliklere sahip olmasını sağlar. Şekil 2.11'de geleneksel sinterleme ve SPS prosesleri neticesinde elde edilen rölatif yoğunluk/teorik yoğunluk değerlerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir.



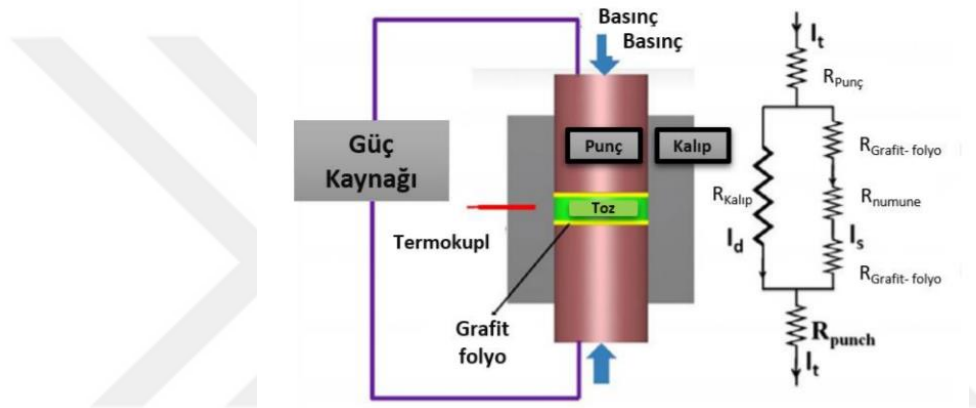
Şekil 2.11. SPS ve geleneksel sinterleme profillerinin kıyaslanması (Hungria vd., 2009)

SPS yönteminde toz, grafit kalıpların içine yerleştirilir ve baskı kalıplarıyla kapatılır. Hazırlanan kalıp, SPS cihazı haznesine yerleştirilir ve hazne kapatılır. Sonrasında sinterleme prosesinde kullanılacak atmosfer (argon ya da vakum gibi) sisteme sağlanır. Atmosfer kontrolü, spark plazma sinterleme prosesinde, geleneksel fırınlara göre daha kolaydır (Zhao vd., 2003; Mamedov, 2002).

SPS prosesinin işlem süresince genel olarak takip edilen adımlar kontrollü bir şekilde sağlanmalıdır. Deney süresince takip edilecek süre-sıcaklık modeli oluşturulur ve işlem süresince bu takip edilir. Yüksek direkt akım daha önce de bahsedildiği gibi grafit elektrotlar arasında iletilir ve tek eksenli yük aynı anda uygulanır. Numune joule ısıtma prensibine bağlı olarak ısıtılır ve toz partikülleri arasında oluşan etkisi ile daha hızlı ısınma ve kütle transferi sağlanır (Mamedov, 2002).

Joule ısıtma, malzemenin elektrik akışı yönünde direnç oluşturması neticesinde meydana gelmektedir. Malzemeden geçen elektrik akımının karesi ve direnç ile doğru orantılıdır. SPS prosesi boyunca, mümkün olan tüm alanlarda joule ısıtma meydana gelir. Partiküllerin birbiri ile temas halinde bulunduğu yerlerde oluşan joule ısıtma neticesinde tozların sinterlenmesi mümkün olmuştur. Bu nedenle tozların anlık rölatif yoğunlukları direnci etkilemektedir ve yoğunlaştırma prosesinde önemli bir faktör olarak yer almaktadır. Sinterleme boyunca yoğunlaşmanın gerçekleşmesi ile malzemenin gösterdiği direnç giderek azalmaktadır. Sinterleme prosesinin ilk aşamasında sergilenen direnç en yüksek değerindedir.

SPS süresince sergilenen dirençte meydana gelen değişimleri daha iyi anlamak için spark plazma sinterlemenin Omik devre yapısı önem taşımaktadır. SPS prosesine eşdeğer Omik devrenin yapısı Şekil 2.12’de verilmiştir. Toplam akım (I_t), kalıptan geçen akımın (I_d) ve numuneden geçen akımın (I_s) toplamıdır. Metallerin spark plazma sinterlenmesin süresince, yoğunluk artışı sağlanırken, minimum akım kalıba doğru ilerler. Bu nedenle numuneden geçen akım total akım olarak kabul görmektedir ($I_s=I_t$). Böyle bir senaryo içerisinde, joule ısıtma, punç, grafit folyo ve numune montajından kaynaklanan nihai direncin sonucudur. Değişen sıcaklıkla grafit-punç ve folyonun direnci sabit kabul edilmektedir (Chawake vd., 2014).



Şekil 2.12. SPS prosesinde kullanılan grafit-baskı kalıbı kurulumu (solda); bu sisteme eşdeğer omik devrenin görünümü (sağda) (Chowake vd., 2014)

2.4. Lüminesans Olayının Mekanizması

Foton, elektron, elektriksel alan, radyasyon gibi bir uyarıcı tarafından uyarılması neticesinde kararsız hale geçen atom ya da moleküllerin, tekrar kararlı hallerine geçerken soğurdukları enerjiyi dışarıya ışık olarak vermeleri durumuna lüminesans adı verilir. Lüminesans türü, malzemenin hangi tür uyarıcıya maruz bırakılmasına göre değişiklik gösterir.

Fotolüminesans; yarı iletken ya da yalıtkan bir malzemenin UV, IR ve görünür bölgedeki ışık ile uyarılması sırasında meydana gelen ışık yayma olayıdır.

Radyolüminesans (Radioluminescence); malzemelerin X-ışınları, beta ışınları ve gama ışınları ile uyarılmasıyla ışık yaymaları olayıdır.

Optiksel uyarımlı lüminesans; yalıtkan ya da yarı iletken malzemelerin herhangi bir radyasyon kaynağına maruz kalmasından sonra görünür bölgedeki herhangi bir ışık kaynağı ile uyarılması sonucunda gerçekleşen bir ışık yayma olayıdır.

Biyolüminesans; canlı bir organizmada kimyasal bir reaksiyon esnasında meydana gelen ışık yayma olayıdır.

Kimyasal lüminesans; kimyasal reaksiyon esnasında yayımlanan ışık olayıdır.

Elektrolüminesans; malzemelerin elektrik alan kullanılarak uyarılması esnasında meydana gelen ışık yayım olayıdır.

Lyolüminesans; çözelti formundaki malzemelerin içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda malzemelerin uyarılması ile oluşan ışık yayım olayıdır.

Triboluminescence; yarı iletken ya da yalıtkan bir malzemenin üzerindeki sürtünme yolu ile uyarılması sonucunda meydana gelen ışık yayım olayıdır.

Katodolüminesans; malzemelerin yüksek enerjili elektronlar kullanılarak uyarılması sırasında gerçekleşen ışık yayma olayıdır.

Uyarım kaynağından bağımsız olarak, lüminesans işleminin son hali, yayılan radyasyonun dalga boyunun λ olduğu E_1 ve E_2 gibi iki enerji seviyesi arasındaki bir elektronik geçiş olacaktır:

$$hc/\lambda = E_2 - E_1 \quad (2.4)$$

Burada; h planck sabiti, c ışığın uzaydaki hızını, E_1 ve E_2 ise band enerjilerini temsil etmektedir. E_1 ve E_2 , enerji seviyelerinin iki grubu olduğundan, genelde tek bir yayınım dalga boyu yerine dalga boylarının bir bandı gözlenir. Uyarım sonlandığında yayınının E_1 ve E_2 enerji seviyeleri arasındaki geçişin ömrüne eşit bir zaman daha devam etmesi beklenir. Buna floresans denir. Bununla birlikte, lüminesans olayı beklenilenden daha uzun süre devam edebilir. Bu durum ise fosforesans olarak isimlendirilir. Fosforesansı, E_2 'den daha düşük enerjili kararlı olmayan hallerin varlığına bağlayabiliriz. Elektronlar, tuzak olarak adlandırılan bu bölgelere düşebilir ve ısı uyarma onları belli bir zaman sonra serbest bırakana kadar orada bağlı kalabilirler. Fosforesans özelliği gösteren maddeler, genelde içlerindeki aktivatör olarak adlandırılan safsızlıkların varlığına bağlıdır. Bunlar, birçok kristal örgüsü iyonu ile yer değiştirirler. Aktivatör iyonundaki yük, örgü iyonu yüküyle özdeş olmadıkça yük dengesi bozulacak ve ancak birkaç örgüye girebileceklerdir. Bu durumdaki aktivatörün geliştirilmiş çözünürlüğü farklı iyonik yüklü başka safsızlık atomlarının varlığına yol açacaktır. Bunlar, aktivatör ortakları (yardımcıları) olarak bilinirler (Wilson and Hawkes, 1998).

Enerji seviyelerinin iki ana tipini aktivatör iyonu ile ilgili olan ve aktivatör iyonlarının varlığı sebebiyle geliştirilmiş konak örgüyle ilgili olan olarak ikiye ayrılır. Bu iki tipe esirasıyla ‘karakteristik’ ve ‘karakteristik olmayan’ lüminesans maddeleri denir.

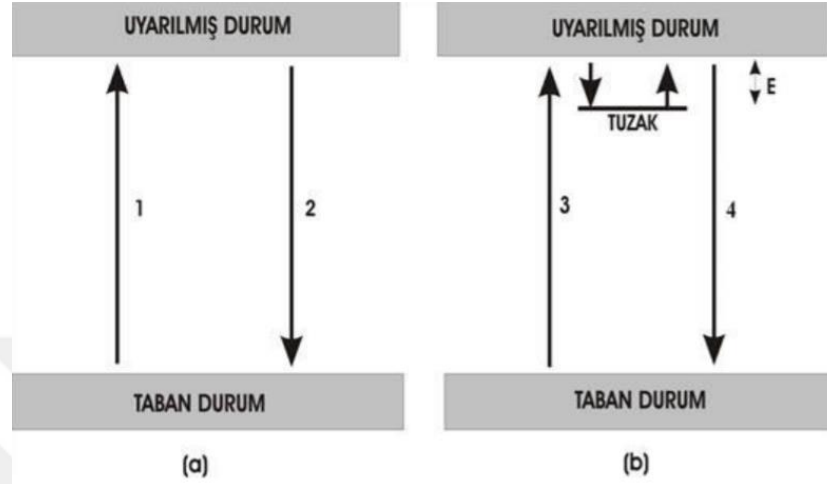
Karakteristik lüminesansta uyarma enerjisi genelde aktivatör iyonuna çok çabuk (10^{-8} sn’den daha kısa sürede) aktarılır. Lüminesansın devamlılığı, bundan sonra tamamen aktivatörün uyarılmış hal seviyelerinin ömürleri sebebiyledir. Atomik elektrik dipol geçişleri için bu 10^{-8} sn mertebesindeyken, böyle geçişlerin yasaklanmış olması bu süreyi çok daha fazla uzatabilir. Böylece floresans karakteristik lüminesansla belirsiz olmayan bir şekilde düşünölemeyebilir (Wilson and Hawkes, 1998).

Karakteristik olmayan lüminesans maddelerinde aktivatör ve aktivatör ortakları genelde bir arada bulunurlar. Bunlar maddede alıcı ve verici enerji seviyelerini oluştururlar. Fosforlarda bu enerji seviyeleri sırasıyla hol ve elektron kapanları olarak bilinirler. Katı içinde enerji soğurulması fazladan elektron-hol çiftleri üretir; hol yakalama ihtimali, elektron yakalama ihtimalinden oldukça büyük olduğundan fazlalık hollerin birçoğu çabucak yakalanır. Böylece yakalanmış bir holün komşuluğunda kendini bulan bir elektron bu holle birleşebilir ve lüminesans üretebilir. Bununla birlikte, elektronlar kristal boyunca ilerledikçe kendilerini yakalanmayla karşı karşıya bulurlar. Elektron kapanları, serbest hollerin yeterli sayıda bulunduğu yerlerde yeniden bir araya gelme (rekombinasyon) merkezleri olarak rol oynayabilir, fakat yakalanma farklılıklarındaki olasılık buna engel olur. Böylece yeniden yakalanma ve yakalanmış bir hol ile yeniden birleşmeye devam eder (Wilson and Hawkes, 1998).

Şekil 2.13’te floresans ve fosforesans olaylarının şematik görünümü verilmiştir. Buna göre; bir uyarıcı tarafından uyarılan yarıiletken ya da yalıtkan bir kristalde değerlik bandında kararlı halde bulunan bir elektron aldığı enerji neticesinde uyarılmış duruma geçer (1.Geçiş). Bu elektron daha sonra tekrar kararlı halde bulunduğu değerlik bandına geçebilir ve bu esnada lüminesans olayı gerçekleşir (2.Geçiş) (McKeever, 1985).

1935 yılında Jablonski tarafından yapılan modellemeye göre (Şekil 2.13-b) taban durum ile uyarılmış durum arasında yasak band olarak ifade edilen yarı kararlı bir tuzak bölge tanımlanarak fosforesans olayı açıklanmıştır. Bu modellemeye göre uyarılmış elektron (3.Geçiş) yarı kararlı seviyedeki yasak band aralığında tuzaklanabilir ve taban durumuna geçmesi engellebilir. Bu durumda elektronun yarı kararlı seviyeden kurtarıp

kararlı seviyeye dönmesi için tuzak derinliğini ifade eden bir enerji (E) gereklidir. Uyarıcı tarafından sağlanan bu enerji ile elektron önce uyarılmış duruma sonra da taban durumuna yani kararlı seviyeye geçer. (4.Geçiş) Bu olay esnasında tabanlar arasındaki enerji farkını ışık olarak yansıtır ve bu olaya fosforesans olayı denir (McKeever, 1985).

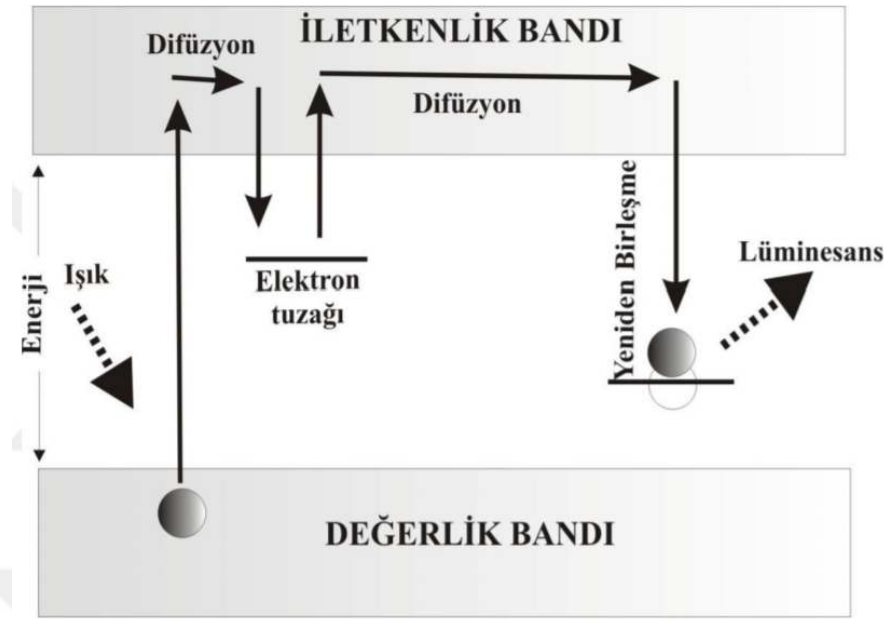


Şekil 2.13. a) florans ve b) fosforesans olaylarının şematik gösterimi (McKeever, 1985)

2.4.1. Fotolüminesans

Fotolüminesans; yarıiletken ya da yalıtkan bir malzemenin optik uyarıcılar tarafından uyarılması neticesinde malzemenin değerlik bandında bulunan elektronun önce iletkenlik bandına daha sonra da birleşme merkezinde bulunan bir boşlukla birleşerek tekrar değerlik bandına dönmesi ve bu esnada bandlar arasındaki enerji farkını dışarıya ışık olarak yansıtması sonucunda gerçekleşen bir olaydır. PL olayının şematik gösterimi Şekil 2.14'te verilmiştir (Kibar, 2007).

Katı bir malzemenin lazer ya da UV ışık gibi optik bir uyarım kaynağı tarafından uyarılması neticesinde, malzemenin ışımaya şiddetini ve dalgaboyunu gösteren PL spektrumları elde edilir. PL spektrumları sayesinde, malzemenin atomik ve kristal yapısındaki kusurlar, tuzak merkezleri gibi malzemenin yapısı hakkında bilgi elde edilir (Kibar, 2007).



Şekil 2.14. Fotolüminesans olayının şematik gösterimi (Kibar, 2007)

2.4.2. Nadir toprak (RE) oksitlerinin lüminesans özellikleri

Bugüne kadar RE oksitlerinin lüminesans özellikleri ile ilgili pek çok araştırma yapılmıştır. Telefon, televizyon, bilgisayar ekranları, aydınlatma sistemleri, katı hal lazerleri gibi çeşitli uygulama alanlarında RE oksitlerinin lüminesans özelliklerinden yararlanılmaktadır (Gordon, 2006; Gaspar vd., 2010; Miyata, 2014).

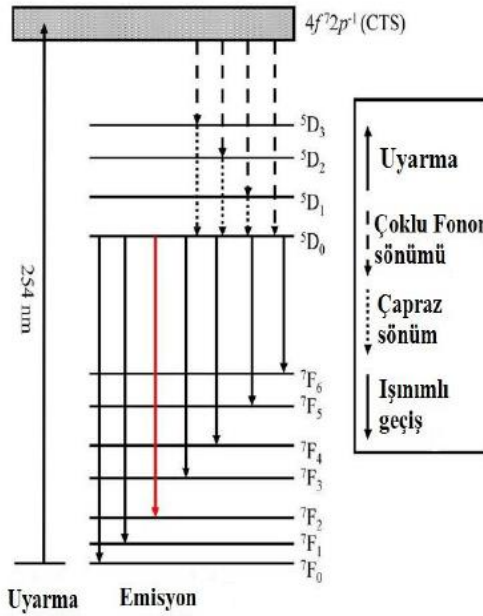
Nadir toprak iyonlarının lüminesansı, spektral yoğunluk ve çizgi genişliğinde belirgin farklılık gösteren birkaç elektronik geçiş şekli ile karakterize edilir (Tanner, 2010). Bu geçişler aşağıda verilmiştir.

$4f \rightarrow 4f$ geçişlerinde, elektronlar aynı RE^{+3} iyonunun $4f$ orbitalinin farklı enerji seviyeleri arasında transfer edilir. $4f$ orbitalindeki enerji seviyeleri aynı parite olduğundan, $4f \rightarrow 4f$ elektronik geçişler parite seçim kuralına göre yasaklanmasına rağmen RE oksitlerinin elektron titreşim kuplajı ve düzensiz kristal alana sahip olma özelliklerinden dolayı $4f \rightarrow 4f$ geçişi gerçekleşir (Yanagida, 2018).

$4f \rightarrow 5d$ geçişlerinde, $4f$ orbitalinde bulunan elektronlardan biri, aynı RE^{+3} iyonu içinde daha yüksek bir enerji seviyesine sahip $5d$ orbitaline geçer. Bu geçişler $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ olarak gösterilir. $4f \rightarrow 4f$ geçişlerinin aksine, bu elektronik geçişlere izin verilmektedir ve absorpsiyon spektrumlarında geniş ve güçlü tepeler olarak gözlemlenmektedir. Bu yüzden $4f \rightarrow 5d$ geçişi beyaz ışık eldesi için önemlidir. Ce_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Lu_2O_3 ve

Tb₂O₃ nadir toprak oksitleri de bu geçişi göstermektedirler (Mahajan, 2010); (Yanagida, 2018).

Şekil 2.15'te Eu₂O₃ şematik enerji seviye diyagramı verilmektedir. Belli bir dalga boyunda uyarılan elektronlar, çeşitli ⁵D seviyelerini işgal etmek için radyal olmayan bir şekilde geçiş yaparlar (⁵D_J, J = 0,1, 2,3). Yüksek ⁵D seviyelerinden (⁵D_J, J> 0) gelen elektronlar çapraz gevşeterek (cross-relaxation) ⁵D₀ seviyesine geçer ve ⁵D₀ enerji seviyesini doldurur. Ayrıca, bu elektronlar radyal olarak ⁷F enerji seviyelerine geçer (⁷F_J, J = 0-6). ⁵D₀ → ⁷F₂ geçişi, diğer geçişlere göre daha baskındır (Mahajan, 2010; Yanagida, 2018).



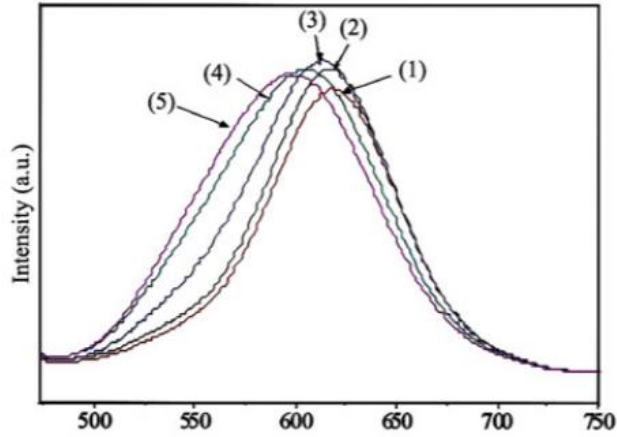
Şekil 2.15. Eu₂O₃'ün emisyon geçişlerini gösteren şematik enerji seviyesi diyagramı (Mahajan, 2010).

Yük transfer durumu geçişlerinde, O₂ iyonunun 2p elektronlarından biri, RE⁺³ iyonunun 4f orbitalinde daha yüksek bir enerji seviyesine kadar uyarılır. Bu geçişler 4fⁿ → 4fⁿ⁺¹ 2p⁻¹ şeklinde gösterilir. 4f-5d geçişlerine benzer şekilde, bu elektronik geçişlere de izin verilir ve absorpsiyon spektrumlarında geniş ve yoğun pikler olarak bulunurlar (Mahajan, 2010).

Projede kullanılan RE oksitlerinin PL özelliklerine dair yapılan bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir.

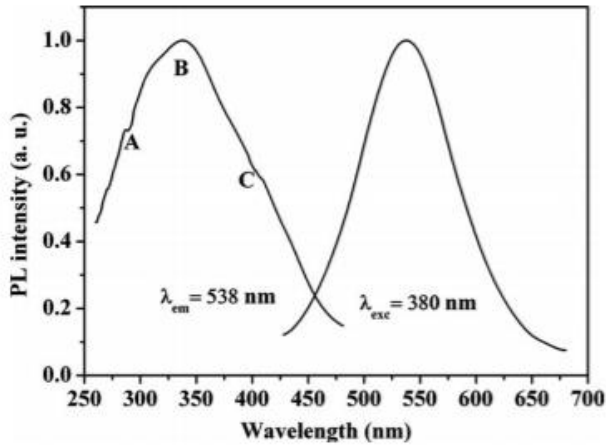
Literatürde Si₂N₂O seramiğine monofaz konut yapı olarak kullanıldığı herhangi bir çalışma bulunmamakla birlikte, Shen ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada Eu⁺² ile katkılanmış CaAlSiN_{3(1-x)}-Si₂N₂O_(x) ikili fazının fotoluminesans özellikleri incelenmiş ve

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ miktarının artışıyla birlikte yayının pikinin 645 nm'den 605 nm'ye kaydığı saptanmıştır. İlgili grafik Şekil 2.16'da verilmiştir (Shen vd. 2010).



Şekil 2.16. Molce %0.8 Eu^{+2} katkılanmış $\text{CaAlSiN}_3(1-x)\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O}(x)$ ikili fazının yayının spektrumu (1) $x=0$, (2) $x=0.05$ (3) $x=0.15$ (4) $x=0.2$ (5) $x=0.3$ (Shen vd. 2010).

Song ve ark. tarafından yapılan bir diğer çalışmada farklı konsantrasyonlarda Eu^{+2} ile aktive edilmiş $\text{CaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ tozunun PL özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada araştırmacılar 400-700 nm band aralığında yayının spektrumu tespit etmişler ve artan Eu^{+2} katkısıyla birlikte yayının pikinin 499 nm'den 550 nm'ye kaydığını bildirmişlerdir. Bu çalışmaya ait PL spektrumu Şekil 2.17'de verilmiştir. (Song vd., 2009).

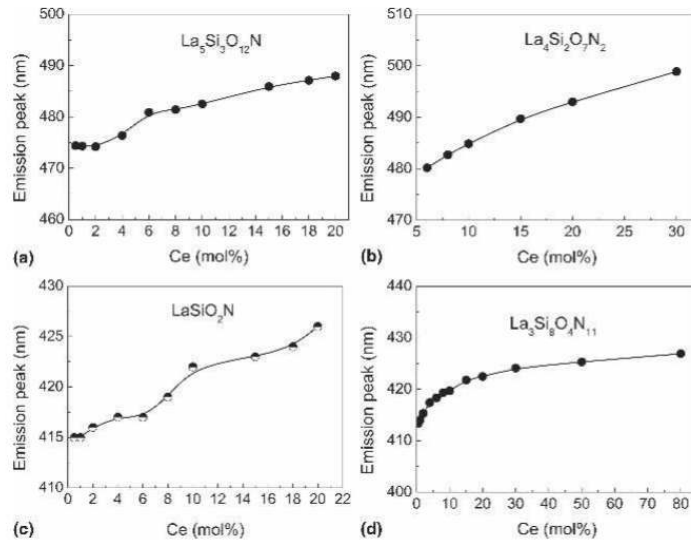


Şekil 2.17. Molce %2 Eu^{+2} katkılanmış $\text{CaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ tozunun uyarım ve yayının spekturumu (Song vd., 2009).

Wu ve ark. tarafından yapılan bir diğer çalışmada LiSi_2N_3 konut yapısına Eu^{+2} ve $\text{Eu}^{+2}\text{-Ce}^{+3}$ katkılanmış ve Ce^{+3} iyonundan Eu^{+2} iyonuna gerçekleşen enerji transferi neticesine malzemenin PL özelliklerinde meydana gelen değişim incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Ce^{+3} katkısının red-shifte neden olduğu ve $\text{Eu}^{+2}\text{-Ce}^{+3}$ ikili katkısının

konut yapıda 556-606 nm aralığında pik veren geniş bir band aralığında yayılımı sergilediği tespit edilmiştir (Wu vd., 2014).

Bir diğer çalışmada Dierre ve ark. çeşitli lantan silikon oksinitrit konut yapılarına Ce^{+3} katkılamışlar ve PL özelliklerini araştırmışlardır. Araştırmacılar, bu çalışmada en yüksek yayılım şiddetinin ortorombik kristal yapıya sahip $La_3Si_8O_4N_{11}$ fazında gerçekleştiğini ve artan Ce^{+3} miktarının red-shifte neden olduğunu açıklamışlardır. Bahsedilen çalışmaya ait Ce^{+3} katkı miktarının farklı konut yapıların yayılım şiddetlerine etkisini gösteren grafik Şekil 2.18’de verilmiştir (Dierre vd., 2007).

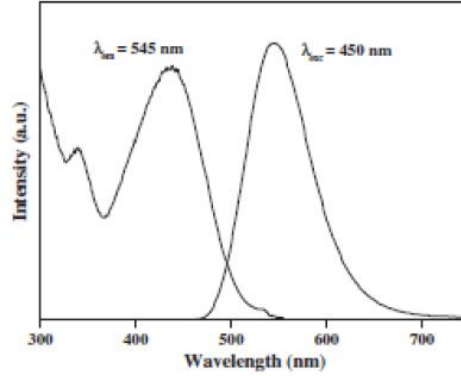


Şekil 2.18. Ce^{+3} konsantrasyonunun yayılım dalga boylarına etkisi (Dierre vd., 2007).

İbrahim ve ark tarafından yapılan bir diğer çalışmada molce %6.3 oranında Sm^{+3} ile katkılanan $LaSi_3N_5$ fosforunun 561-597-645 nm dalga boylarında üç ayrı pik veren bir yayılım spektrumu sergilediği tespit edilmişti (İbrahim vd., 2014). Burada baskın olan pikler turuncu renge karşılık gelen 597 nm ve kırmızı renge karşılık gelen 645 nm’dir. Bu üç pik $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J=5/2, 7/2, 9/2$) geçişlerini temsil etmektedir.

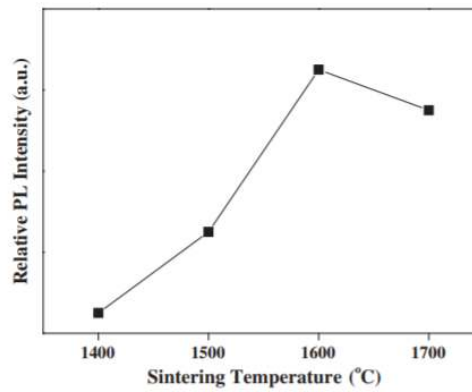
Bu çalışmaya benzer olarak Sun ve ark. da $Y_2Si_4N_6C$ konut yapısına Sm^{+3} katkılamışlar ve benzer dalga boylarında (568-607-654 nm) üç ayrı yayılım piki elde etmişlerdir. Ancak burada bir önceki çalışmadan farklı olarak $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ geçişinin temsil ettiği 645 nm dalga boyundaki pikin en düşük şiddette olduğunu belirlemişlerdir. Araştırmacılar aynı zamanda Sm^{+3} konsantrasyonunun PL özelliğe etkisini de incelemişler ve molce %1.2 Sm^{+3} katkısının en yüksek yayılım şiddetine sahip olduğunu göstermişlerdir (Sun vd., 2012).

Choi ve arkadaşları, Yb^{+2} katkıladıkları $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ 'u SPS metodu kullanarak üretmişlerdir. Bu çalışmada Yb^{+2} katkılı konut yapının PL özellikleri incelenmiştir. Şekil 2.19'da ilgili çalışmaya ait uyarım ve yayılım spektrumu verilmiştir. Buna göre Yb^{+2} katkıladıkları $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ fosforunun 450 nm'de uyarılması neticesinde 545 nm dalga boyunda yayılımı sergilemiştir. Bu yayılım $4f^{13}5d^1 \rightarrow 4f^{14}$ geçişini temsil etmektedir (Choi vd., 2011).



Şekil 2.19. SPS yöntemiyle sinterlenen $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Yb}^{+2}$ fosforuna ait PL spektrumu (Choi vd., 2011)

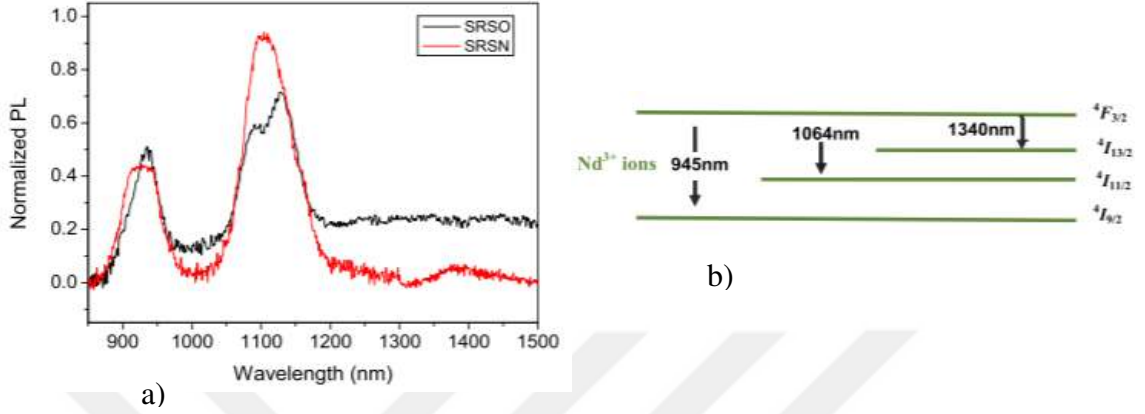
Araştırmacılar aynı zamanda SPS yöntemiyle sinterlenen $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ fosforunun sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen yayılım şiddetini de incelemişler ve en 1400 °C'den 1600 °C'ye kadar yayılım şiddetinin arttığını, sıcaklığın, 1600 °C'nin üzerine çıkmasıyla birlikte yayılım şiddetinin azaldığını tespit etmişlerdir. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen yayılım şiddetinin grafiği Şekil 2.20'de gösterilmiştir (Choi vd., 2011).



Şekil 2.20. SPS yöntemiyle sinterlenen $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Yb}^{+2}$ fosforunun sinterleme sıcaklığı-yayılım şiddeti grafiği (Choi vd., 2011).

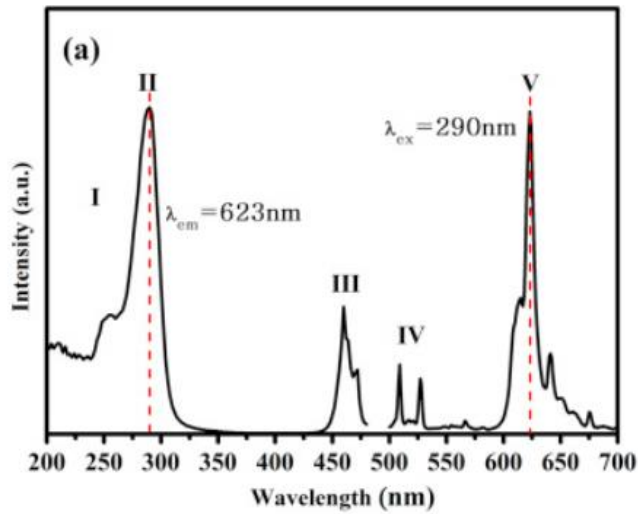
Nd^{+3} iyonu genelde görünür olmayan kızılötesi bölgede yayılımı sergilemektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda Nd^{+3} iyonunun görünür olmayan kızılötesi bölgede yayılımı sergiledikleri gösterilmiştir. Pirasteh ve ark. tarafından yapılan 'Guided photoluminescence study of Nd-doped silicon rich silicon oxide (SRSO) and silicon rich

silicon nitride waveguides (SRSN)' adlı bir çalışmada Nd^{+3} katkıladıkları SRSO ve SRSN filmlerinin PL ölçümleri yapılmış ve 945-1064-1340 nm dalga boylarında yayılım elde etmişlerdir. İlgili grafik ve bu dalga boylarına karşılık gelen elektron geçişlerinin şematik gösterimi Şekil 2.21'de verilmiştir (Pirasteh vd., 2013).



Şekil 2.21. 488 nm dalga boyunda lazer ile uyarılan SRSO ve SRSN filmlerinin a) PL spektrumu ve b) yayılım piklerine karşılık gelen elektron geçişlerinin şematik gösterimi (Pirasteh vd., 2013).

Şekil 2.22'de Yu ve ark. tarafından yapılan Pr^{+3} ile katkılanan β -SiAlON fosforuna ait PL spektrumu verilmiştir. Bu çalışmada; polimerden türetilmiş başlangıç tozları 1650 °C sıcaklıkta sinterlenmiş ve sinterlenen fosforlar 290 nm dalga boyunda uyarılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre β -SiAlON: Pr^{+3} , en şiddetli yayılımı V. bölgede gösterilen ve $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ geçişine karşılık gelen 623 nm dalga boyunda elde etmişlerdir. III. bölgedeki 460-480 nm aralığındaki yayılım $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$, $^3\text{P}_1$ ve $^3\text{P}_2$, IV. bölgede gösterilen 500-530 nm'deki yayılım da $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ geçişi kaynaklıdır (Yu vd., 2017).



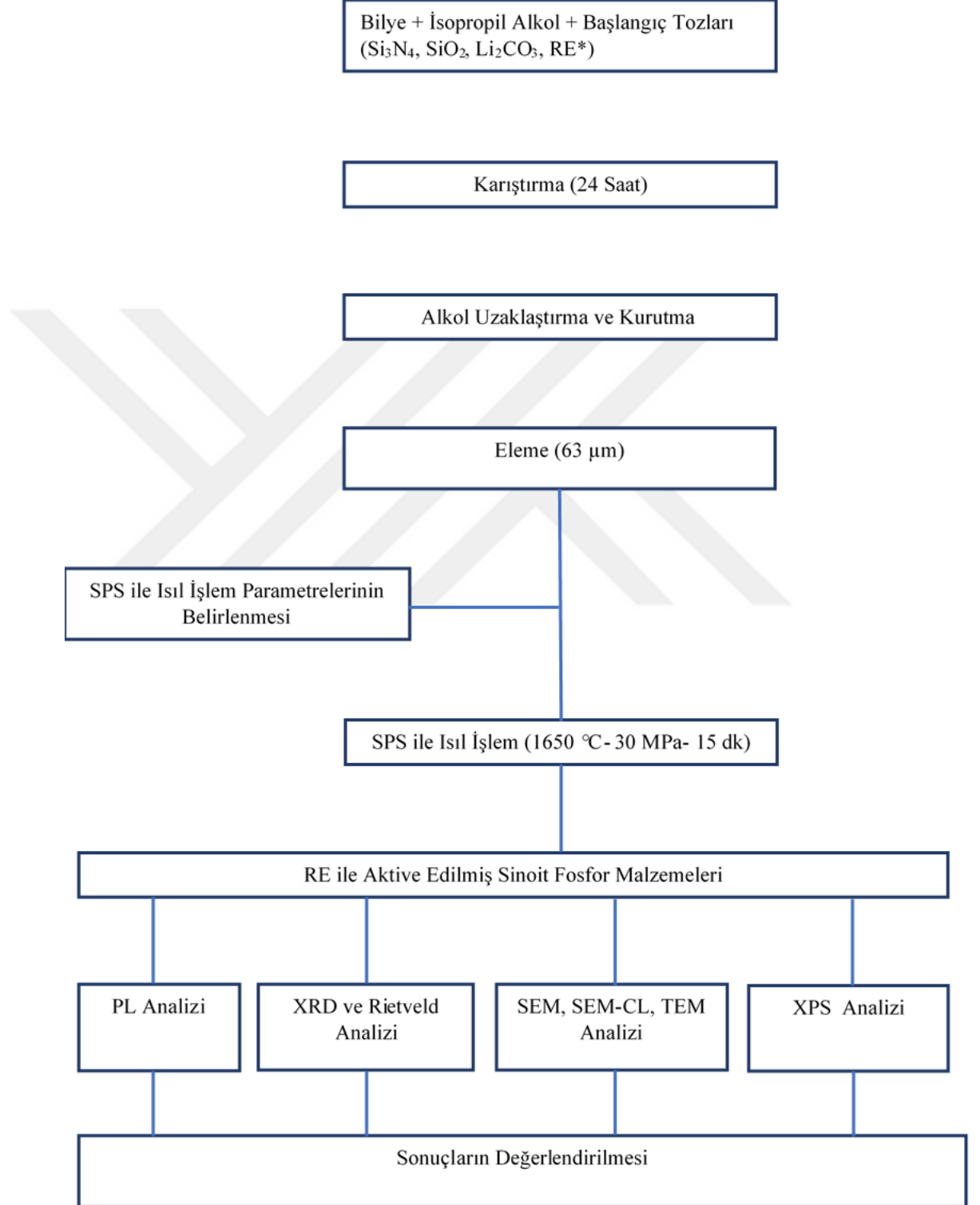
Şekil 2.22. β -SiAlON: Pr^{+3} fosforuna ait PL spektrumu (Yu vd., 2017)

Tb⁺³ iyonunun PL özellikleri ile ilgili yapılan bir çalışmada Jeong ve ark, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) yöntemi ile Tb⁺³ katkılı silikon oksinitrit film üretmişler ve PL özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda katkısız konut yapının 550 nm civarında, Tb⁺³ ile katkılanmış filmlerin ise 488-544-590 nm’de yayınım piki sergiledikleri tespit edilmiştir. Elde edilen bu dalga boylarındaki pikler sırasıyla ⁵D₄ → ⁷F₆, ⁷F₅, ⁷F₄ kaynaklıdır (Jeong vd., 2006).

He ve ark. tarafından yapılan bir başka çalışmada β-NaLuF₄ konut yapısına Eu⁺³, Ce⁺³ ve Tb⁺³ iyonlarının ikili-tekli katkılarının PL özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre Ce⁺³-Tb⁺³ ikili katkısında, sabit Tb⁺³ konsantrasyonunda Ce⁺³ miktarının molce %2.5’ten %5’e artması yayınım şiddetini arttırırken %5’in üzerinde Ce⁺³ katkısının yayınım şiddetini azalttığını belirlenmiştir. Bu durumun sebebi olarak; Ce⁺³ iyon konsantrasyonunun %2.5’ten %5’e çıkarılmasıyla enerjiyi sağlayan ve Tb⁺³ iyonuna aktaran Ce⁺³ miktarı arttığından yayınım şiddetinde artış gözlenir. Ce⁺³ konsantrasyonu daha da arttırıldığında komşu Ce⁺³ iyonları arasındaki mesafe kısalmış ve bu iyonlar arasındaki etkileşim artar. Bu durum konsantrasyona bağlı sönümlenme ile sonuçlanır (He vd., 2012).

3. MALZEME VE YÖNTEM

Yapılan literatür çalışmaları neticesinde bu projede elde edilmek istenen sinoit fosfor malzemelerinin üretim aşamaları Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Deneyisel süreç akış şeması

3.1. SPS Yöntemiyle Si₂N₂O Sentezi İçin Kompozisyon Tasarımı

Bu projede SPS yöntemi ile Si₂N₂O fazının sentezlenmesi için Denklem 2.2 kullanılmıştır. Si₂N₂O kafes oluşumunu kolaylaştırmak için amorf yapıda SiO₂ tozu, sıvı faz oluşumu için gerekli olan Li₂O kaynağı olarak Li₂CO₃ kullanılmıştır. Buna göre Si₂N₂O fazının üretimi için gerek duyulan başlangıç tozlarının miktarları hesaplanmış ve Tablo 3.1’de sunulmuştur.

Tablo 3.1. Si₂N₂O sentezi için gerekli olan hammadde ve miktarları

Başlangıç Tozu	Moleküler Ağırlık (gr/mol)	Mol x Moleküler Ağırlık (gr)	Ağırlıkça Yüzde Değerleri (%)
Si ₃ N ₄	140.28	0.5x140.28=70.14	68.99
SiO ₂	60.08	0.5x 60.08=30.04	29.55
Li ₂ CO ₃	73.89	0.02x 73.89=1.48	1.46

3.2. SPS Yöntemiyle Si₂N₂O Sentezi İçin Sinterleme Parametrelerinin Belirlenmesi

SPS yöntemiyle Si₂N₂O sentezi için farklı sıcaklık, basınç ve bekleme sürelerinde çalışmalar yapılmış ve en yüksek Si₂N₂O fazının sentezlendiği değerler saptanmıştır. Her bir parametre için ideal değer belirlenirken, diğer parametreler sabit tutulmuş ve optimizasyonu yapılan parametre değerleri değiştirilmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmalarına ait değerler Tablo 3.2’de sunulmuştur.

Tablo 3.2. SPS yöntemi ile Si₂N₂O sentezi için yapılan optimizasyon çalışmalarına ait değerler

Numune Adı	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Bekleme Süresi (dk)
A1	1500	30	15
A2	1550	30	15
A3	1575	30	15
A4	1600	30	15
A5	1630	30	15
A6	1650	30	15
A7	1675	30	15
A8	1650	50	15

Tablo 3.2 (Devam) SPS yöntemi ile Si_2N_2O sentezi için yapılan optimizasyon çalışmalarına ait değerler

A9	1650	20	15
A10	1650	40	15
A11	1650	30	12.5
A12	1650	30	17.5
A13	1650	30	20

3.3. RE ile Aktive Edilmiş Si_2N_2O İçin Kompozisyon Tasarımı

SPS yöntemi ile $Si_2N_2O:RE$ esaslı fosfor malzeme üretimi için Denklem 2.2'den yararlanılmış ve RE kaynakları olarak Eu_2O_3 , Yb_2O_3 , Sm_2O_3 , CeO_2 , Nb_2O_3 , Pr_2O_3 ve Tb_2O_3 tozları molce %0.02, %0.04, %0.06, %0.08, %0.1 ve %0.12 oranlarında katkılanarak her bir RE için altışar numune hazırlanmıştır. Hazırlanan numune kompozisyonlarının miktarları ve sinterleme parametreleri Tablo 3.3'te gösterilmiştir.

Tablo 3.3. $Si_2N_2O:Eu^{+2/+3}$ üretimi için kullanılan hammadde miktarları ve sinterleme parametreleri

Numune Adı	Kullanılan Hammaddeler (gr)	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Bekleme Süresi (dk)
E1	SiO_2 (1.48) Si_3N_4 (3.45) Li_2O_3 (0.073) Eu_2O_3 (0.0070)	1650	30	15
E2	SiO_2 (1.48) Si_3N_4 (3.45) Li_2O_3 (0.073) Eu_2O_3 (0.0140)	1650	30	15
E3	SiO_2 (1.48) Si_3N_4 (3.45) Li_2O_3 (0.073) Eu_2O_3 (0.0211)	1650	30	15
E4	SiO_2 (1.48) Si_3N_4 (3.45) Li_2O_3 (0.073) Eu_2O_3 (0.0281)	1650	30	15
E5	SiO_2 (1.48) Si_3N_4 (3.45) Li_2O_3 (0.073) Eu_2O_3 (0.0352)	1650	30	15
E6	SiO_2 (1.48) Si_3N_4 (3.45) Li_2O_3 (0.073) Eu_2O_3 (0.0422)	1650	30	15

Tablo 3.4. $Si_2N_2O:Sm^{+3}$ üretimi için kullanılan hammadde miktarları ve sinterleme parametreleri

Numune Adı	Kullanılan Hammaddeler (gr)	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Bekleme Süresi (dk)
S1	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Sm ₂ O ₃ (0.0070)	1650	30	15
S2	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Sm ₂ O ₃ (0.0139)	1650	30	15
S3	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Sm ₂ O ₃ (0.0209)	1650	30	15
S4	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Sm ₂ O ₃ (0.0279)	1650	30	15
S5	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Sm ₂ O ₃ (0.0349)	1650	30	15
S6	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Sm ₂ O ₃ (0.0418)	1650	30	15

Tablo 3.5. $Si_2N_2O:Yb^{+3}$ üretimi için kullanılan hammadde miktarları ve sinterleme parametreleri

Numune Adı	Kullanılan Hammaddeler (gr)	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Bekleme Süresi (dk)
Y1	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Yb ₂ O ₃ (0.0079)	1650	30	15
Y2	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Yb ₂ O ₃ (0.0158)	1650	30	15
Y3	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Yb ₂ O ₃ (0.0236)	1650	30	15
Y4	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Yb ₂ O ₃ (0.0315)	1650	30	15
Y5	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Yb ₂ O ₃ (0.0394)	1650	30	15
Y6	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Yb ₂ O ₃ (0.0473)	1650	30	15

Tablo 3.6. $Si_2N_2O:Ce^{+3/+4}$ üretimi için kullanılan hammadde miktarları ve sinterleme parametreleri

Numune Adı	Kullanılan Hammaddeler (gr)	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Bekleme Süresi (dk)
C1	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) CeO ₂ (0.0069)	1650	30	15
C2	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) CeO ₂ (0.0138)	1650	30	15
C3	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) CeO ₂ (0.0206)	1650	30	15
C4	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) CeO ₂ (0.0275)	1650	30	15
C5	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) CeO ₂ (0.0344)	1650	30	15
C6	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) CeO ₂ (0.0413)	1650	30	15

Tablo 3.7. $Si_2N_2O:Nd^{+3}$ üretimi için kullanılan hammadde miktarları ve sinterleme parametreleri

Numune Adı	Kullanılan Hammaddeler (gr)	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Bekleme Süresi (dk)
N1	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Nd ₂ O ₃ (0.0067)	1650	30	15
N2	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Nd ₂ O ₃ (0.0135)	1650	30	15
N3	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Nd ₂ O ₃ (0.0202)	1650	30	15
N4	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Nd ₂ O ₃ (0.0269)	1650	30	15
N5	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Nd ₂ O ₃ (0.0336)	1650	30	15
N6	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Nd ₂ O ₃ (0.0404)	1650	30	15

Tablo 3.8. $Si_2N_2O:Pr^{+3}$ üretimi için kullanılan hammadde miktarları ve sinterleme parametreleri

Numune Adı	Kullanılan Hammaddeler (gr)	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Bekleme Süresi (dk)
P1	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Pr ₂ O ₃ (0.0066)	1650	30	15
P2	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Pr ₂ O ₃ (0.0132)	1650	30	15
P3	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Pr ₂ O ₃ (0.0198)	1650	30	15
P4	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Pr ₂ O ₃ (0.0264)	1650	30	15
P5	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Pr ₂ O ₃ (0.0330)	1650	30	15
P6	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Pr ₂ O ₃ (0.0396)	1650	30	15

Tablo 3.9. $Si_2N_2O:Tb^{+3}$ üretimi için kullanılan hammadde miktarları ve sinterleme parametreleri

Numune Adı	Kullanılan Hammaddeler (gr)	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Bekleme Süresi (dk)
T1	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Tb ₂ O ₃ (0.0073)	1650	30	15
T2	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Tb ₂ O ₃ (0.0146)	1650	30	15
T3	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Tb ₂ O ₃ (0.0219)	1650	30	15
T4	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Tb ₂ O ₃ (0.0293)	1650	30	15
T5	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Tb ₂ O ₃ (0.0366)	1650	30	15
T6	SiO ₂ (1.48) Si ₃ N ₄ (3.45) Li ₂ O ₃ (0.073) Tb ₂ O ₃ (0.0439)	1650	30	15

3.4. Hammadde Hazırlama, Karıştırma ve Kurutma

Reçeteleri belirlenen kompozisyonlar, Bölüm 3.1 ve 3.3'te belirtilen miktarlarda tartımları yapılarak toz ağırlığının 1.5 katı kadar isopropil alkol ve 2.5 katı kadar 2 mm çaplarında Si_3N_4 bilyelerle birlikte Si_3N_4 hazne içine konularak bilyeli değirmende 24 saat boyunca 300 devir/dakika ile karıştırılmışlardır. Sonrasında evaporatör yardımıyla karışım içerişindeki alkol uçurulmuş ve 80 °C sıcaklığındaki etüvde 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Homojen şekilde dağılmış olan toz yığını 63 μm 'lik elek açıklığına sahip elekten geçirilerek elek altında kalan tozlar sinterleme işlemi için hazır hale getirilmiştir.

3.5. Spark Plazma Sinterleme

Sinterleme işlemi için hazır hale getirilen tozlar 20 mm çapında kesit boşluğuna sahip grafit kalıplara konmuş ve Eskişehir Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan FCT GmbH marka HPD25 model SPS cihazında bölüm 3.1-3.3'te verilen parametrelerde sinterlenmiştir. Sinterleme esnasında ısı yalıtımı sağlamak için grafit kalıplar 2 cm kalınlığında ısı yalıtım battaniyesi ile sarılmıştır. Ayrıca, kalıp ile toz arasındaki ısı iletimini arttırmak ve tozun grafit kalıba yapışmasını önlemek amacı ile grafit kalıbın içi 1 mm kalınlığında grafit kağıt ile kaplanmıştır. Sinterleme boyunca basınç kontrolü, panç hareketini gösteren fırın dışında yer alan paneldeki grafik ile, sıcaklık kontrolü ise grafit kalıp üzerinden değer alan optik pirometre yardımıyla sağlanmıştır.

3.6. Karakterizasyon İşlemleri

Sentezlenen RE katkılı ve katkısız $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ numuneleri; X-ışını kırınım (XRD), fotolüminesans(PL), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji saçılımlı X-ışınları spektrometre (EDX), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), SEM tabanlı katodolüminesans (SEM-CL) ve X-ışını fotoelektron spektrometre (XPS) analizleri yapılarak karakterize edilmiştir.

3.6.1. Karakterizasyon işlemleri için numune hazırlama

Sinterlenen numuneler üzerindeki grafit kağıt kalıntıları 60 gritlik SiC zımpara kağıdı kullanılarak temizlenmiş ve parlatma işlemi için soğuk bakalit kalıplara alınmıştır. Kalıplara alınan numuneler Struers Tegramin 25 marka otomatik parlatma cihazında parlatılmıştır. Parlatma işlemi sırasıyla su eşliğinde 2 dk MD-Piano keçe, 9 μm sentetik elmas solüsyon eşliğinde 10 dk MD-Largo keçe, 3 μm sentetik elmas solüsyon eşliğinde 12 dk MD-Dac keçe ve 1 μm sentetik elmas eşliğinde 14 dk MD-Nap keçe kullanılarak

yapılmıştır. Parlatılan numuneler soğuk kalıptan çıkarılarak karakterizasyon işlemleri için hazır hale getirilmiştir.

3.6.2. X-ışını kırınım (XRD) analizi

SPS yöntemi ile sentezlenmiş $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fazının ve fosforların mikroyapılarında gelişen fazlar hakkında bir ön bilgiye ulaşabilmek için X-ışını difraksiyon (XRD) analizi kullanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, sentezlenen $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fazı ve fosforları Eskişehir Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Rigaku Miniflex marka ve model X-ışınları difraktometresinde 40 kV hızlandırma voltajı ve 15 mA akım uygulanarak üretilen $\text{Cu-K}\alpha_1$ (1,54 Å) karakteristik X-ışını radyasyonu ile $2\theta=0,02^\circ$ genişliğindeki bir adımı 1 sn bekleyerek $5-80^\circ$ arasındaki bütün kırınım açılarının taranması sonucunda karakterize edilmiştir. Elde edilen kırınım piklerinden malzeme içerisinde bulunan fazların oranları ve sinoit kafes parametreleri Eskişehir Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan MAUD yazılımı yardımıyla tespit edilmiştir.

3.6.3. Fotolüminesans (PL) analizi

RE oksitleri ile aktive edilmiş $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fosforların ve RE katkısız $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 'nun uyarılma ve dalga boyu ölçümleri, PTI-Photon Technology International marka QUANTAMASTERTM 30 model fosforesans spektrofotometre cihazında hızlandırma kaynağı olarak 150 W bir ksenon (Xe) lamba kullanarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. PL analizinde öncelikle numunelerin 200-400 nm dalga boyu aralığındaki ön-tarama fotolüminesans ölçümlerinden kaydedilen en yüksek şiddette ışıma yaptığı uyarılma dalga boyu ile uyarılmış ve RE katkılı ve katkısız numunelerin ışıma yaptığı karakteristik dalga boyu tespit edilmiştir.

3.6.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçınımlı X-ışınları spektrometre (EDX) analizleri

Numunelerin faz karakteristikleri, tane boyut dağılımları ve yüzey morfolojileri gibi mikroyapısal özellikleri ile RE (Sm, Yb, Eu)'lerinin $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ taneleri içerisindeki varlıkları ve mikroyapıdaki fazların genel kimyasal kompozisyonları hakkındaki bilgiler bir alan yayılım elektron tabancasına (FEG) sahip SUPRA ve Phenom ProX Desktop marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak belirlenmiştir. Burada 0-20 keV hızlandırma voltajlarında ikincil ve geri yansıyan elektron görüntüleme (SEI/BSEI) tekniklerini kullanarak numunelerin yüzey ve kimyasal özellikleri incelenmiştir.

3.6.5. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri

En yüksek oranda RE katkılı ve katkısız $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ numuneleri, galyum iyonları kullanılarak Focus Ion Beam (FIB) yöntemiyle hazırlanmış ve TEM analizleri için hazır hale getirilmiştir. FIB ile hazırlanan numuneler, Jeol 2100F marka ve model TEM cihazında; TEM-BF, STEM görüntüleme ve STEM modunda yüksek çözünürlüklü EDX elementel haritalama analizi yapılarak karakterize edilmiştir.

3.6.6. SEM tabanlı katodoluminesans (SEM-CL) analizleri

En yüksek oranda RE katkılı ve katkısız $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ numunelerinin elektron demeti enerjisi ile uyarılmaları sonucu sergileyecekleri luminesans özellikleri 20 kV hızlandırma voltajına sahip elektron demetleri kullanılarak Gatan MonoCL4 marka ve model cihaz ile incelenmiştir. Bu analizde SEM-CL görüntüleri; kırmızı, mavi ve yeşil filtreler kullanılarak renklendirilmiş ve numunelerin karakteristik dalga boyuna karşılık gelen renkler tespit edilmiştir.

3.6.7. X-Işını fotoelektron spektrometresi (XPS) analizleri

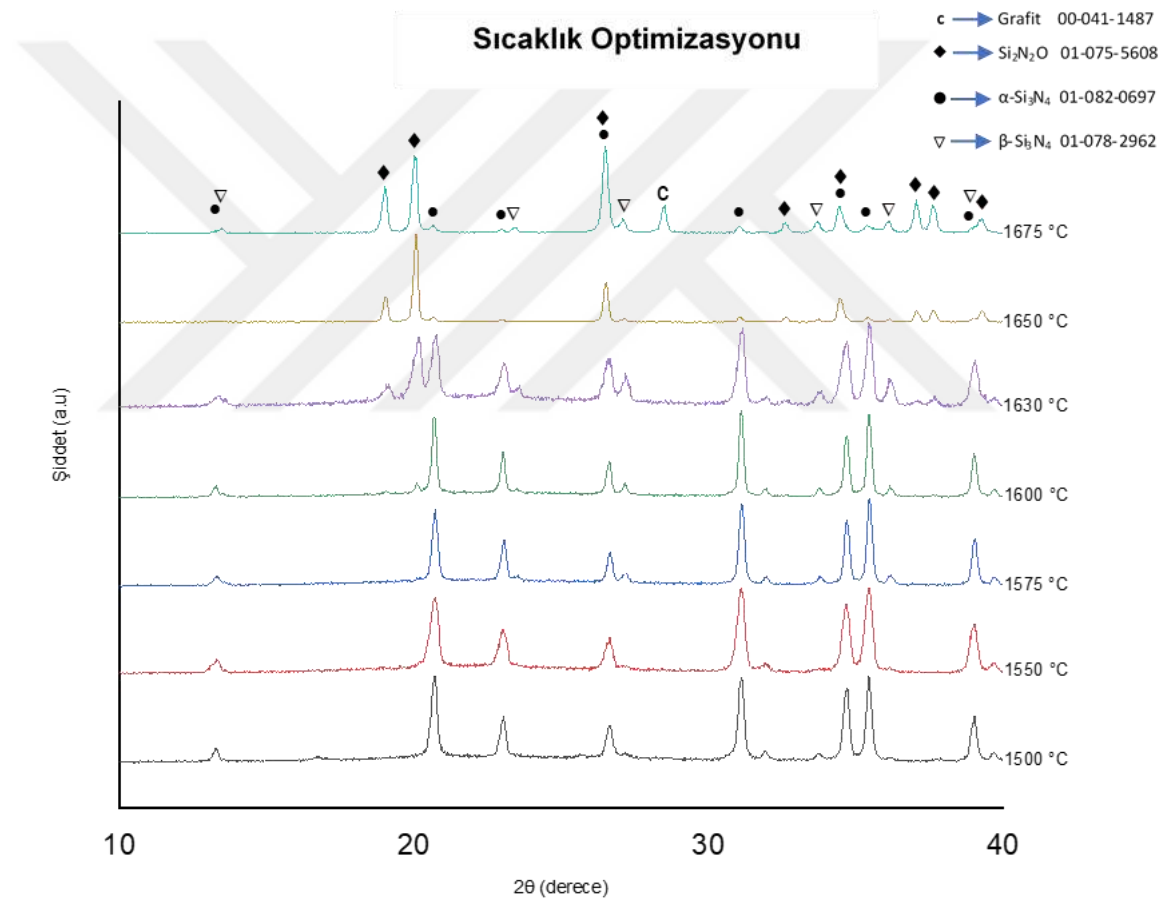
En yüksek RE katkı oranına sahip ve katkısız $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ numuneleri parlatılıp argon gazıyla aşındırılarak XPS analizi için hazır hale getirilmiş ve anafaz içerisindeki RE iyonlarının varlığı her iyon için spesifik bağ enerjisi bölgelerine yüksek çözünürlüklü spektrum ölçümü yapılarak belirlenmiştir.

4. BULGULAR

4.1. SPS Yöntemiyle Si₂N₂O Sentezi İçin Optimum Parametrelerin Belirlenmesi

4.1.1. Sıcaklık optimizasyonu

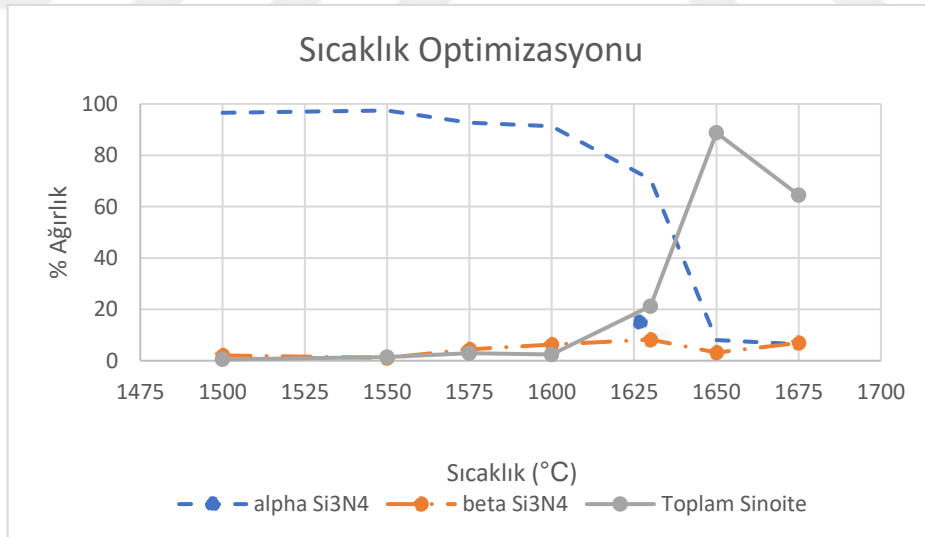
Optimizasyon çalışmalarına, öncelikle sıcaklık parametresinden başlanmış ve literatürde farklı yöntemlerle sentezlenen Si₂N₂O sentezleme parametrelerinden yararlanılarak 15 dk bekleme süresi ve 30 MPa basınç altında en yüksek sinoit miktarını oluşturmak için 1500 °C den başlayarak SPS yöntemiyle ısıt işlem uygulanmıştır (Tong vd., 2007). Elde edilen numunelere ait XRD grafiği ve elde edilen fazlar Şekil 4.1 ve Tablo 4.1’de sunulmuştur.



Şekil 4.1. SPS yöntemiyle sabit basınç (30MPa) ve bekleme süresinde (15 dk) 1500 °C-1675°C arasında farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin XRD grafiği

Tablo 4.1. SPS yöntemiyle sabit basınç (30MPa) ve bekleme süresinde (15 dk) 1500 °C-1675°C arasında farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelere ait fazlar ve sinterleme parametreleri

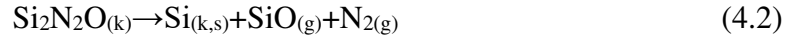
Numune Adı	Başlangıç Tozları (% Ağırlık)	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Bekleme Süresi (dk)	Elde Edilen Fazlar
A1	α -Si ₃ N ₄ (68.99) Amorf SiO ₂ (29.55) Li ₂ CO ₃ (1.46)	1500	30	15	Si ₂ N ₂ O α -Si ₃ N ₄ β -Si ₃ N ₄
A2	α -Si ₃ N ₄ (68.99) Amorf SiO ₂ (29.55) Li ₂ CO ₃ (1.46)	1550	30	15	Si ₂ N ₂ O α -Si ₃ N ₄ β -Si ₃ N ₄
A3	α -Si ₃ N ₄ (68.99) Amorf SiO ₂ (29.55) Li ₂ CO ₃ (1.46)	1575	30	15	Si ₂ N ₂ O α -Si ₃ N ₄ β -Si ₃ N ₄
A4	α -Si ₃ N ₄ (68.99) Amorf SiO ₂ (29.55) Li ₂ CO ₃ (1.46)	1600	30	15	Si ₂ N ₂ O α -Si ₃ N ₄ β -Si ₃ N ₄
A5	α -Si ₃ N ₄ (68.99) Amorf SiO ₂ (29.55) Li ₂ CO ₃ (1.46)	1630	30	15	Si ₂ N ₂ O α -Si ₃ N ₄ β -Si ₃ N ₄
A6	α -Si ₃ N ₄ (68.99) Amorf SiO ₂ (29.55) Li ₂ CO ₃ (1.46)	1650	30	15	Si ₂ N ₂ O α -Si ₃ N ₄ β -Si ₃ N ₄
A7	α -Si ₃ N ₄ (68.99) Amorf SiO ₂ (29.55) Li ₂ CO ₃ (1.46)	1675	30	15	Si ₂ N ₂ O α -Si ₃ N ₄ β -Si ₃ N ₄ C



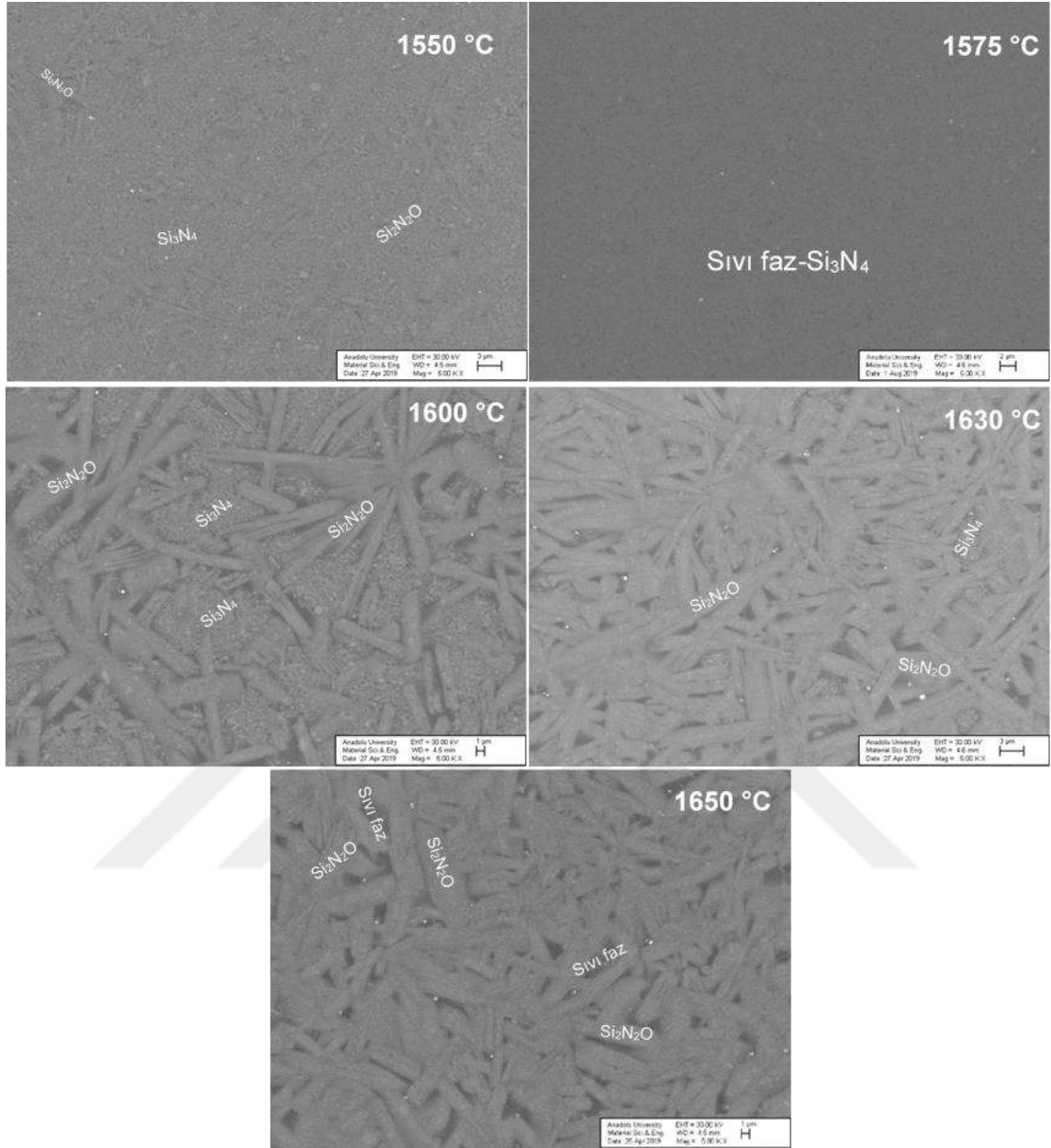
Şekil 4.2. SPS yöntemiyle sabit basınç (30MPa) ve bekleme süresinde (15 dk) 1500 °C-1675 °C arasında farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin ağırlıkça % faz değişimleri

Tablo 4.1, Şekil 4.1 ve 4.2 birlikte incelendiğinde en yüksek Si₂N₂O oranının (~%90) 1650 °C de sinterlenen numuneye ait olduğu görülebilir. 1650 °C’den daha düşük sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde Si₂N₂O fazı görülse de istenilen orana ulaşamamıştır. 1650 °C’ye kadar artan sıcaklıkla birlikte Si₂N₂O oranının artması sıcaklığın, Si₂N₂O fazının oluşumuna katkı sağladığının göstergesidir.

1650 °C de sinterlenen numunede az da olsa α - β Si_3N_4 fazının bulunmasından dolayı sinterleme sıcaklığı 1675 °C'ye yükseltilmiş ancak sıcaklıkla birlikte oluşan ikincil fazların oranı da artmıştır. Bunun nedeni $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ve/veya Si_3N_4 fazının kritik sıcaklığın üzerinde dekompoze olmasıyla açıklanabilir. Denklem 4.1, 4.2 ve 4.3'te $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ve Si_3N_4 fazlarının dekompozisyon denklemleri verilmiştir (Rocabois vd., 1996).

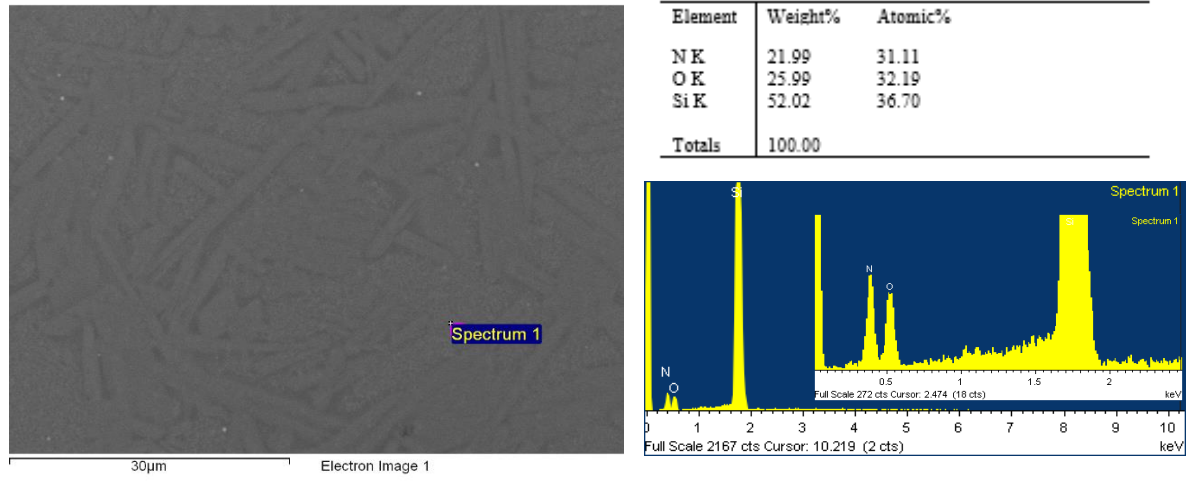


Ayrıca 1675 °C'de sinterlenen numunede gözlemlenen karbonun kullanılan grafit kalıp kaynaklı olduğu ve sıcaklık artışıyla birlikte artan difüzyon katsayısının; karbonun, sinterlenen numune içerisine nüfuz etmesi için gerekli şartları sağladığından dolayı olabileceği düşünülmüştür. Yapılan optimizasyon çalışmalarına ait geri yansıyan elektron (BSE) SEM görüntüleri Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

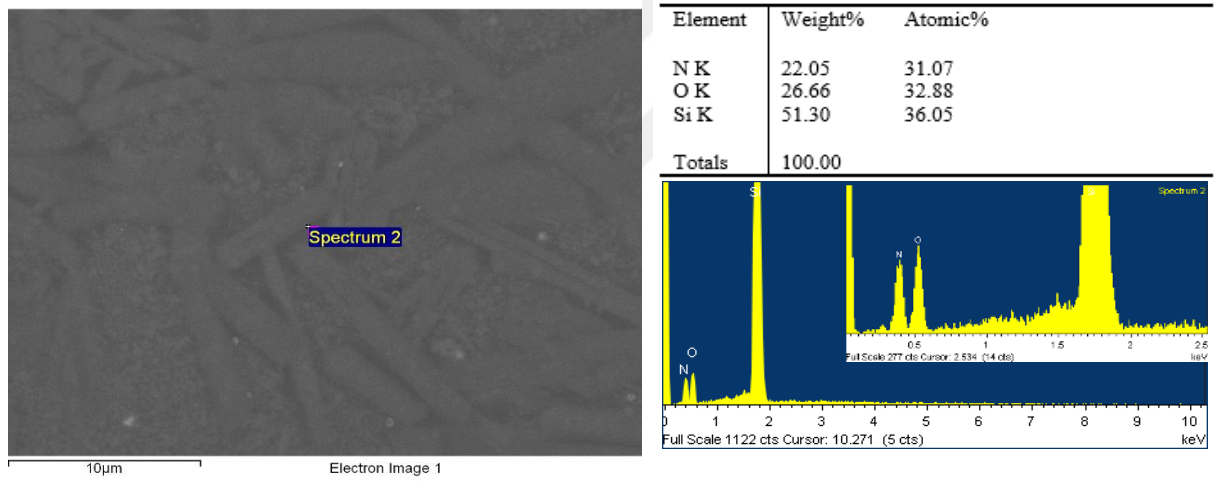


Şekil 4.3. SPS yöntemiyle sabit basınç (30MPa) ve bekleme süresinde (15 dk) 1500 °C-1675 °C arasında farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin BSE-SEM görüntüleri

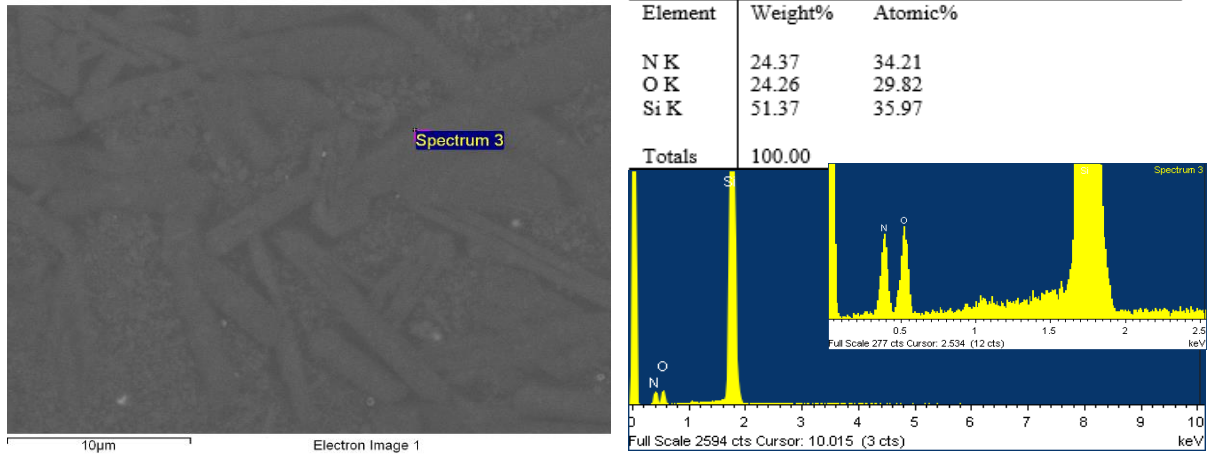
Şekil 4.3'te verilen geri yansıyan elektron görüntüleri incelendiğinde oluşan Si₂N₂O tanelerinin 10-15 μm aralığında tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Si₂N₂O oluşumunun sıcaklıkla birlikte doğru orantılı şekilde arttığı görülmektedir. Ayrıca bu görüntüler, Si₂N₂O oluşumunun aşamaları hakkında bilgi de vermektedir. Şekillerde taneler arasında görülen koyu renkli bölge, sıvı faz sinterlemeyi sağlayan ve bünyesinde SiO₂'nin olduğu, düşük sıcaklıklarda bu ara faz içerisinde bulunan kümelenmiş tozların da Si₃N₄ olduğu EDX analizleri yapılarak tespit edilmiştir. Bu analizlere ilişkin sonuçlar Şekil 4.4-4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.4. 1600°C-30MPa-15dk parametrelerinde SPS yöntemi ile sinterlenen numunenin sinterlenmeden kalan toz bölgesinden alınan EDX spektrumu ve 0-2.5 keV arasındaki bölgenin genişletilmiş hali

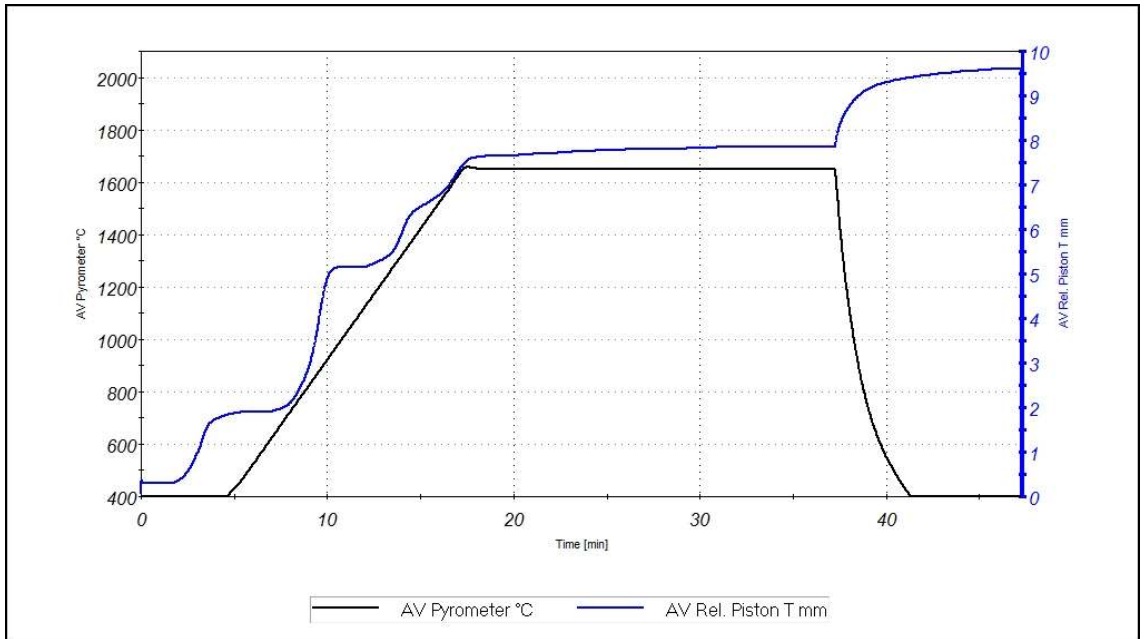


Şekil 4.5. 1600°C-30MPa-15dk parametrelerinde SPS yöntemi ile sinterlenen numunenin sıvı faz bölgesinden alınan EDS spektrumu ve 0-2.5 keV arasındaki bölgenin genişletilmiş hali



Şekil 4.6. 1600°C-30MPa-15dk parametrelerinde SPS yöntemi ile sinterlenen numunenin sinoit tanesinden alınan EDX spektrumu ve 0-2.5 keV arasında kalan bölgenin genişletilmiş hali

En yüksek $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ oranının sentezlendiği parametrelerde (1650 °C- 30 MPa- 15 dk) uygulanan SPS prosesine ait sıcaklık rejimi ve zamana bağlı piston hareketini gösteren grafik Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Burada; sol dikey eksen sıcaklığı, sağ dikey eksen piston hareketini temsil etmektedir. Ayrıca siyah renkle gösterilen eğri zamana bağlı sıcaklık değişimini, mavi renkle gösterilen eğri zamana bağlı piston hareketini göstermektedir.



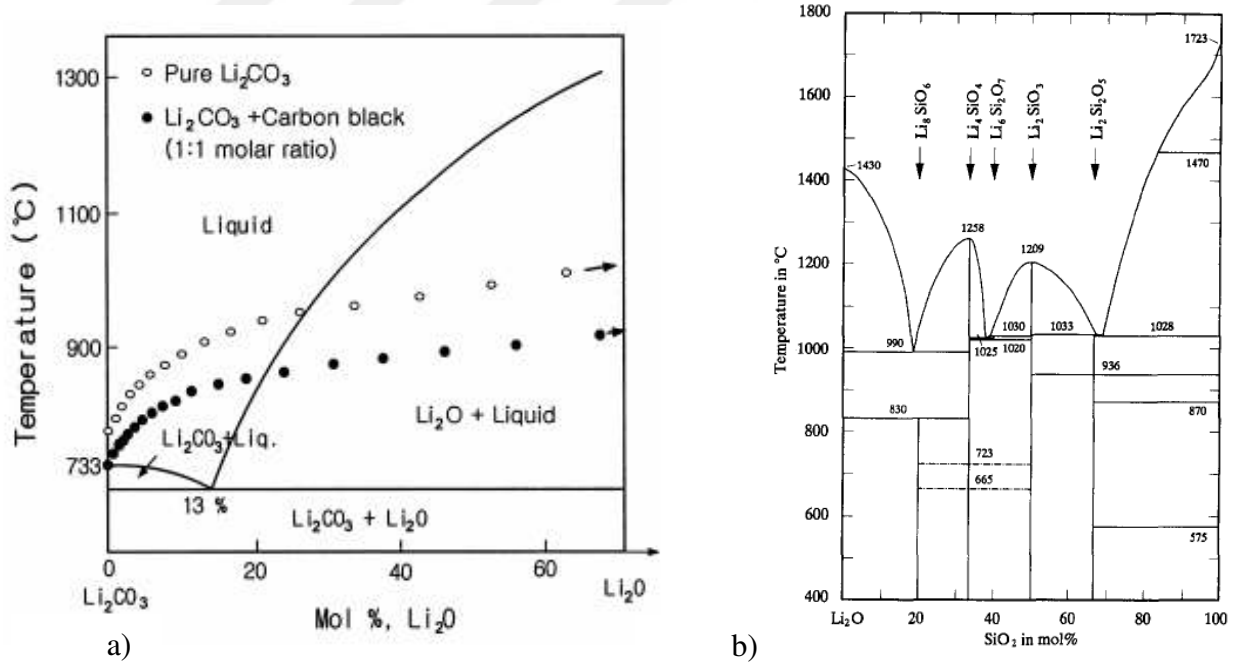
Şekil 4.7. 1650 °C- 30 MPa - 5 dk parametrelerinde gerçekleştirilen ısıtma işlemine ait SPS rejimi ve zamana bağlı piston hareketi

0-2. dakika aralıklarında cihaz vakuma alınırken sıcaklık ve basınç uygulanmamaktadır. Dolayısıyla herhangi bir piston hareketi gözlenmemiştir.

2. dakikadan itibaren doğru akım yardımıyla sıcaklık artışı başlamış aynı zamanda 30 MPa basınç uygulanmıştır. Bu noktadaki piston hareketi uygulanan bu basınçla grafit kalıp içerisindeki tozun sıkı bir kompakt oluşturmasından kaynaklanmaktadır.

730 °C- 980 °C arasında, gözlemlenen piston hareketi Li_2CO_3 'ün, Li_2O ve CO_2 olarak ayrışması ve CO_2 'nin sistemden uzaklaştırılmasıdır. Şekil 4.8a'da gösterilen Li_2CO_3 'ün, $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ ya ait faz diagramı üzerinde gösterilen dekompozisyon yolu (path) incelendiğinde Li_2CO_3 'ün dekompozisyon sıcaklığının 730 °C'de başlayıp 980 °C'de tamamlandığı görülebilir (Kim and Lee, 2001).

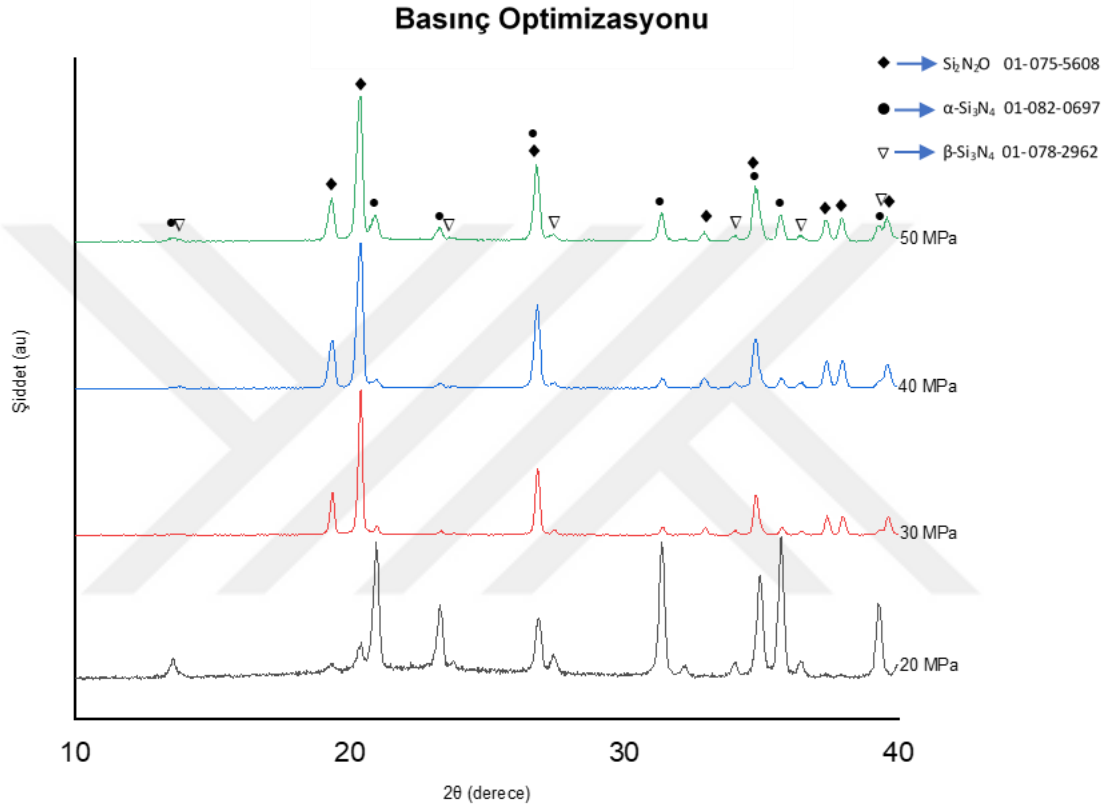
1280-1650 °C aralıklarında $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$ ikili sistemi sıvı faz oluşturmuş ve Si_3N_4 bu sıvı faz içerisinde çözünmüştür (Zonotto, 1982). Bu aralıklarda gerçekleşen piston hareketi sıvı faz oluşumunu ve çözünmeyi temsil etmektedir. $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$ faz ikili diagramı Şekil 4.8b'de verilmiştir.



Şekil 4.8. a) $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ ve b) $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ ikili faz diagramları (Zonotto, 1982)

4.1.2. Basınç optimizasyonu

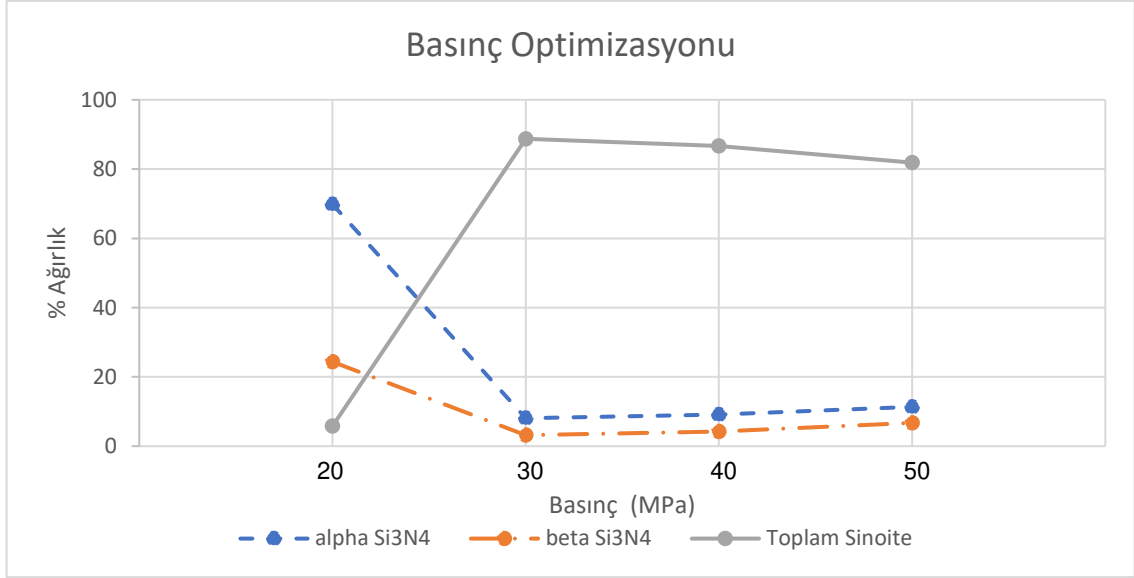
SPS yöntemi ile $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ sentezinin basınç parametre optimizasyonu için, sıcaklık optimizasyonu için kullanılan 30 MPa'lık değerin yanı sıra 20, 30 ve 40 MPa basınç altında sabit sıcaklık (1650 °C) ve sabit bekleme süresinde (15 dk) sinterlemeler yapılmış ve elde edilen numunelere ait XRD grafiği ve elde edilen fazların ağırlıkça oranları aşağıda sunulmuştur.



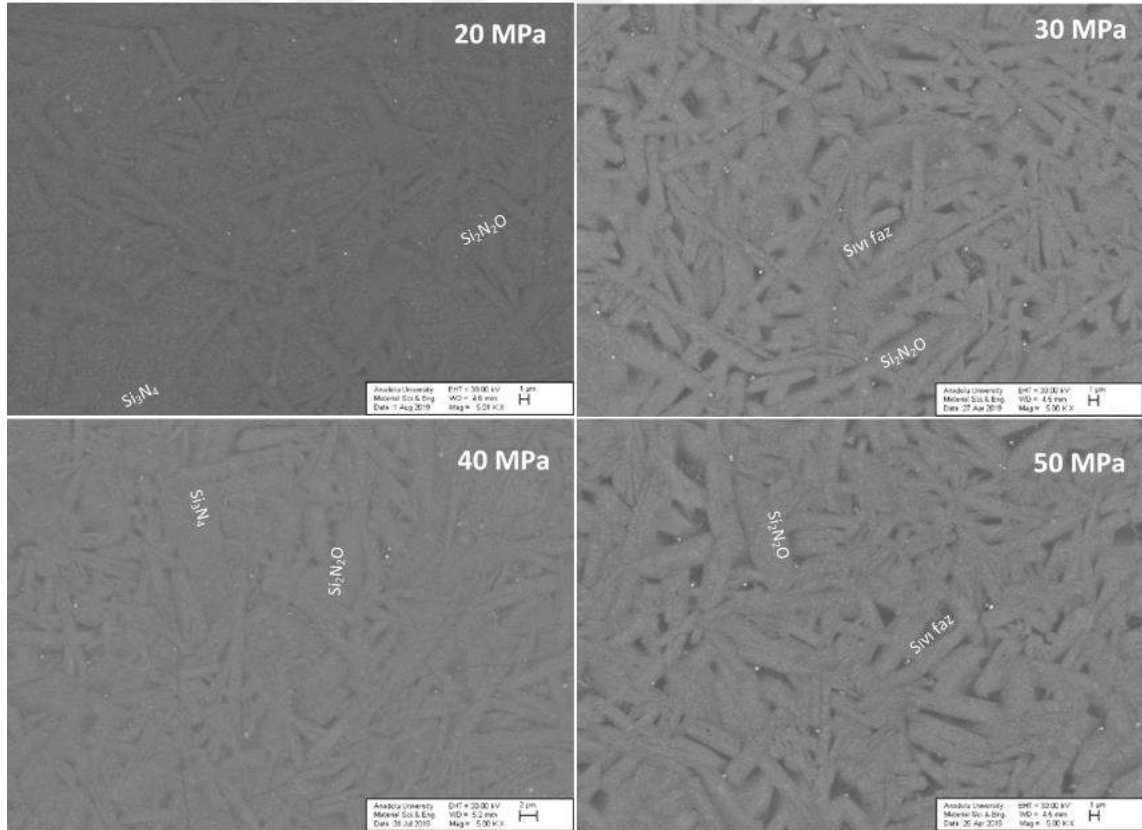
Şekil 4.9. SPS yöntemiyle sabit sıcaklık (1650 °C) ve bekleme süresinde (15 dk) 30-50 MPa arasındaki farklı basınçlarda sinterlenen numunelerin XRD grafiği

Tablo 4.2. SPS yöntemiyle sabit sıcaklık (1650 °C) ve bekleme süresinde (15 dk) 30-50 MPa arasındaki farklı basınçlarda sinterlenen numunelere ait fazlar ve sinterleme parametreleri

Numune Adı	Başlangıç Tozları (% Ağırlık)	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Bekleme Süresi (dk)	Elde Edilen Fazlar
A9	α - Si_3N_4 (68.99) Amorf SiO_2 (29.55) Li_2CO_3 (1.46)	1650	20	15	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ α - Si_3N_4 β - Si_3N_4
A6	α - Si_3N_4 (68.99) Amorf SiO_2 (29.55) Li_2CO_3 (1.46)	1650	30	15	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ α - Si_3N_4 β - Si_3N_4
A10	α - Si_3N_4 (68.99) Amorf SiO_2 (29.55) Li_2CO_3 (1.46)	1650	40	15	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ α - Si_3N_4 β - Si_3N_4
A8	α - Si_3N_4 (68.99) Amorf SiO_2 (29.55) Li_2CO_3 (1.46)	1650	50	15	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ α - Si_3N_4 β - Si_3N_4



Şekil 4.10. SPS yöntemiyle sabit sıcaklık (1650 °C) ve bekleme süresinde (15 dk) 30-50 MPa arasındaki farklı basınçlarda sinterlenen numunelerin % ağırlıkça faz oranları



Şekil 4.11. SPS yöntemiyle sabit sıcaklık (1650 °C) ve bekleme süresinde (15 dk) 30-50 MPa arasındaki farklı basınçlarda sinterlenen numunelerin BSE-SEM görüntüleri

Şekil 4.9'dan da görülebileceği üzere basıncın artırılması mono faz halinde Si₂N₂O sentezine olumlu bir etkisi olmamış aksine ikincil fazların artışına sebep olmuştur. 20 MPa basınçtan sonra sinoit miktarının kayda değer şekilde arttığı ancak 30 MPa

üzerindeki basınç değerlerinde sinoit miktarının azaldığı gözlemlenmiştir. Sinterlemede basıncın hem mekanik hem de içsel etkisi vardır. Mekanik etkide basınç, özellikle nano boyutlu tozlar için direkt olarak partiküllerin yeniden düzenlenmesinde ve aglomerasyonların dağılımında etkilidir. İçsel etkide basınç, sinterleme için itici güç oluşturur. Bu etki denklem 4.4'te verilmiştir (Munir, 2006).

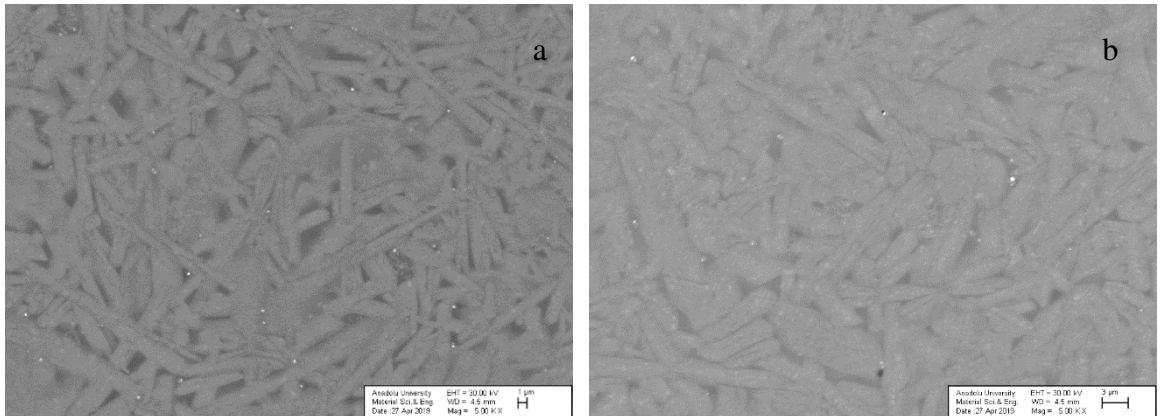
$$\frac{d\rho}{(1-t)dt} = B(g\frac{\gamma}{x} + P) \quad (4.4)$$

Eşitlikte ρ kısmi yoğunluk, B difüzyon katsayısı ve sıcaklık sabiti, g geometrik sabit, γ yüzey enerjisi, x boyut parametresi, t zaman ve P uygulanan basınçtır. Eşitlikte ilk kısım içsel gücü, ikinci kısım ise uygulanan basıncın katkısını göstermektedir. Basıncın sinterleme üzerine önemi 2 terimin büyüklüğüne bağlıdır. Tane boyutu büyüdükçe basıncın etkisi artar. Yüzey enerjisi tane boyutu ile bağlantılıdır. Denklem 4.5'te basıncın sinterleme sürecinde itici güç olabilmesi için gereken kritik tane boyutunu belirleyen denklem verilmiştir (Munir, 2006).

$$P=g(\gamma/x) \quad (4.5)$$

Şekil 4.11 incelendiğinde 30 MPa üzerinde basınç uygulamanın tanelerin mikroyapılarında herhangi bir değişikliğe neden olmadığı görülmektedir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda; 30 MPa basınç, yoğunlaşma ve $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ sentezi için yeterlidir sonucuna ulaşılmıştır.

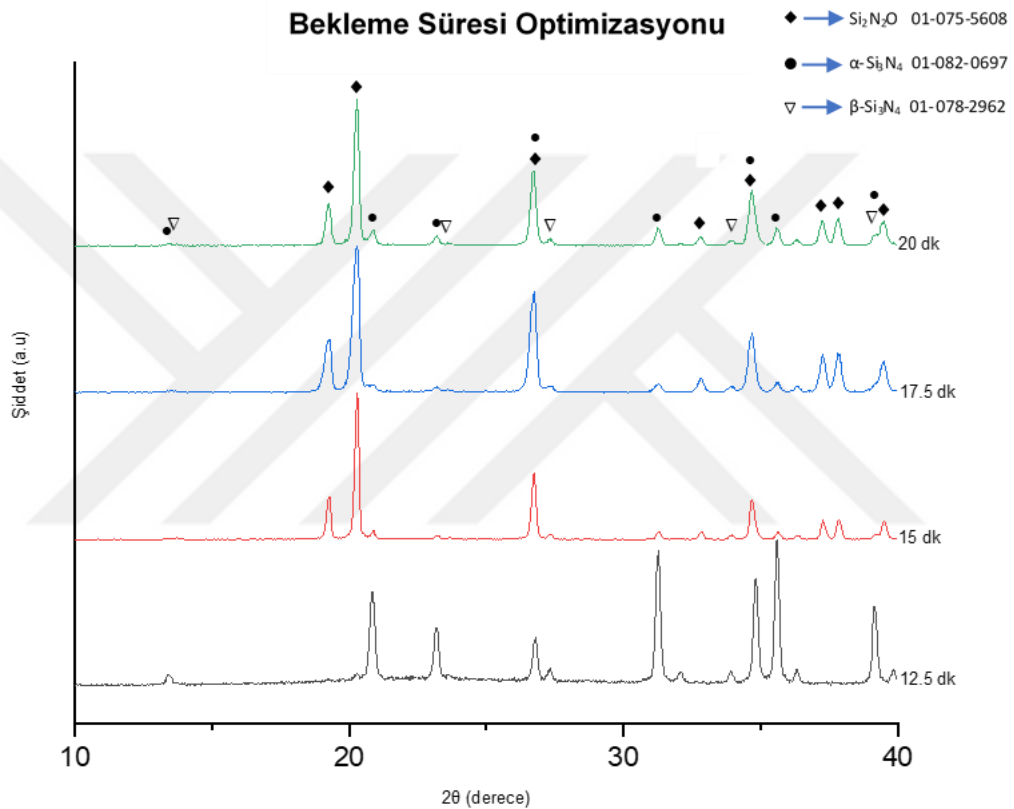
Şekil 4.12'de 1650 °C'de 30 MPa basınç altında 15 dk bekleme süresinde sinterlenen numunenin yüzey ve kesitinden alınmış SEM-BSE görüntüleri verilmiştir. Buna göre SPS prosesi esnasında uygulanan tek yönlü basıncın $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ tanelerinde herhangi bir yönlenmeye neden olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.12. 1650 °C-30MPa-15dk parametrelerinde SPS ile sinterlenmiş numunenin a)yüzeyden b) kesitten alınmış SEM-BSE görüntüleri

4.1.3. Bekleme süresi optimizasyonu

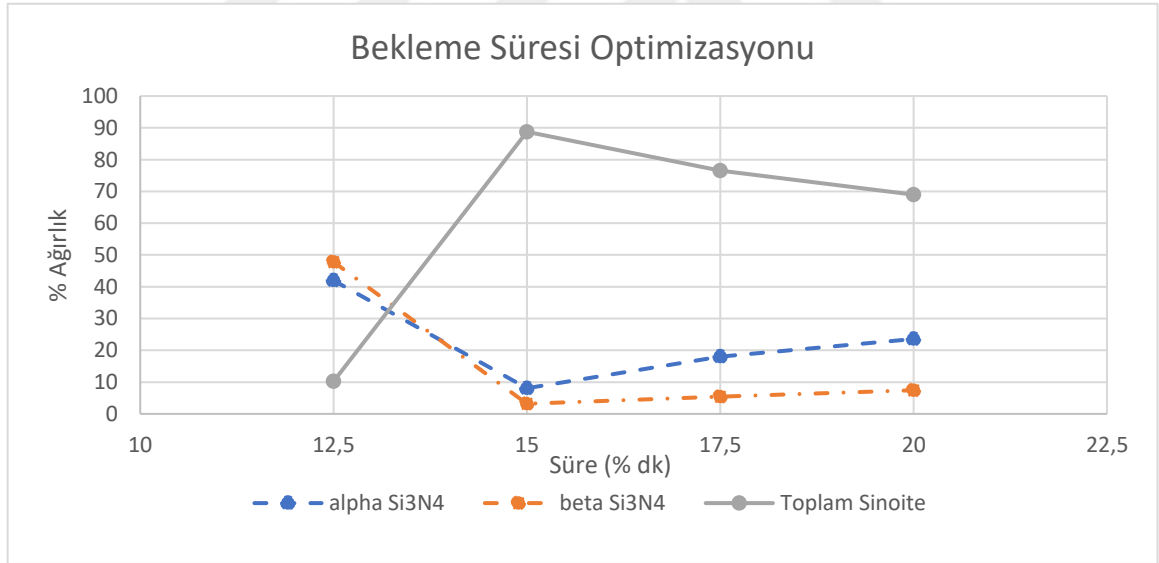
Numunelere ait XRD grafiği ve elde edilen fazların ağırlıkça oranları aşağıda gösterilmiştir. İkincil fazları yok etmek için bekleme süresinde artışa gidilmiş ve 1650 °C de 30 MPa basınç altında 12.5, 17.5 ve 20 dakika bekleme süresiyle sinterlenmiş ve daha önce aynı sıcaklık ve basınç parametrelerinde 15 dakika bekleme süresinde sinterlenen numuneyle karşılaştırılmıştır. Numunelere ait XRD grafiği ve elde edilen fazların ağırlıkça oranları aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.13. SPS yöntemiyle sabit sıcaklık (1650 °C) ve bekleme basınçta (30 MPa) 12.5-20 dk arasındaki farklı bekleme sürelerinde sinterlenen numunelerin XRD grafiği

Tablo 4.3. SPS yöntemiyle sabit sıcaklık (1650 °C) ve basınçta (30 MPa) 12.5-20 dk arasındaki farklı bekleme sürelerinde sinterlenen numunelere ait fazlar ve sinterleme parametreleri

Numune Adı	Başlangıç Tozları (% Ağırlık)	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Bekleme Süresi (dk)	Elde Edilen Fazlar
A11	α -Si ₃ N ₄ (68.99) Amorf SiO ₂ (29.55) Li ₂ CO ₃ (1.46)	1650	30	12.5	Si ₂ N ₂ O α -Si ₃ N ₄ β -Si ₃ N ₄
A6	α -Si ₃ N ₄ (68.99) Amorf SiO ₂ (29.55) Li ₂ CO ₃ (1.46)	1650	30	15	Si ₂ N ₂ O α -Si ₃ N ₄ β -Si ₃ N ₄
A12	α -Si ₃ N ₄ (68.99) Amorf SiO ₂ (29.55) Li ₂ CO ₃ (1.46)	1650	30	17.5	Si ₂ N ₂ O α -Si ₃ N ₄ β -Si ₃ N ₄
A13	α -Si ₃ N ₄ (68.99) Amorf SiO ₂ (29.55) Li ₂ CO ₃ (1.46)	1650	30	20	Si ₂ N ₂ O α -Si ₃ N ₄ β -Si ₃ N ₄



Şekil 4.14. SPS yöntemiyle sabit sıcaklık (1650 °C) ve bekleme basınçta (30 MPa) 12.5-20 dk arasındaki farklı bekleme sürelerinde sinterlenen numunelerin ağırlıkça faz oranları

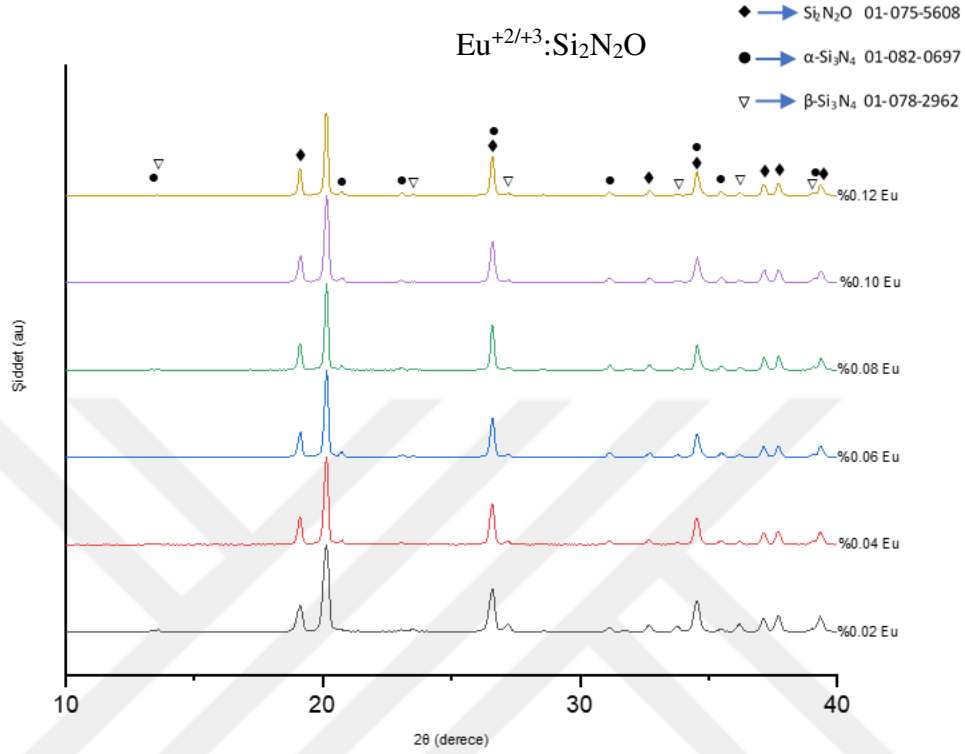
Şekil 4.13-4.14 ve Tablo 4.3 birlikte değerlendirildiğinde bekleme süresi artışının ikincil faz miktarını azaltmaya herhangi bir etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır. Sinoit oranı 12.5 dk bekleme süresinde %10'da kalmasına rağmen 15 dk bekleme süresinde %90'a çıktığı Şekil 4.11'de görülmektedir. Bu denli bir artış için 2.5 dk'lık fark, kısa bir zaman dilimi olarak görülse de 5-10 dk bekleme sürelerinde %99.9 yoğunluğa ulaşılabilen SPS için bu süre uzun bile sayılabilir.

Yapılan çalışmada sinterleme işlemi hem yoğunlaştırma hem de yerinde sentez işlemi için yapılmıştır. Diğer bir deyişle aynı anda hem $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ sentezi için reaksiyonun gerçekleşeceği ortam oluşturmak hem de sentezlenen $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 'yu yoğun bir yapıda elde etmek amaçlanarak deney tasarımı hazırlanmıştır. Şekil 4.15'de verilen numunelerin SEM-BSE görüntülerine bakıldığında $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 'nun sentezi için gerekli olan reaksiyonun başladığı ancak tamamlanmadığı görülmektedir.

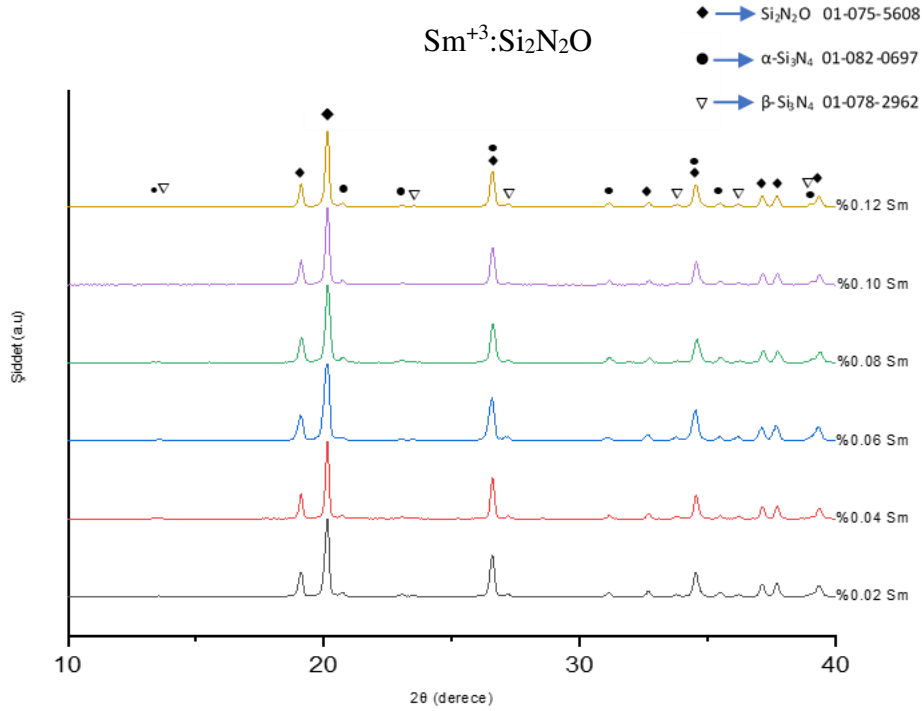
15 dk üzerindeki bekleme sürelerinde $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ miktarı azalmış ve ikincil fazlar artmıştır. Bunun nedeni oluşan $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ tanelerinin ekzotermik reaksiyon etkisiyle dekompoze olmasıyla açıklanabilir (Rocabois vd., 1996). Ayrıca 15 dk'nın üzerindeki bekleme sürelerinde tane kabalaşması da görülmektedir. Bu sonuçlarda yola çıkarak SPS tekniği ile $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ sentezi için optimum bekleme süresi 15 dk olarak belirlenmiştir.

4.2. RE İle Aktive Edilmiş $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ Numunelerinin Karakterizasyon Sonuçları

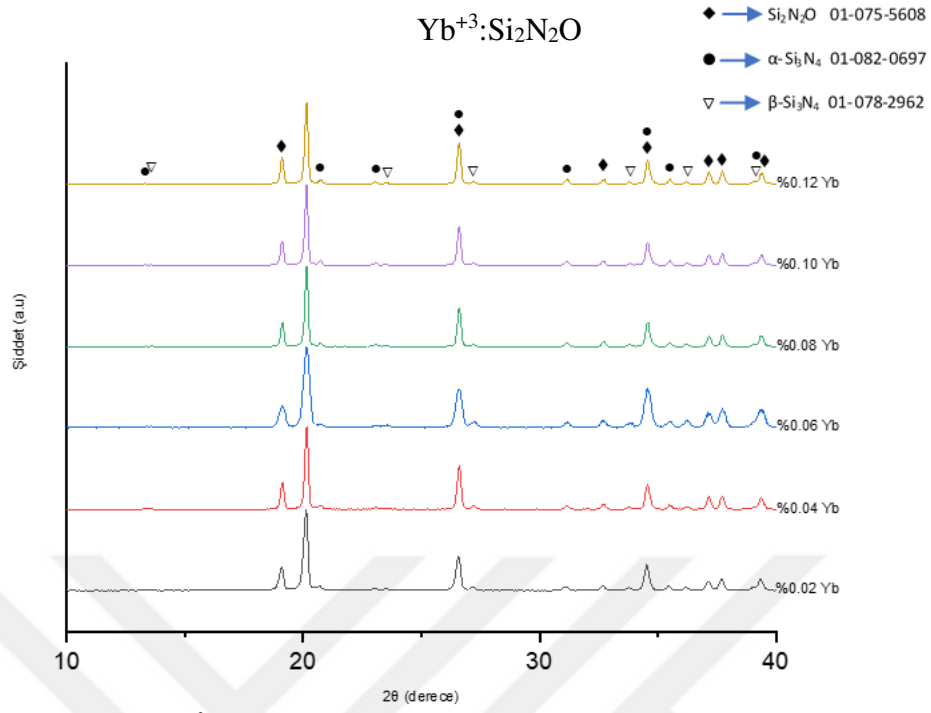
4.2.1. RE ile aktive edilmiş $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ numunelerinin XRD sonuçları



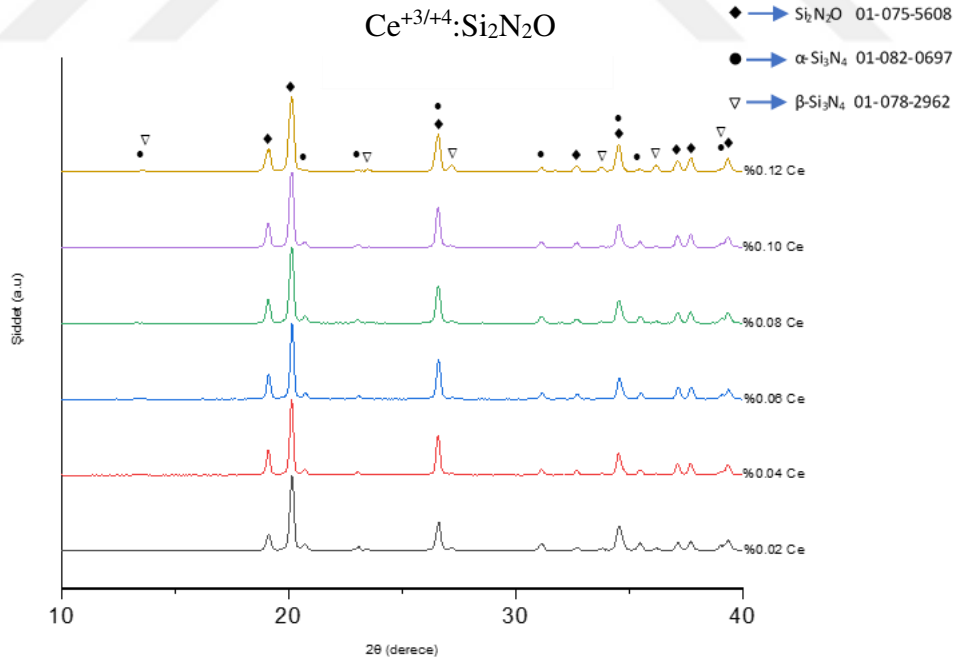
Şekil 4.17. $\text{Eu}^{2+/+3}_x:\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının XRD grafiği



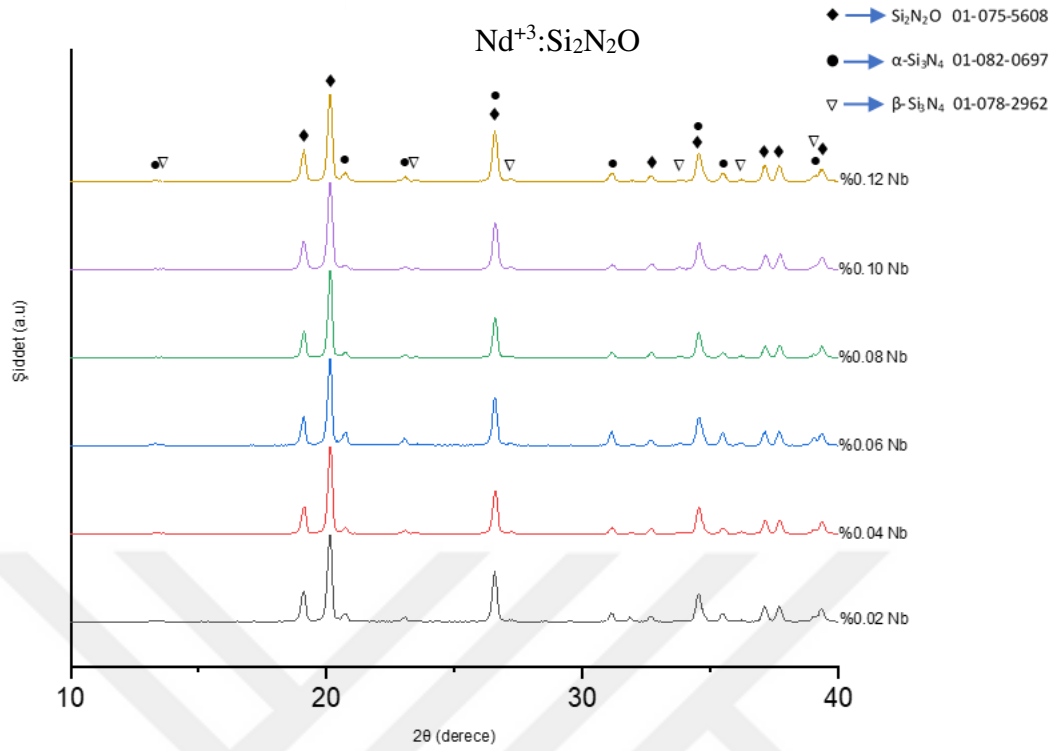
Şekil 4.18. $\text{Sm}^{+3}_x:\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının XRD grafiği



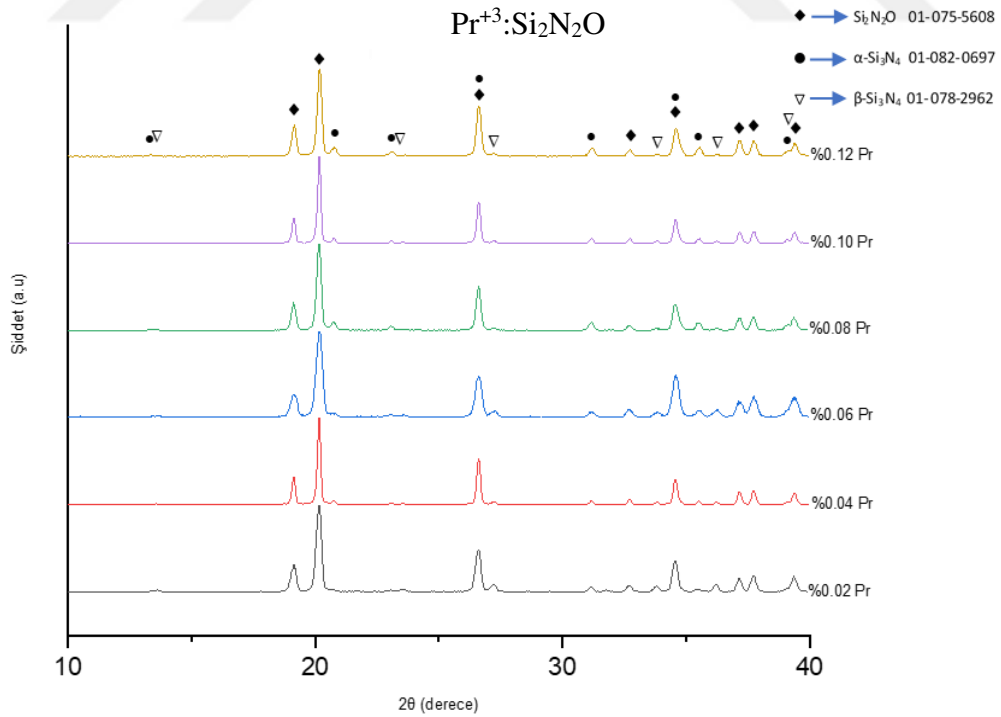
Şekil 4.19. $\text{Yb}^{+3}_x:\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının XRD grafiği



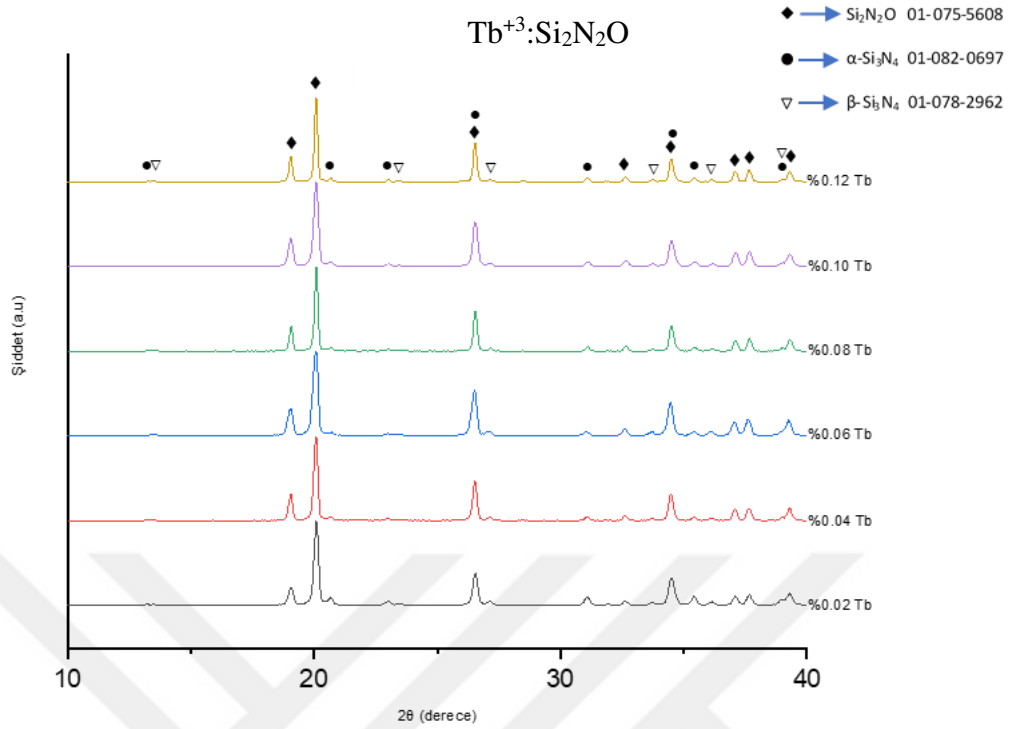
Şekil 4.20. $\text{Ce}^{+3/+4}_x:\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının XRD grafiği



Şekil 4.21. $\text{Nd}^{+3}_x:\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının XRD grafiği



Şekil 0.22. $\text{Pr}^{+3}_x:\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının XRD grafiği

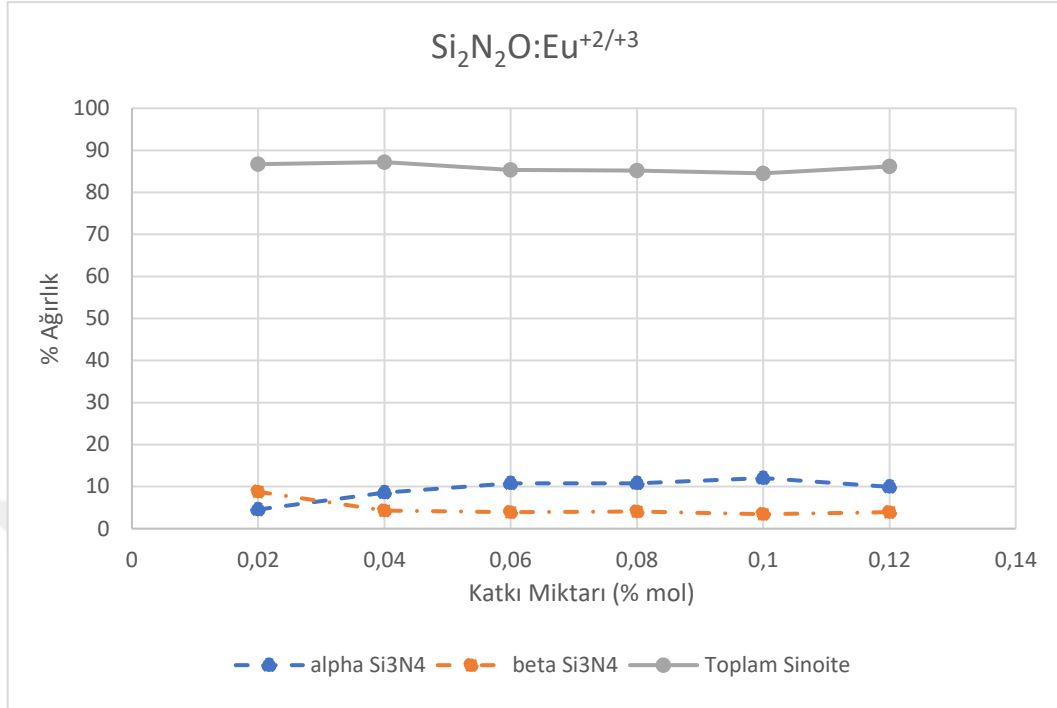


Şekil 4.23. $Tb^{+3}_x: Si_2N_2O$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının XRD grafiği

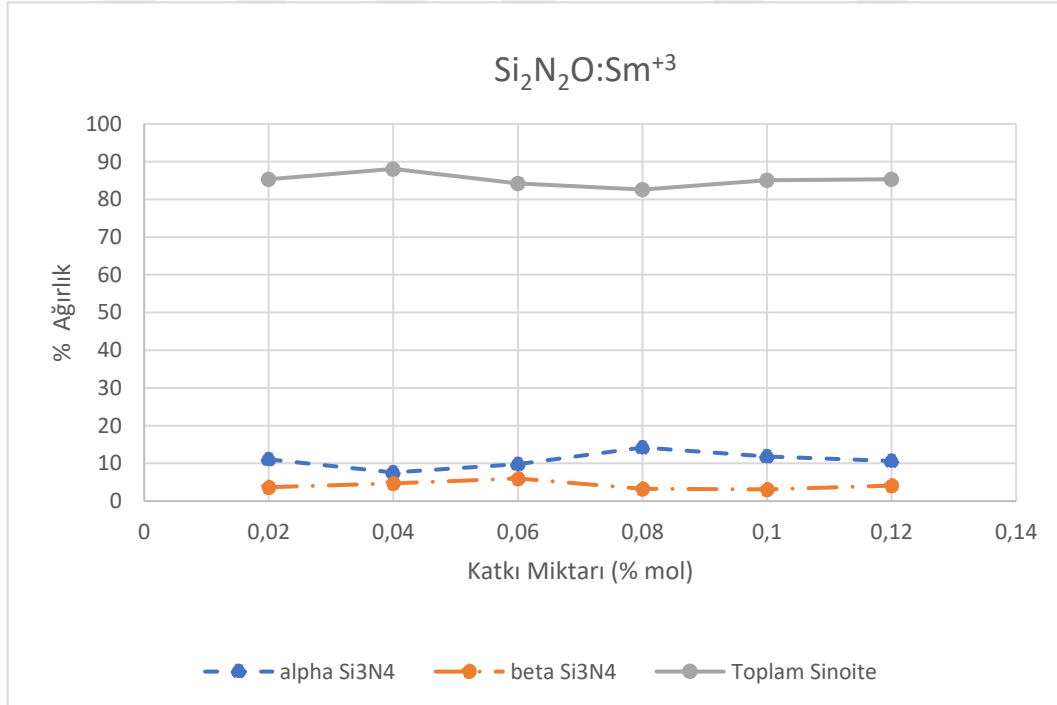
Şekil 4.17.-4.23.'de RE katkılı sinoit fosfor malzemelerinin XRD sonuçlarına bakıldığında başlangıç tozu olarak kullanılan α - Si_3N_4 , Si_2N_2O ve β - Si_3N_4 pikleri görülmektedir. Burada yüksek oranda Si_2N_2O görülmekle birlikte faz dönüşümüne uğramamış α - Si_3N_4 ikicil faz olarak tespit edilmiş ve 1650 °C de SPS ısıtılmasında dönüşmesi muhtemel olan β - Si_3N_4 fazının az miktarda görülmesi Si_2N_2O sentezi açısından olumlu bir işarettir (Kramer vd., 1993). Buradan çıkarılan sonuç, α - Si_3N_4 fazı β - Si_3N_4 fazına dönüşmek yerine sıvı faz içerisinde çözülerek Si_2N_2O fazına dönüşme eğiliminde olduğudur. Bu sonuç literatür tarafından da desteklenmektedir (Kroll and Milko, 2003). Öte yandan, farklı konsantrasyonlarda RE katkı miktarlarının, Si_2N_2O oluşumuna bir etkide bulunmadığı görülmektedir.

Ayrıca, RE atomlarına ait herhangi bir impürite faz görülmemektedir ancak bu RE atomlarının sinoit kristal yapısı içerisine girip girmediğinin anlaşılması için kafes parametre değişimlerine bakılması gerekmektedir. Bununla birlikte sıvı faz oluşturmak üzere sistem içerisine eklenen Li_2CO_3 veya Li içeren herhangi bir faza rastlanmamıştır.

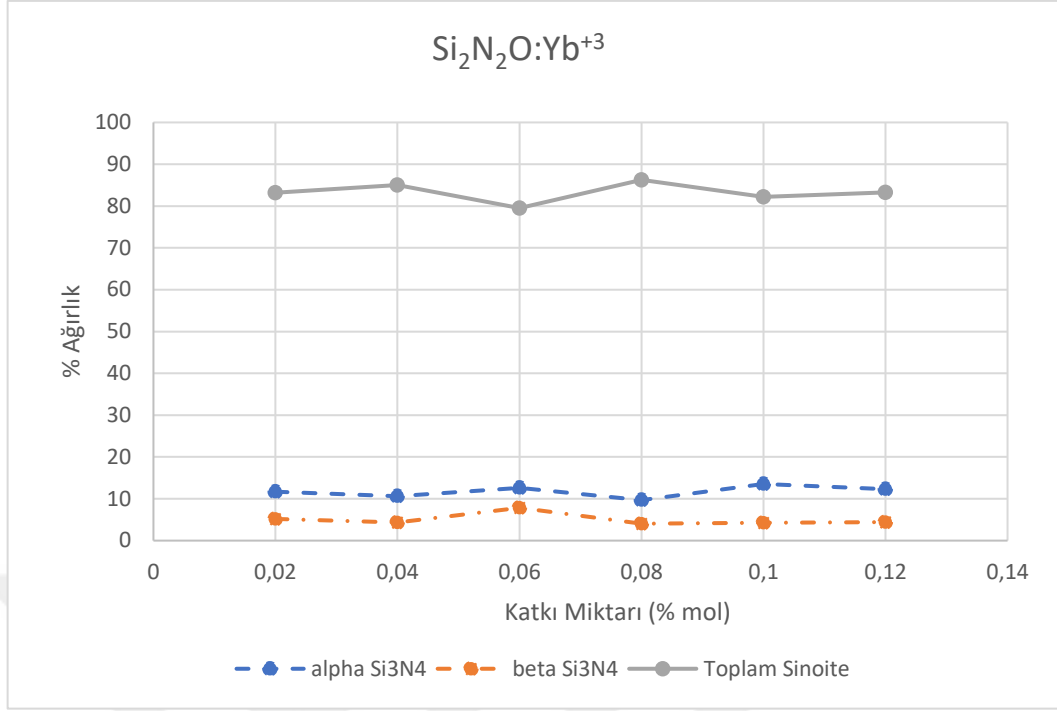
4.2.2. RE ile aktive edilmiş $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ numunelerinin rietveld sonuçları



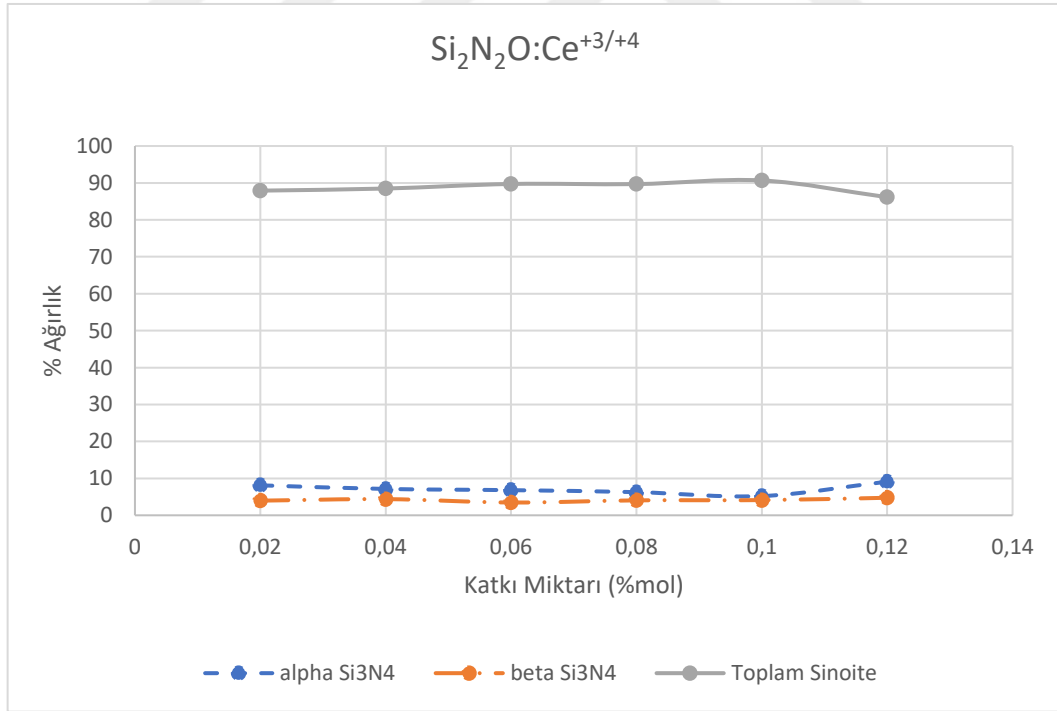
Şekil 4.24. $\text{Eu}^{+2/+3}_x \cdot \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının % ağırlıkça faz oranları



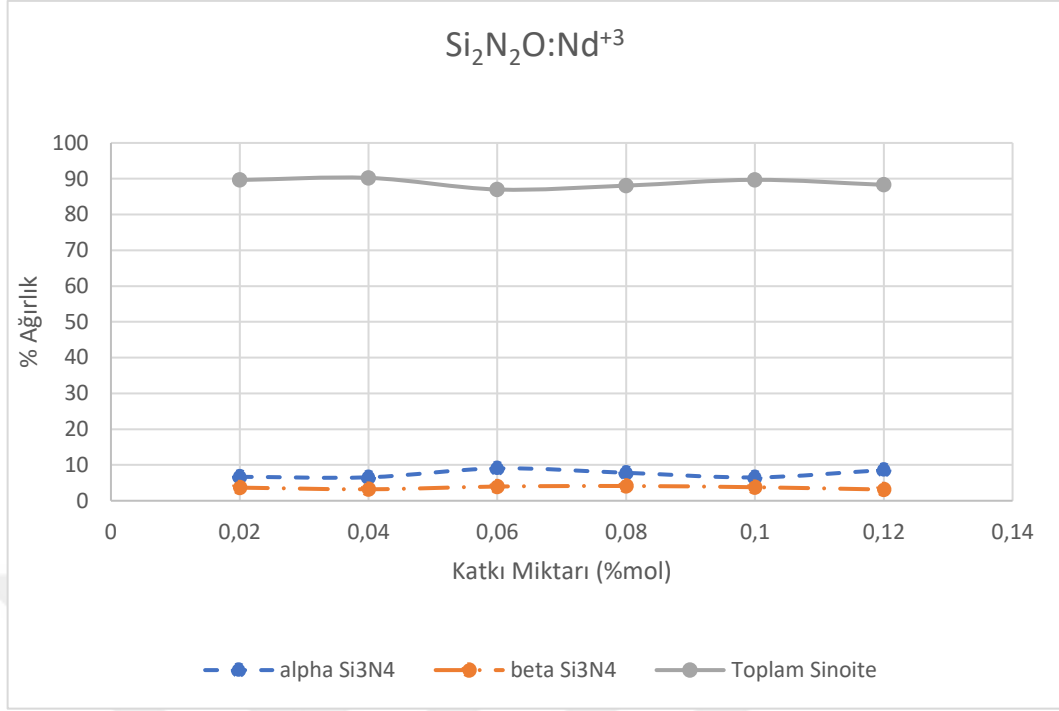
Şekil 4.25. $\text{Sm}^{+3}_x \cdot \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının % ağırlıkça faz oranları



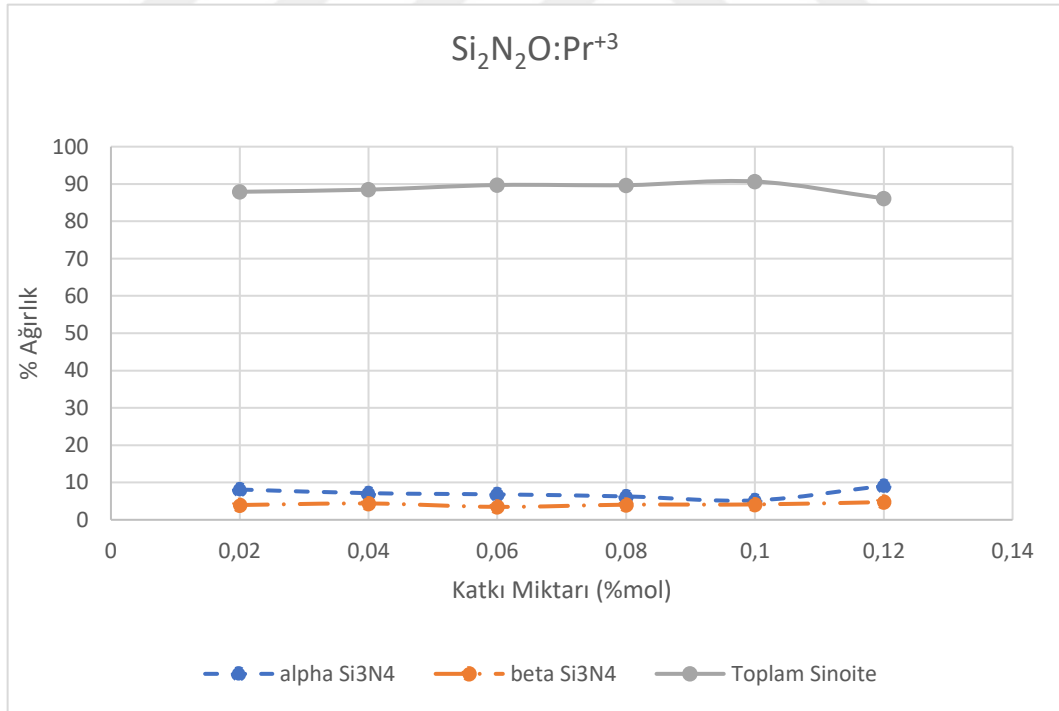
Şekil 4.26. Yb^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının % ağırlıkça faz oranları



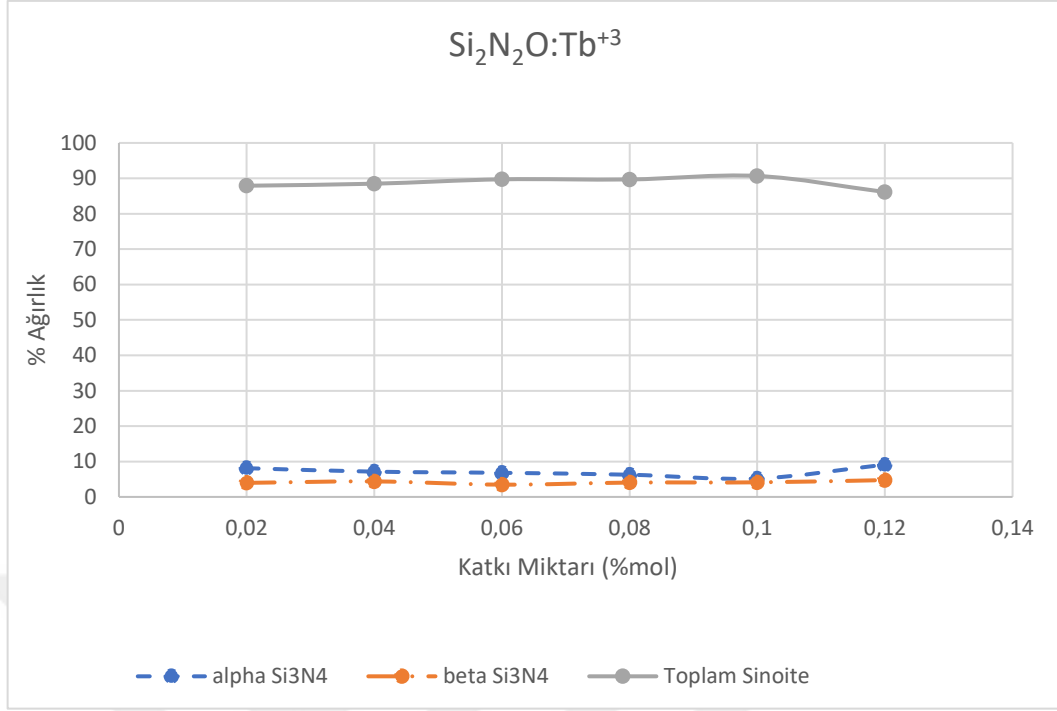
Şekil 4.27. $\text{Ce}^{+3/+4}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının % ağırlıkça faz oranları



Şekil 4.28. Nd^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının % ağırlıkça faz oranları



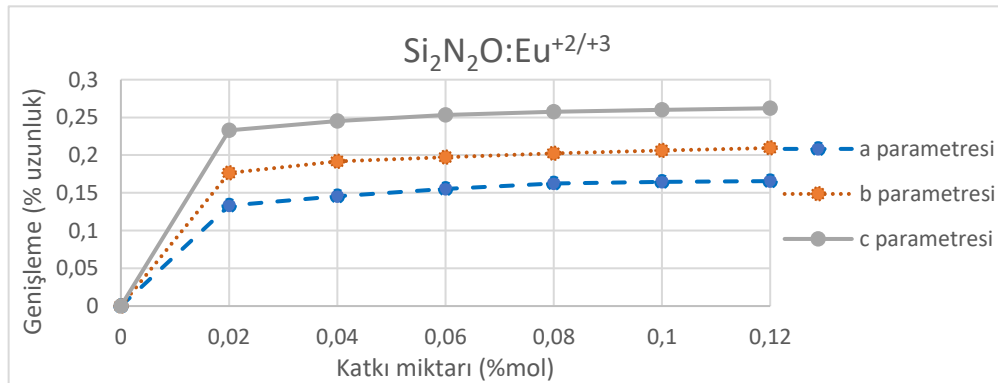
Şekil 4.29. Pr^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının % ağırlıkça faz oranları



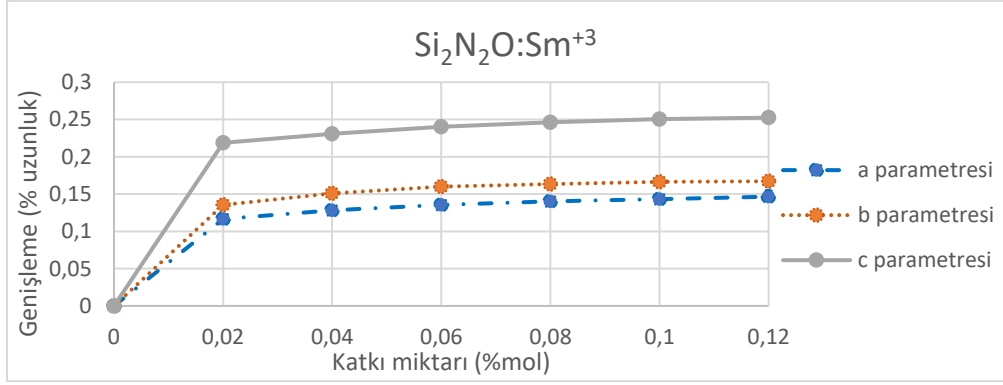
Şekil 4.30. Tb^{+3} : Si_2N_2O (0.02 ≤ x ≤ 0.12 % molce) kompozisyonlarının % ağırlıkça faz oranları

Şekil 4.24-4.30'da grafikleri verilen RE katkıli sinoit fosfor malzemelerinin Rietveld sonuçlarına göre hedeflenen ağırlıkça %90 sinoit sentezinin gerçekleştiği görülmektedir. Bunun yanı sıra, α - Si_3N_4 oranı yaklaşık %10 ve β - Si_3N_4 oranı yaklaşık %3 olarak tespit edilmiştir. Farklı numunelerde ortaya çıkan $\pm$ %3 lük değişim cihaz kalibrasyonundaki küçük farklılıklardan kaynaklanmış olabilir. SPS ısıtılmasına etki eden pek çok parametre olduğundan bu tür küçük farklılıklarla karşılaşılabilir. Ayrıca RE katkılarının ve miktarlarının elde edilen fazların oranlarına herhangi bir etkisi olmamıştır.

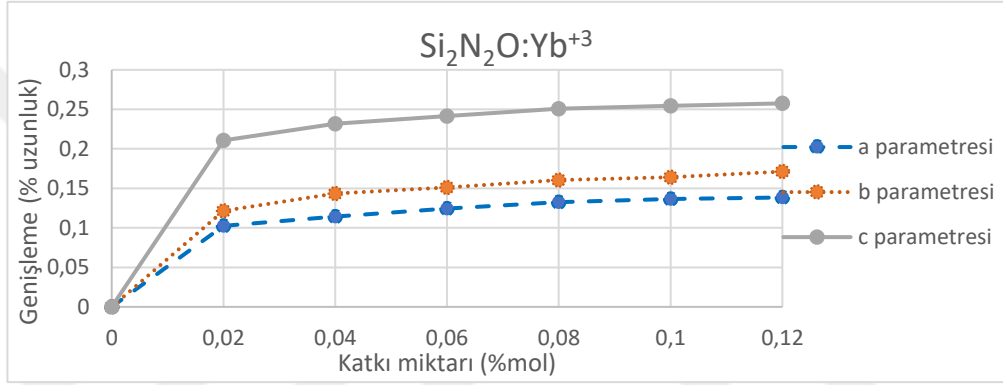
4.2.3. RE ile aktive edilmiş Si_2N_2O numunelerinin kafes parametre sonuçları



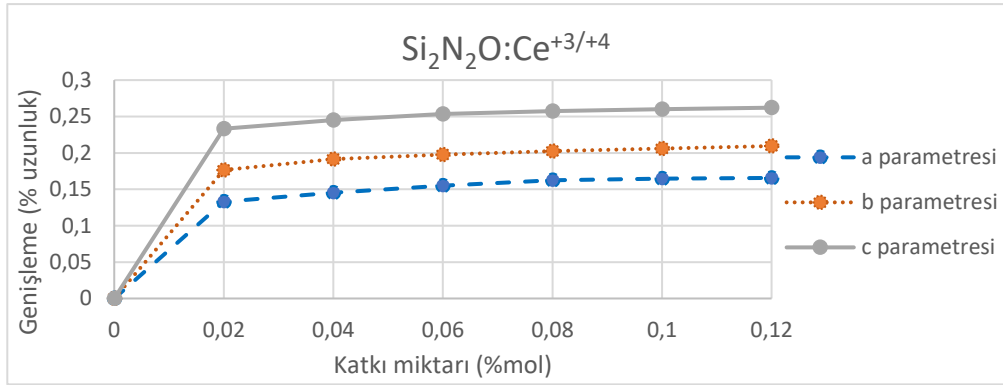
Şekil 4.31. $Eu^{+2/+3}$: Si_2N_2O (0.02 ≤ x ≤ 0.12 % molce) kompozisyonlarının kafes parametre sonuçları



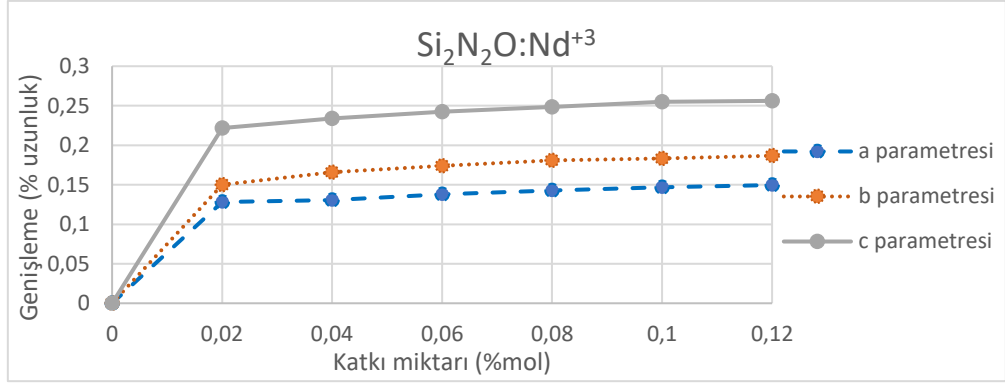
Şekil 4.32. Sm^{+3}_x : Si_2N_2O ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının kafes parametre sonuçları



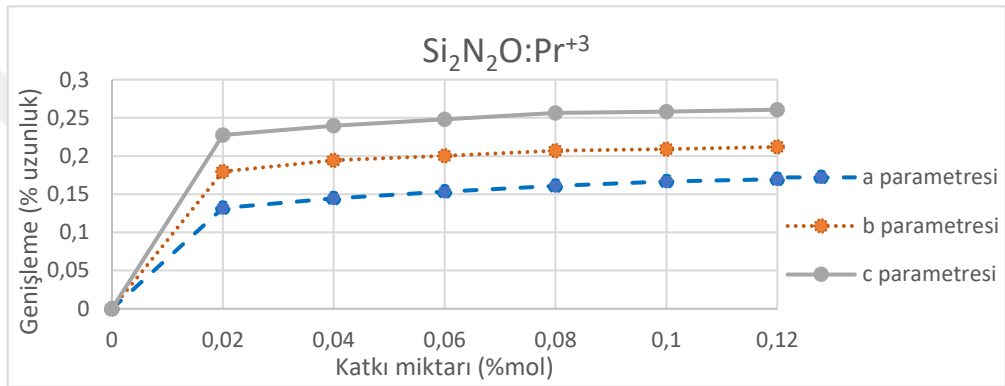
Şekil 4.33. Yb^{+3}_x : Si_2N_2O ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının kafes parametre sonuçları



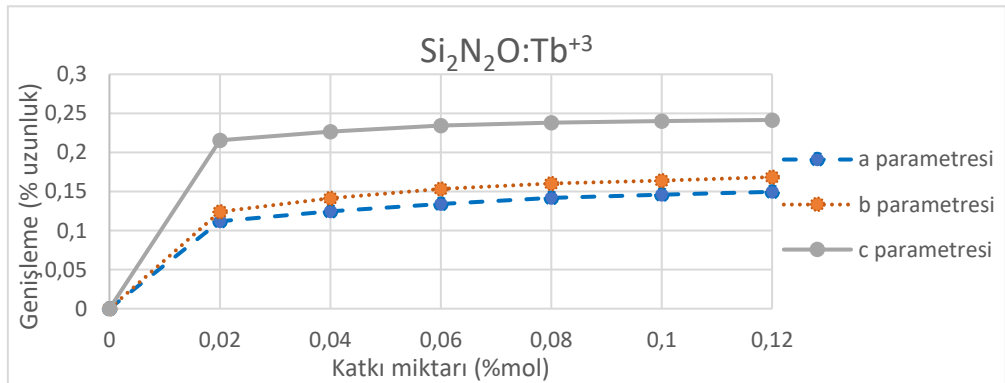
Şekil 4.34. $Ce^{+3/+4}_x$: Si_2N_2O ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının kafes parametre sonuçları



Şekil 4.35. Nd^{+3} : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının kafes parametre sonuçları



Şekil 4.36. Pr^{+3} : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının kafes parametre sonuçları



Şekil 4.37. Tb^{+3} : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının kafes parametre sonuçları

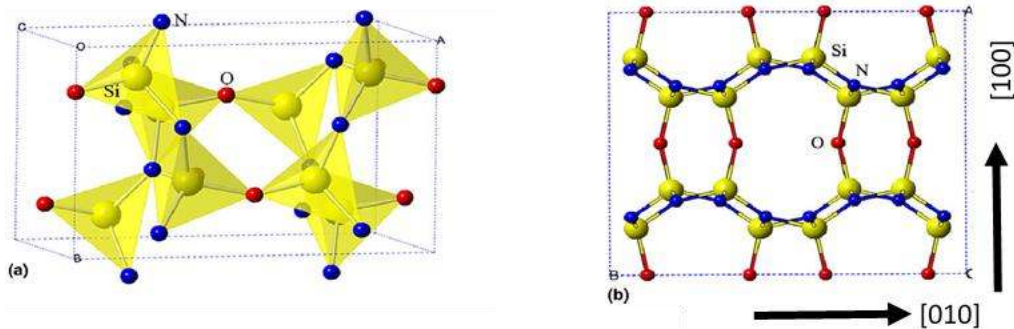
Şekil 4.31-4.37'de RE ($\text{Eu}^{+2/+3}$, Sm^{+3} , Yb^{+3} , $\text{Ce}^{+3/+4}$, Nd^{+3} , Pr^{+3} ve Tb^{+3}) katkılı $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ numunelerinin kafes parametre değişim grafikleri verilmiştir. Buna göre; bütün RE katkıların konut yapıda bir genişlemeye neden olduğu, bu genişlemenin katkı miktarlarıyla doğru orantılı olarak arttığı ancak katkı miktarı arttıkça genişleme oranını/katkı miktarı değerinin azaldığı görülmektedir.

Genişleme oranının artışında RE elementlerinin iyon yarıçaplarının etkili olduğu söylenebilir. Genişleme oranları bakımından RE elementleri kıyaslandığında büyükten küçüğe doğru sırasıyla $\text{Eu}^{+2/+3}$, $\text{Ce}^{+3/+4}$, Pr^{+3} , Nd^{+3} , Sm^{+3} , Tb^{+3} , Yb^{+3} olarak görülmektedir. Literatüre bakıldığında da, anafaz kristallerindeki genişleme miktarının, arayer katkısı için kullanılan element atomlarının atomik yarıçaplarıyla doğru orantılı olduğu görülmektedir (Xu vd., 2011). Bu RE iyonlarının yarıçapları Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4. Tez çalışmasında kullanılan RE iyonlarının yarıçapları

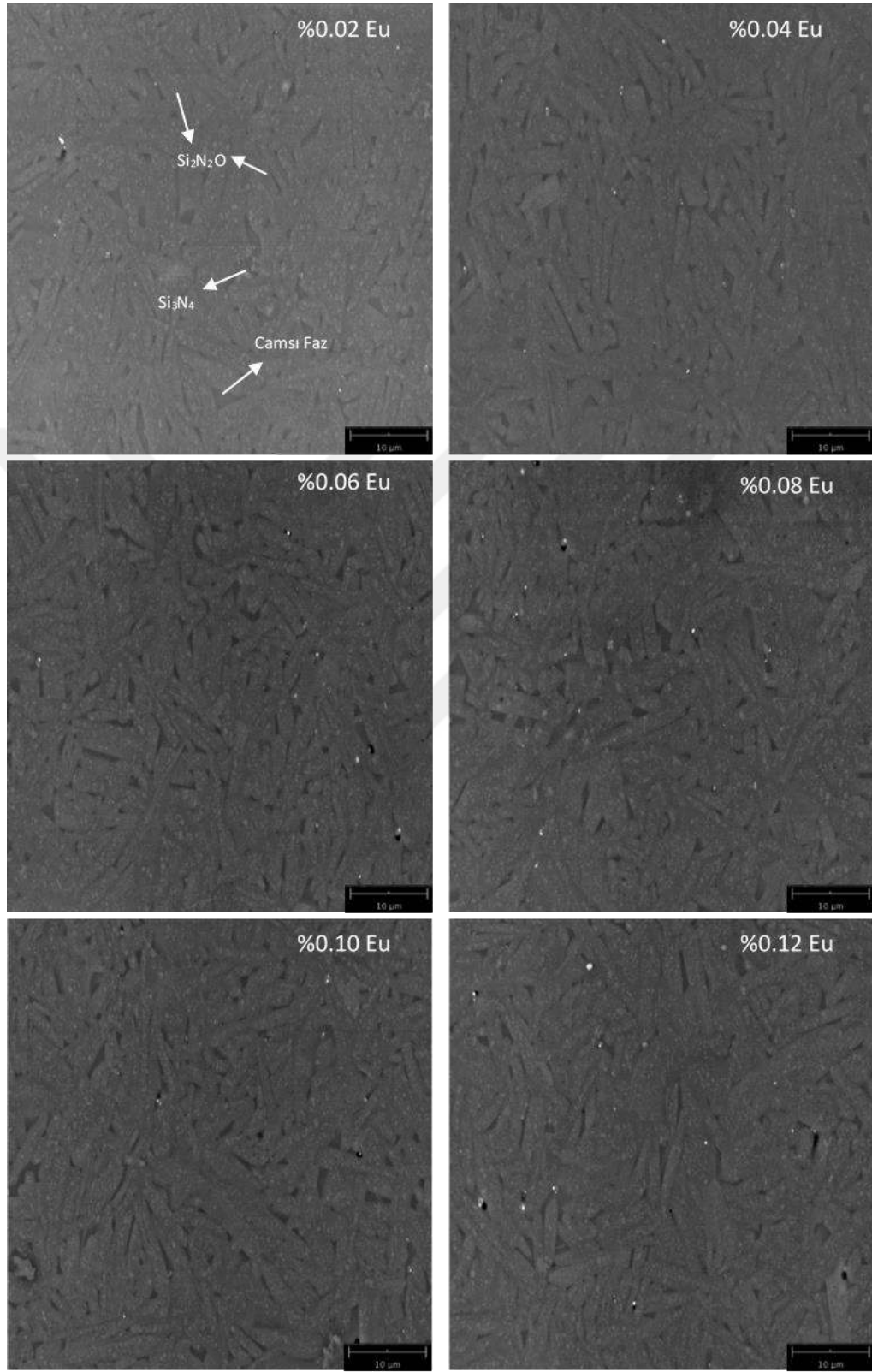
RE İyonu	Eu^{+2}	Eu^{+3}	Sm^{+3}	Yb^{+3}	Ce^{+3}	Ce^{+4}	Nd^{+3}	Tb^{+3}	Pr^{+3}
İyon Yarıçapı (pm)	131	108.7	109.8	100.8	115	101	112.3	113	106.3

Bu sonuçlara bakılarak RE katkısının sinoit kristal yapısına katkılındığı söylenebilir. Şekil 1.4'te $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 'nun kristal yapısında köşeleri paylaşan SiN_3O tetrahedronları ile oluşturulan ve c parametrelerinde RE element atomlarını barındırabilecek büyük yapısal ara-yer boşluklarının bulunduğu gösterilmiştir (Bischoff vd., 2005). Burada, SiN_3O tetrahedronları ile $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 'nun ortorombik kristal yapısı birbirine karıştırılmamalıdır. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 'nun kafes parametreleri; $a=8.869$, $b=5.493$ ve $c=4.849$ Å'dur (Wan vd., 2015). Genişleme oranının en fazla c, en az a'da olması da elde edilen sonuçları doğrular niteliktedir. Şekil 4.38'de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 'nun kristal yapısı ve (001) düzlemine izdüşümü gösterilmiştir. Şekil 4.38'de verilen atomların [100] ve [010] yönlerinde dizilişleri, kafes içerisine giren herhangi bir RE atomunun en az genişlemeyi [100] yönünde (a parametresi) yaratacağını göstermektedir. Literatürdeki bu veriler, elde edilen kafes parametre sonuçlarını desteklemektedir (Wan vd., 2015)

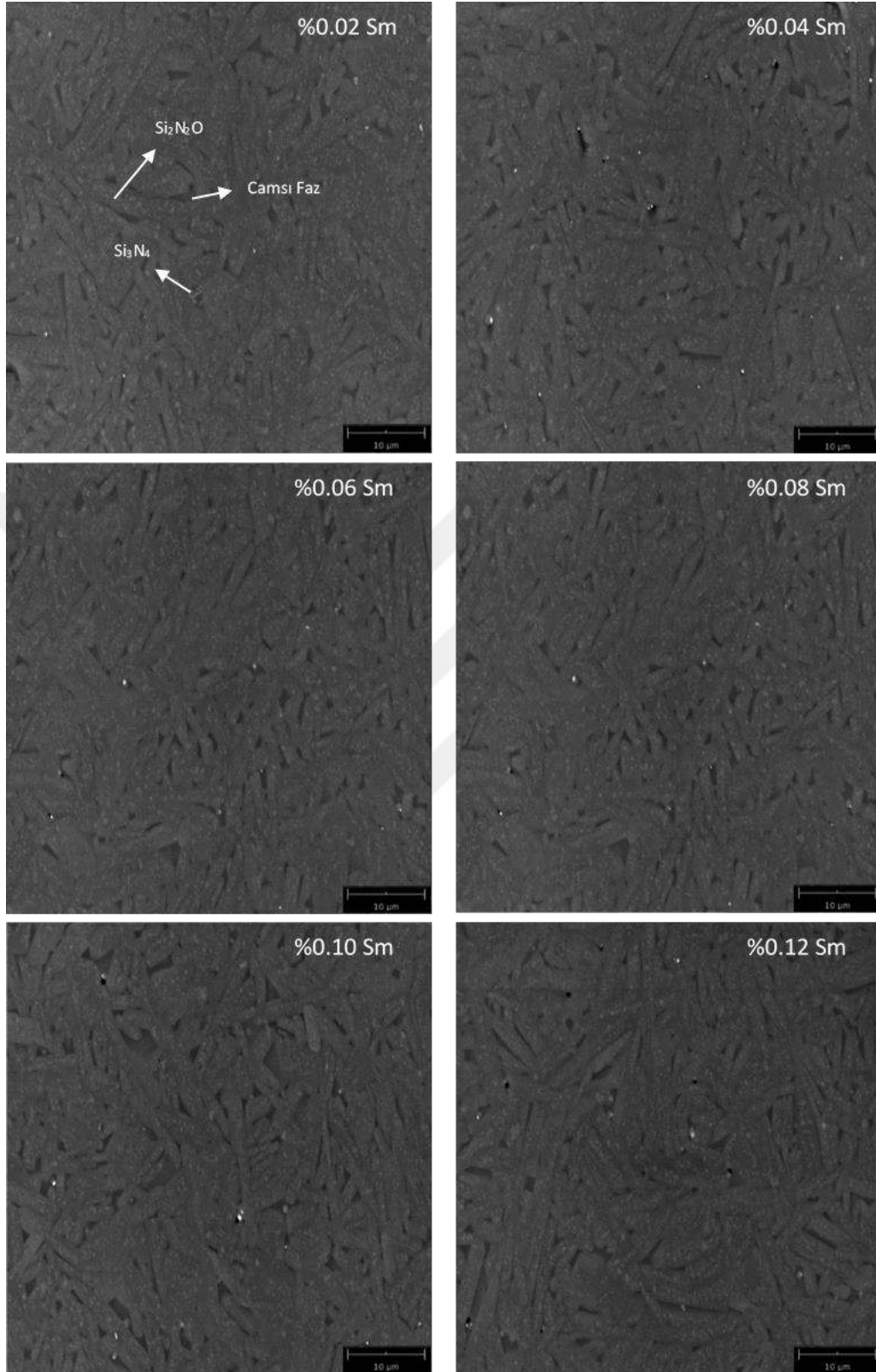


Şekil 4.38. a) $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ kristal yapısı ve b) (001) düzlemine izdüşümü (Wan vd., 2015)

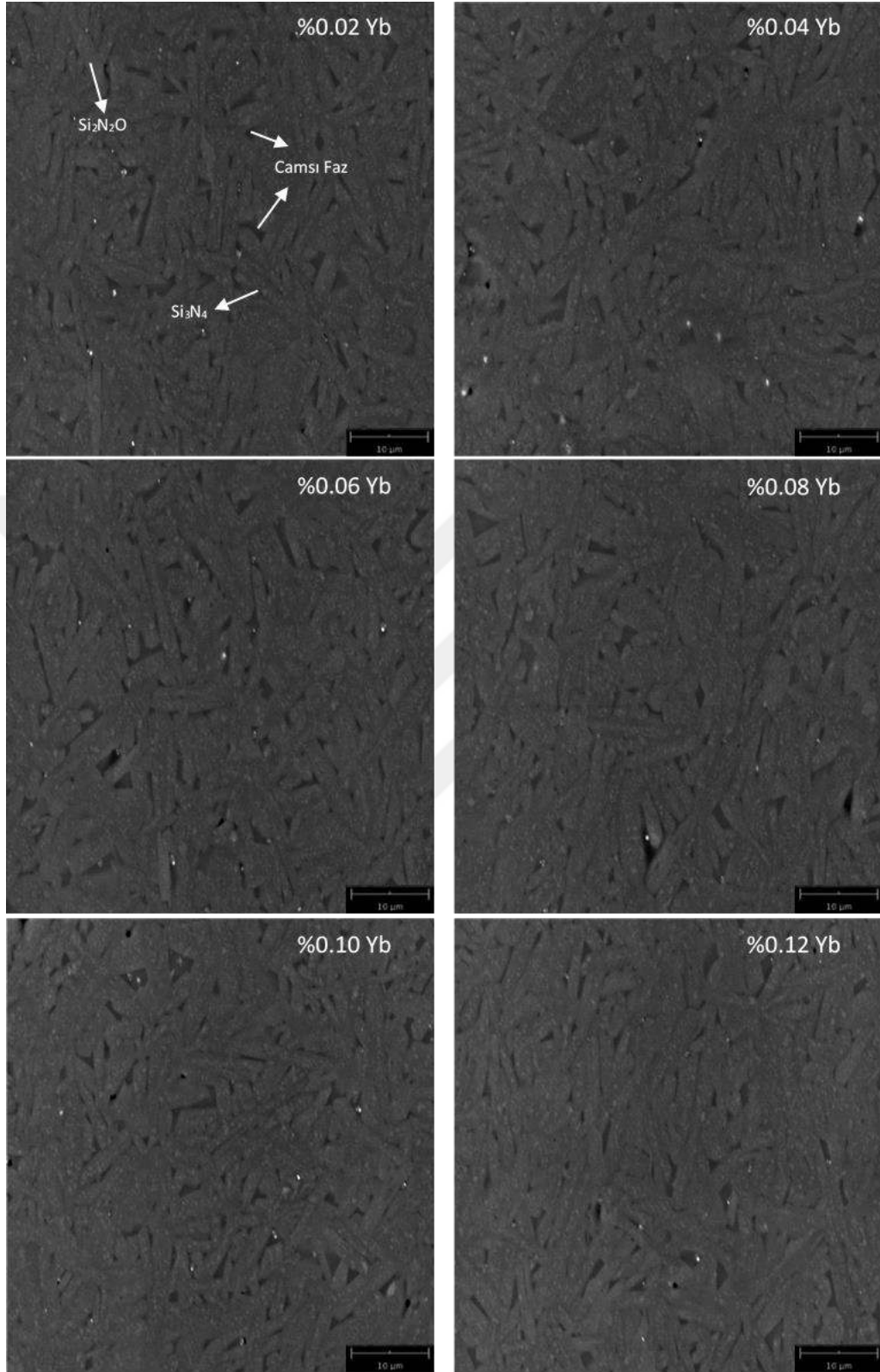
4.2.4. RE ile aktive edilmiş $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ numunelerinin SEM sonuçları



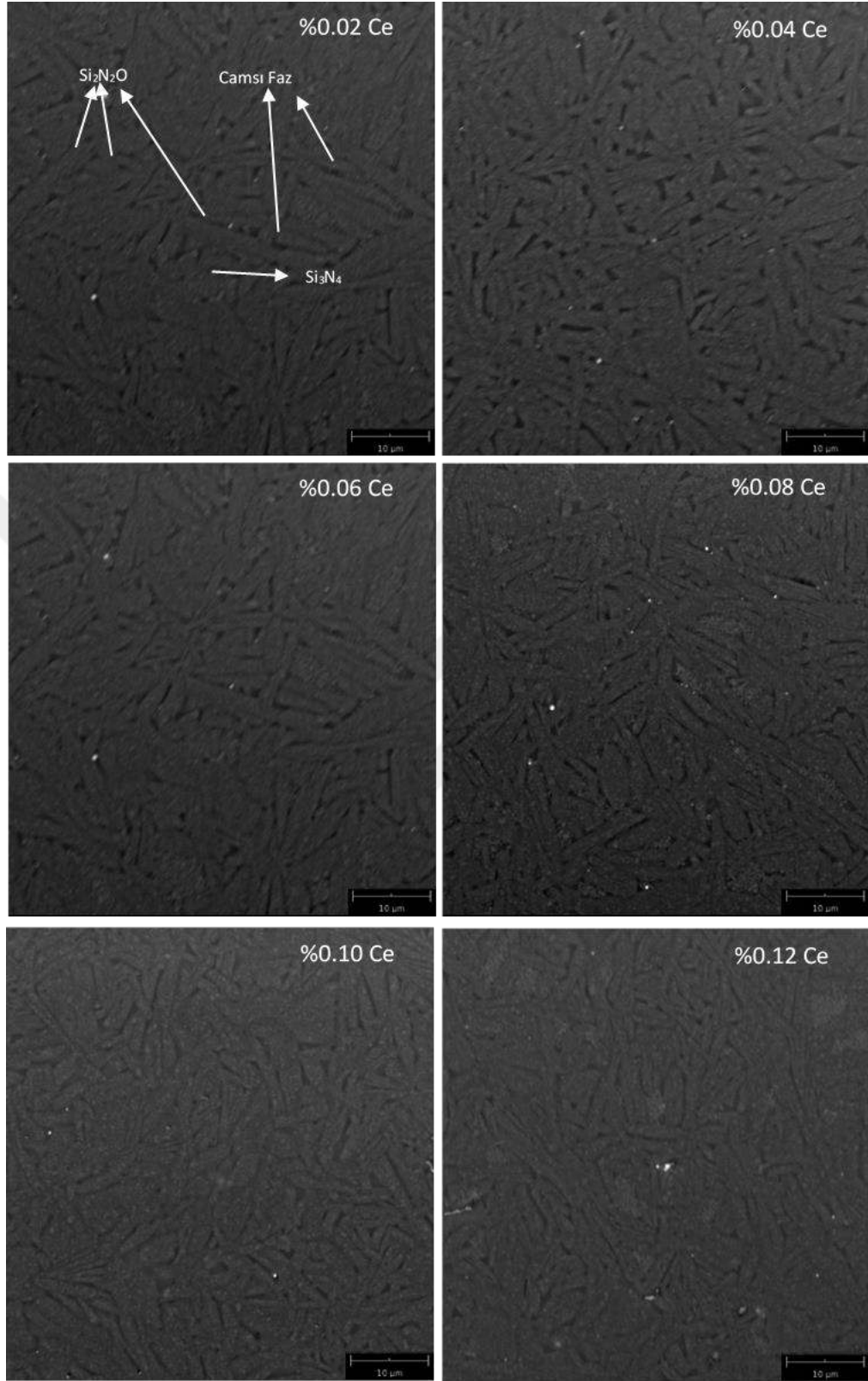
Şekil 4.39. $\text{Eu}^{+2/+3}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının SEM-BSE görüntüleri



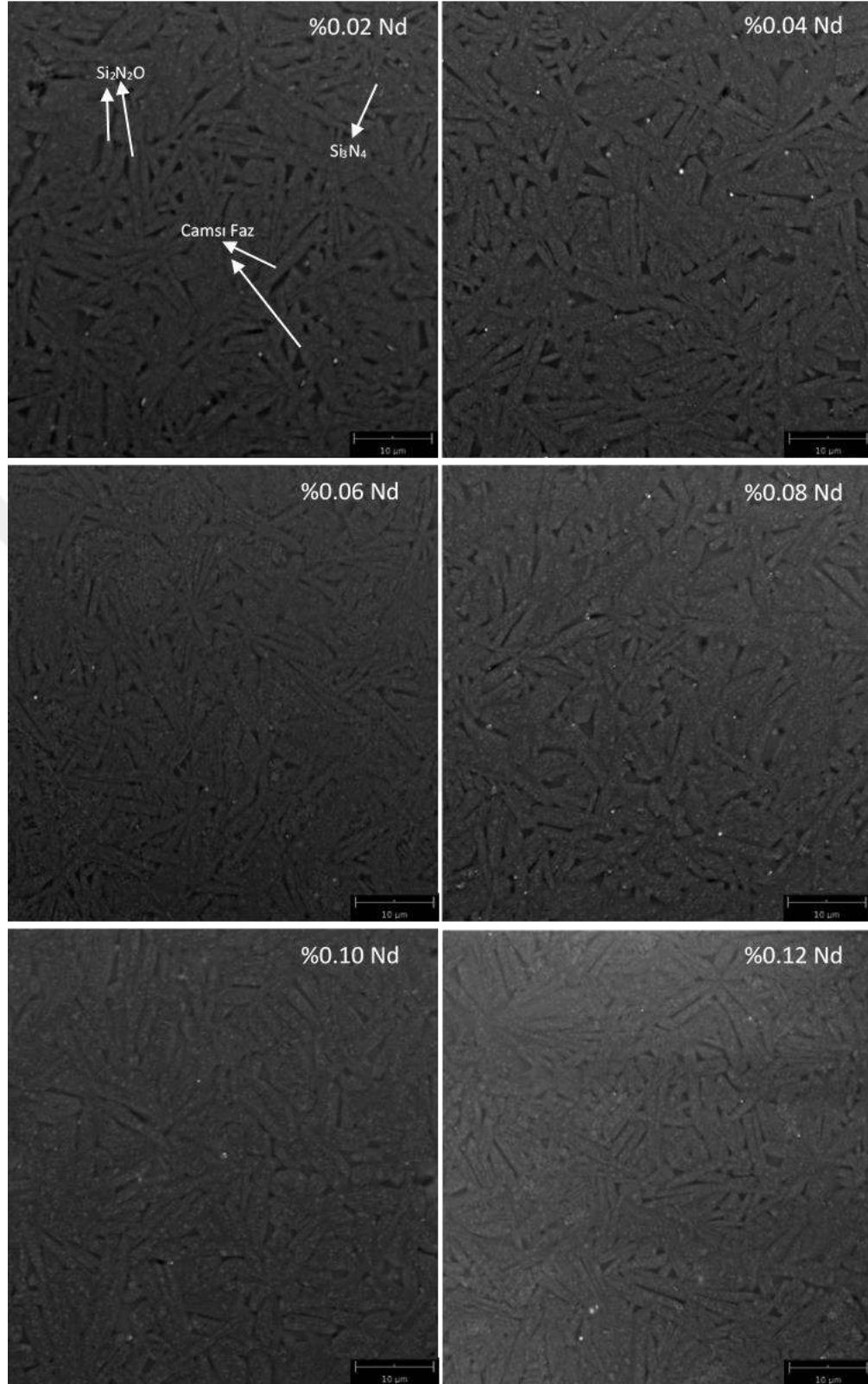
Şekil 4.40. $\text{Sm}^{+3}_x \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının SEM-BSE görüntüleri



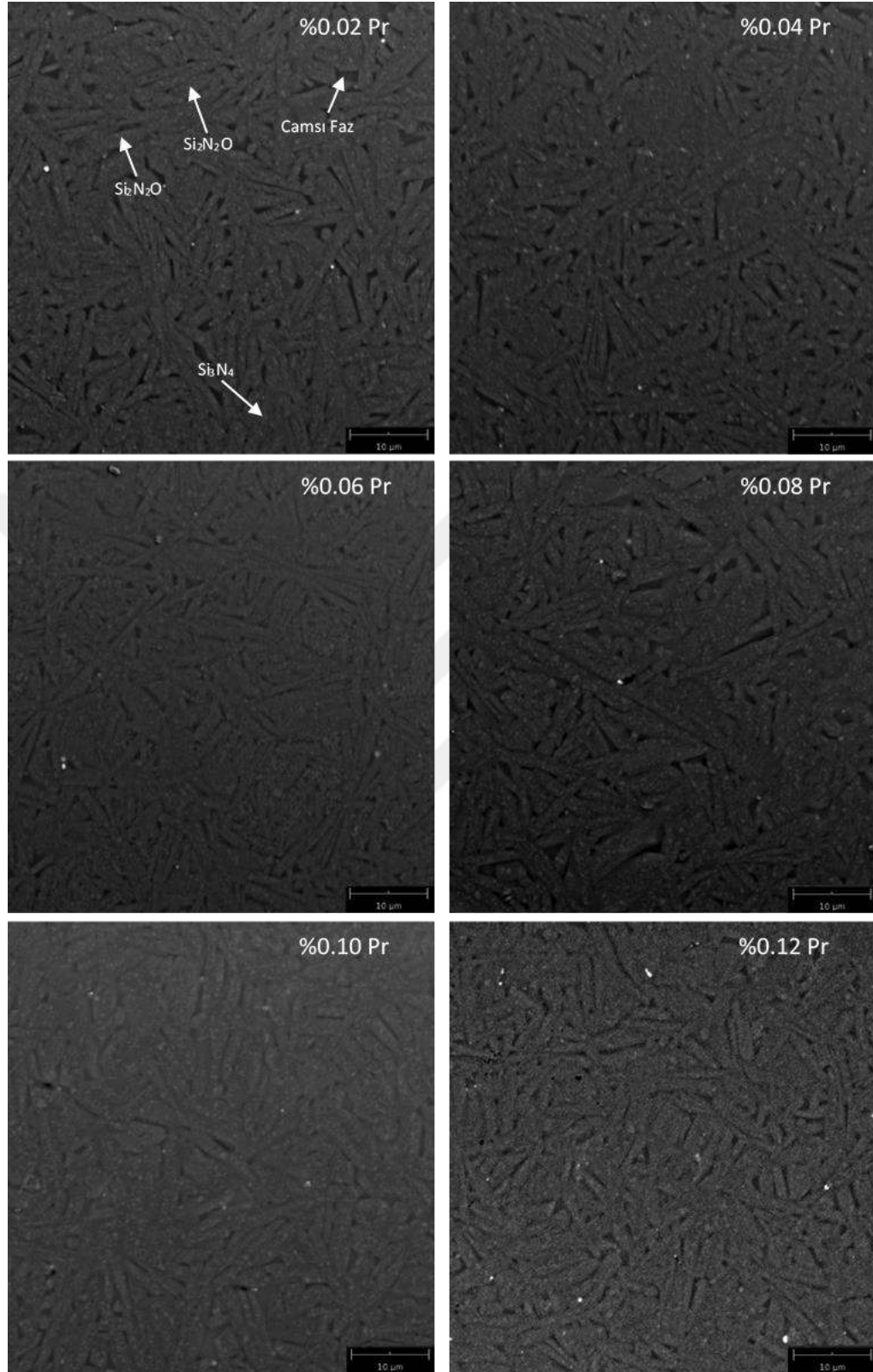
Şekil 4.41. Yb^{+3} : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının SEM-BSE görüntüleri



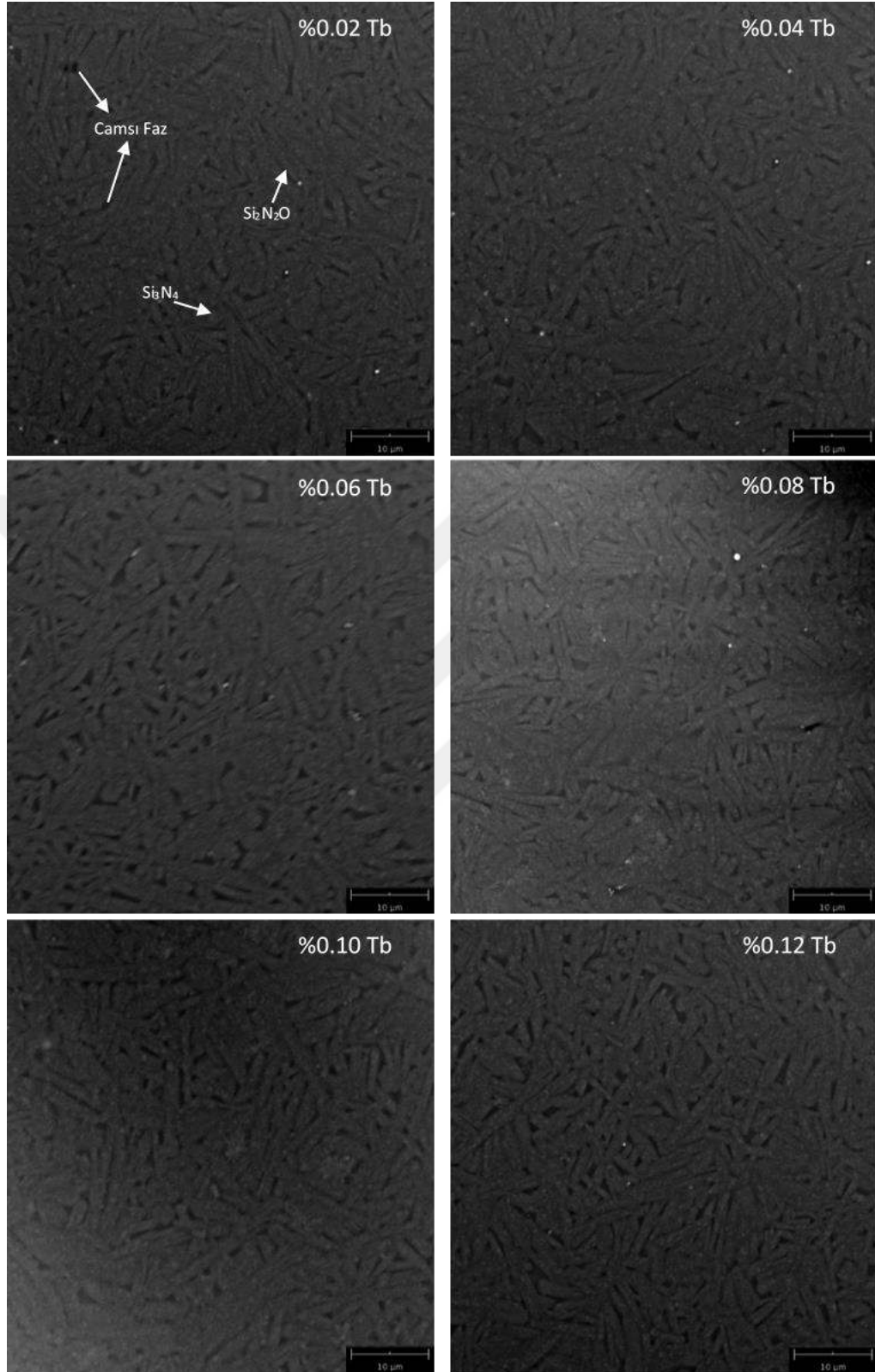
Şekil 4.42. $\text{Ce}^{+3/+4}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının SEM-BSE görüntüleri



Şekil 4.43. Nd^{+3} : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının SEM-BSE görüntüleri



Şekil 4.44. $Pr^{+3} \cdot Si_3N_4$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının SEM-BSE görüntüleri



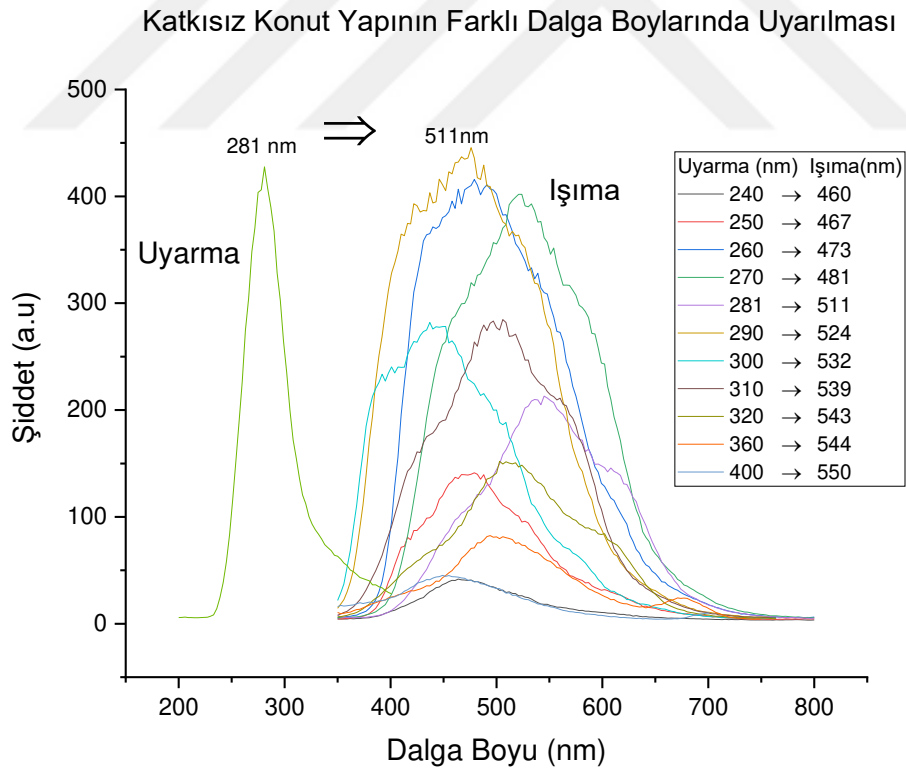
Şekil 4.45. Tb^{+3} - Si_2N_2O ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının SEM-BSE görüntüleri

Şekil 4.39-4.45’de katkı miktarları molce %0.02-0.12 arasında değişen RE oksitleri ile katkılanan sinoit fosfor malzemelerinin geri yansıyan elektron görüntüleri verilmiştir. Buna göre, Si_3N_4 fazının, Li_2O ile birlikte sıvı faz oluşturan SiO_2 içerisinde çözünerek $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ oluşturduğu net şekilde görülmektedir (Tong vd., 2007; Emoto vd., 1998).

Sinoit tanelerinin çubuksu ve yaklaşık 10 μm tane boyutunda, ikincil faz olan α - Si_3N_4 ’ün nanoboyutta olduğu görülmektedir. Çubuksu sinoit taneleri literatürde görülmekle birlikte (Yuchen vd., 2009) çoğunlukla eş eksenli tanelerle karşılaşılmıştır. (Egelja vd., 2006; Miyazaki vd., 2013; Garcia vd., 2012). Bu farklılığın üretim yönteminden kaynaklı olduğu düşünülebilir.

Ayrıca bu SEM görüntüleri, malzeme içerisindeki fazların homojen bir dağılım gösterdiğini ve değişen RE katkılarının morfolojide herhangi bir değişikliğe sebep olmadığını ortaya koymaktadır.

4.2.5. RE ile aktive edilmiş $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ numunelerinin PL Sonuçları



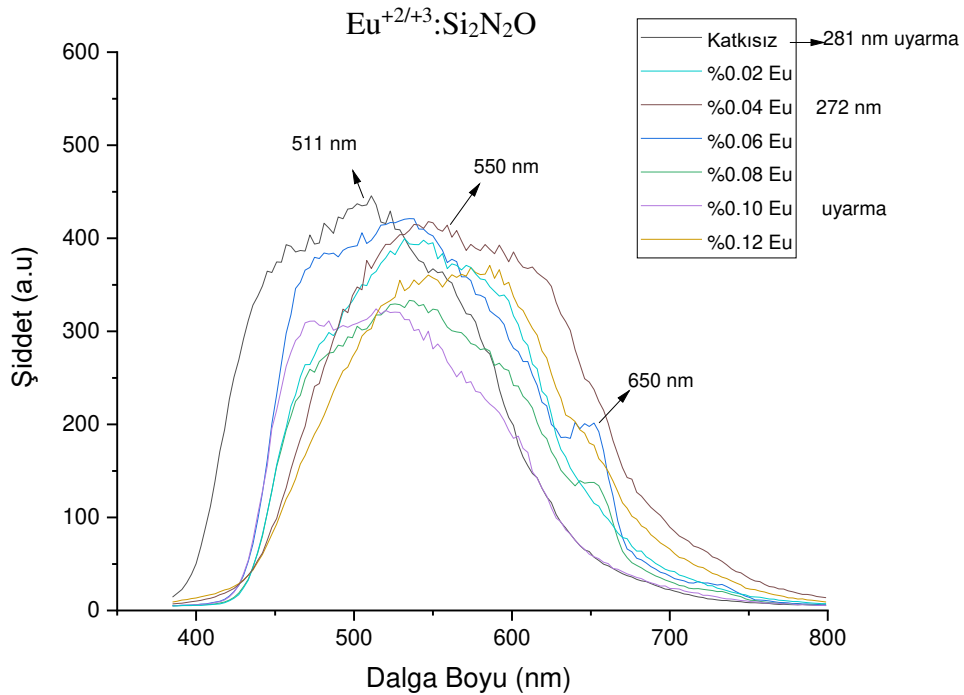
Şekil 4.46. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ konut yapısının farklı dalga boylarında uyarım ve yayılım spektrumu

1650°C sıcaklık, 30 MPa basınç ve 15 dk bekleme süresinde SPS ile ısıtılmalan sentezlenen RE katkısız $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ana yapısı, 240-400 nm aralığında farklı dalga boylarında uyarılarak geniş band ışıma spektrumunun kapsadığı farklı ışıma bandları detaylı bir

şekilde çalışılmıştır. Buna göre; RE katkısız $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ana yapısı oda sıcaklığında ölçülen PL analizinde, 350-750 nm band aralığında oldukça geniş bir ışımaya spektrumu vermektedir. Bu ışımaya, numune farklı dalga boyları ile uyarıldığında farklı ışımaya spektrumlarını barındırmaktadır. Şekil 4.46'da verilen maksimum uyarma bandı, 281 nm, maksimum ışımaya bandı olan 511 nm dalga boyuna karşılık gelmektedir.

Şekil 4.46'da verilen uyarma-ışımaya değerleri incelendiğinde: 350-750 nm arasında geniş bir ışımaya spektrumuna sahip $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ana yapısı, 240-400 nm dalga boyu aralığına uyarma spektrumu aralığında farklı değerler ile uyarıldığında, beklendiği gibi geniş ışımaya spektrumu aralığında ışımalarda pik vermektedir. Grafiğe göre numunenin uyarma dalga boyu değerlerine göre ışımaya spektrumları red-shift yapmıştır. Maksimum ışımaya ise 280 nm ile uyarıldığında elde edilen yaklaşık 511 nm'dedir. Literatürde henüz sinoitin mono faz halde PL ölçümleriyle karşılaşılmasa da Shen ve ark. larının sabit oranda (molce %0.8) Eu^{+2} katkıladıkları $\text{CaSi}_2\text{N}_2\text{O}_x$ ($x:0-0.3$) multifaz kompozisyonunda yaptıkları çalışmalarda, sinoit oranının arttıkça PL piklerinin kırmızı bölgeden mavi bölgeye kaymaları elde edilen sonucu doğrular niteliktedir (Shen vd., 2010).

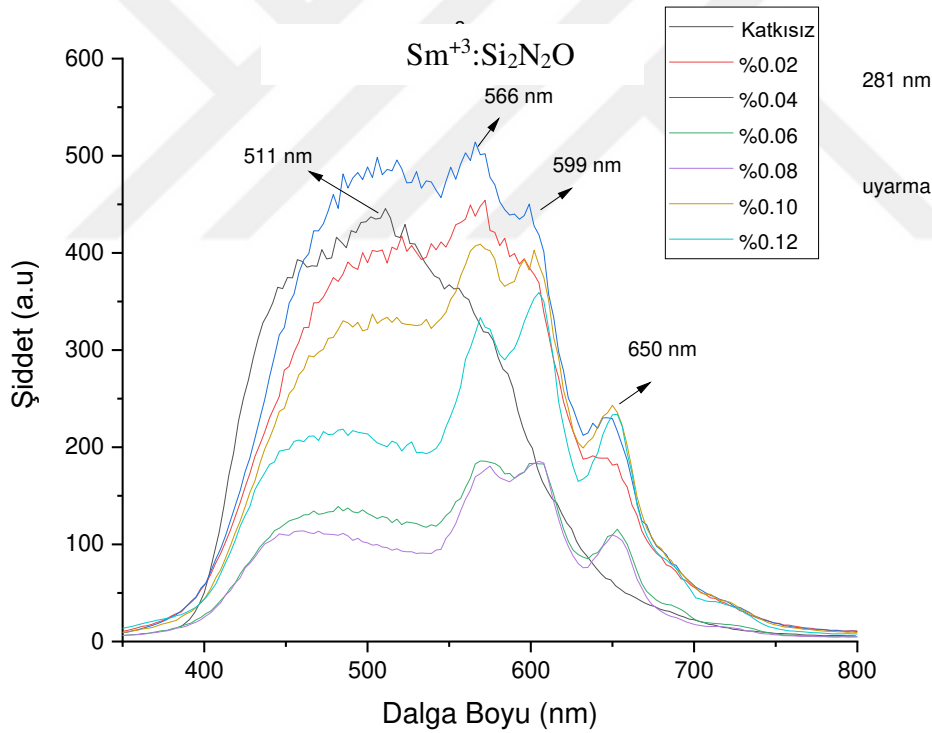
Ana (host) yapıda gözlenen bu geniş band ışımaya (511 nm= 2.5 ± 0.1 eV) özelliğinin nedeni ise, ana yapıdaki kusurlar kaynaklıdır, yani silikon nitrit iletkenlik bandından $\equiv\text{Si}^0$ hata seviyelerine geçiş kaynaklıdır (Sombrio vd., 2013).



Şekil 4.47. $\text{Eu}^{2+/3+}:\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının PL sonuçları

$\text{Eu}^{+2/+3}$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonları, maksimum şiddette ışıma yaptığı 272 nm dalga boyunda uyarılmış ve ortalama 550 nm’de ışıma göstermiştir. $\text{Eu}^{+2/+3}$ ilavesi konut yapıda yaklaşık 40 nm red-shifte neden olmuştur. Bu kaymanın nedeni $\text{Eu}^{+2/+3}$ iyonunun 450-650 nm arasında geniş bir band aralığında meydana gelen $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ geçişi kaynaklı olduğu söylenebilir. $\text{Eu}^{+2/+3}$ ile Si^{+4} iyonlarının yarıçapları arasındaki büyük farktan dolayı $\text{Eu}^{+2/+3}$ iyonlarının Si^{+4} iyonlarının yerine geçtiği söylenemez. Bundan dolayı $\text{Eu}^{+2/+3}$ katkısı konut yapıda iç kusurlar meydana getirir. Bu durum, katkısız yapı ile $\text{Eu}^{+2/+3}$ katkılı $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fazının PL spektrumundaki farkın sebebi olarak gösterilebilir (Chiu vd., 2011).

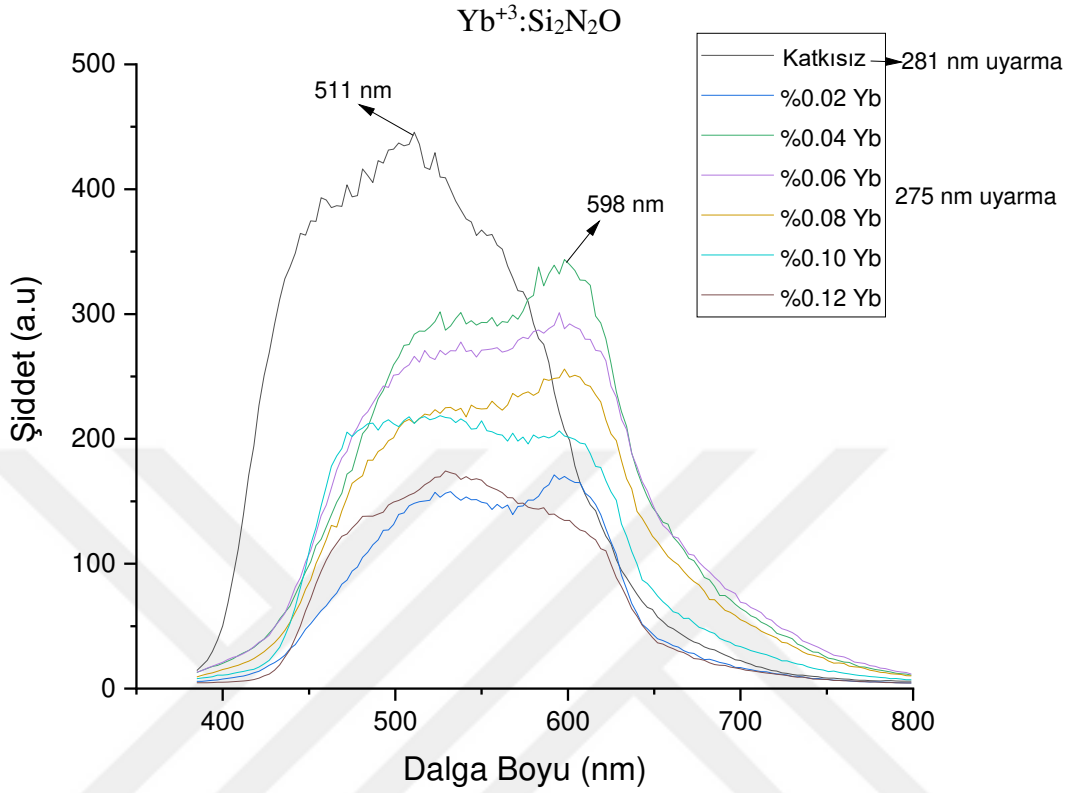
Numunelerin yayılım şiddetleri, molce %0.06 ilaveye kadar artmış molce %0.08 katkıyla birlikte azalmaya başlamıştır. Buradan $\text{Eu}^{+2/+3}$ katkısı için kritik kompozisyonun %0.06 olduğu söylenebilir.



Şekil 4.48. Sm^{+3} : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının PL sonuçları

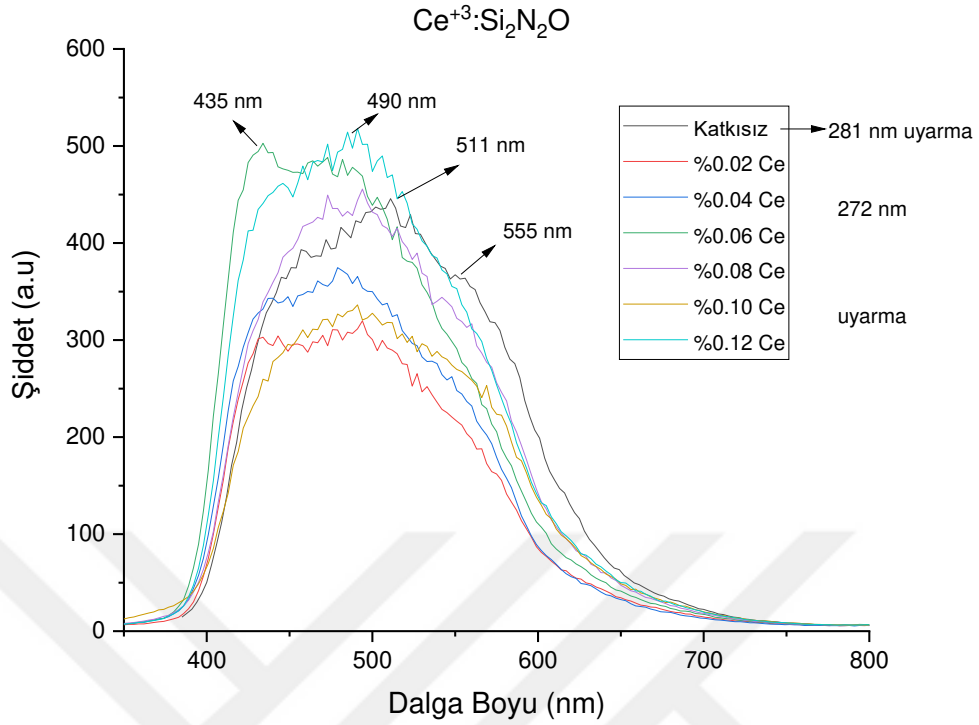
Sm^{+3} : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonları, maksimum şiddette ışıma yaptığı 281 nm dalga boyunda uyarılmış ve konut yapıdan farklı olarak 566, 599 ve 650 nm dalga boylarında yayılım sergilediği gözlenmiştir. Sm^{+3} için, bu dalga boyları sırasıyla $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ ve $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ geçişlerine karşılık gelmektedir. (Deng vd., 2014). Sm^{+3} katkılı $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ numunelerinin yayılım şiddetleri molce %0.04’e

kadar artmış molce %0.06 oranında Sm^{+3} katkısıyla birlikte azalmıştır. Buradan hareketle ideal katkı oranının molce %0.04 olduğu söylenebilir.



Şekil 4.49. $\text{Yb}^{+3}:\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının PL sonuçları

Şekil 4.49'da Yb^{+3} ile katkılanmış $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fazının PL spektrumu verilmiştir. $\text{Yb}^{+3}:\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonları, maksimum şiddette ışıma yaptığı 275 nm dalga boyunda uyarılmış ve 598 nm dalga boyunda yayılım yaptığı ve konut yapıda red-shifte neden olduğu gözlenmiştir. Ayrıca Yb^{+3} katkısı ışıma şiddetini de artan katkı miktarıyla doğru orantılı olarak düşürmüştür. Literatürde Yb^{+3} katkılı $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fazının PL analizine dair bir veri bulunmamakla birlikte Xie ve ark. $\alpha\text{-SiAlON}$ konut yapısına Yb^{+2} katkılanmış ve 549 nm'de yayılım elde etmişlerdir (Xie vd., 2005). Yb^{+3} iyonu genellikle 800 nm üzerindeki dalga boylarında yayılım yapmaktadır. Ancak yapılan bazı çalışmalarda Yb^{+3} katkısının konut yapıda yayılım şiddetini düşürdüğü tespit edilmiştir. Yayılım karakterinde meydana gelen bu değişikliğin nedeni Yb^{+3} ile Si^{+4} iyonlarının aralarındaki iyonik yarıçap farkından dolayı konut yapıda neden olduğu iç kusurlar olabilir (Ye vd., 2009; Tikhomirov vd., 2010).

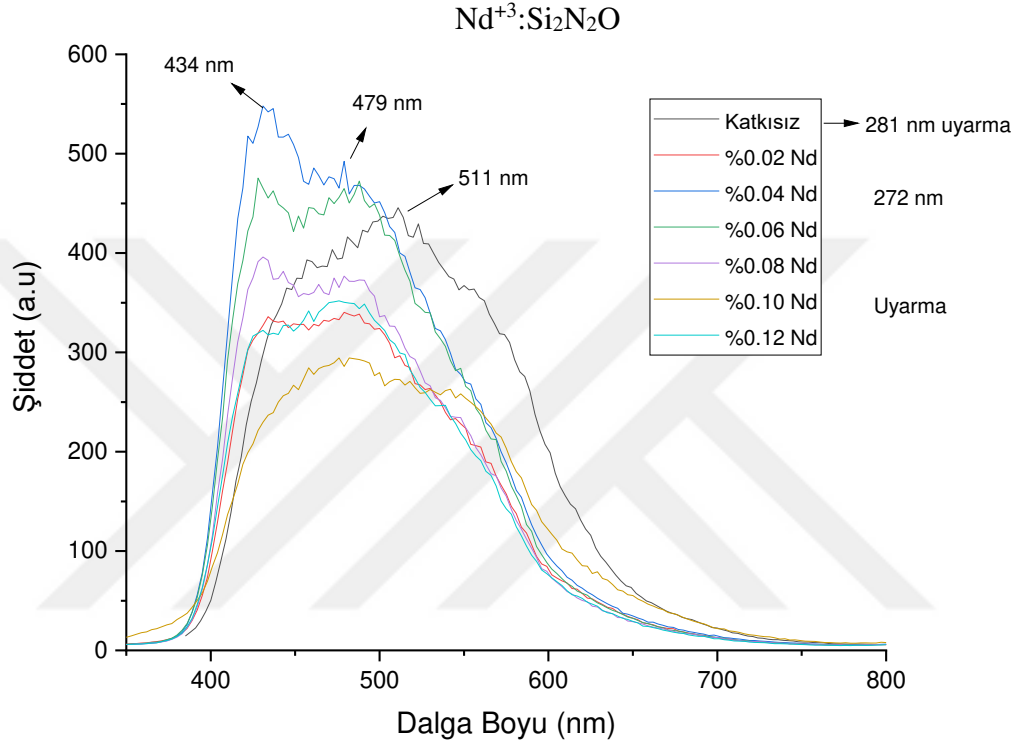


Şekil 4.50. $Ce^{+3/+4}_x: Si_2N_2O$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının PL sonuçları

$Ce^{+3/+4}_x: Si_2N_2O$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonları, Si_2N_2O 'nun maksimum şiddette ışığa yaptığı 281 nm dalga boyunda uyarılmış ve ortalama 472 nm'de ışığa göstermiştir. Katkısız ana yapı ile karşılaştırıldığında 511 nm'den 472 nm'ye bir blue-shift söz konusudur. Bu malzeme de baskın bir şekilde ana yapı ışıması yapmakla birlikte $Ce^{+3/+4}$ katkı iyonu ile meydana gelen blue-shift, $Ce^{+3/+4}$ iyonlarının yaklaşık 425 nm band civarında gözlenen $5d_1-2F_{7/2}$ geçişi kaynaklıdır (Hu vd., 2016). Sistemde var olan Ce^{+4} iyonunu genelde görünür olmayan 360 nm dalga boyu civarında yayınıma neden olmaktadır. (Sun vd., 2017; Cervantes vd., 2016). Buradan hareketle Ce katkısının katkılандığı konut yapıda fosfor özellik göstermesi Ce^{+4} iyonunun Ce^{+3} iyonuna indirgenmesine bağlı olduğu söylenebilir.

Ce^{+3} iyon yarıçapı 101 pm, Si^{+4} iyon yarıçapı 40 pm olduğu için Ce^{+3} iyonlarının Si^{+4} iyonlarının yerine geçmesi mümkün değildir, dolayısıyla katkılanan Ce^{+3} iyonları ana kristalde ilave kusurların oluşmasına neden olacaktır. Bu çalışmadan çıkarılacak genel sonuç, Ce^{+3} iyonları ana yapıda bir blue-shifte neden olmuştur ancak, ana yapı ışıması oldukça geniş band (375 nm-725 nm) aralığında olduğu için Ce^{+3} katkılama ile bu band aralığı değişmemekle birlikte maksimum pikte değişim (511 nm → 472 nm) meydana gelmiştir. Yine, ölçüm şartları tüm numuneler için aynı ve kararlı olduğu varsayılarak,

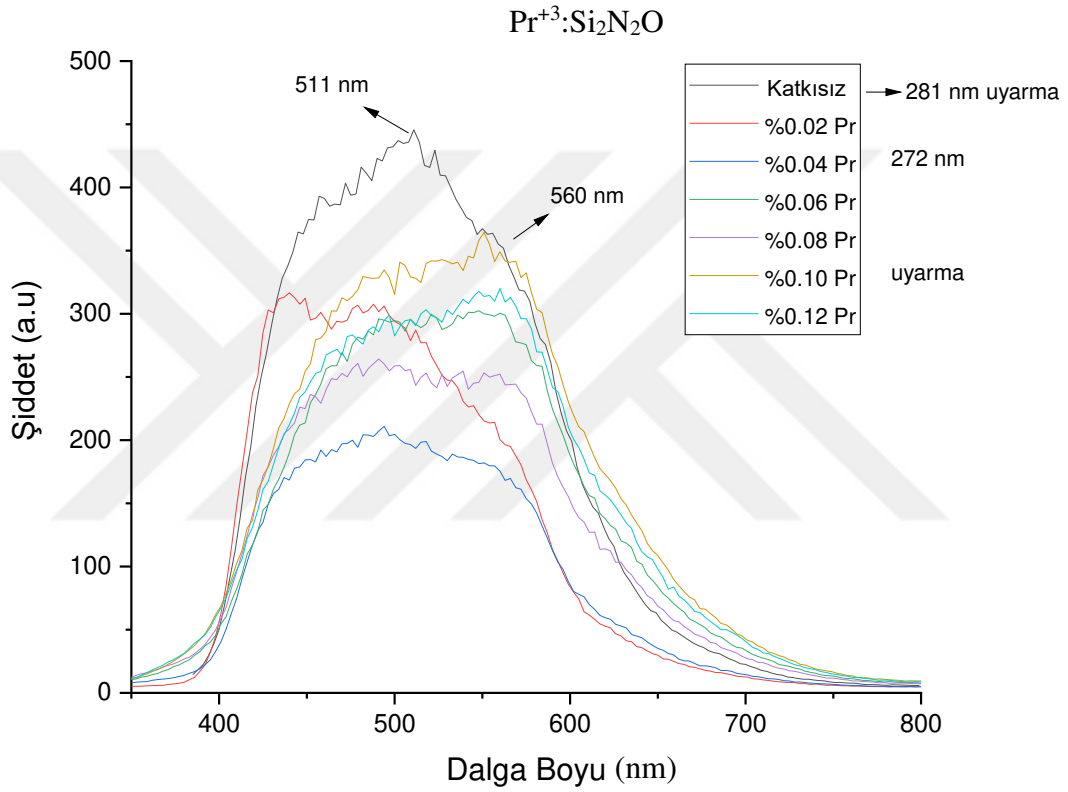
katkısız numunenin maksimum pik ve şiddeti 511 nm / 450 (a.u.) iken, $Ce^{+3/+4}$ katkılı çalışmalardan molce %0.12 mol $Ce^{+3/+4}$ katkılı olan numunede maksimum pik ve şiddet 480 nm / 515 (a.u.) olarak gözlemlenmiştir. Özetle, $Ce^{+3/+4}$ katkılama ana yapıda yaklaşık 30 nm blue-shift neden olmakla birlikte $Ce^{+3/+4}$ iyonları, numunede ışıma şiddetini yaklaşık %15 artırmıştır.



Şekil 4.51. $Nd^{+3}_x \cdot Si_2N_2O$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının PL sonuçları

Si_2N_2O ana yapısına farklı konsantrasyonlarda Nd^{+3} katkılama çalışmalarında ise yine geniş band ışıması (370-700 nm) gözlenmiş ancak piklerde (tüm Nd^{+3} konsantrasyonlarına ait) bir daralma ve yarıma söz konusudur. Bu yarıma neticesinde ışıma spektrumları 430 nm ve 475 nm şeklinde iki pik vermeye başlamıştır (özellikle 0.04 0.06 ve 0.08 mol Nd^{+3} içeren ana yapılar). Nd^{+3} iyon çapının 112 pm (Ce^{+3} iyon çapı ile hemen hemen aynı) ve Si^{+4} iyon çapından oldukça büyük olması nedeniyle ana yapıya olan etkisi Ce^{+3} iyonları ile benzerdir. Nd^{+3} iyonlarının katkılı olduğu yapıların genellikle NIR kızılötesi bölgede ışıma sağladığı daha önce yapılan çalışmalarda belirlenmiştir (Pirasteh vd., 2013; Seo vd., 2003; Steveler vd., 2014). Bu çalışmada Nd^{+3} iyonunun NIR bölgede bir ışıma neden olup olmadığı, kullanılan cihazın ölçüm sınırlarını (200-900 nm emisyon/ışıma) aştığı için bilinmemektedir. Ancak katkısız yapıda gözlenen ışıma spektrumuna göre Nd^{+3} katkılı yapının yaptığı ışımlar pik şekilleri itibarıyla değişime

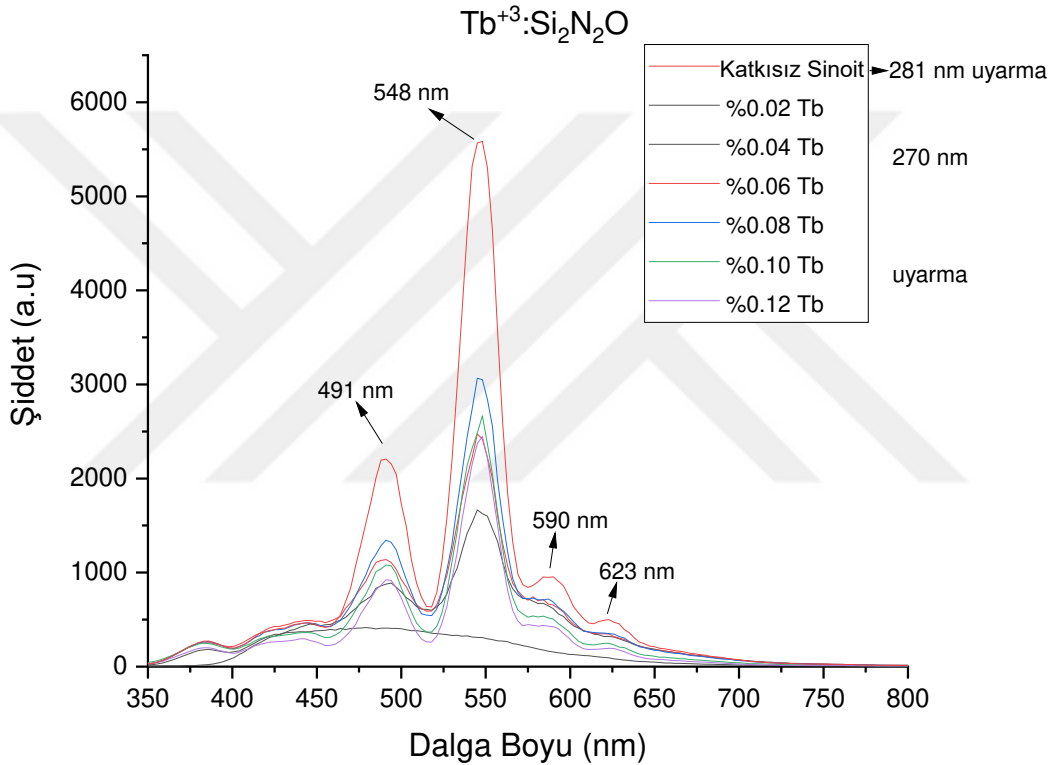
uğramıştır. Ana yapı ışımasının dalga boyu / şiddet değerleri 511 nm / 450 (a.u.) iken, Nd^{+3} katkılı numunelerde dalga boyu şiddet değerleri katkı oranına göre değişiklik göstermiştir. Molce %0.04 Nd^{+3} katkılı kompozisyon 430 nm / 550 (a.u.) dalga/ şiddet değeriyle sinoit ana yapı ışımasını yaklaşık %22 oranında arttırmış ve yaklaşık 80 nm blue-shift'e neden olmuştur. PL özelliklerde gözlenen bu değişim, ana yapıdaki doğal kusurlar ve katkı iyonu kaynaklı yapay kusurlar nedeniyledir sonucu çıkarılabilir (Sombrio vd., 2013).



Şekil 4.52. $\text{Pr}^{+3}_x\text{:Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının PL sonuçları

$\text{Pr}^{+3}_x\text{:Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarına, ön tarama yapılmış ve en yüksek şiddetin gözlemlendiği 272 nm dalga boyunda uyarılmış ve ortalama 550 nm'de ışıma göstermiştir. Katkısız ana yapı ile karşılaştırıldığında 479 nm'den 551 nm'ye bir red-shift söz konusudur. Bu malzeme de baskın bir şekilde ana yapı ışıması yapmakla birlikte Pr^{+3} katkı iyonu ile meydana gelen blue-shift, Pr^{+3} iyonlarının yaklaşık 425 nm band civarında gözlenen $5d_1-^2F_{7/2}$ geçişi kaynaklıdır (Hu vd., 2016). Pr^{+3} iyon yarıçapı 106 pm Å, Si^{+4} iyon yarıçapı 40 pm olduğu için Pr^{+3} iyonlarının Si^{+4} iyonlarının yerine geçmesi mümkün değildir, dolayısıyla katkılanan Pr^{+3} iyonları ana kristalde ilave kusurların oluşmasına neden olacaktır. %0.02 Pr^{+3} katkılı numune ana yapı ışımasına pek

etki etmeyip artan katkı oranlarıyla birlikte Pr^{+3} iyonları ana yapıda bir red-shift'e neden olmuştur ancak, ana yapı ışıması oldukça geniş band (375 nm-725 nm) aralığında olduğu için Pr^{+3} katkılama ile bu band aralığı değişmemekle birlikte maksimum pikte değişim (479 nm $\rightarrow$ 551 nm) meydana gelmiştir. Yine, ölçüm şartları tüm numuneler için aynı ve kararlı olduğu varsayılarak, Pr^{+3} katkısının ana yapıda ışıma şiddetini azalttığı görülmektedir. PL özelliklerde gözlenen bu değişim, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ kafes yapısındaki doğal kusurlar ve katkı iyonu kaynaklı yapay kusurlar nedeniyledir sonucu çıkarılabilir (Sombrio vd., 2013).

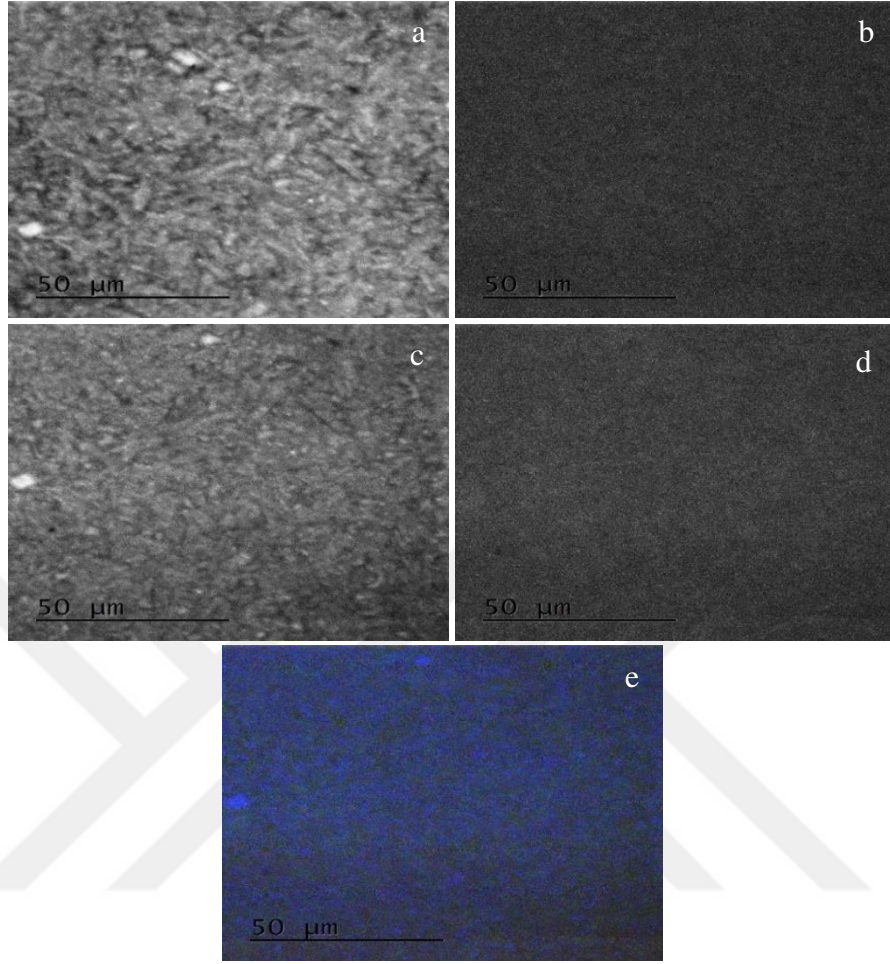


Şekil 4.53. Pr^{+3} : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$ % molce) kompozisyonlarının PL sonuçları

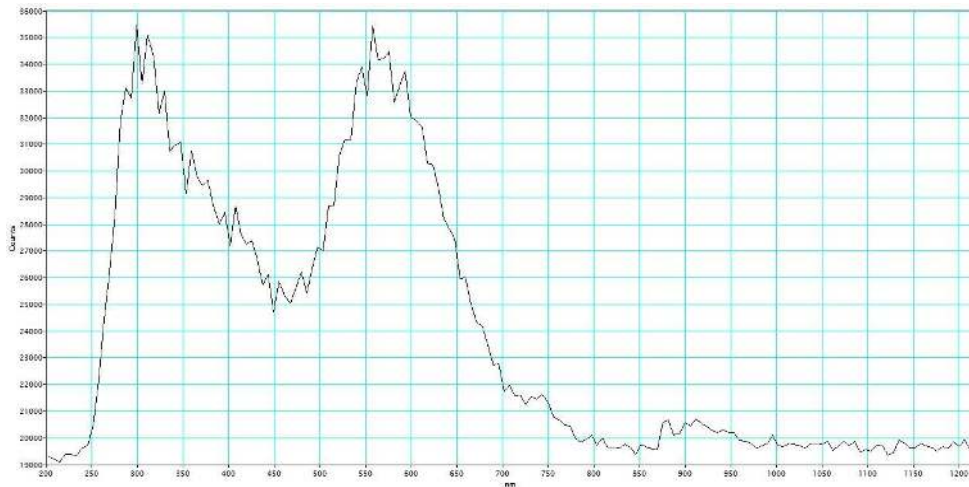
Tb^{+3} katkılı $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ numunelerinin PL spektrumu incelendiğinde Tb^{+3} katkısının ana yapının ışımasını tamamen değiştirdiği ve Tb^{+3} 'ün karakteristik ışımasını yasıttığı gözlenmektedir. Elektron geçişlerine bağlı olarak ışıma spektrumunu iki ana gruba ayırmak mümkündür. Birinci grup; 490-700 nm dalga boyu aralığında ışıma yapan ve $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_j$ ($j=6,5,4,3$) geçişiyle ilişkilendirilen gruptur. İkinci grup ise nispeten daha düşük şiddette, 350-490 nm dalga boyu aralığında yayılım gösteren $^5\text{D}_3\text{-}^7\text{F}_j$ ($j=6,5,4,3,2,1,0$) geçişini temsil eden gruptur (Hou vd., 2012).

$^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$ geçişi kaynaklı 548 nm dalga boyunda gerçekleşen yayılımın baskın olduğu görülmektedir. Ayrıca artan katkı oranıyla birlikte ışıma şiddeti de artmaktadır.

4.2.6. RE ile aktive edilmiş $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ numunelerinin SEM-CL sonuçları



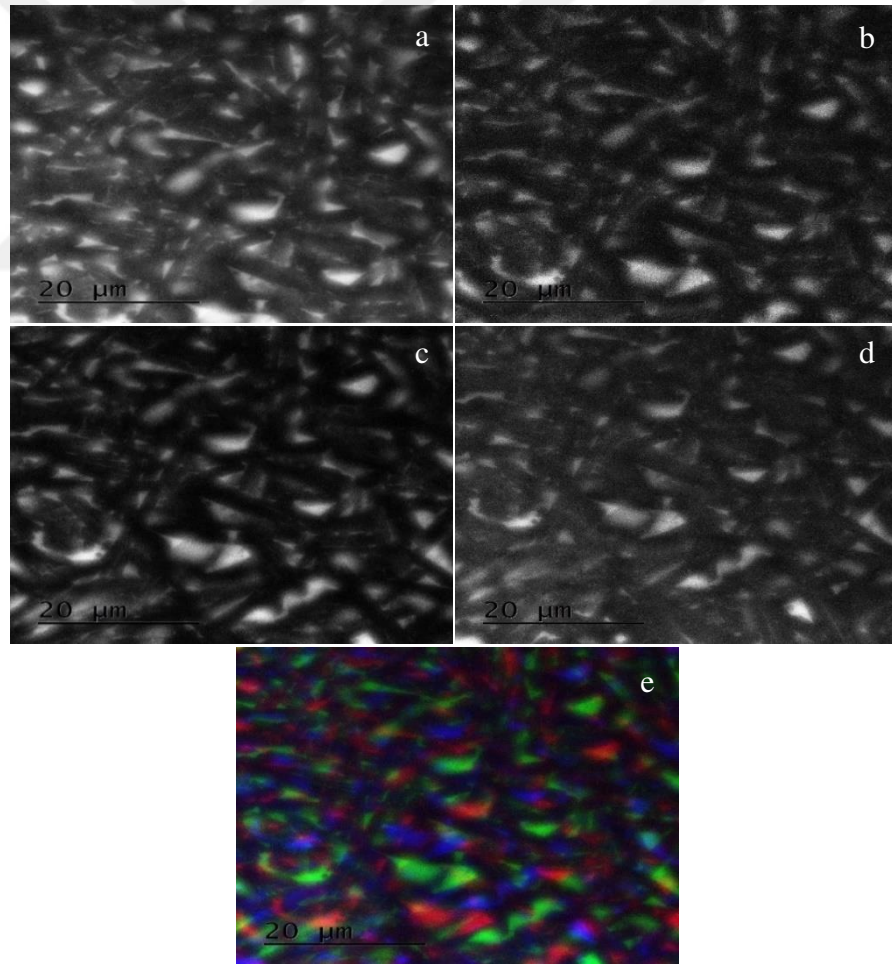
Şekil 4.54. RE katkısız $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fazının a) genel b) kırmızı filtre c) mavi filtre d) yeşil filtre e) renklendirilmiş CL görüntüsü



Şekil 4.55. RE katkısız $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fazının CL spektrumu

Şekil 4.54'te 1650 °C'de 30 MPa basınçta ve 15 dk bekleme süresinde SPS yöntemi ile sinterlenen $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ numunesine ait SEM-CL görüntüsü verilmiştir. Buna göre, çubuksu $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ tanelerinin ve sistemde ikincil faz olarak bulunan nano boyutta $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin mavi renkte ışıma yaptığı, sıvı faz bölgesinin ise herhangi bir ışıma yapmadığı gözlenmektedir. Şekil 4.55'deki CL spektrumunda ise 250-450 nm ve 450-750 nm aralıklarında iki geniş spektrum gözlenmektedir.

Literatürde $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fazının SEM-CL analizine ait herhangi bir çalışma bulunmamakla birlikte, Zhu ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada SiO_2 katkılı Si_3N_4 fazının CL çalışmaları yapılmış ve 250-450 nm ve 450-750 nm arasında iki geniş spektrum saptanmıştır (Zhu vd., 2015). Literatürdeki bu veri, elde edilen sonuçları doğrular niteliktedir.



Şekil 4.56. $\text{Eu}^{2+/+3}_x \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun a) genel b) kırmızı filtre c) mavi filtre d) yeşil filtre e) renklendirilmiş CL görüntüsü



Şekil 4.57. $Eu^{2+/3+}$: Si_2N_2O ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun CL spektrumu

Şekil 4.56'da verilen SEM-CL görüntüsünde molce %0.12 $Eu^{2+/3+}$ katkılı Si_2N_2O fazının arafaz bölgelerinden kırmızı, yeşil ve mavi renkte ışıma yaptığı görülmektedir. Bu ışıma, Şekil 4.58'de UV ışık altında makro boyutta da görülebilmektedir. Çubuksu yapıdaki Si_2N_2O tanelerinde ışıma görülmemesinin nedeni arafaz bölgesinden yayılan ışıma şiddetinin yüksek olması nedeniyledir. Yüksek şiddette ışımadan dolayı nispeten daha düşük şiddette ışıma yapan çubuksu tanelerden Şekil 4.54'te gözlenen ışıma görülmemektedir.

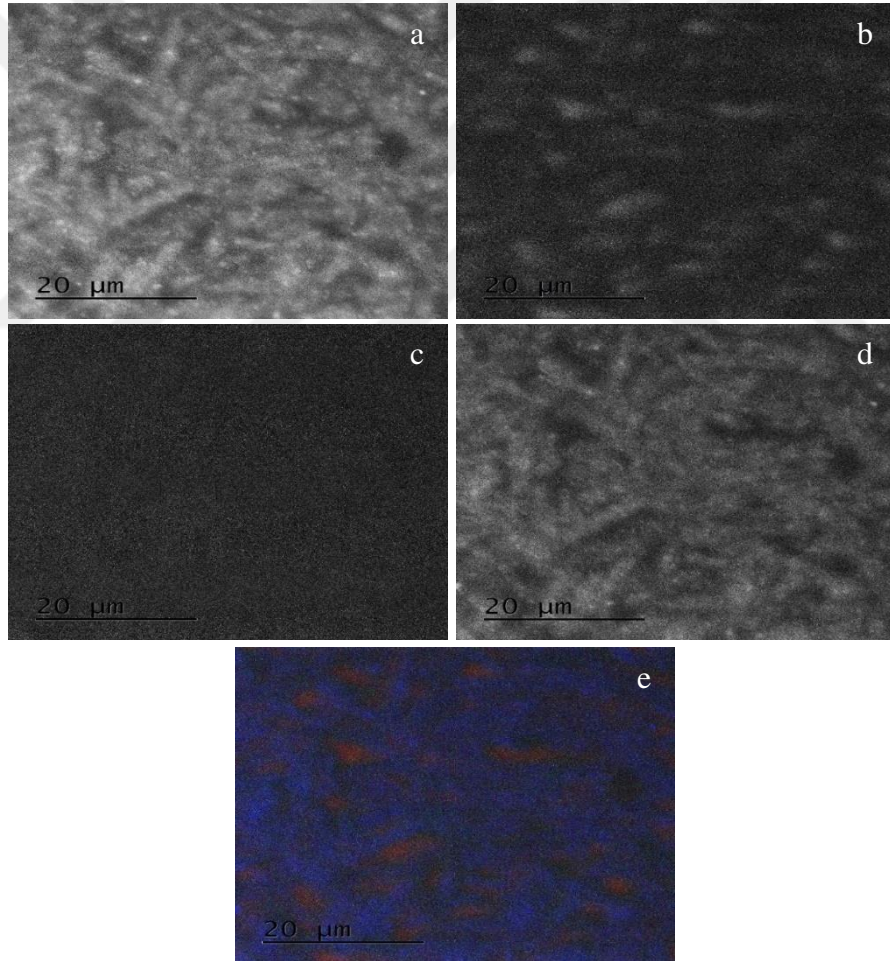
Eu^{+3} iyonunun; yüksek enerjili γ ışınları, x ışınları ile veya yüksek sıcaklıklarda N_2 , H_2 , CO atmosferlerinde Eu^{+2} iyonuna indirgenebileceği belirtilmiştir (Pan vd., 2018). Bununla birlikte, Qi vd. tarafından yapılan bir çalışmada Eu^{+3} katkısının $5d_0 \rightarrow 4f_7$ geçişi kaynaklı 618 nm dalga boyunda kırmızı renge karşılık gelen, Eu^{+2} katkısının ise $5d_1 \rightarrow 4f_7$ geçişi kaynaklı 450-650 nm dalga boyu aralığında mavi-yeşil renklere karşılık gelen geniş bir spektrumda yayınıma neden olduğu belirlenmiştir (Qi vd., 2014). Buradan hareketle sisteme başlangıçta +3 değerlikte eklenen Eu iyonunun +2 değerliğe indirgendiği ve bu durumun Si_2N_2O fosforunda mavi, yeşil ve kırmızı renklere ışımaya neden olduğu söylenebilir. Bu indirgenme durumu denklem 4.2 ve 4.3'te verilen Si_2N_2O 'nun dekompozisyon tepkimelerinde açığa çıkan N_2 gazı, sinterleme ilavesi olarak kullanılan Li_2CO_3 veya grafit kalıptaki karbon kaynaklı olabilir.

Şekil 4.57'de aynı numunenin CL spektrumu verilmiştir. Katkisız Si_2N_2O 'ya kıyasla 450-750 nm arasında gözlenen ikinci pikin şiddeti artmıştır. Bu artışa Eu katkısının neden olduğu söylenebilir. Hirosaki ve ark. tarafından yapılan çalışmada Eu

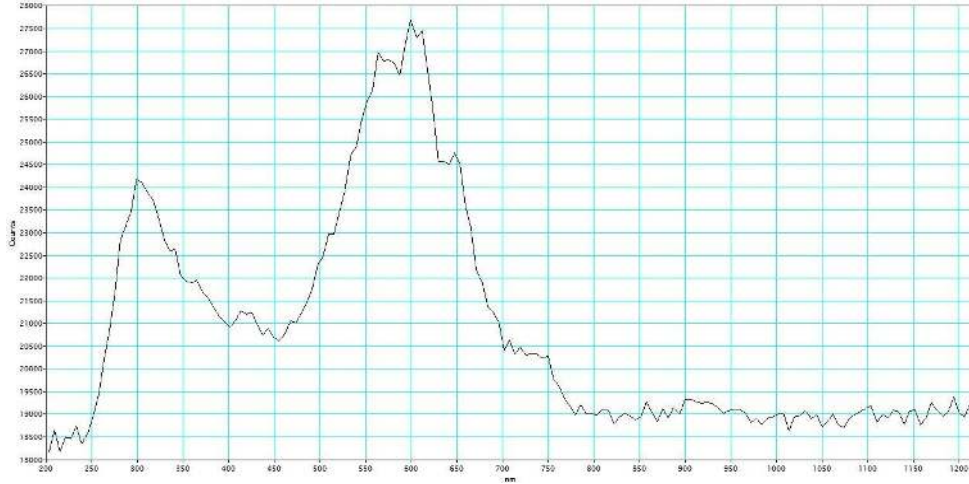
katkılanan SiAlON'un 500-600 nm arasında pik verdiği saptanmıştır (Hirosaki vd., 2005).



Şekil 4.58. Soldan sağa molce %0.02-0.04-0.06-0.08-0.10-0.12 $Eu^{+2/+3}$ katkılı Si_2N_2O fosforlarının UV ışık altında görüntüsü



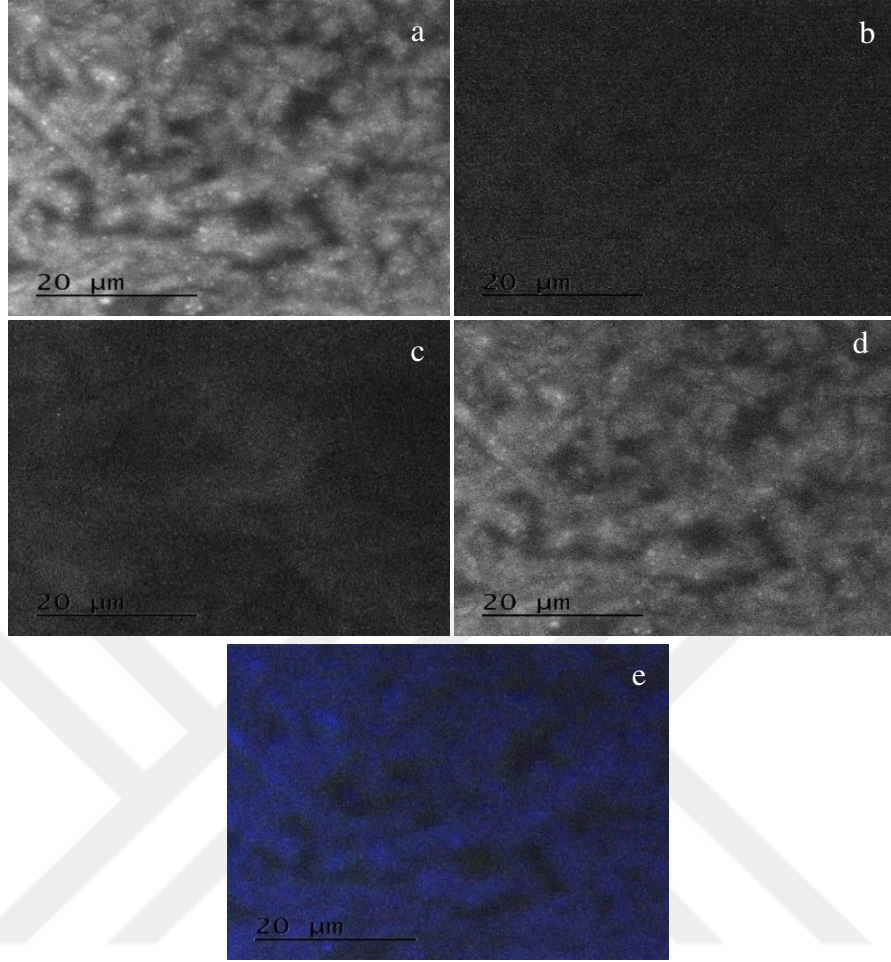
Şekil 4.59. $Sm^{+3}_x: Si_2N_2O$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun a) genel b) kırmızı filtre c) mavi filtre d) yeşil filtre e) renklendirilmiş CL görüntüsü



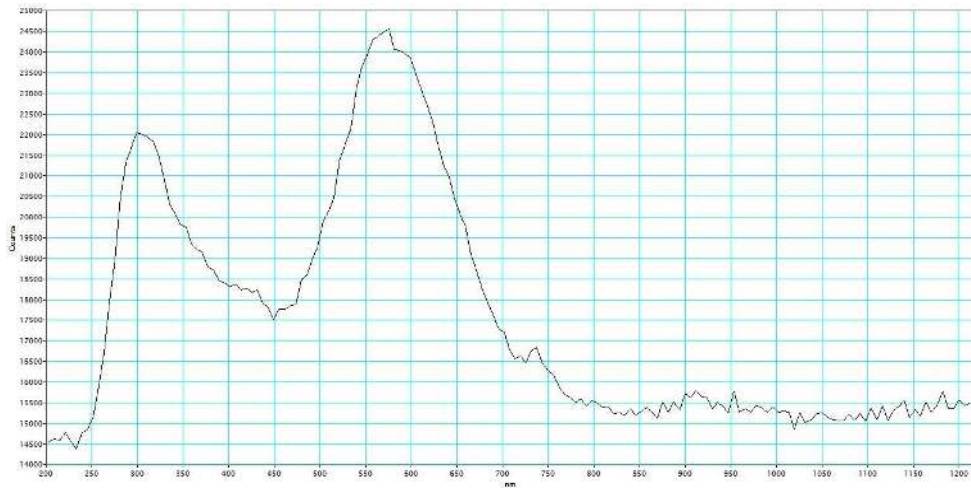
Şekil 4.60. Sm^{+3} : Si_2N_2O ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun CL spektrumu

Şekil 4.59’da molce %0.12 Sm^{+3} ile katkılanmış Si_2N_2O fazının SEM-CL görüntüsüne bakıldığında, Sm^{+3} katkısının Si_2N_2O fazının ışıma karakterini değiştirdiği gözlenmektedir. Si_2N_2O tanelerinden mavi, arafaz bölgesinden kırmızı renge karşılık gelen dalgalarda yayılım yaptığı görülmektedir.

Şekil 4.60’ta ise aynı numunenin SEM-CL spektrumu verilmiştir. Buna göre; UV bölgesinde 300 nm dalga boyunda beliren pikle birlikte, 450-700 nm dalga boyu aralığında konut yapı kaynaklı ve 740 nm civarında Sm^{+3} kaynaklı küçük şiddetli bir pik gözlenmiştir. Bu pik, arafaz bölgesinden yayılan kırmızı renge karşılık gelmektedir. Elde edilen sonuçlar, PL spektrumunu da doğrular niteliktedir.

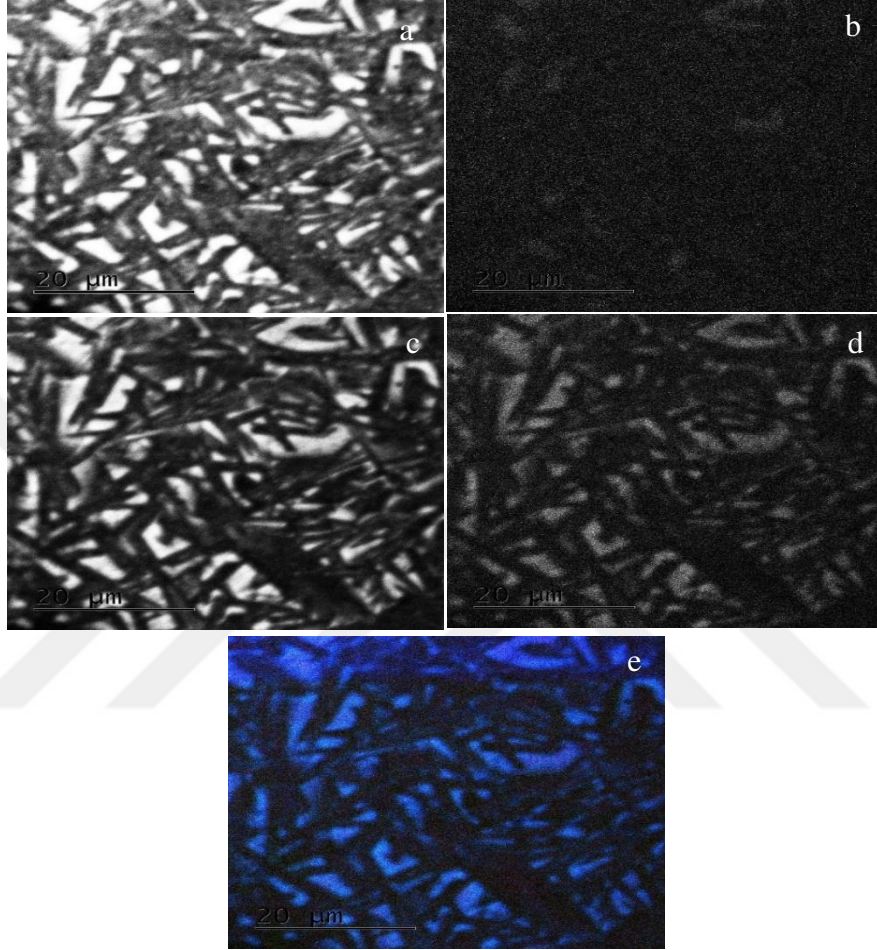


Şekil 4.61. $Yb^{+3} : Si_2N_2O$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun a) genel b) kırmızı filtre c) mavi filtre d) yeşil filtre e) renklendirilmiş CL görüntüsü

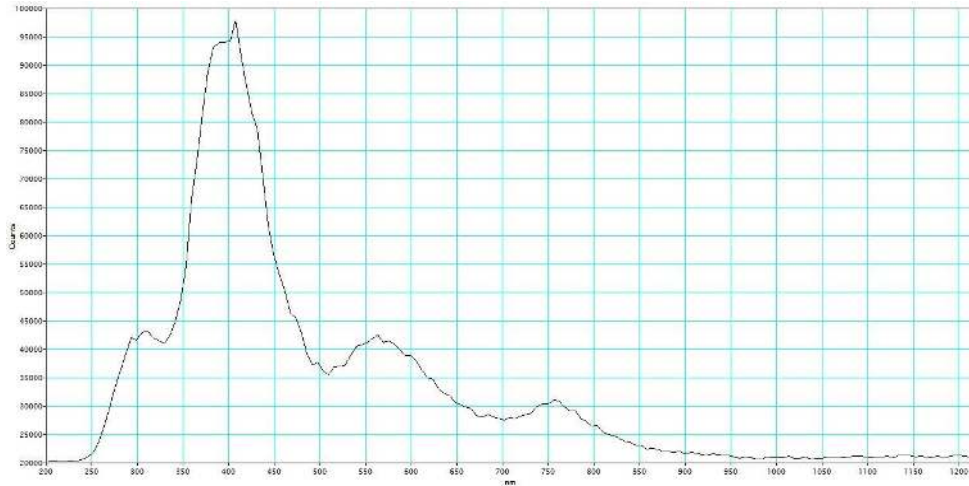


Şekil 4.62. $Yb^{+3} : Si_2N_2O$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun CL spektrumu

Şekil 4.61-4.62’de verilen molce %0.12 Yb^{+3} katkılı $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fazının SEM-CL görüntüsü ve spektrumuna bakıldığında Yb^{+3} katkısının $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fazının ana ışıma karakterini değiştirmemekle birlikte ışıma şiddetini azalttığı görülmektedir. Bu farklılık Yb^{+3} katkısının konut yapıda sebep olduğu iç hatalardan kaynaklanmış olabilir.



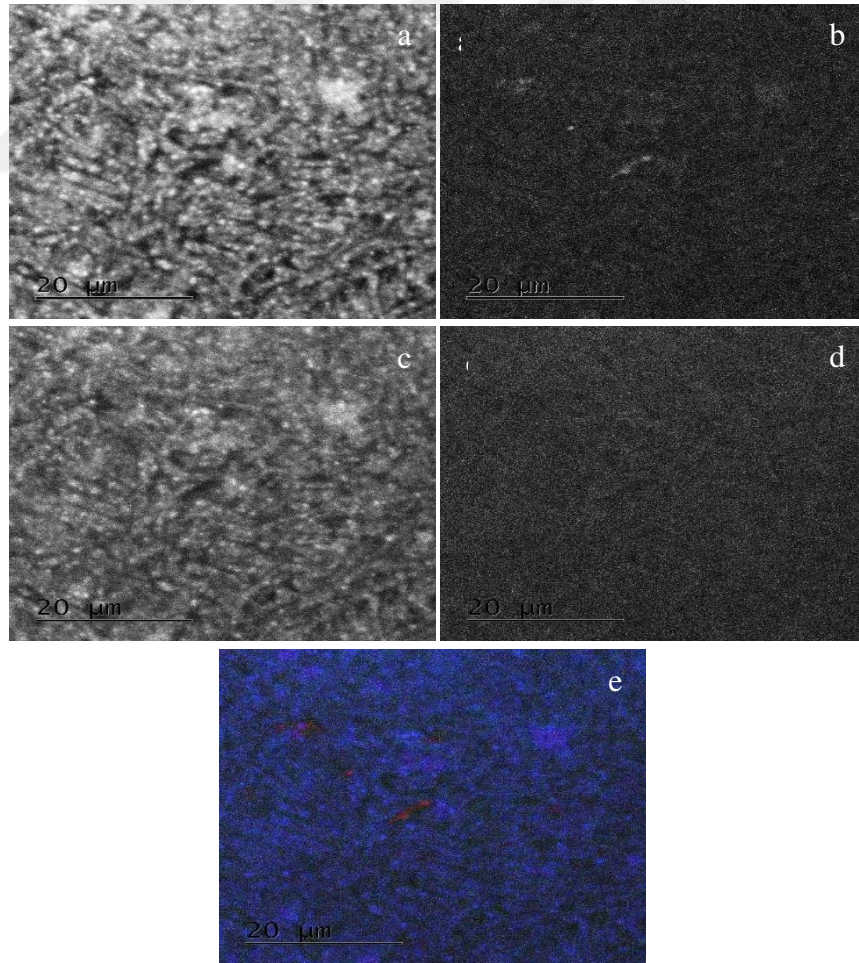
Şekil 4.63. $\text{Ce}^{+3/+4}_x \cdot \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun a) genel b) kırmızı filtre c) mavi filtre d) yeşil filtre e) renklendirilmiş CL görüntüsü



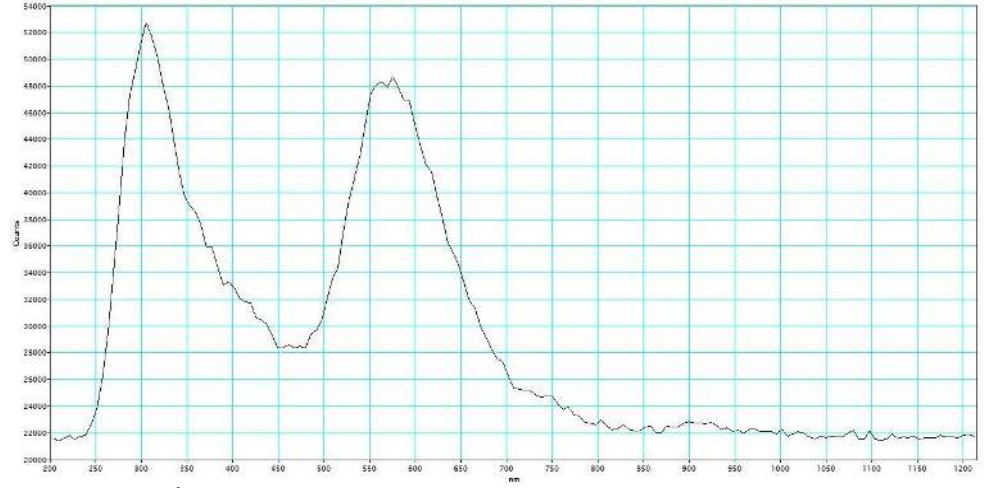
Şekil 4.64. $\text{Ce}^{+3/+4}_x \cdot \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun CL spektrumu

Şekil 4.63-4.64'te verilen molce %0.12 $Ce^{+3/+4}$ katkılı Si_2N_2O fazının SEM-CL görüntüsü ve spektrumuna bakıldığında $Ce^{+3/+4}$ katkısının 250-450 nm arasında gözlenen pikin şiddetini arttırdığı görülmektedir. Katkısız Si_2N_2O fazı ile kıyaslandığında, yayılan dalga boyunun daha yüksek enerjide dolayısıyla daha düşük dalga boyunda olduğu ve bu dalga boyundaki azalma nedeniyle $Ce^{+3/+4}$ katkılı numuneden yayılan rengin daha farklı olduğu görülmektedir. Çubuksu yapıdaki Si_2N_2O tanelerinde ışıma görülmemesinin nedeni arafaz bölgesinden yayılan ışımının şiddetinin yüksek olması nedeniyledir. Yüksek şiddette ışımadan dolayı nispeten daha düşük şiddette ışıma yapan çubuksu tanelerden Şekil 4.54'te RE katkısız Si_2N_2O 'da gözlenen ışıma görülmemektedir.

Literatürde $Ce^{+3/+4}$ katkılı Si_2N_2O 'nun CL analizine dair yapılan herhangi bir çalışma bulunmamakla birlikte, Gualtieri yaptığı çalışmada $La_2Be_2O_5$ konut yapısına Ce^{+3} katkılanmış ve 400-550 nm aralığında geniş bir spektrum saptamıştır (Gualtieri, 1994). Bu veri de elde edilen sonuçları doğrulamaktadır.

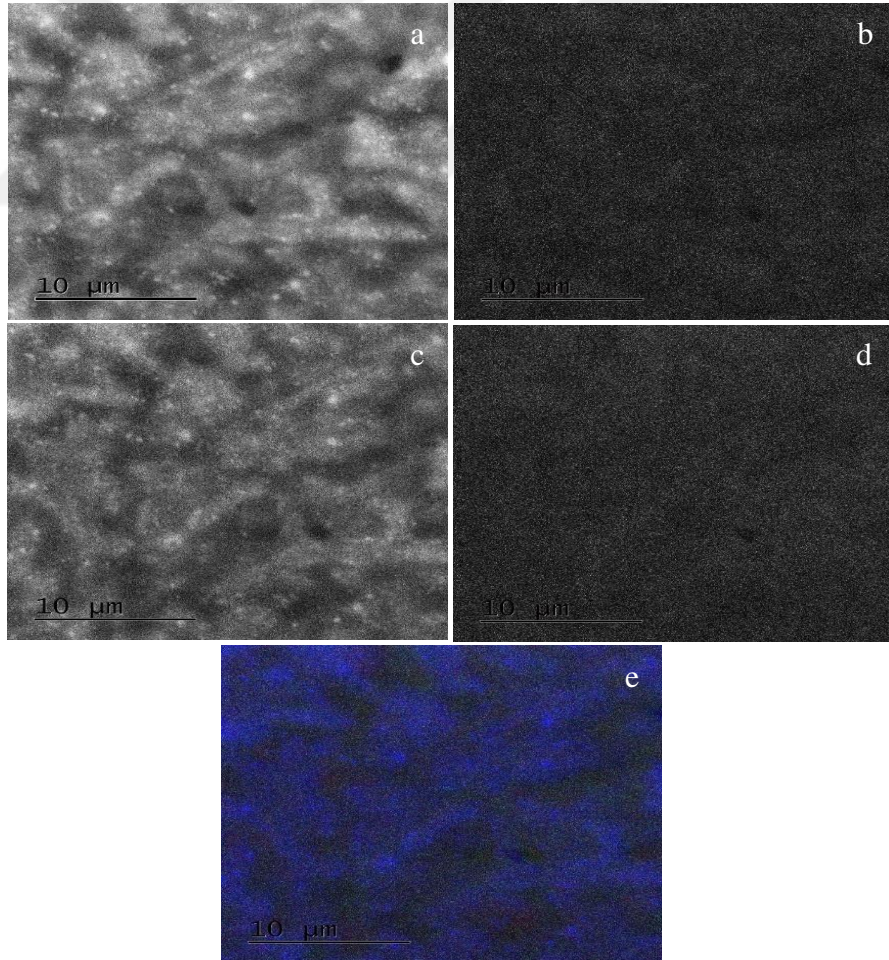


Şekil 4.65. $Nd^{+3}_x: Si_2N_2O$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun a) genel b) kırmızı filtre c) mavi filtre d) yeşil filtre e) renklendirilmiş CL görüntüsü

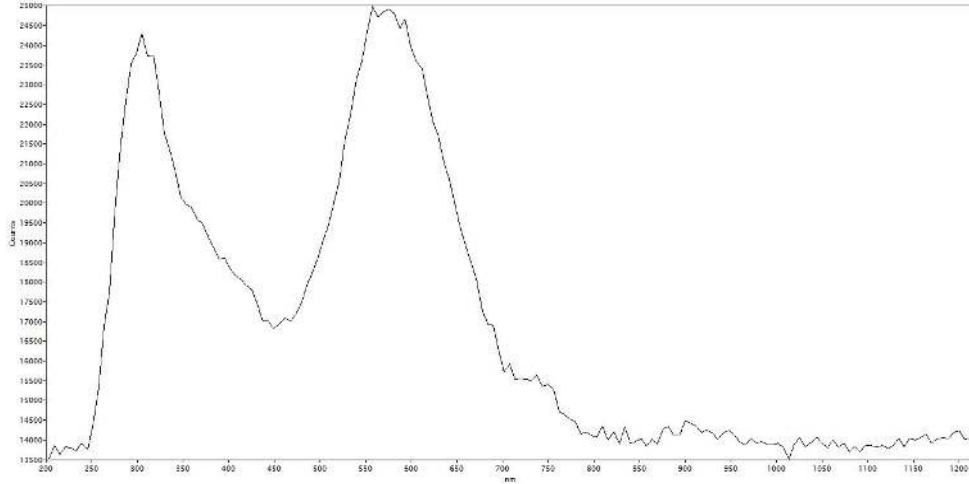


Şekil 4.66. $\text{Nd}^{+3}:\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (x=0.12 % molce) kompozisyonunun CL spektrumu

Şekil 4.65-4.66'te molce %0.12 Nd^{+3} katkılı $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fazının SEM-CL görüntüsü ve spektrumu verilmiştir. Buna göre Nd^{+3} katkısının ışıma şiddetini arttırmakla birlikte konut yapıda kırmızı renk bölgelerini görünür kılmıştır.

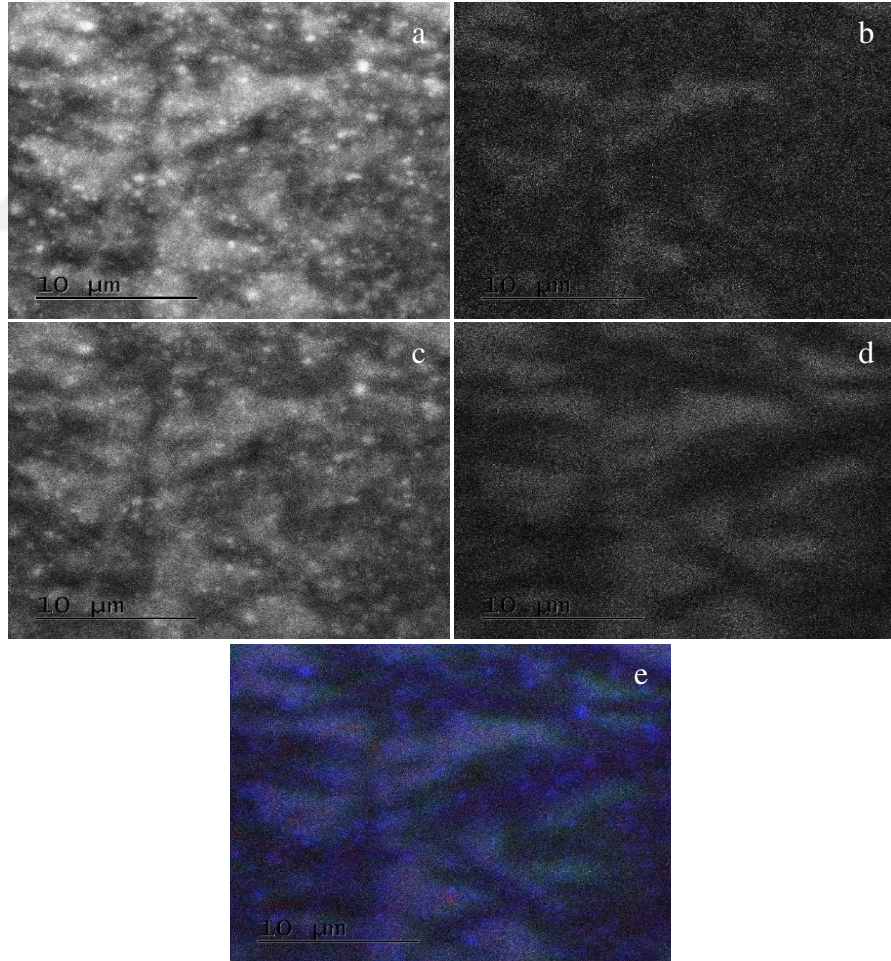


Şekil 4.67. $\text{Pr}^{+3}:\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (x=0.12 % molce) kompozisyonunun a) genel b) kırmızı filtre c) mavi filtre d)yeşil filtre e) renklendirilmiş CL görüntüsü

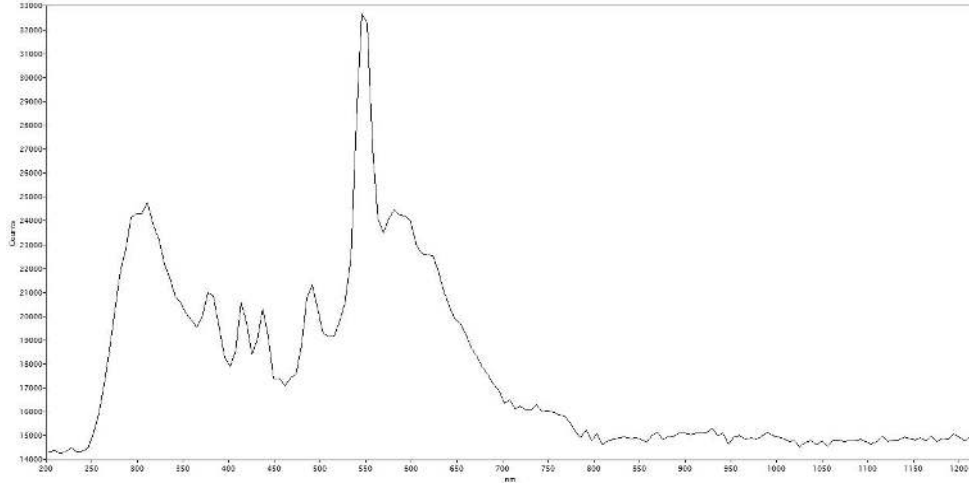


Şekil 4.68 . $Pr^{+3}: Si_2N_2O$ (x=0.12 % molce) kompozisyonunun CL spektrumu

Şekil 4.67-4.68’de molce %0.12 Nd^{+3} katkılı Si_2N_2O fazının SEM-CL görüntüsü ve spektrumu verilmiştir. Buna göre Nd^{+3} katkısının ışıma şiddetini azaltmakla birlikte konut yapının ana ışıma karakteristiğini etkilemediği görülmektedir.



Şekil 4.69. $Tb^{+3}: Si_2N_2O$ (x=0.12 % molce) kompozisyonunun a) genel b) kırmızı filtre c) mavi filtre d) yeşil filtre e) renklendirilmiş CL görüntüsü

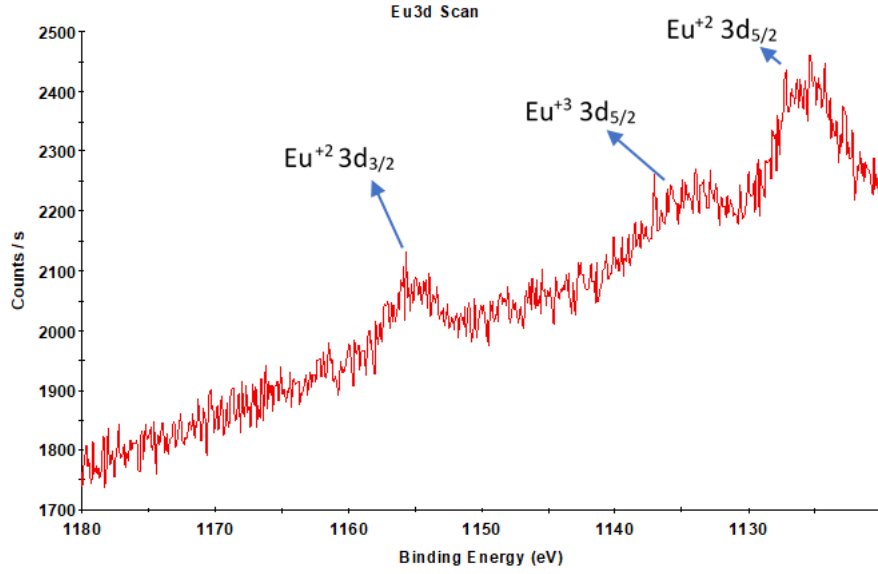


Şekil 4.70. Tb^{+3} : Si_2N_2O ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun CL spektrumu

Şekil 4.69-4.70'te Tb^{+3} katkılı Si_2N_2O fazının SEM-CL görüntüsü ve spektrumu verilmiştir. Buna göre; Tb^{+3} katkısının konut yapıdaki mavi ışımaya ek olarak, kırmızı ve yeşil renklere karşılık gelen dalga boylarında yayılıma sebep olduğu saptanmıştır. Işımanın Si_2N_2O tanelerinde görülmesi Tb^{+3} iyonlarının konut kafes yapısı içerisine katkıldığını göstermektedir. Bu sonuçlar, PL sonuçlarını da doğrular niteliktedir. Ayrıca sonuçlar literatürle karşılaştırılmış ve verilerin tutarlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Nwaeaborwa vd., 2017).

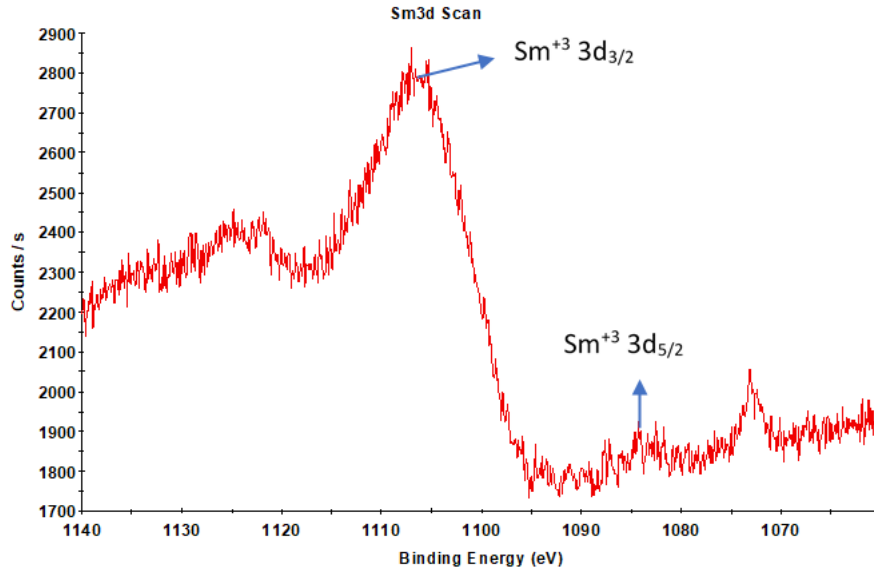
4.2.7. RE ile aktive edilmiş Si_2N_2O numunelerinin XPS sonuçları

Şekil 4.71'de molce %0.12 Eu katkılı Si_2N_2O fazının XPS spektrumu verilmiştir. Katkılanan Eu miktarı ağırlıkça çok düşük olduğundan (<%0.1) Eu elementinin bağ enerjilerine karşılık gelen spektrumlar çok düşük olsa da 1154 eV bağ enerjisine karşılık gelen $Eu^{+2} 3d_{3/2}$ valansı, 1134 eV bağ enerjisine karşılık gelen $Eu^{+3} 3d_{5/2}$ valansı ve 1124 eV bağ enerjisine karşılık gelen $Eu^{+3} 3d_{5/2}$ valansları gösterilerek numune içerisindeki Eu elementinin varlığı kanıtlanmıştır. Bu sonuçlar aynı zamanda Si_2N_2O fazının hem Eu^{+2} hem de Eu^{+3} iyonları ile katkıldığını göstermektedir (Alharbi, 2015).

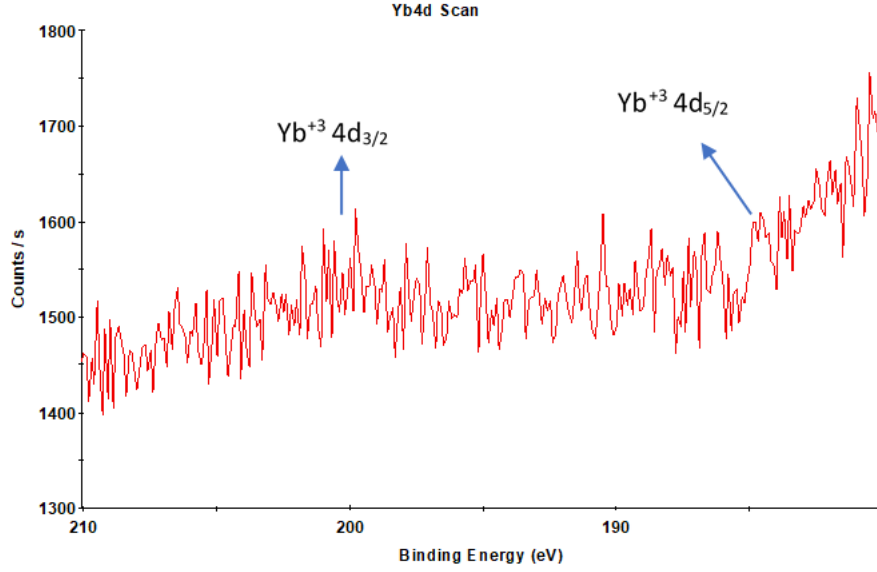


Şekil 4.71. $\text{Eu}^{+2/+3}_x$: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun XPS spektrumu

Şekil 4.72’de molce %0.12 Sm katkılı $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fazının XPS spektrumu verilmiştir. Katkılanan Sm miktarı ağırlıkça çok düşük olduğundan (<0.1 %) Sm elementinin bağ enerjilerine karşılık gelen spektrumlar çok düşük olsa da 1106 eV bağ enerjisine karşılık gelen $\text{Sm}^{+3} 3d_{3/2}$ valansı ve 1183 eV bağ enerjisine karşılık gelen $\text{Sm}^{+3} 3d_{5/2}$ valansı gösterilerek numune içerisindeki Sm elementinin varlığı kanıtlanmıştır (Vijaya vd., 2010).

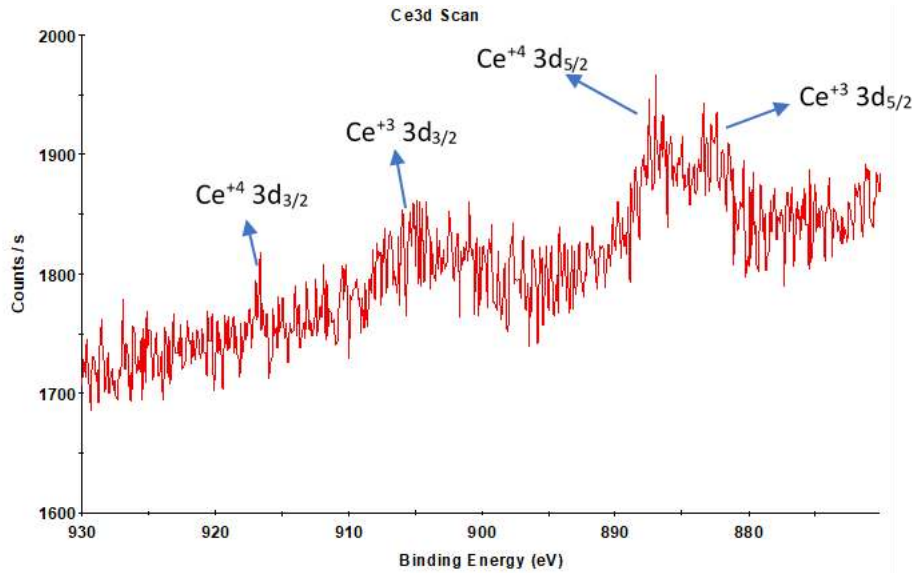


Şekil 4.72. Sm^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun XPS spektrumu



Şekil 4.73. Yb^{+3}_x : Si_2N_2O ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun XPS spektrumu

Şekil 4.73'te molce %0.12 Yb^{+3} katkılı Si_2N_2O fazının XPS spektrumu verilmiştir. Katkılanan Yb miktarı ağırlıkça çok düşük olduğundan ($< \%0.1$) Yb elementinin bağ enerjilerine karşılık gelen spektrumlar çok düşük olsa da 200 eV bağ enerjisine karşılık gelen Yb^{+3} 4d_{3/2} valansı ve 186 eV bağ enerjisine karşılık gelen Yb^{+3} 4d_{5/2} valansı gösterilerek numune içerisindeki Yb elementinin varlığı kanıtlanmıştır (Ma vd., 2012).

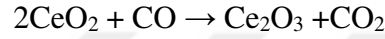


Şekil 4.74. $Ce^{+3/+4}_x$: Si_2N_2O ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun XPS spektrumu

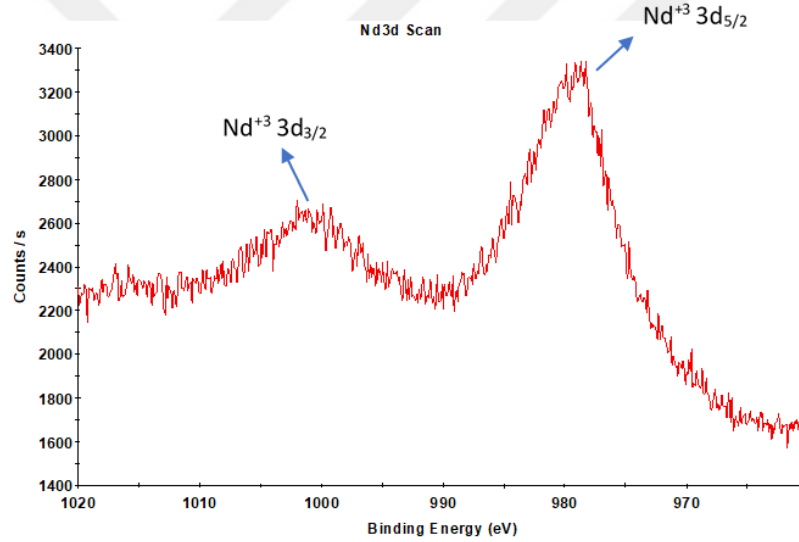
Şekil 4.74'te molce %0.12 Ce katkılı Si_2N_2O fazının XPS spektrumu verilmiştir. Katkılanan Ce miktarı ağırlıkça çok düşük olduğundan ($< \%0.1$) Ce elementinin bağ enerjilerine karşılık gelen spektrumlar çok düşük olsa da 916 eV bağ enerjisine karşılık

gelen $Ce^{+4} 3d_{3/2}$ valansı, 906 eV bağ enerjisine karşılık gelen $Ce^{+3} 3d_{3/2}$ valansı, 887 eV bağ enerjisine karşılık gelen $Ce^{+4} 3d_{5/2}$ valansı ve 883 eV bağ enerjisine karşılık gelen $Ce^{+3} 3d_{5/2}$ gösterilerek numune içerisindeki Ce elementinin varlığı kanıtlanmıştır. Ayrıca bu sonuçtan yola çıkarak konut yapının hem Ce^{+3} hem de Ce^{+4} iyonları ile katkılı olduğu söylenebilir (Beche vd., 2008).

Başlangıçta sisteme eklenen Ce kaynağı CeO_2 'dir. Burada Ce, +4 değerlikte olmasına karşın 1450°C ve üzeri sıcaklıklarda sistemde bulunması muhtemel olan CO tarafından denklem 4.6'da verilen tepkimeyle +3 değerliğe indirgenebilir (Shilina vd., 2020).

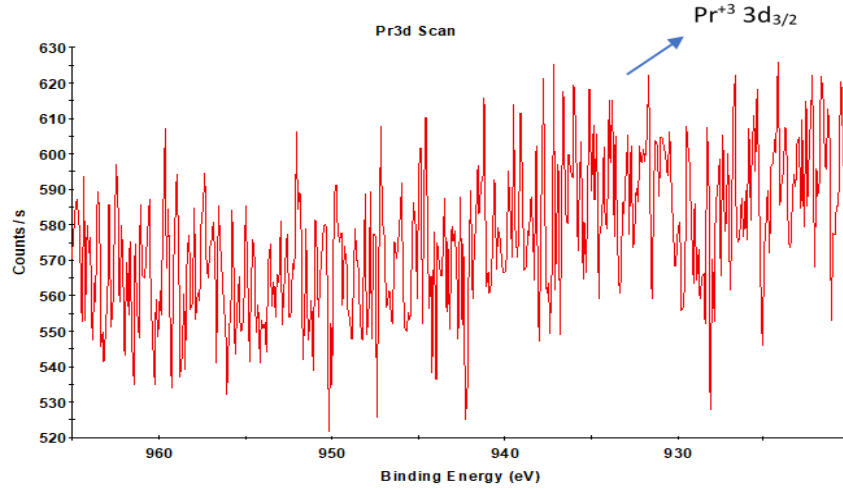


(4.6)



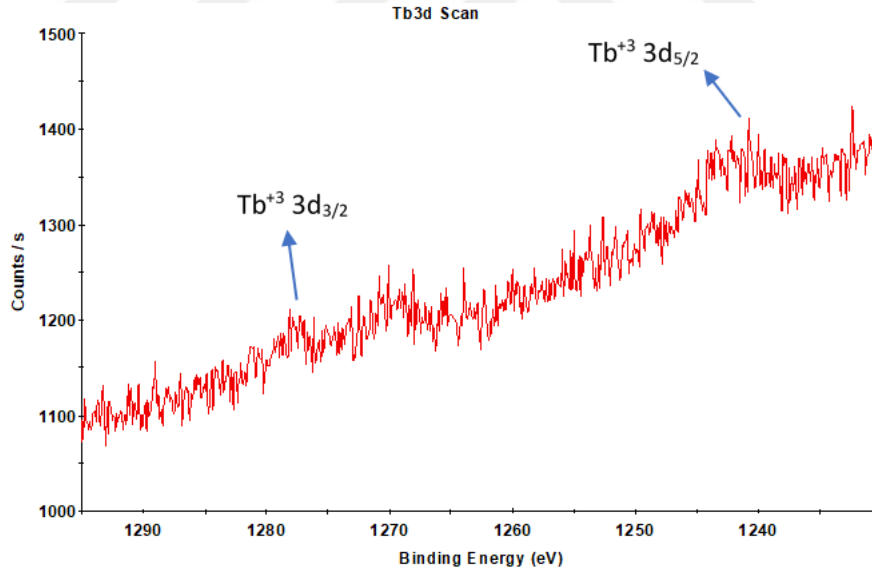
Şekil 4.75. Nd^{+3}_x : Si_2N_2O ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun XPS spektrumu

Şekil 4.75'te molce %0.12 Nd^{+3} katkılı Si_2N_2O fazının XPS spektrumu verilmiştir. Katkılanan Nd miktarı ağırlıkça çok düşük olduğundan (<%0.1) Nd elementinin bağ enerjilerine karşılık gelen spektrumlar çok düşük olsa da 1002 eV bağ enerjisine karşılık gelen $Nd^{+3} 3d_{3/2}$ valansı ve 979 eV bağ enerjisine karşılık gelen $Nd^{+3} 3d_{5/2}$ valansı gösterilerek numune içerisindeki Nd elementinin varlığı kanıtlanmıştır (Mullica vd., 1995).



Şekil 4.76. Pr^{+3}_x : Si_2N_2O ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun XPS spektrumu

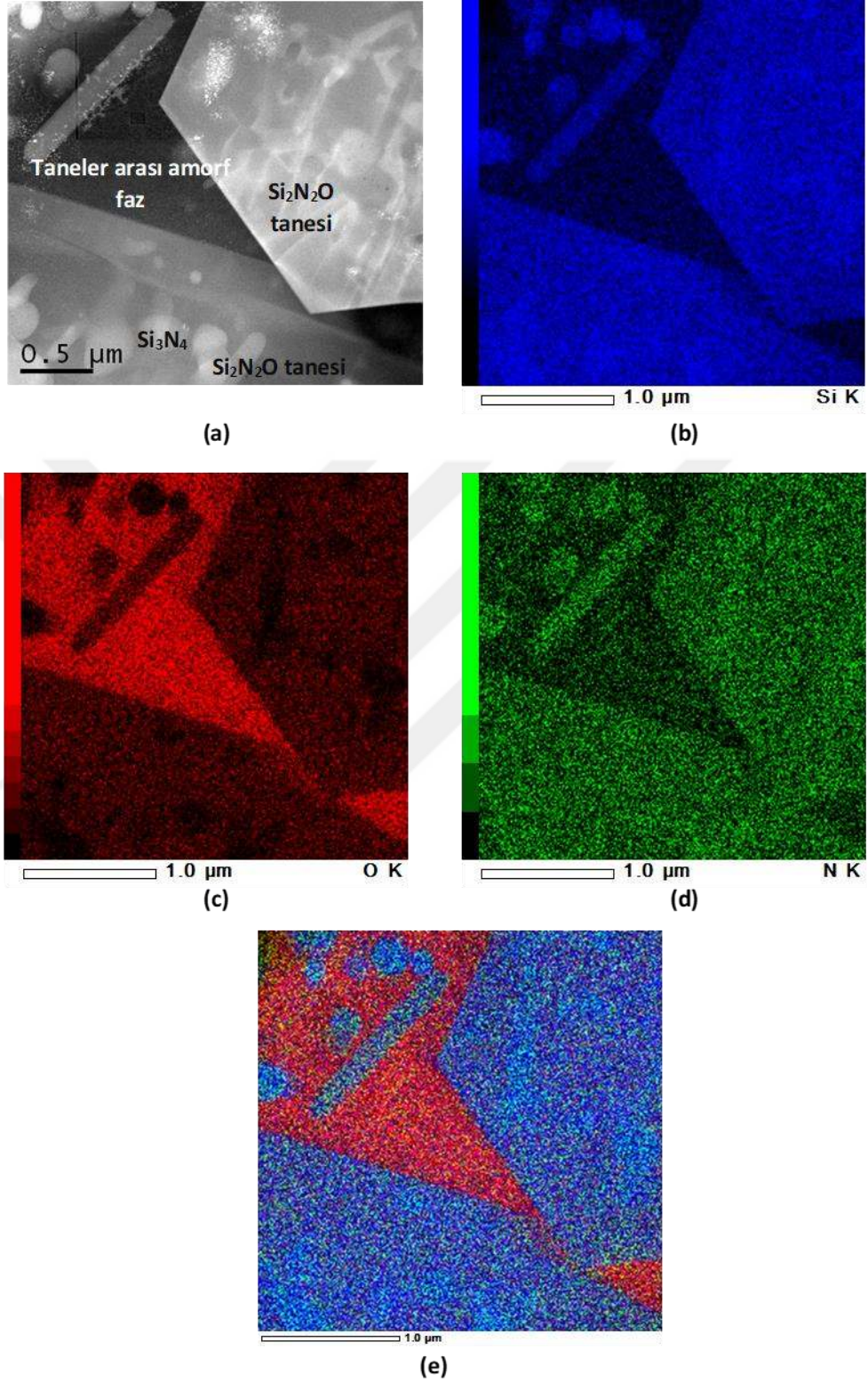
Şekil 4.76’da molce %0.12 Pr^{+3} katkılı Si_2N_2O fazının XPS spektrumu verilmiştir. Katkılanan Pr miktarı ağırlıkça çok düşük olduğundan (<%1) Pr elementinin bağ enerjilerine karşılık gelen spektrumlar çok düşük olsa da 935 eV bağ enerjisine karşılık gelen Pr^{+3} $3d_{3/2}$ valansı gösterilerek numune içerisindeki Pr elementinin varlığı kanıtlanmıştır (Unikoth vd., 2017).



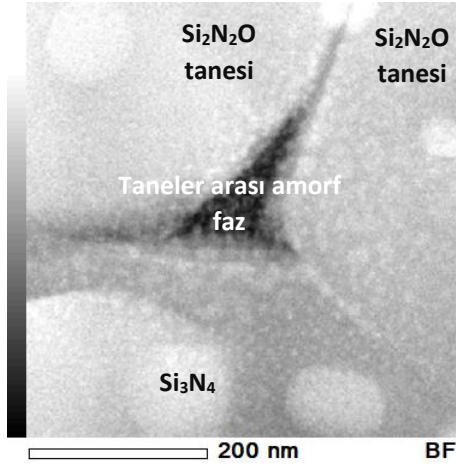
Şekil 4.77. Tb^{+3}_x : Si_2N_2O ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun XPS spektrumu

Şekil 4.77’de molce %0.12 Tb^{+3} katkılı Si_2N_2O fazının XPS spektrumu verilmiştir. Katkılanan Tb miktarı ağırlıkça çok düşük olduğundan (<%1) Tb elementinin bağ enerjilerine karşılık gelen spektrumlar çok düşük olsa da 1276 eV bağ enerjisine karşılık gelen Tb^{+3} $3d_{3/2}$ valansı ve 1241 eV bağ enerjisine karşılık gelen Tb^{+3} $3d_{5/2}$ valansı gösterilerek numune içerisindeki Tb elementinin varlığı kanıtlanmıştır (Ntwaeaborwa vd., 2012; Abualrejal vd., 2017).

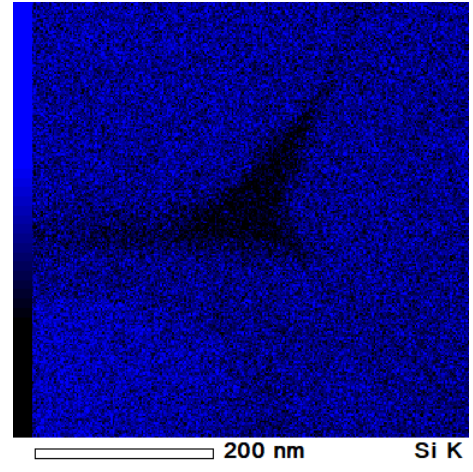
4.2.8.RE ile aktive edilmiş $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ numunelerinin TEM sonuçları



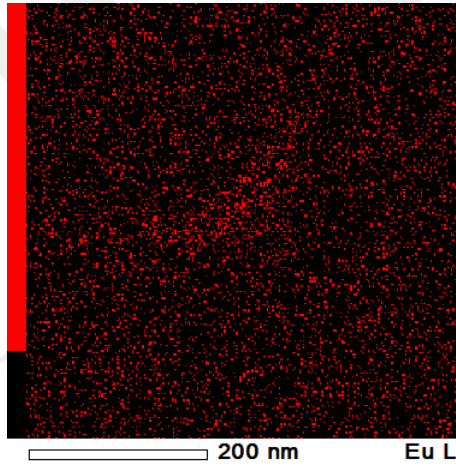
Şekil 4.78. (a-e) Sırasıyla $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ numunesinden elde edilen STEM görüntüsü ve EDX elementel haritalama sonuçları



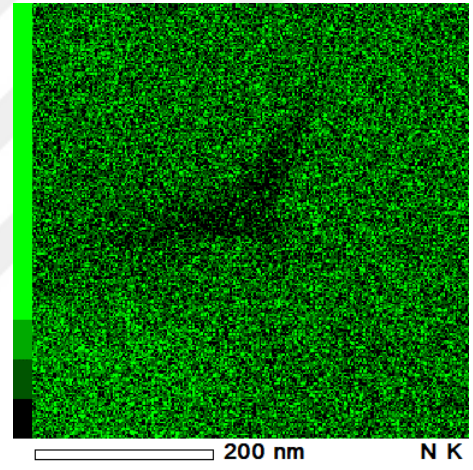
(a)



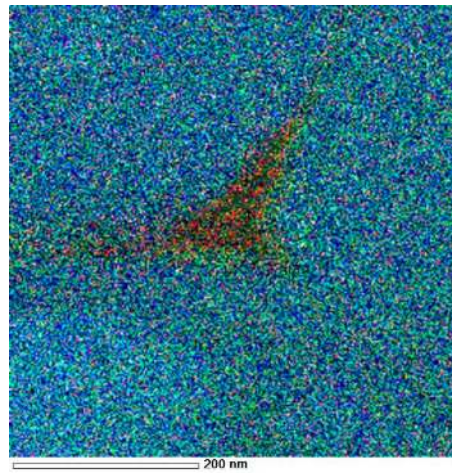
(b)



(c)

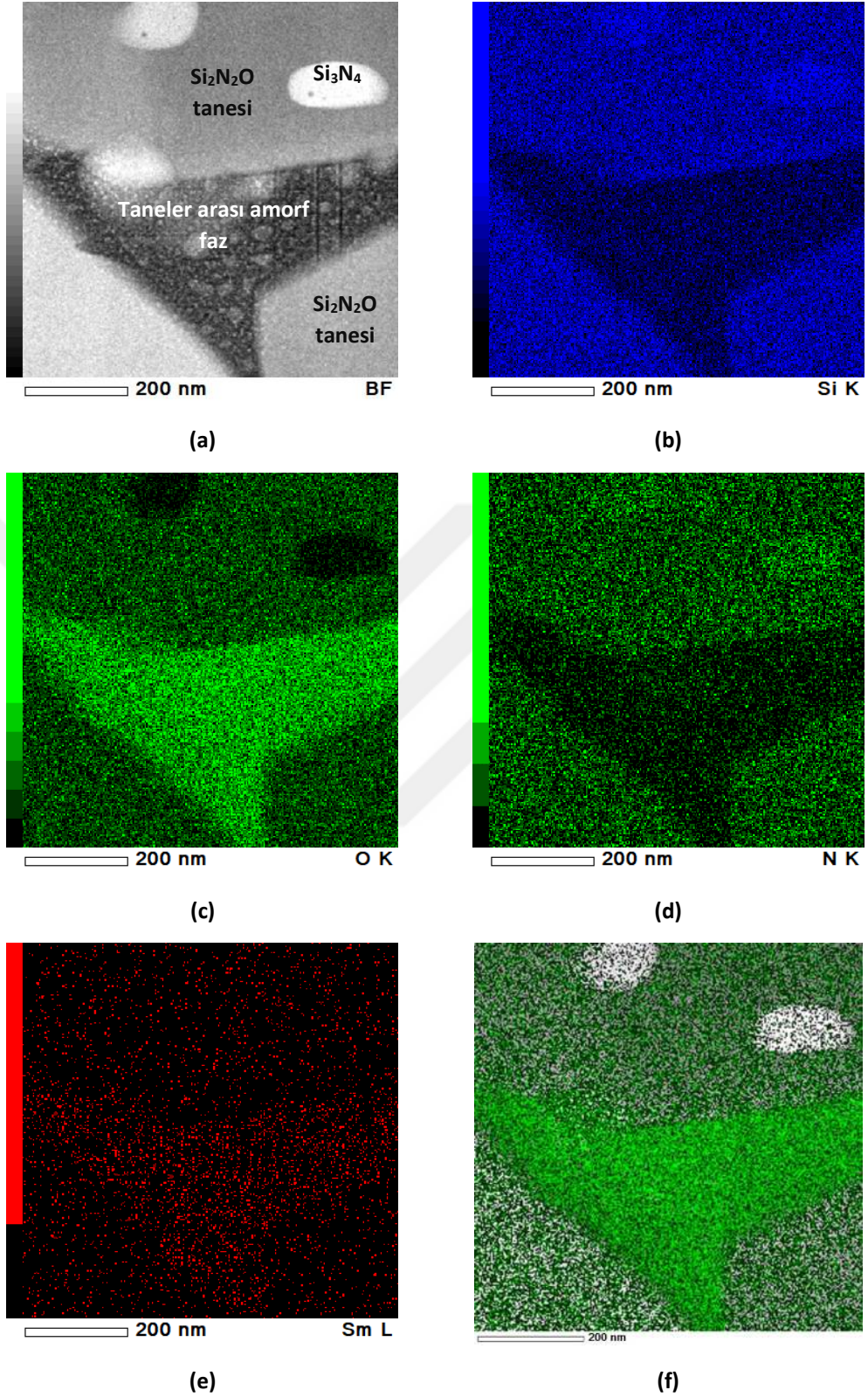


(d)

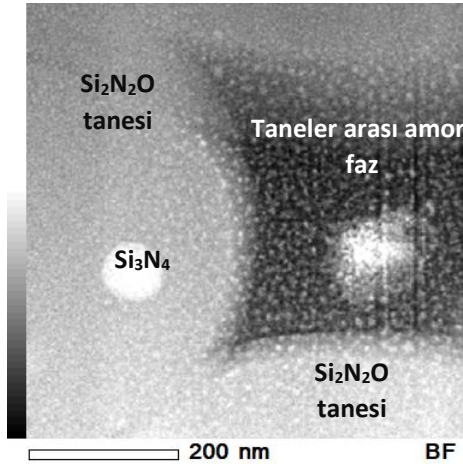


(e)

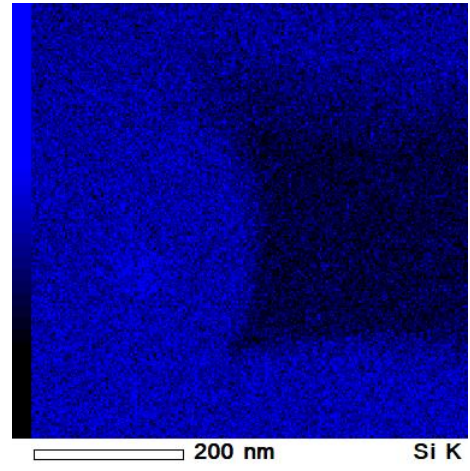
Şekil 4.79. (a-e) Sırasıyla $\text{Eu}^{+2/+3}_x \cdot \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun STEM görüntüsü ve EDX elementel haritalama sonuçları



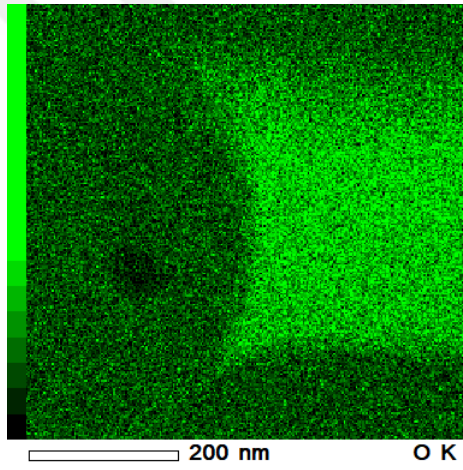
Şekil 4.80. (a-f) $\text{Sm}^{+3}_x: \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun STEM görüntüsü ve EDX elementel haritalama sonuçları



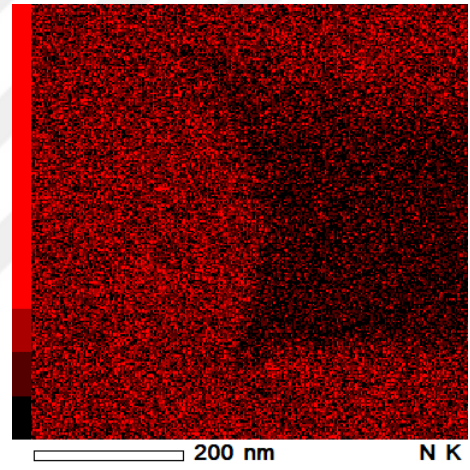
(a)



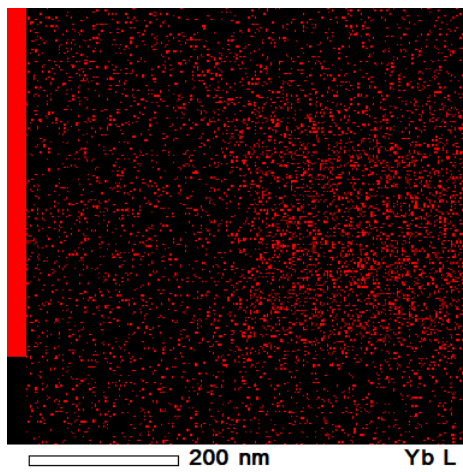
(b)



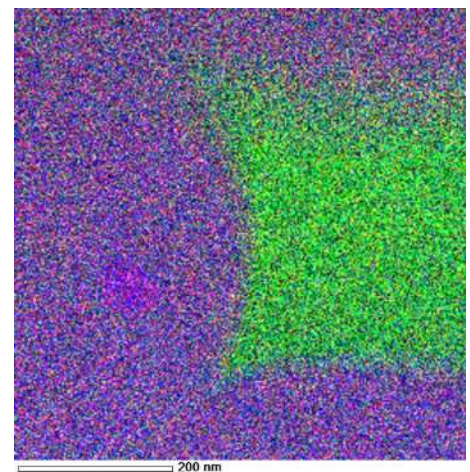
(c)



(d)

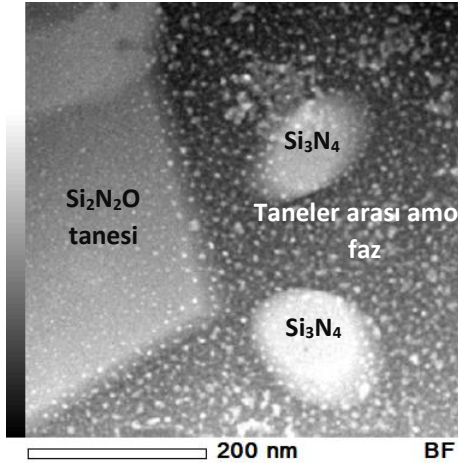


(e)

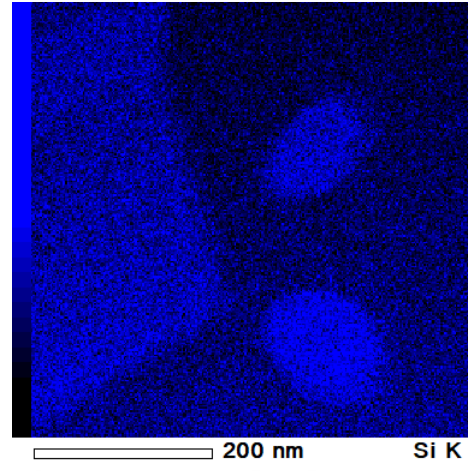


(f)

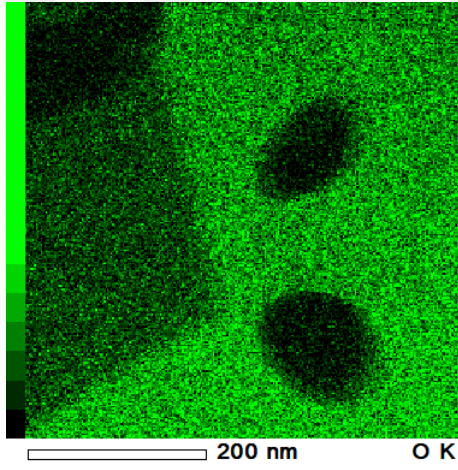
Şekil 4.81. (a-f) Sırasıyla $\text{Yb}^{+3}:\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (x=0.12 % molce) kompozisyonunun STEM görüntüsü ve EDX elementel haritalama sonuçları



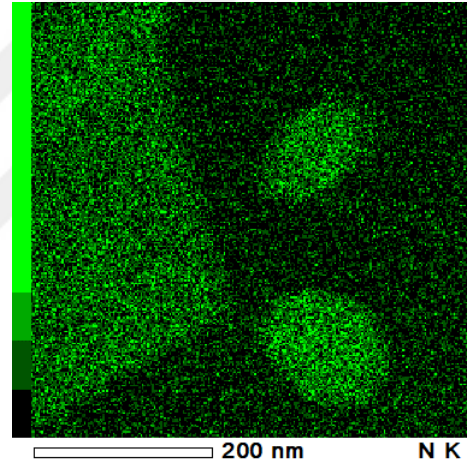
(a)



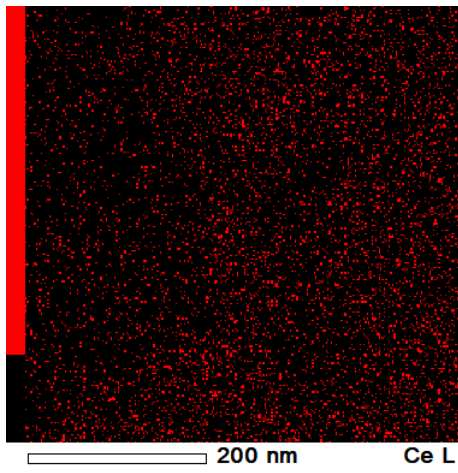
(b)



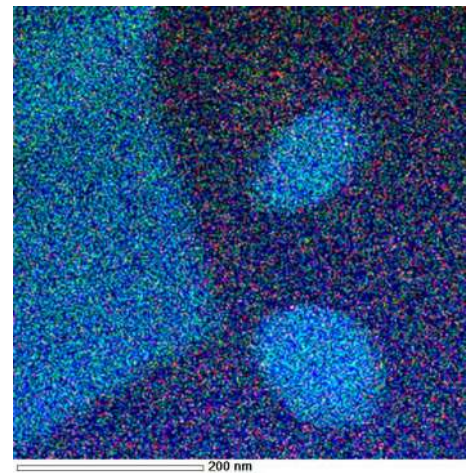
(c)



(d)

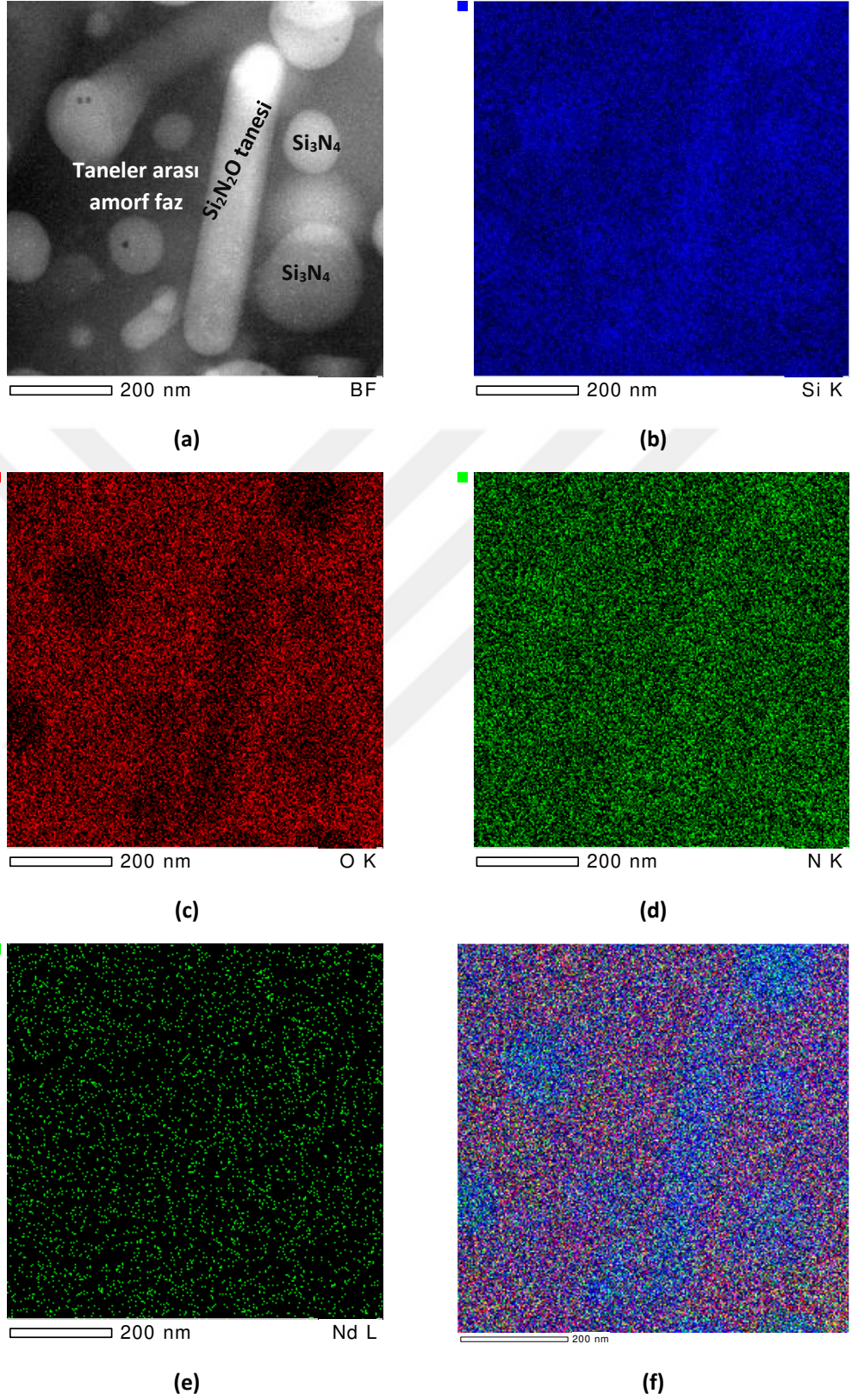


(e)

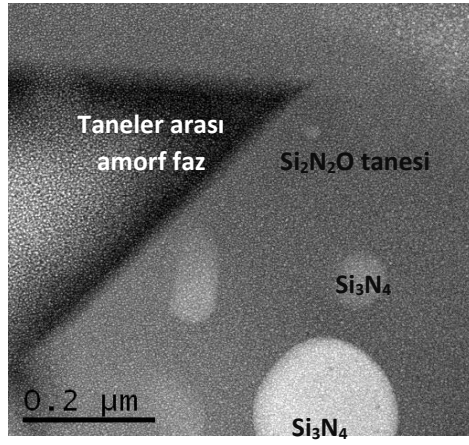


(f)

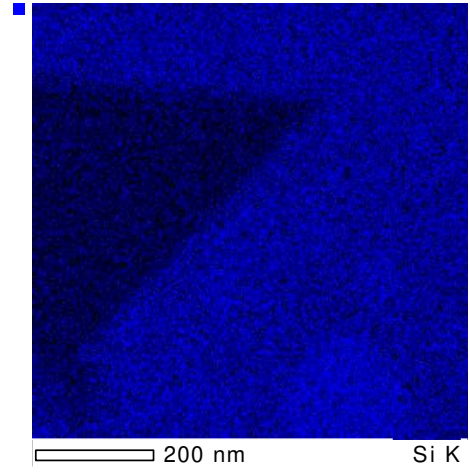
Şekil 4.82. (a-f) Sırasıyla $\text{Ce}^{+3/+4}_x \cdot \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun STEM görüntüsü ve EDX elementel haritalama sonuçları



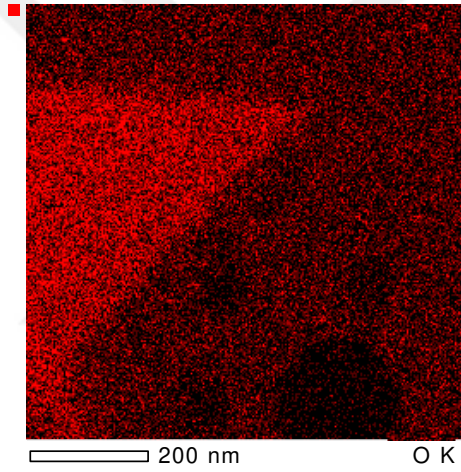
Şekil 4.83. (a-f) Sırasıyla $\text{Nd}^{+3}:\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun STEM görüntüsü ve EDX elementel haritalama sonuçları



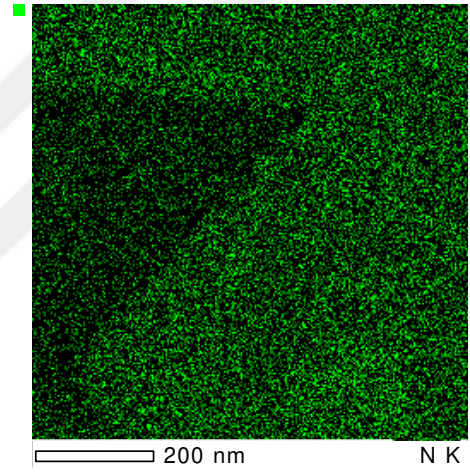
(a)



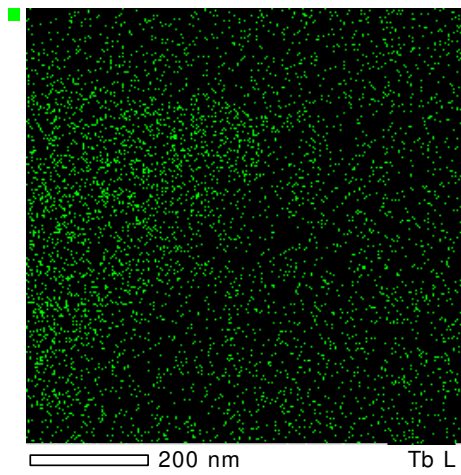
(b)



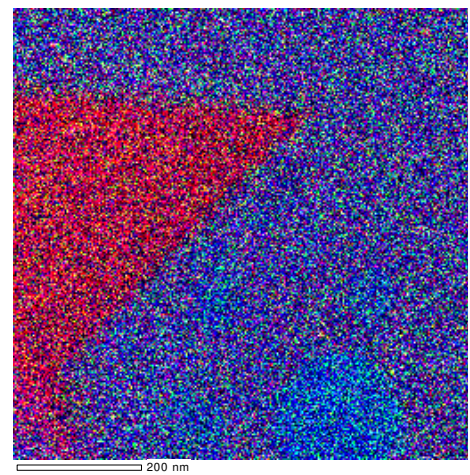
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 4.84. (a-f) Sırasıyla Tb^{+3}_x : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($x=0.12$ % molce) kompozisyonunun STEM görüntüsü ve EDX elementel haritalama sonuçları

Şekil 4.78-4.84’de sunulan STEM görüntüleri ve STEM-EDX elementel haritalama sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, mikroyapının ana fazı olarak $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ taneleri, ikincil faz olarak ise $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ’ya dönüşemeyen ve M-Si-O-N (oksijence zengin ve M:Nadir toprak elementleri Eu, Sm, Yb, Ce, Nd ve Tb) oksinitrür taneler arası camsı amorf faz içerisinde arta kalmış $\alpha/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir. Burada, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ana kristal yapısını aktive etmek için kullanılan RE elementlerinin aynı zamanda sinterleme ilavesi gibi davrandığı ve $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fazının düşük sıcaklıklarda eldesini kolaylaştırmada önemli bir rol oynadığı sonucuna da varılmaktadır. Taneler arasında RE elementlerinin STEM-EDX elementel haritalamadaki yüksek konsantrasyonu ayrıca bu görüşü desteklemektedir.



5. SONUÇLAR

5.1. Genel Sonuçlar

Gerçekleştirilen projede; RE ($\text{Eu}^{+2/+3}$, Sm^{+3} , Yb^{+3} , $\text{Ce}^{+3/+4}$, Nd^{+3} , Pr^{+3} ve Tb^{+3}) katkılı $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fosfor malzemesi spark plazma sinterleme (SPS) yöntemiyle sentezlenmiş ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Buna göre, projenin bu döneminde yapılan çalışmalar genel olarak detaylandırıldığında;

- $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 'nun SPS yöntemi ile sentezi için basınç, sıcaklık ve bekleme süresi parametrelerinde optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.
- RE oksitleri ile aktive edilmiş sinoit fosfor malzemesi başarıyla sentezlenmiştir.
- Sentezlenen sinoit fosfor malzemesindeki fazların tespiti için X-ışınları kırınım (XRD) analizi yapılmıştır. Elde edilen fazların oranları ve kafes parametre değişimleri Rietveld analizi ile hesaplanmıştır.
- Sentezlenen malzemelerin karakteristikleri, tane boyut dağılımları ve yüzey morfolojileri gibi mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleme teknikleri yardımıyla belirlenmiştir.
- Mikroyapıdaki fazların genel kimyasal kompozisyonları hakkındaki bilgiler enerji saçınımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX) incelemeleri ile gerçekleştirilmiştir.
- Yapı içerisindeki RE iyonları ve değerlik elektronları X-ışını fotoelektron spektropisi (XPS) ile belirlenmiştir.
- SPS ile üretilen sinoit fosfor malzemesinin lüminesans özellikleri fotolüminesans (PL) ve katodolüminesans (CL) analizleri ile tespit edilmiştir.
- Taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) kullanılarak STEM-EDX analizi yapılmış ve elementel haritalama ile RE oksitlerinin mikroyapıdaki konumları tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen bu karakterizasyon işlemlerinden sonra elde edilen sonuçlar şu şekildedir;

- SPS yöntemi ile $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ sentezi için gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları neticesinde 1650 C sıcaklık 30 MPa basınç ve 15 dk bekleme sürelerinde %90 oranında $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ sentezlenmiş ve sistemde ikincil faz olarak yaklaşık %7 oranında α - Si_3N_4 %3 oranında β - Si_3N_4 tespit edilmiştir.

- RE katkılarının konut yapının kafes parametrelerinde %0.1-0.3 arasında bir genişlemeye neden olduğu ve bu genişleme miktarının katkılanan RE iyon yarıçapına ve katkı miktarına bağlı olarak değiştiği saptanmıştır.
- Sentezlenen $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fosforunun çubuksu bir mikroyapıda ve 10-15 μm boyutunda olduğu, sistemdeki ikincil fazlarda tane büyümesi gözlenmediği ve yapıya homojen şekilde dağıldığı yapılan SEM çalışmaları ile belirlenmiştir.
- Elde edilen PL sonuçlarına göre; sinoitin ana kristal yapısı, 281 nm dalga boyunda uyarım sonucu 511 nm dalga boyunda yayılım sergilediği tespit edilmiştir. Ayrıca $\text{Eu}^{+2/+3}$, Yb^{+3} ve Pr^{+3} iyonlarının konut yapının ışımasının ana karakteristiğini değiştirmemekle birlikte sırasıyla 550 nm, 598 nm, ve 560 nm dalga boylarında red-shift'e, $\text{Ce}^{+3/+4}$ ve Nd^{+3} iyonlarının ise sırasıyla 472 ve 430 nm dalga boylarında blue-shift'e neden olduğu belirlenmiştir. Sm^{+3} katkılı $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fosforunun 566-599 ve 650 nm dalga boylarında, Tb^{+3} katkılı $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fosforunun ise 491-548-590 ve 623 nm dalga boylarında yayılım sergilediği belirlenmiştir. Ayrıca Yb^{+3} ve Pr^{+3} katkılarının konut yapının PL yayılım şiddetini azalttığı, Sm^{+3} , $\text{Ce}^{+3/+4}$, Nd^{+3} ve Tb^{+3} katkılarının arttırdığı da gözlenmiştir.
- Katodoluminesans analizi ise RE atomlarınca katkılanmış sinoit fosforunun; kırmızı, yeşil ve mavi renk merkezlerini de ayrıca açığa çıkarmıştır.
- Yapılan STEM-EDX analizinde RE katkılarının arafaz bölgesinde yoğun olarak bulunduğu ve $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ tanelerinin içine girmekle birlikte aynı zamanda sinterleme ilavesi olarak davrandığı tespit edilmiştir.

5.2. Öneriler

Yapılan çalışmada; RE katkılarının $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ konut yapısının PL özelliklerinin değiştirdiği tespit edilmiş ve farklı dalga boylarında yayılımlar elde edilmiştir. Elde edilen bulgular neticesinde $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ konut yapısına ikili-üçlü katkılar yapılarak PL özelliklerinin değerlendirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKÇA

- Abualrejal, M., Zou, H., Chen, J., Song, Y., Sheng, Y. (2017). Electrospinning synthesis and photoluminescence properties of one-dimensional $\text{SiO}_2\text{:Tb}^{3+}$ nanofibers and nanobelts. *Advances in Nanoparticles*, 6, 33-47.
- Alharbi, N. D. (2015). Size Controlled CaF_2 Nanocubes and Their Dosimetric Properties Using Photoluminescence Technique. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1-8.
- Beche, E., Charvin, P., Perarnau, D., Abanades, S., Flamant, G. (2008). Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide ($\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$). *Surface and Interface Analysis*, 40, 264–267.
- Bengisu, M. 2006. *Seramik Bilimi ve Mühendisliği* (1.Basım). İstanbul: Nobel Yayınları.
- Bischoff A., Grund T., Jording T., Heying B., Hoffmann R.D., Rodewald U.C., Pöttgen R. (2005). First Refinement of the Sinoite Structure of a Natural Crystal from the Neuschwanstein (EL6) Meteorite. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 60b, 1231 – 1234.
- Biswas K., (2002). ‘Liquid phase Sintering of SiC Ceramics with Rare Earth Sesquioxides’, Max Planck Institut für Metallforschung, Doktora Tezi.
- Chawake, N., Pinto, L. D., Srivastav, A. K., Akkiraju, K., Murty, B. S., & Kottada, R. S. (2014). On Joule Heating During Spark Plasma Sintering of Metal Powders. *Scripta Materialia*, 93, 52-55.
- Cheng, H., Li, Y., Kroke, E., Herkenhoff, S. (2013). In situ synthesis of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O/Si}_3\text{N}_4$ composite ceramics using polysilyloxycarbodiimide precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, 33, 2181-2189.
- Chiu, Y.C., Huang, C.H., Lee, T.J., Liu, W.R., Yeh, Y.T., Jang, S.M., Liu, R.S. (2011). Eu^{2+} -activated silicon-oxynitride $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2$: a green-emitting phosphor for white LEDs. *Optics Express*, 19(S3), 331-339.
- Choi, S.W., Kim, Y. J. and Hong, S.H. (2011). Green-emitting Yb^{2+} -doped α -SiAlON phosphors prepared by spark plasma sintering. *Optical Materials*, 33(11), 1700–1703.

- Cervantes, J. L., Rangel, R., Espino, J., Martínez, E., García-Gutiérrez, R., Bartolo-Pérez, P., Contreras, O. E. (2016). Photoluminescence on cerium-doped ZnO nanorods produced under sequential atomic layer deposition–hydrothermal processes. *Applied Physics A*, 123(1).
- Crouch, I.G. (2017). *The Science of Armour Materials* (1. Basım) Philadelphia: Elsevier
- Deng, Y., Yi, S., Wang, Y., & Xian, J. (2014). Synthesis and photoluminescence characteristics of Ln^{3+} (Ln=Sm, Er and Dy)-doped $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ phosphors. *Optical Materials*, 36(8), 1378–1383.
- Dierre, B., Xie, R.J., Hirosaki, N., Sekiguchi, T. (2007). Blue emission of Ce^{3+} in lanthanide silicon oxynitride phosphors. *Journal of Materials Research*, 22(07), 1933–1941.
- Egelja, A., Dukic, J., Baskovic, S., Mihajlovic, A. (2006). Synthesis of Crystalline Silicon oxynitride Composite. *Physical Chemistry Conference*, Belgrad, H-22-P.
- Emoto, H., Mitomo, M., Wang, C.-M., Hirosturu, H., & Inaba, T. (1998). Fabrication of silicon nitride–Silicon oxynitride in-situ composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(5), 527–533.
- Fei, Q.N., Liu, Y.H., Gu, T.C., Wang, D.J. (2011). Color improvement of white-light through Mn-enhancing yellow-green emission of $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$ phosphor for white light emitting diodes. *Journal of Luminescence*, 131, 960–964.
- Fu, R., Agathopoulos, S., Song, X., Zhao, X., He, H., Yu, X. (2010). Influence of energy transfer from Ce^{3+} to Eu^{2+} on luminescence properties of $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Ce}^{3+}$, Eu^{2+} phosphors. *Optical Materials*, 33, 99–102.
- Garcia, J. C., Pech-Canul, M. I., Leal-Cruz, A. L., Rendón-Angeles, J. C. (2012). Synthesis of (α - and β -) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ into silicon particulate porous preforms by hybrid system CVI and direct nitridation. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(1), 175–184.
- Gaspar, R., Mazali, I. and Sigoli, F. (2010). Particle size tailoring and luminescence of europium (III)-doped gadolinium oxide obtained by the modified homogeneous

- precipitation method: Dielectric constant and counter anion effects. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 367(1), 155-160.
- Gordon, W.O. (2006). Metal Oxide Nanoparticles: Optical Properties and Interaction with Chemical Warfare Agent Simulants, Virginia Polytechnic Institute and State University, Doktora Tezi
- Gualtieri, D. M. (1994). Cathodoluminescence of Ce: La₂Be₂O₅ single crystals. *Journal of Luminescence*, 60-61, 127–130.
- He, F., Niu, N., Zhang, Z., Zhang, X., Wang, D., Bai, L., Yang, P. (2012). Morphology-controllable synthesis and enhanced luminescence properties of β -NaLuF₄:Ln (Ln = Eu, Tb and Ce/Tb) microcrystals by solvothermal process. *RSC Advances*, 2(19), 7569-7577.
- Hirosaki, N., Xie, R.J., Kimoto, K., Sekiguchi, T., Yamamoto, Y., Suehiro, T., Mitomo, M. (2005). Characterization and Properties of Green-Emitting Beta-SiAlON:Eu²⁺ Powder Phosphors for White Light-Emitting Diodes. *Applied Physics Letters*, 86(21) 1905.
- Hou, J., Yin, X., Huang, F., Jiang, W. (2012). Synthesis and photoluminescence properties of NaLaMgWO₆:RE³⁺ (RE=Eu, Sm, Tb) phosphor for white LED application. *Materials Research Bulletin*, 47(6), 1295–1300.
- Hu, S., Lu, C., Zhou, G., Liu, X., Qin, X., Liu, G., Xu, Z. (2016). Transparent YAG:Ce ceramics for WLEDs with high CRI: Ce³⁺ concentration and sample thickness effects. *Ceramics International*, 42(6), 6935–6941.
- Huo, J., Lu, W., Shao, B., Song, Y., Feng, Y., Zhao, S., You, H. (2016). Enhanced luminescence intensity of CaSi₂O₂N₂: Eu²⁺ phosphor by using flux in the preparation process and incorporating Gd³⁺ ions. *Journal of Luminescence*, 180, 46–50.
- Huang J., Liu R., Liu Y., Hu Y., Chen G., Yan C., Tian J., Hu B. (2017). Effect of Flux on the Synthesis and Luminescence Properties of BaSi₂O₂N₂:Eu²⁺ Oxynitride Phosphors. *Journal of Rare Earths*, 36, 225-230.

- Hungria, T., Galy, J. and Castro, A. (2009). Spark plasma sintering as a useful technique to the nanostructuration of piezo-ferroelectric materials. *Advanced Engineering Materials*, 11(8), 615-631.
- Ibrahim, I. A. M., Lenčėš, Z., Benco, L., Hrabalová, M., Šajgalík, P. (2014). Sm-Doped LaSi_3N_5 : Synthesis, Computed Electronic Structure, and Band Gaps. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(8), 2546–2551.
- Jeong, H., Seo, S.Y. and Shin, J. H. (2006). Excitation mechanism of visible, Tb^{3+} photoluminescence from Tb-doped silicon oxynitride. *Applied Physics Letters*, 88(16), 161910.
- Kang S. (2005). *Sintering: densification, grain growth, and microstructure* (1. Basım) Philadelphia: Elsevier
- Keil K., Andersen C.A. (1965). Occurrences of Sinoite, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, in Meteorites. *Nature*, 207, 745.
- Wilson J, Hawkes J.B.F. (1998). *Optoelectronics an Introduction* (3.basım) New Jersey: Prentice Hall
- Kibar R. (2007). Farklı metal iyonları ile bombalanan SrTiO_3 Kristalinin ve bazı minerallerin nükleer ve diğer yöntemlerle incelenmesi, Ege Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı, Doktora tezi.
- Kim J.W. and Lee H.G. (2001). Thermal and carbothermic decomposition of Na_2CO_3 and Li_2CO_3 , [*Metallurgical and Materials Transactions B*](#), 32, 17-24.
- Kramer, M., Hoffmann, M. J. and Petzow, G. (1993). Grain growth kinetics of Si_3N_4 during α/β -transformation. *Acta Metallurgica et Materialia*, 41(10), 2939–2947.
- Kroll, P. and Milko, M. (2003). Theoretical Investigation of the Solid State Reaction of Silicon Nitride and Silicon Dioxide forming Silicon Oxynitride ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) under Pressure. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 629(10), 1737–1750.
- Li, X., Zhang, R., Cui, R., Deng, C. (2015). Luminescent properties of $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ by the two-step synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 650, 470-474.

- Liu, L.H., Xie, R.J., Hirosaki, N., Takeda, T., Zhang, C.N., Li, J.G., Sun, X.D. (2010). Optical properties of blue-emitting CeSiAlON for white light-emitting diodes. *J. Electrochemical Society*, 157, H50–H54.
- Liu J., Wang X., Xuan T., Li H., Sun Z. (2014). Photoluminescence and thermal stability of Mn²⁺ co-doped SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺ green phosphor synthesized by sol–gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 593, 128–131.
- Ma, Y., Xing, M., Zhang, J., Tian, B., & Chen, F. (2012). Synthesis of well ordered mesoporous Yb, N co-doped TiO₂ with superior visible photocatalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 156, 145–152.
- Mahajan, S.V. (2010). ‘Ultra-small rare-earth oxide nanocrystals: Development, film assembly, optical and dielectric studies’, Vanderbilt University, Doktora Tezi.
- Mamedov, V. (2002). Spark plasma sintering as advanced PM sintering method. *Powder Metallurgy*, 45(4), 322–328.
- McKeever, S.W.S. (1985). *Thermoluminescence of Solids* (1.Basım). İngiltere: Cambridge University Press.
- Miyazaki, H., Yoshida, S., Sato, Y., Suzuki, H., Ota, T. (2013). Fabrication of radiative cooling materials based on Si₂N₂O particles by the nitridation of mixtures of silicon and silicon dioxide powders. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 121(1410), 242–245.
- Miyazaki H., Yoshida S., Suzuki H, Ota T. (2015). Phosphorescence properties of MSi₂O₂N₂:Eu (M = Ca, Sr, Ba) mixture-phase phosphors using Si₂N₂O powder. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 123, 152–155.
- Miyata, K. (2014). *Highly Luminescent Lanthanide Complexes with Specific Coordination Structures* (1.Basım). İsviçre: Springer Nature.
- Mullica, D. F., Lok, C. K. C., Perkins, H. O., Benesh, G. A., & Young, V. (1995). The X-ray photoemission spectra of Nd(OH)₃, Sm(OH)₃, Eu(OH)₃ and Gd(OH)₃. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 71(1), 1–20.

- Munir, Z.A., Tamburini, U.A. and Ohyagani, M. (2006). The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *J.Mater Sci*, 41, 763-777.
- Ntwaeaborwa, O., Martin, G. H., Mhlongo, S. S., Pitale, M. S. Dhlamini, Robin E. K. Hendrik, C. S. (2012). Sayfa 233-252. *Cathodoluminescence*. Editör: Yamomoto, N. Rijeka: InTech.
- Pan, Y., Xie, X., Huang, Q., Gao, C., Wang, Y., Wang, L., Huang, W. (2018). Inherently Eu²⁺ /Eu³⁺ Codoped Sc₂ O₃ Nanoparticles as High-Performance Nanothermometers. *Advanced Materials*, 30(14), 1705256.
- Peng, H. (2004). Spark Plasma Sintering of Si₃N₄ Based Ceramic, Stockholm University, Doktora Tezi.
- Pirasteh, P., Charrier, J., Dumeige, Y., Doualan, J.L., Camy, P., Debieu, O., Gourbilleau, F. (2013). Guided photoluminescence study of Nd-doped silicon rich silicon oxide and silicon rich silicon nitride waveguides. *Journal of Applied Physics*, 114(1), 014906.
- Pradeilles, N., Record, M.C. and Marin-Ayral, R.M. (2006). A modified SHS method for Si₂N₂O elaboration. *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 2489–2495.
- Qi, S., Huang, Y., Tsuboi, T., Huang, W., & Seo, H.J. (2014). Versatile luminescence of Eu^{2+,3+}-activated fluorosilicate apatites M₂Y₃ [SiO₄]₃ F (M = Sr, Ba) suitable for white light emitting diodes. *Optical Materials Express*, 4, 396-402.
- Radwan, M., Kashiwagi, T. and Miyamoto, Y. (2003). New synthesis route for Si₂N₂O ceramics based on desert sand. *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 2337-2341.
- Rocabois, P., Chatillon, C., and Bernard, C. (1996). Thermodynamics of the Si-O-N System: II, Stability of Si₂N₂O(s) by High-Temperature Mass Spectrometric Vaporization. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(5), 1361-1365.
- Seo, S.Y., Kim, M.J. and Shin, J. H. (2003). The Nd-nanocluster coupling strength and its effect in excitation/de-excitation of Nd³⁺ luminescence in Nd-doped silicon-rich silicon oxide. *Applied Physics Letters*, 83(14), 2778-2780.

- Shen, Y., Zhuang, W., Liu, Y., He, H., He, T. (2010). Preparation and luminescence properties of Eu^{2+} -doped CASN-sinoite multiphase system for LED. *Journal of Rare Earths*, 28, 289-291.
- Shilina, M., Udalova, O., Krotova, I., Ivanin, I., Boychenko, A. (2020). Oxidation of carbon monoxide on Co-Ce-modified ZSM-5 zeolites: impact of mixed oxo-species. *ChemCatChem*.
- Shoujun, W. and Xiangming, Li. (2013). Preparation of pure nano-grained $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ceramic. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 36, 97-100.
- Sombrio, G., Franzen, P.L., Maltez, R.L., Matos, L.G., Pereira, M.B., Boudinov, H. (2013). Photoluminescence from SiN_xO_y films deposited by reactive sputtering. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 46(23), 235106.
- Song, X., Fu, R., Agathopoulos, S., He, H., Zhao, X., Zhang, S. (2009). Photoluminescence properties of Eu^{2+} -activated $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Redshift and concentration quenching. *Journal of Applied Physics*, 106(3), 033103.
- Songa, X., Fua, R., Agathopoulos, S., Hea, H., Zhaoa, X., Zenga, J. (2009). Luminescence and energy transfer of Mn^{2+} co-doped $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$ green-emitting phosphors. *Materials Science and Engineering B*, 164, 12–15.
- Steveler, E., Rinnert, H. and Vergnat, M. (2014). Photoluminescence properties of Nd-doped silicon oxide thin films containing silicon nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 150, 35–39.
- Sun, J. Y., Zeng, J. H., Zhu, J. C., Sun, Y. N., Du, H. Y. (2012). The Red-Emitting Phosphor of Sm^{3+} -Doped $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$. *Advanced Materials Research*, 502, 312–315.
- Sun, X., Wen, J., Guo, Q., Pang, F., Chen, Z., Luo, Y., Wang, T. (2017). Fluorescence properties and energy level structure of Ce-doped silica fiber materials. *Optical Materials Express*, 7(3), 751.
- Tanner, P.A., (2010). Sayfa 183-233. *Lanthanide Luminescence*. Editörler: Hanninen, P., Harma, H. Berlin:Springer

- Tikhomirov, V. K., Adamo, G., Nikolaenko, A. E., Rodriguez, V. D., Gredin, P., Mortier, M., Moshchalkov, V. V. (2010). Cathodo- and photoluminescence in Yb^{3+} - Er^{3+} co-doped PbF_2 nanoparticles. *Optics Express*, 18(9), 8836.
- Tong, Q., Wang, J., Li, Z., Zhou, Y. (2007). Low temperature synthesis/densification and properties of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ prepared with Li_2O additive. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 4767-4772.
- Tong, Z.F., Wei, Z.L. and Xiao, C. (2017). First-principles calculation on electronic structure and optical property of $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$ phosphor. *Journal of Solid State Chemistry*, 248, 68–74.
- Unikoth, M., Varghese, G. and Shijina, K. (2017). Room temperature AC impedance and dielectric studies of Bi and Sr doped $\text{PrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ perovskites. *Processing and Application of Ceramics*, 11, 52-59.
- Vijaya, K. B., Velchuri, R., Prasad, G., Sreedhar, B., Ravikumar, K., Vithal, M. (2010). Preparation, characterization, photoactivity and XPS studies of $\text{Ln}_2\text{ZrTiO}_7$ ($\text{Ln}=\text{Sm}$ and Nd). *Ceramics International*, 36(4), 1347–1355.
- Wan, P., Tian, Z., Luo, Y., Liu, B., Wang, J. (2015). Accurate Exploration of the Intrinsic Lattice Thermal Conductivity of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ by Combined Theoretical and Experimental Investigations. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(3), 988–995.
- Wu, S. and Li, X. (2013). Preparation of pure nano-grained $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ceramic. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 36, 97-100.
- Wu, Q., Li, Y., Wang, X., Zhao, Z., Wang, C., Li, H., Wang, Y. (2014). Novel optical characteristics of Eu^{2+} -doped and Eu^{2+} , Ce^{3+} -co-doped LiSi_2N_3 phosphors by gas-pressed sintering. *RSC Adv.*, 4(73), 39030.
- Xie, R.J., Hirosaki, N., Mimoto, M., Uheda, K., Suehiro, T., Xu, X., Yamamoto, Y., Sekiguchi, T. (2005). Strong Green Emission from α - SiAlON Activated by Divalent Ytterbium under Blue Light Irradiation. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 9490-9494.

- Xie, R.J. and Hirosaki, N. (2007). Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs—A review. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8, 588–600.
- Xu, F., Sourty, E., Shi, W., Mou, X., Zhang, L. (2011). Direct Observation of Rare-Earth Ions in α -Sialon:Ce Phosphors. *Inorganic Chemistry*, 50(7), 2905–2910.
- Yan, T.T.Y. (2012). *Rare Earth Nanotechnology* (1.Basım) Oxford: Taylor & Francis Group.
- Yanagida, T. (2018). Inorganic scintillating materials and scintillation detectors. *Proceedings of the Japan Academy, Series B* 94(2), 75-97.
- Yang, L.X., Xu, X., Hao, L.Y., Yang, X.F., Agathopoulos, S. (2012). Synthesis and characterization of fast-decaying bluish green phosphors of Tb³⁺-doped CaSi₂O₂N₂ for 2D/3D plasma display panels. *Journal of Luminescence*, 132, 1540–1543.
- Ye, S., Zhu, B., Liu, Y., Teng, Y., Lin, G., Lakshminarayana, G., Qiu, J. (2009). Conversion of near-ultraviolet radiation into visible and infrared emissions through energy transfer in Yb₂O₃ doped SrO–TiO₂–SiO₂ glasses. *Journal of Applied Physics*, 105(6), 063508.
- Yu, H., Cheng, X., Zhang, Y., Li, Q., & Gong, C. (2017). Structure and photoluminescence of polymer-derived Pr-doped SiAlON red phosphor. *Ceramics International*, 43(9), 6898-6903.
- Yuchen, P., Shuqin, L., Changqing, Y., Zhengyu, H., jingtao, M., Jialu, L. (2009). Thermal shock resistance of in situ formed Si₂N₂O–Si₃N₄ composites by gelcasting. *Ceramics International*, 35(8), 3365–3369.
- Zach, M., Hagglund, C., Chakarov, D., Kasemo, B. (2006). Nanoscience and nanotechnology for advanced energy systems. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 10, 132-143.
- Zhao, H., Hiragushi, K., Mizota, Y. (2003). Densification and mechanical properties of mullite/TiO₂-coated B₄C composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(9), 1485-1490.

Zhu, W., McEntire, B., Enomoto, Y., Boffelli, M., Pezzotti, G. (2015). Point-Defect Populations As Induced by Cation/Anion Substitution in β -Si₃N₄ Lattice. A Cathodoluminescence Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(6), 3279–3287.

Zanotto, E. Doktora Tezi, Sheffield University, UK, 1982

http-1 www.memurlar.net/haber/326542

Eriřim Tarihi :01.07.2020

http-2 www.memurlar.net/haber/333446

Eriřim Tarihi: 01.07.2020

ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0000-0003-4719-0844

Adı Soyadı: Alparslan Ali BALTA

Yabancı Dil: İngilizce

Doğum Yeri / Yılı: Balıkesir/1993

e-posta: alparslanalibalta@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi

2018-2020

Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

2014-2018

Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü

Yayınları

‘Production of Sinoite Ceramics: A Novel One Step Method Via Spark Plasma Sintering’
The International Conference of Materials and Engineering Technologies (TICMET’19),
October 10-12, 2019, Gaziantep, Turkey (Özet Bildiri)

‘A New Type of Phosphor Material For Solid State Lighting: Yb²⁺ Doped Si₂N₂O’ 4th
International Conference on Material Science and Technology (IMSTEC 2019), October
18-20, 2019, Ankara, Turkey (Özet Bildiri)

A Novel Phosphor Material For White Light Emitting Diodes (WLEDs): Eu²⁺ Doped
Si₂N₂O International Conference on Engineering Technologies (ICENTE’19), October
25-27, 2019, Konya, Turkey (Özet Bildiri)

‘Production of Sm²⁺ Doped Si₂N₂O Novel Green Phosphors For Solid State Lighting’
International Congress of Science Culture and Education (INCES), October 29-
November 2, 2019, Alanya-Antalya, Turkey (Özet Bildiri)