

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

NANOTEKNOLOJİK UYGULAMALAR İÇİN
NANOPARÇACIK VE NADİR TOPRAK İYONU KATKILI
BOR TABANLI CAMLAR

DENİZ KOÇYİĞİT
DOKTORA TEZİ

DANIŞMAN
Doç. Dr. Melis GÖKÇE

Bu tez 100/2000 YÖK ve TÜBİTAK 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı ve Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FEF-18026 proje numarası ile desteklenmiştir.

AYDIN-2023

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora eğitim hayatım boyunca bilgi ve tecrübeleriyle yol gösteren, bilgisini, zamanını, sabrını ve her türlü yardımı benden esirgemeyen, gelişmem ve ilerlemem için her konuda bana kılavuz olan, öğrencisi olmaktan her daim gurur duyduğum çok kıymetli Danışman Hocam Doç. Dr. Melis GÖKÇE'ye minnetlerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Lisanüstü eğitimim süresince deneyimleriyle ve önerileriyle yol gösteren, yenilikçi fikirleri ile deneysel çalışmalarımın her aşamasında katkısı bulunan saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Aytaç Gürhan GÖKÇE'ye, tez izleme dönemlerinde çalışmamın ilerlemesinde katkı sağlayan değerli tez izleme jürisi Hocalarım Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN ve Prof. Dr. Hasan Hüseyin KART'a teşekkür ederim. Bu süreçte bilgi paylaşımı yaptığımız, Lüminesans Araştırma Grubu'ndan Atılay GÜNGÖR'e, resmi prosedürlerle ilgili tüm süreçlerde yardımcı olan Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına, tezimdeki bazı analizleri gerçekleştiren Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi, Koç Üniversitesi Yüzey Bilimi ve Teknoloji Merkezi ile Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanlarına, deneysel çalışmalarımı tamamlayabilmem için kurumlararası görevlendirme izinlerimi veren, bilimsel ve manevi anlamda her daim destek olan Pamukkale Üniversitesi Denizli Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu'ndan, Müdürüm Doç. Dr. Pınar İLİ'ye teşekkür ederim.

BİDEB 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı kapsamındaki mali desteklerinden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK), öncelikli alanlar doktora bursiyeri olarak yer aldığım, 100/2000 Yükseköğretim Kurulu'na (YÖK), tez çalışmamı FEF-18026 no'lu proje ile destekleyen Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimi'ne teşekkür ederim.

Her daim beni motive eden, bilimsel ve manevi olarak destekleyen, hayata olan bakış açımın farklılaşmasını sağlayan Nadir KAPLAN'a, hayatımın her döneminde maddi, manevi destekleriyle, ilgileriyle ve en önemlisi sevgileriyle her daim destekçim olan kardeşlerim Sahra ve İbrahim Mert KOÇYİĞİT'e, özellikle de bana hem anne hem baba olan canım annem Ayşe KOÇYİĞİT'e şükranlarımı sunarım. Bir yerlerden beni izlediğini ve benimle gurur duyduğunu bildiğim canım babam İbrahim KOÇYİĞİT'e sevgilerimle...

Deniz KOÇYİĞİT

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	i
TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
RESİMLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
ÖZET	xviii
ABSTRACT	xx
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	7
2.1. Katıhal Aydınlatma Teknolojisi	7
2.2. Cam.....	12
2.3. Nadir Toprak İyonları	14
2.3.1. Disprosyum Oksit (Dy_2O_3)	18
2.4. Metalik Nanoparçacıklar	19
2.4.1. Gümüş Oksit (Ag_2O)	23
2.5. Nadir Toprak İyonu ve Metalik Nanoparçacık Katkılı Camlar	25
2.5.1. Borat Camları.....	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
3.1. Materyal	33
3.2. Yöntem	36
3.2.1. Malzemelerin Sentezi	36

3.2.2. Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi	38
3.2.3. Yapısal Analizler	40
3.2.3.1. X-ışını Toz Kırınımı	40
3.2.3.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	41
3.2.3.3. Raman Spektroskopisi	41
3.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri	42
3.2.5. Optik ve Lüminesans Analizleri	43
3.2.5.1. Morötesi-Görünür-Yakın Kızılötesi (UV-Vis-NIR) Bölge Spektroskopisi	43
3.2.5.2. Fotolüminesans Spektroskopisi	45
3.2.5.3. Lüminesans Bozunma Zamanı	48
3.2.5.4. Renk Koordinatları ve İlişkili Renk Sıcaklığı	49
3.2.6. Teorik Hesaplamalar.....	52
3.2.6.1. Judd-Ofelt Analizi ve Osilatör Şiddeti	52
3.2.6.2. Işıma Parametreleri.....	54
3.2.6.3. Bağ Parametresi	55
3.2.6.4. Enerji Transferi Mekanizması	56
3.2.6.5. Lüminesans (Konsantrasyon) Baskılanması.....	60
4. BULGULAR.....	61
4.1. Fiziksel Özellikler.....	61
4.2. Yapısal Analizler	64
4.2.1. XRD Analizi	64
4.2.2. Raman Spektroskopi Analizi	65
4.2.3. TEM Analizleri.....	67
4.3. Diferansiyel Tarama Kalorimetre (DSC) Analizi.....	69
4.4. Optik Analizler	70
4.4.1. UV-Vis-NIR Spektroskopisi.....	70

4.4.1.1. Ag ₂ O Katkı Grubu Camları	70
4.4.1.2. Ag ₂ O Isıl İşlem Grubu Camları	75
4.4.1.3. Dy ₂ O ₃ Katkı Grubu Camları	79
4.5. Lüminesans Analizleri	81
4.5.1. Fotolüminesans (PL) Spektroskopisi	81
4.5.1.1. Ag ₂ O Katkısının Etkisi	82
4.5.1.2. Ag ₂ O Isıl İşlem Süre Etkisi.....	84
4.5.1.3. Dy ₂ O ₃ Katkısının Etkisi	87
4.5.2. Enerji Transferi (ET) Mekanizması.....	90
4.5.3. Işıma Parametreleri	94
4.5.4. Lüminesans Bozunma Zamanı Analizleri	95
4.5.4.1. Ag ₂ O Katkısının Etkisi	95
4.5.4.2. Ag ₂ O Isıl İşlem Süre Etkisi.....	97
4.5.5. Renk koordinatları, Sarı / Mavi Oranı ve İlişkili Renk Sıcaklığı	99
4.5.5.1. Ag ₂ O Katkısının Etkisi	99
4.5.5.2. Ag ₂ O Isıl İşlem Süre Etkisi.....	102
5. TARTIŞMA	105
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	121
KAYNAKLAR.....	125
BİLİMSEL ETİK BEYANI.....	160
ÖZGEÇMİŞ.....	161

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

E_g	: Optik band aralığı enerjisi
E_g^d	: Doğrudan optik band aralığı enerjisi
E_g^i	: Dolaylı optik band aralığı
M_h	: Malzemenin havadaki kütlesi
M_s	: Malzemenin sudaki kütlesi
N_A	: Avagadro sayısı
R_c	: Kritik uzaklık
V_m	: Molar hacim
r_p	: Polaron yarıçap
$\Delta\lambda_{eff}$	: Etkin band genişliği
Ω_J	: Judd-Ofelt parametreleri
β_R	: Dallanma oranı
λ_{kesme}	: Kesme kenarı dalgaboyu
ρ_h	: Havanın yoğunluğu
ρ_s	: Suyun yoğunluğu
σ_p^E	: Yayınlanma tesir kesiti
$\sigma_p^E \times \Delta\lambda_{eff}$	: Optik kazanç band genişliği
$\sigma_p^E \times \tau_R$	: Optik kazanç
A	: Akseptör
Ag	: Gümüş
Ag₂O	: Gümüş oksit
Al₂O₃	: Alüminyum oksit

Au	: Altın
B₂O₃	: Borat
CCD	: Yk bağlaşımlı cihaz (Charge Coupled Device)
CCT	: İlişkili renk sıcaklığı
Ce	: Seryum
CIE	: Commission Internationale de l'Eclairage
Cu	: Bakır
D	: Donör
Dy	: Disprozyum
Dy₂O₃	: Disprozyum oksit
ED	: Elektrik dipol
Er	: Erbyium
ET	: Enerji transferi
Eu	: Europiyum
f_{den}	: Deneysel osilatör şiddeti
f_{hes}	: Hesaplanan osilatör şiddeti
Gd	: Gadolinyum
GeO₂	: Germanat
Ho	: Holmiyum
IR	: Kızılötesi bölge
J-O	Judd-Ofelt
La	: Lantanyum
LED	: Işık yayan Diyot
Li₂O	: Lityum oksit
Lu	: Lütesyum
M	: Moleküler ağırlık

MAL	: Metalik NP ile arttırılmış lüminesans
MD	: Manyetik dipol
N	: İyon ve atom konsantrasyonu
Na₂O	: Sodyum oksit
NBO	: Köprülenmemiş oksijen
Nd	: Neodimyum
NIR	: Yakın kızılötesi bölge
NP	: Nanoparçacık
NT	: Nadir Toprak
OLED	Organik ışık yayan diyot
P₂O₅	: Fosfat
PD	: Paketleme yoğunluğu
PL	: Fotolüminesans
PLED	Polimer ışık yayan diyot
Pm	: Prometyum
Pr	: Praseodim
Pt	: Platin
s	: Saat
Sc:	: Skandiyum
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SiO₂	: Silikat
Sm	: Samaryum
SPR	: Yüzey plazmon rezonans
Tb	: Terbiyum
Tc	: Kristallenme sıcaklığı
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu

TeO₂	: Telürit
T_g	: Cam geçiş sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
Tm	: Tülyum
UV-Vis	: Morötesi-görünür
W	: Tungsten
wLED	: Beyaz ışıık yayan diyot
X	: %mol ve %ağırlık
Xe	: Ksenon
XRD	: X-ışınları kırınımı
Y	: İtriyum
Yb	: İterbiyum
λ	: Dalgaboyu
λ_u	: Uyarma dalgaboyu
λ_y	: Yayınlanma dalgaboyu
τ	: Bozunma zamanı
ν	: Frekans
hν	: Gelen foton enerjisi
n	: Kırılma indisi
t	: Kalınlık
α(hν)	: Soğurma katsayısı
β	: elektron bulutu genişleme (nephelauxetic) parametresi
δ	: bağ parametresi
η	: Kuantum verimi
ρ	: Yoğunluk

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Aydınlatma teknolojisinin tarihçesi.	9
Şekil 2.2. Kırmızı-Yeşil-Mavi LED konfigürasyonunun şematik gösterimi.	10
Şekil 2.3. Geleneksel wLED şematik gösterimi.	11
Şekil 2.4. NT iyonlarının enerji seviyelerini gösteren Dieke diyagramı (Dieke, 1968)...17	
Şekil 2.5. Yüzey plazmon olayı.	20
Şekil 2.6. Metalik NP ile arttırılmış lüminesansın şematik gösterimi.	22
Şekil 2.7. Ag kümelenmesinin ve NP'lerin olası oluşum şeması.	24
Şekil 3.1. Floresans ve fosforesans olayı.	46
Şekil 3.2. PL spektrofotometresinin çalışma prensibi.	47
Şekil 3.3. CIE kromatiklik renk diyagramı.	49
Şekil 3.4. Donörden (D) akseptöre (A) farklı türlerdeki ET'nin şematik diyagramı.	56
Şekil 3.5. Bir donörden (D) bir akseptöre (A) olan enerji transferi mekanizmaları.	58
Şekil 3.6. D'nin yayınlanma spektrumu ile A'nın uyarma spektrumu arasındaki örtüşme.	59
Şekil 4.1. BAN0.5Dy-yAg camlarının yoğunluk-molar hacim ilişkisi.	63
Şekil 4.2. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının yoğunluk-molar hacim ilişkisi.	63
Şekil 4.3. BAN1.0Ag-xDy camlarının yoğunluk-molar hacim ilişkisi.	63
Şekil 4.4. BAN0.5Dy-yAg camlarının XRD desenleri.	64
Şekil 4.5. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının XRD desenleri.	64
Şekil 4.6. BAN0.5Dy-yAg camlarının Raman spektrumu.	65
Şekil 4.7. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının Raman spektrumu.	66
Şekil 4.8. BAN0.5Dy1.0Ag camının 50 nm (a) ve 100 nm (b) çözünürlüklerde elde edilen TEM görüntüleri ve 100 nm için çizilen Ag NP'lerin boyut dağılım histogramı (c).	67

Şekil 4.9. BAN0.5Dy2.0Ag camının 50 nm (a) ve 100 nm (b) çözünürlüklerde elde edilen TEM görüntüsü ve 100 nm için çizilen Ag NP'lerin boyut dağılım histogramı (c).....	67
Şekil 4.10. BAN0.5Dy1Ag-6s camının 50 nm (a) ve 100 nm (b) çözünürlüklerde elde edilen TEM görüntüsü ve 100 nm için çizilen Ag NP'lerin boyut dağılım histogramı (c).....	68
Şekil 4.11. BAN0.5Dy1Ag-10s camının 100 nm (a) ve 200 nm (b) çözünürlüklerde elde edilen TEM görüntüsü ve 100 nm için çizilen Ag NP'lerin boyut dağılım histogramı (c).....	68
Şekil 4.12. BAN5.0Ag camının 50 nm (a) ve 100 nm (b) çözünürlüklerde elde edilen TEM görüntüsü ve 100 nm için çizilen Ag NP'lerin boyut dağılım histogramı (c).	68
Şekil 4.13. BAN0.5Dy1.0Ag camının DSC eğrisi.	69
Şekil 4.14. BAN0.5Dy-yAg camlarının geçirgenlik (a) ve soğurma (b) spektrumları. ...	71
Şekil 4.15. BAN1.0Ag ve BAN5.0Ag (a), BAN5.0Ag ve BAN0.5Dy5.0Ag (b) camlarının soğurma spektrumları.	72
Şekil 4.16. BAN0.5Dy-yAg camlarının doğrudan, E_{gd} (a) ve dolaylı, E_{gi} (b) izinli optik band aralığı enerjilerini belirlemek için çizilen Tauc grafikleri.	73
Şekil 4.17. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının geçirgenlik (a) ve soğurma (b) spektrumları.	76
Şekil 4.18. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının dolaylı E_{gi} izinli optik band aralığı enerjilerini belirlemek için çizilen Tauc grafiği.	77
Şekil 4.19. BAN1.0Ag-xAg camlarının geçirgenlik (a) ve soğurma (b) spektrumları. ...	79
Şekil 4.20. BAN1.0Ag-xDy camlarının doğrudan, E_{gd} (a) ve dolaylı, E_{gi} (b) izinli optik band aralığı enerjilerini belirlemek için çizilen Tauc grafikleri.	80
Şekil 4.21. BAN0.5Dy-yAg camlarının (a) uyarma ($\lambda_y=572$ nm) ve (b) yayınlanma ($\lambda_u=350$ nm) spektrumları.	82
Şekil 4.22. BAN0.5Dy-yAg camlarının (a) yayınlanma ($\lambda_u=260$ nm) ve (b) uyarma ($\lambda_y=375$ nm) spektrumları.	84
Şekil 4.23. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının (a) uyarma ($\lambda_y=572$ nm) ve (b) yayınlanma ($\lambda_u=350$ nm) spektrumları.	85

Şekil 4.24. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının (a) yayınlanma ($\lambda_u=260$ nm) ve (b) uyarma ($\lambda_y=375$ nm) spektrumları.....	86
Şekil 4.25. BAN1.0Ag-xDy camlarının (a) uyarma ($\lambda_y=572$ nm) ve (b) yayınlanma ($\lambda_u=350$ nm) spektrumları.....	88
Şekil 4.26. Sentezlenen camların Ag ₂ O katkı oranı (a), ısıtılma süresi (b) ve Dy ₂ O ₃ katkı oranı ile değişen 572 nm yayınlanma bandının normalize şiddeti.	89
Şekil 4.27. BAN1.0Ag-xDy camlarının (a) yayınlanma ($\lambda_u=260$ nm) ve (b) uyarma ($\lambda_y=378$ nm) spektrumları.....	90
Şekil 4.28. BAN0.5Dy camının uyarma ($\lambda_y=572$ nm) ve BAN1.0Ag camının yayınlanma spektrumunun ($\lambda_u=260$ nm) spektral örtüşmesi.	91
Şekil 4.29. S=6, 8, 10 için I ₀ /I'ya karşılık (C _{Ag} + C _{Dy+3}) ^{S/3} grafiği.	92
Şekil 4.30. BAN1.0Ag-xDy camlarının şematik enerji seviye diyagramı.	93
Şekil 4.31. BAN0.5Dy-yAg camlarının lüminesans bozunma eğrileri $\lambda_y=375$ nm (a) ve $\lambda_y=572$ nm (b).	96
Şekil 4.32. BAN0.5Dy ve BAN0.5Dy1.0Ag camlarının lüminesans bozunma eğrisi.	97
Şekil 4.33. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının lüminesans bozunma eğrileri $\lambda_y=375$ nm (a) ve $\lambda_y=572$ nm (b).	98
Şekil 4.34. BAN0.5Dy1.0Ag camının farklı uyarma dalga boylarındaki yayınlanma spektrumu.	100
Şekil 4.35. BAN0.5Dy-yAg camlarının mavi ve sarı yayınlanma şiddetleri, Y/B oranları.	100
Şekil 4.36. BAN0.5Dy-yAg camlarının (a) CIE renk koordinat diyagramı ve (b) renk koordinat dağılımı.....	101
Şekil 4.37. BAN0.5Dy1.0Ag camının farklı uyarma dalga boylarındaki (a) CIE renk koordinat diyagramı ve (b) renk koordinat dağılımı.....	101
Şekil 4.38. BAN0.5Dy1.0Ag-6s camının farklı uyarma dalga boylarındaki yayınlanma spektrumu.	102
Şekil 4.39. BAN0.5Ag1.0Ag-ts camlarının mavi ve sarı yayınlanma şiddetleri, Y/B oranları.	103

Şekil 4.40. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının (a) CIE renk koordinat diyagramı ve (b) renk koordinat dağılımı.....	103
Şekil 4.41. BAN0.5Dy1.0Ag-6s camının farklı uyarma dalgaboylarındaki (a) CIE renk koordinat diyagramı ve (b) renk koordinat dağılımı.....	104



RESİMLER DİZİNİ

Resim 3.1. Oksit tozlar, hassas terazi, sentezde kullanılan paslanmaz çelik kalıp, alümina kroze, maşa ve agat havan.	33
Resim 3.2. Eritme ve tavlama için kullanılan fırınlar, zımparalama- parlatma cihazı ve ekipmanları, hassas terazi ve yoğunluk belirleme kiti.	34
Resim 3.3. UV-Vis spektrometresi.	35
Resim 3.4. Fotolüminesans spektroflorometresi.	35



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. NT iyonlarının elektronik konfigürasyonu.....	16
Çizelge 2.2. Dy ⁺³ iyonunun taban durum spektrum özellikleri.....	18
Çizelge 3.1. Sentezlenen cam kompozisyonları ve isimlendirmeleri.....	37
Çizelge 3.2. Çeşitli ışık kaynaklarının kara cisim radyatör sıcaklığı yaklaşımı.....	50
Çizelge 4.1. Sentezlenen BAN0.5Dy-yAg camlarının fiziksel özellikleri: yoğunluk (ρ , g/cm ³), kırılma indisi (n), molar hacim (V_M , cm ³ /mol), paketlenme yoğunlukları (PD, x10 ²² iyon/cm ³), NT iyon konsantrasyonu (N_{Dy} , x10 ²⁰ iyon/cm ³), gümüş atom konsantrasyonu (N_{Ag} , x10 ²⁰ atom/cm ³), NT iyonları arasındaki kritik uzaklık (R_{Dy-Dy} , Å), gümüş atomları arasındaki kritik uzaklık (R_{Ag-Ag} , Å), gümüş atomu ve NT iyonu arasındaki kritik uzaklık (R_{Ag-Dy} , Å) ve polaron yarıçapı (r_p , Å).....	61
Çizelge 4.2. Sentezlenen BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının fiziksel özellikleri: yoğunluk (ρ , g/cm ³), kırılma indisi (n), molar hacim (V_M , cm ³ /mol), paketlenme yoğunlukları (PD, x10 ²² iyon/cm ³), NT iyon konsantrasyonu (N_{Dy} , x10 ²⁰ iyon/cm ³), gümüş atom konsantrasyonu (N_{Ag} , x10 ²⁰ atom/cm ³), NT iyonları arasındaki kritik uzaklık (R_{Dy-Dy} , Å), gümüş atomları arasındaki kritik uzaklık (R_{Ag-Ag} , Å), gümüş atomu ve NT iyonu arasındaki kritik uzaklık (R_{Ag-Dy} , Å) ve polaron yarıçapı (r_p , Å).....	62
Çizelge 4.3. Sentezlenen BAN1.0Ag-xDy camlarının fiziksel özellikleri: yoğunluk (ρ , g/cm ³), kırılma indisi (n), molar hacim (V_M , cm ³ /mol), paketlenme yoğunlukları (PD, x10 ²² iyon/cm ³), NT iyon konsantrasyonu (N_{Dy} , x10 ²⁰ iyon/cm ³), gümüş atom konsantrasyonu (N_{Ag} , x10 ²⁰ atom/cm ³), NT iyonları arasındaki kritik uzaklık (R_{Dy-Dy} , Å), gümüş atomları arasındaki kritik uzaklık (R_{Ag-Ag} , Å), gümüş atomu ve NT iyonu arasındaki kritik uzaklık (R_{Ag-Dy} , Å) ve polaron yarıçapı (r_p , Å).....	62
Çizelge 4.4. BAN0.5Dy-xAg ve BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının Raman bandları ve atamaları.	66
Çizelge 4.5. Örneklerle ait TEM analizi sonuçları.	69
Çizelge 4.6. BAN0.5Dy-yAg camlarının % T, λ_{kesme} (nm), E_{gd} (eV) ve E_{gi} (eV) optik band aralığı enerjileri.....	73

Çizelge 4.7. BAN0.5Dy-yAg camlarının gözlenen band konumları (cm^{-1}), ortalama elektron bulutu genişleme oranları (β) ve bağ parametreleri (δ).	74
Çizelge 4.8. BAN0.5Dy-yAg camlarının deneysel (f_{den}) ve hesaplanan (f_{hes}) osilatör şiddetleri ($\times 10^{-6}$) ve RMS hata (δ_{RMS} , $\times 10^{-6}$) değerleri.....	75
Çizelge 4.9. BAN0.5Dy-yAg camlarının J-O şiddet parametreleri Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 (10^{-20} cm^2), spektroskopik kalite faktörü (Ω_4/Ω_6) ve Ω_λ parametreleri arasındaki trend.	75
Çizelge 4.10. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının %T, λ_{kesme} (nm), E_{gi} (eV) optik band aralığı enerjisi.....	77
Çizelge 4.11. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının gözlenen band konumları (cm^{-1}), ortalama elektron bulutu genişleme oranları (β) ve bağ parametreleri (δ).	78
Çizelge 4.12. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının deneysel (f_{den}) ve hesaplanan (f_{hes}) osilatör şiddetleri ($\times 10^{-6}$) ve RMS hata (δ_{RMS} , $\times 10^{-6}$) değerleri.....	78
Çizelge 4.13. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının J-O şiddet parametreleri Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 (10^{-20} cm^2), spektroskopik kalite faktörü (Ω_4/Ω_6) ve Ω_λ parametreleri arasındaki trend.	78
Çizelge 4.14. BAN1.0Ag-xDy camlarının % T, λ_{kesme} (nm), E_{gd} (eV) ve E_{gi} (eV) optik band aralığı enerjileri.....	81
Çizelge 4.15. BAN1.0Ag-xDy camlarının gözlemlenen band konumları (cm^{-1}), ortalama elektron bulutu genişleme oranları (β) ve bağ parametreleri (δ).	81
Çizelge 4.16. BAN0.5Dy-yAg camlarının yayınlanma geçişlerinin lüminesans artırma etkisi (I_λ).	83
Çizelge 4.17. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının yayınlanma geçişlerinin lüminesans artırma etkisi (I_λ).....	87
Çizelge 4.18. BAN0.5Dy-yAg camlarının ışıma parametreleri: ışıma geçiş olasılığı (A , s^{-1}), hesaplanan (β_R) ve deneysel (β_{den}) dallanma oranları, etkin band genişliği ($\Delta\lambda_{\text{eff}}$, nm), yayınlanma tesir kesiti (σ_{pE} , $\times 10^{-22} \text{ cm}^2$), optik kazanç band genişliği ($\sigma_{\text{pE}} \times \Delta\lambda_{\text{eff}}$, $\times 10^{-28} \text{ cm}^3$), optik kazanç ($\sigma_{\text{pE}} \times \tau_R$, $\times 10^{-25} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).....	94
Çizelge 4.19. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının ışıma parametreleri ışıma geçiş olasılığı (A , s^{-1}), hesaplanan (β_R) ve deneysel (β_{den}) dallanma oranları, etkin band genişliği ($\Delta\lambda_{\text{eff}}$, nm), yayınlanma tesir kesiti (σ_{pE} , $\times 10^{-22} \text{ cm}^2$), optik kazanç band genişliği ($\sigma_{\text{pE}} \times \Delta\lambda_{\text{eff}}$, $\times 10^{-28} \text{ cm}^3$), optik kazanç ($\sigma_{\text{pE}} \times \tau_R$, $\times 10^{-25} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).....	95

Çizelge 4.20. BAN0.5Dy-yAg camlarının lüminesans bozunma zamanları.....	97
Çizelge 4.21. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının lüminesans bozunma zamanları.	99
Çizelge 4.22. BAN0.5Dy-yAg ve BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının deneysel (τ_{den}) ve ışımalı (τ_R) bozunma zamanları, kuantum verimleri (η) ve ışımasız geçiş oranları (W_{NR}).	99
Çizelge 4.23. BAN0.5Dy-yAg camlarının Y/B oranı, CIE renk koordinatları (x, y), CCT değerleri.	102
Çizelge 4.24. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının Y/B oranı, CIE renk koordinatları (x, y), CCT değerleri.	104



ÖZET

NANOTEKNOLOJİK UYGULAMALAR İÇİN NANOPARÇACIK VE NADİR TOPRAK İYONU KATKILI BOR TABANLI CAMLAR

Koçyiğit D. Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Programı, Doktora Tezi, Aydın, 2023.

Amaç: Bu tez çalışmasının temel amacı disprosyum (Dy^{+3}) iyonu ve gümüş nanoparçacık (NP) katkılı bor tabanlı cam sistemlerini sentezlemek, sentezlenen camların fiziksel, yapısal, termal, optik ve lüminesans özelliklerini katıhal aydınlatma, ileri fonksiyonel malzeme teknolojileri ve nanoteknolojik uygulamalar açısından araştırmak ve geliştirmektir.

Gereç ve Yöntem: Eritme-tavlama yöntemi ile sentezlenen camların yoğunluk ölçümleri Archimedes prensibine göre belirlenmiş ve çeşitli fiziksel özellikleri hesaplanmıştır. Cam malzemelerin yapısal özellikleri X-ışını toz kırınımı (XRD) yöntemi ve Raman spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır. Yapıda oluşan Ag NP'lerin varlığı ve boyutları Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile belirlenmiştir. Diferansiyel tarama kalorimetre (DSC) ölçümleri ile termal analizleri yapılmıştır. Morötesi-görünür-yakın kızılötesi (UV-Vis-NIR) spektrometresi kullanılarak örneklerin soğurma ve geçirgenlik spektrumları elde edilmiştir ve optik band aralığı enerjisi, kesme kenarı dalgaboyu, geçirgenlik değerleri, bağ parametresi, elektron bulutu genişleme oranı, Judd Ofelt (J-O) şiddet parametreleri gibi önemli optik özellikleri hesaplanmıştır. Fotolüminesans (PL) yayınlanma ve uyarma spektrumlarından yararlanılarak, elektronik enerji seviyeleri, yayınlanma dalga boyları ve maksimum lüminesans şiddeti veren Dy^{+3} ve Ag^{+} iyonu katkı oranları belirlenmiştir. Ag ve Dy^{+3} iyonları arasındaki enerji transferi mekanizması Förster-Dexter teorisinden bulunmuştur. Işıma parametreleri, J-O hesaplamalarından ve PL spektrumlarından faydalanarak elde edilmiştir. Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (CIE) renk koordinatları diyagramından renk koordinatları ve ilişkili renk sıcaklık değerleri belirlenmiştir. Sentezlenen camların zamana bağlı lüminesans analizlerinden bozunma zamanları hesaplanmıştır.

Bulgular: Sentezlenen tüm camlar homojen ve saydam yapıdadır. Örneklerin XRD kırınım desenlerinde herhangi bir kırınım pikine rastlanmamıştır ve cam matrisin amorf yapısı doğrulanmıştır. Raman analizleri, hazırlanan camlarda B–O gerilme titreşimleri ile $[BO_3]$ ve

[BO₄] birimlerinin varlığını göstermiştir. TEM görüntüleri, cam matrislerinde ortalama çapı yaklaşık 7,58-14,58 nm arasında değişen küresel gümüş NP'lerin varlığını ispatlamıştır. Hesaplanan bağ parametrelerinin negatif değeri, Dy⁺³ iyonları ve onu çevreleyen ligandlar arasındaki bağın iyonik karakterde olduğunu göstermiştir. J-O parametrelerinden Ω_2 gümüş katkısının ve ısıtılma süresinin artmasıyla azalmıştır. En şiddetli yayınlanma bandları y=1.0 wt Ag katkısında ve t = 6s ısıtılma süresinde gözlenmiş olup daha yüksek katkı oranında ve ısıtılma süresinde lüminesans baskılanması meydana gelmiştir. Ag⁺'lerden Dy⁺³ iyonuna enerji transfer mekanizmasının kuadrupol-kuadrupol tipte olduğu bulunmuştur. Sarı bölgede yer alan 572 nm yayınlanma bandının daha yüksek ışımaya parametrelerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Tüm camların CIE renk koordinatları ve CCT değerleri beyaz ışık bölgesinde yer almaktadır. Ag⁺ iyonlarının ¹S₀→³D₁ geçişi ve Dy⁺³ iyonlarının ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} geçişinin bozunma zamanı değerleri Ag⁺'dan Dy⁺³ iyonlarına enerji transferini doğrulamaktadır.

Sonuç: Bu çalışmada elde edilen özgün bulgular ışığında katıhal aydınlatma sistemleri ve nanoteknolojik uygulama alanlarında kullanılan diğer malzeme gruplarına alternatif olabilecek, optik ve lüminesans özellikleri geliştirilmiş yeni nesil bor tabanlı ileri fonksiyonel cam malzemeleri üretilmiştir.

Anahtar kelimeler: Cam, Dy⁺³ İyonu, Gümüş Nanoparçacık, Katıhal Aydınlatma, Sodyum Alümina Borat.

ABSTRACT

NANOPARTICLE AND RARE EARTH ION DOPED BORATE-BASED GLASSES FOR NANOTECHNOLOGICAL APPLICATIONS

Koçyiğit D. Aydın Adnan Menderes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Physics Program, Doctorate Thesis, Aydın, 2023.

Objective: The main aim of this thesis study is to synthesize and develop dysprosium (Dy^{3+}) ion and silver nanoparticle (NP) doped borate glass systems, to investigate and develop the physical, structural, thermal, optical and luminescence properties of synthesized glasses in terms of solid-state lighting, advanced functional material technologies and nanotechnological applications.

Material and Methods: Density measurements of the glasses synthesized by the melt-quenching method were determined according to the Archimedes' principle and various physical properties were calculated. The structural properties of glass materials were investigated using x-ray powder diffraction (XRD) method and Raman spectroscopy. The presence and dimensions of Ag NPs formed in the structure were determined by Transmission Electron Microscopy (TEM). Thermal analysis processes were performed with differential scanning calorimetry (DSC) measurements. Absorption and transmittance spectra of the samples were obtained using ultraviolet-visible-near-infrared (UV-Vis-NIR) spectrometer and important optical properties such as optical band gap energy, cut-off edge wavelength, transmittance values, bonding parameter, nephelauxetic ratio and Judd Ofelt (J-O) intensity parameters were calculated. By using photoluminescence (PL) emission and excitation spectra, electronic energy levels, emission wavelengths and Dy^{3+} ion and Ag^+ concentrations, which give the maximum luminescence intensity, were determined. The energy transfer mechanism between Ag^+ and Dy^{3+} ions was found from the Förster-Dexter theory. Radiative parameters were obtained using J-O calculations and PL spectra. Color coordinates and correlated color temperature values were determined from the Commission Internationale d'Eclairage (CIE) chromaticity coordinates diagram. Decay times were calculated from the luminescence decay analyzes of the synthesized glasses.

Results: All synthesized glasses are homogeneous and transparent. No diffraction peaks were found in the XRD diffraction patterns of the samples and the amorphous structure of the glasses matrix were confirmed. Raman analysis verified the existence of $[\text{BO}_3]$ and $[\text{BO}_4]$ groups with B–O stretching vibrations in the prepared glasses. TEM images demonstrated the presence of spherical silver NPs in glass matrices with an average diameter of about 7,58-14,58 nm. The negative value of the calculated bonding parameters indicates the ionic nature between the Dy^{3+} ions and its surrounding ligands. J-O parameter, Ω_2 decreased with increasing silver concentration and heat treatment time. The most intense emission bands were observed at $y=1.0$ wt% Ag concentration and $t = 6\text{s}$ heat treatment time, and luminescence quenching occurred for higher doping ratio and heat treatment time. It was found that the energy transfer mechanism from Ag^+ to Dy^{3+} ion is quadrupole-quadrupole type. It was determined that the 572 nm emission band in the yellow region had higher radiative parameters. The CIE chromaticity coordinates and CCT values of all glasses are located in the white light region. The decay time values of $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{D}_1$ transition of Ag^+ ions and $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ transition of Dy^{3+} ions confirm the energy transfer from Ag^+ to Dy^{3+} ions.

Conclusion: In the light of the original findings obtained in this study, new generation borate-based advanced functional glass materials with improved optical and luminescence properties, which can be an alternative to other material groups used in solid-state lighting systems and nanotechnological application areas, were produced.

Keywords: Glass, Dy^{3+} Ion, Silver Nanoparticle, Solid-State Lighting, Sodium Alumina Borate.

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, ortalama 100 nm veya daha küçük boyutlara sahip olan nanoparçacıkların (NP) sentezini ve nano yapıya sahip olan tüm materyallerin üretimini, tasarımını, karakterizasyonu ve uygulama alanlarındaki kullanımını içeren önemli bir bilim ve mühendislik dalı olarak bilinir (Liu, 2020; Mody vd., 2010). Nanoteknoloji alanındaki bilimsel ve teknolojik gelişmeler, gün geçtikçe hızlı bir şekilde artmaktadır. Özellikle fizik, kimya, biyoloji gibi temel bilimlerle elektronik ve mühendislik gibi çeşitli bilimsel disiplinlerin birleşimi, malzeme üretimi, tıbbi teşhis ve sağlık hizmetleri, biyoteknoloji, güvenlik, bilgisayar çipleri ve benzeri alanlardaki uygulamaların çoğalmasında önemli bir yere sahiptir (Mingzhen, 2011).

Nanoteknoloji üzerine yapılan araştırmalar yakın zamanda artmasına rağmen, NP'lerin tarihi, Nobel ödüllü ünlü fizikçi Richard P. Feynman'ın nanomalzemelerin ortaya çıkışını öngördüğü 1959 yılına kadar uzanmaktadır. Feynman bir konferansta “aşağıda daha çok yer var” başlıklı konuşma yapmıştır ve bu konuşmasında eğer atom ve molekül büyüklüklerinde imalat yapılabilirse birçok yeni keşfin olabileceğini belirtmiştir. Feynman bu konuşmasında ayrıca böyle bir şeyin gerçekleşebilmesi için ilk başta nano ölçekte özel ölçme ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesi gerektiğini belirtmiştir. Feynman'ın bu meşhur konuşması nanobilim ve nanoteknolojinin başlangıcı olarak kabul edilmektedir (Appenzeller, 1991). O zamanlar imkânsız olsa da fizik, kimya ve malzeme bilimindeki gelişmeler sonunda 1970'lerde nanomalzeme üzerine çalışmalar yapılmıştır (Gregoriadis ve Ryman, 1972).

İleri bir teknoloji olan nanoteknoloji NP'lerin sentezlenmesini, nanomalzemelerin işlenmesini ve bunların uygulama alanlarına sunulmasını kapsamaktadır. Nanoteknolojinin çalışma alanında yer alan metalik NP'ler uzun bir süredir bilim insanlarının dikkatini çekmiş ve özellikle son yıllarda malzeme biliminde, endüstriyel alanda, biyomedikalde, temel bilimlerde ve çeşitli mühendislik dallarında yoğun bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır (Garcia, 2011). Metalik NP'ler benzersiz optik, elektronik, manyetik, kimyasal ve termal özelliklerinden dolayı nanoteknolojide geniş kullanım potansiyeline sahiptir ve araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir (Sahar ve Ghoshal, 2014).

Günümüzde, atmosferdeki karbondioksit içeriği dünya enerji üretimi nedeniyle gün geçtikçe artmaktadır. Bu artışı yavaşlatmanın önemli yollarından birisi de aydınlatma

teknolojisinde katıhal aydınlatma sitemlerine yer vermektir. Katıhal aydınlatma elektrikli flaman, plazma ya da gazdan ziyade aydınlatma kaynağı olarak yarıiletken ışık yayan diyotları (LED), organik ışık yayan diyotları (OLED) ya da polimer ışık yayan diyotları (PLED) kullanan bir aydınlatma türüdür. Katıhal aydınlatma yalnızca var olan bir teknolojinin geliştirilmesi değil başlı başına yepyeni bir teknoloji olarak ele alınır. Son yıllarda katıhal aydınlatma yüksek ışık verimliliği, güç tasarrufu, daha uzun ömür, çevre dostu ve güvenilir olma, küçük boyut ve enerji tüketimindeki azalmaya katkıda bulunması gibi karakteristik avantajlarından dolayı aydınlatma teknolojisinde önemli bir yere sahip olmuş ve çeşitli uygulamalar için geliştirilmiştir (Ren vd., 2013; Andrade vd., 2012; Herrmann vd., 2015; Jha ve Jayasimhadri, 2016). Katıhal aydınlatma evlerde ve ofislerde genel aydınlatma, sokak aydınlatması, otomotiv aydınlatması, sıvı kristal ekranlarda arka plan aydınlatmasının yanı sıra yüksek enerji endüstrisi, savunma sanayisi ve sağlık sektörü gibi çok farklı alanlarda da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Katıhal aydınlatma sistemleri içerisinde önemli bir yere sahip olan beyaz ışık yayan diyotlar (wLED), yaklaşık yirmi yıl kadar önce ticari olarak ilk kez satışa sunulmuştur. Bu yeni cihazlar, Edison'un akkor lambası ve civa bazlı floresan lambayı da içermek üzere daha düşük verimlilikte geleneksel ışık kaynaklarının yerine geçerek aydınlatmada yeni bir dönem başlatmıştır. Geleneksel LED'ler tek renkli (monokromatik) ışık yayarken wLED'ler çok renkli (polikromatik) ışık yayarlar. Bu önemli özellik wLED'leri geleneksel LED'lerden ayırdığından dolayı "katıhal aydınlatma" ifadesi wLED'ler ile özdeşleşmiş ve sıklıkla kullanılmaktadır (Cho vd., 2017).

wLED'ler yüksek parlaklık, yüksek ışık verimi, düşük güç tüketimi, daha yüksek güvenilirlik, daha uzun ömür, uygun boyut ve düşük üretim maliyeti, çevreyle dost doğası, şok ve titreşimlere karşı dayanıklılık gibi önemli özelliklere sahip olmalarından dolayı geleneksel aydınlatma kaynaklarına (floresans lambalar ve akkor ampuller) alternatif olarak ön plana çıkmaktadır (Monisha vd., 2022; Sailaja vd., 2019; Ahmad vd., 2020a). Akkor ampuller ve floresan lambalarda ışık, cam içerisindeki gazın ısıtılmasıyla veya filamanın yanmasıyla elde edilirken, katıhal aydınlatma sistemlerinde elektrik akımını doğrudan ışığa dönüştüren yarıiletken bir malzemedeki elektronların hareketiyle elde edilir (De Almeida vd., 2014). Aydınlatma teknolojisinde wLED'lerin kullanımı ile enerji tüketiminin potansiyel olarak yüzde elli oranında azaltılabileceği düşünülmektedir. Ticari olarak kullanılan geleneksel wLED'ler çoğunlukla iki yolla üretilir: ilki, bir ya da birden fazla bileşene sahip fosforların epoksi reçine ile kapsüllenmesi, diğeri ise optik uyarma kaynağı olarak kullanılan

indiyum galyum nitrür/galyum nitrür (InGaN/GaN) tabanlı mavi/yakın morötesi (n-UV) LED çiplerinin sezyum katkılı itriyum alüminyum garnet (YAG:Ce⁺³) gibi sarı fosfor ile kaplanmasıdır (Pawar vd., 2017; De Almeida vd., 2014; Rao vd., 2020). Her iki yöntemde de toz formundaki fosforun etrafının epoksi reçine ile kapsüllenmesi ya da kaplanması gerekmektedir. Ancak, epoksi reçinenin termal iletkenliğinin düşük ve termal kararlılığının zayıf olması yüksek sıcaklıklarda, yüksek güçte ve/veya yüksek enerjili uyarma altında bozulmasına neden olur ve bu da wLED’lerde renk koordinatlarının kayması, ışık veriminin ve şiddetinin azalması ve kullanım ömrünün kısalması gibi önemli problemlere yol açar (Zhang vd., 2014; Ma vd., 2019). Ayrıca, reçine ve fosfor arasındaki büyük kırılma indisi farkı saçılan ışık miktarını da artırır (Pawar vd., 2017; Deopa ve Rao, 2017). Saçılan ışıktaki artış, aydınlık şiddetini azaltan ve yayınlanma rengini değiştiren zayıf ısı direncine neden olduğundan dolayı şiddet ve lüminesans ömrü azalır (Pawar vd., 2016; Sun vd., 2013). Bu problemler, wLED’lerin uygulama alanlarını sınırlamaktadır. Bahsedilen problemleri çözmek için camlar (Monisha vd., 2022; Eraiah, 2021; Teresa vd., 2022; Gökçe ve Koçyiğit, 2019b), cam-seramikler (Lei vd., 2021; Chen vd., 2019) ve saydam seramikler (Liu vd., 2019; Shao vd., 2019) gibi kapsüllenme gerektirmeyen yeni malzemeler önerilmiştir. Bunlar arasında yer alan cam malzemeler diğerlerine göre kimyasal ve mekanik olarak daha yüksek dayanıklılık, daha yüksek geçirgenlik, düşük maliyet ile karmaşık olmayan üretim prosedürü ve termal olarak iletken olmayan bir yapıya sahip olduklarından dolayı fosfor içerikli wLED sistemlerine alternatif olarak kullanılabilirler (Shamshad vd., 2016; Manjeet vd., 2022).

Oksit camlar temel olarak kolay ve uygun maliyetli seri üretimleri, kompozisyon çeşitliliği ve farklı elementleri barındırma kabiliyetleri ile karakterize edilir. Literatürde, bahsedilen bu özelliklerin yanı sıra oksit camların oldukça düzensiz iç yapısı ve herhangi bir kristal yapı içermemesi gibi yapısal özellikleri sayesinde de geniş bir uygulama alanına sahip oldukları bilinir (Goel vd., 2010; Yadav ve Singh, 2015a; Stehle vd., 1998; Dvoyrin vd., 2006; Farouk vd., 2013). Silikat (SiO₂), fosfat (P₂O₅), telürit (TeO₂), borat (B₂O₃) ve germanat (GeO₂) gibi cam aileleri oksit cam grubuna girer ve birçok fotonik uygulamada ve endüstriyel alanda yaygın bir şekilde kullanılırlar. Oksit cam aileleri arasında yer alan, borat camları yüksek termal kararlılığa, yüksek bağ kuvvetine, yüksek geçirgenliğe, düşük erime sıcaklığına ve yüksek nadir toprak (NT) iyon çözücü kapasitesine sahip olmalarının yanı sıra iyi bir cam yapıcı oldukları için çalışmalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Gomaa vd., 2021; Chaemlek vd., 2022; Chandrappa vd., 2022; Manjeet vd., 2022; Rao vd., 2017; Loos vd., 2017). Borat camlarının sahip oldukları bu üstün özelliklerden, katıhal aydınlatma

uygulamalarında (Venugopal vd., 2021; Gökçe ve Koçyiğit, 2019b), optoelektronik cihazlarda (Gomaa vd., 2021), lazerlerde (Rajagukguk vd., 2020), radyasyon dozimetrisi alanında (El-Adawy vd., 2010), güneş pillerinde (Shen vd., 2015) ve diğer modern teknolojilerde (Aljewaw vd., 2020; Pawar vd., 2017) faydalanılmaktadır.

Teknolojik ve bilimsel çalışmalarda en iyi sonuçları elde etmek için taban camı oluşturacak olan malzeme seçimi çok önemli bir basamaktır. Bu noktada yukarıda da bahsedildiği gibi malzemenin sahip olması gereken pek çok önemli özelliğinin yanında ulaşılabilir olması ve kaynaklarının bol miktarda bulunması, elde edilecek malzemelerin maliyeti ve üretim devamlılığının sağlanabilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Bilindiği üzere Türkiye, önemli bor yataklarının bulunduğu ülkelerin başında yer almaktadır. Bor tabanlı cam sistemlerinin fiziksel, yapısal ve optik özelliklerini geliştirmek için belirli oranlarda cam oluşumunu kolaylaştıran alkali/toprak alkali oksit (sodyum (Na_2O), lityum (Li_2O), potasyum (K_2O) oksit gibi) ve alüminyum oksit (Al_2O_3) gibi ağ düzenleyici malzemeler kullanılır. Al_2O_3 bor tabanına dâhil edildiğinde, camın yayınlanma özelliğini, kimyasal ve termo-mekanik kararlılığını arttırırken kristalleşmeyi etkin bir şekilde azaltarak cam yapısını değiştirir (Manjeet vd., 2022). Diğer taraftan bor tabanlı camlara mekanik kararlılığı geliştirmek ve cam ağlarının higroskopik özelliğini azaltmak için alkali veya alkali oksit gibi ağ düzenleyicilerin eklenmesi gerekir (Azizan vd., 2014). Alkali oksit katkısı, üç koordinatlı boron iyonunu dört koordinatlı boron iyonuna dönüştürerek ve köprü oluşturmayan oksijen (NBO) iyonları oluşturarak farklı yapısal varyasyonlar sunar ve lüminesans özelliklerinin gelişmesine katkı sağlar (Edukondalu vd., 2013).

NT iyonları, elektromanyetik spektrumun görünür, kızılötesi (IR) ve ultraviyole (UV) bölgelerinde çeşitli enerji seviyelerine sahip olan periyodik tablodaki en geniş kimyasal grubu oluşturur ve genellikle, en kararlı olanlar +3 değerliğe sahip olanlardır (Arshad vd., 2022; Zamana vd., 2021). NT iyonlarının 4f orbitallerinin lüminesans yayınlanma bandlarının çok keskin olması pek çok farklı uygulama için aranan bir özelliktir. Bu özelliklerinin araştırılması için NT iyonları cam, cam-seramik, seramik, kristal, fosfor gibi farklı malzeme gruplarına katkılanmaktadır. Bu malzemeler arasında yer alan NT iyonu katkılı camlar, 4f kabuklarında gözlenen elektronik geçişler nedeniyle özellikle nanoteknoloji, katıhal aydınlatma, görülebilir ve kızılötesi lazerler, medikal görüntüleme, optik depolama sistemleri, renkli ekranlar ve sintilatörlerde kullanılmaları açısından önemli bir yere sahiptir (Jiang vd., 2021; Gökçe vd., 2020; Singha vd., 2021; Gökçe ve Koçyiğit, 2018c; Shoaib vd., 2020; Gökçe, 2018a; Manjeet vd., 2022; Mariselvam ve Liu, 2021). Diğer taraftan, camların

dezavantajı, NT iyonlarının çoğu için soğurma katsayılarının ve verimlerinin düşük olmasından dolayı zayıf lüminesansa sahip olmalarıdır. Bu sorunları çözmek araştırmacılar için zor ve bir o kadar da önemli bir konudur. Bu sorunun üstesinden gelmek için, kompozisyona birincil NT iyonuna enerji transferi yapabilen ikincil bir NT iyonunun, metalik NP'lerin ya da nanokristallerin dâhil edilmesi gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bahsedilenler arasında, altın (Au), gümüş (Ag), bakır (Cu) ve platin (Pt) gibi metalik NP'lerin cam kompozisyonuna dâhil edilmesi, yapısal, optik ve lüminesans davranışlarını geliştirme potansiyeli nedeniyle araştırmacılarda büyük ilgi uyandırmıştır (Amjad vd., 2014; Dousti ve Hosseinian, 2014; Zheng vd., 2011; Yu vd., 2018a; Ahmadi vd., 2018; Ande vd., 2021; Machado vd., 2021; Yang vd., 2008; Yang vd., 2023). Bu doğrultuda cam, NP'lerin çekirdeklenmesi ve büyütülmesi için mükemmel bir ortam olarak kabul edilmektedir. Özellikle, metalik NP içeren camlar, (i) katıhal lazer (Yusof vd., 2022), optoelektronik (Link vd., 1999), nanofotonik (Tao vd., 2008), fotonik (Shasmal ve Karmakar, 2020), optik yükselteçler (Mohd Saidi vd., 2018) ve katıhal aydınlatma sistemleri (Hua vd., 2018) gibi potansiyel uygulamalarda kullanılmaları, (ii) yüksek geçirgenlik, homojen yayınlanma, istenilen şekil ve boyutlarda üretim kolaylığı gibi özelliklere sahip olmalarından dolayı büyük önem kazanmış ve malzeme bilimcilerini etkilemiştir (Zhong vd., 2012; Ziegler vd., 2001; Mallick vd., 2012; Stepanov, 2010). Genellikle, lüminesans baskılanmasını en aza indirmek ve optimize edilmiş fotonik özelliklere sahip cihazlar elde etmek için, NT iyon konsantrasyonu düşük tutulmalıdır (Ghoshal vd., 2012). Bu nedenle, düşük oranlarda NT iyonu katkılı cam sistemlerinin soğurma ve yayınlanma şiddetleri, tesir kesitleri ve verimleri kontrollü bir şekilde metalik NP'ler dâhil edilerek arttırılabilir (Hirano vd., 2001; Aldon vd., 2010; Aly vd., 2009).

Bu tez çalışması kapsamında, katkı iyonu olarak $4f^9$ elektronik konfigürasyonuna sahip olan disprosyum (III) iyonu (Dy^{+3}) seçilmesinin nedeni, şiddetli sarı ve mavi yayınlanmaların uygun kombinasyonu ile beyaz ışık yayınlaması ve yüksek lüminesans verimliliği göstermesidir. Disprosyum iyonunun lüminesans spektrumu, 470-500 nm (mavi, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) ve 570-600 nm (sarı, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$) dalga boylarında iki şiddetli yayınlanma bandı ve 640-690 nm (kırmızı, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$) ve 730-780 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$) de zayıf yayınlanma bandları içerir. Bu bandlar arasından $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ geçişi aşırı hassastır ve çevredeki ortamdan etkilenecek sarı/mavi (Y/B) oranında değişikliklere neden olabilir. Bu nedenle, uygun Y/B değerleri ile Dy^{+3} iyonları beyaz ışık yayınlaması yapabilir (Arun vd., 2021; Luewarasirikul vd., 2017; Gökçe ve Koçyiğit, 2019b). Dy^{+3} iyonlarının sahip oldukları

bu özelliklerden yararlanılarak borosilikat (Monisha vd., 2022), borofosfat (Arun vd., 2021), borat (Zaman vd., 2019), borogermanat (Gökçe ve Koçyiğit, 2019b), fosfat (Shoaib vd., 2020), telürit (Sharma ve Rao, 2018) ve bismut-borat (Mukamil vd., 2022) gibi cam sistemleri katıhal aydınlatma uygulamalarında özellikle de wLED’lerde sıklıkla kullanılmaktadır. Diğer taraftan Dy^{+3} iyonu katkılı camlar lazerler, optik fiberler, optik sensörler, fotonik cihazlar gibi pek çok farklı uygulama alanında da önemli ölçüde tercih edilmektedirler (Rajagukguk vd., 2020; Ahmad vd., 2020b; Aljewaw vd., 2020; Badamasi vd., 2020). Bu tez çalışması kapsamında Dy^{+3} iyonu katkılı örnekler optik ve lüminesans özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla metalik NP’ler arasında yer alan gümüş (Ag) katkısı yapılmıştır. Gümüşün matrise dâhil edilmesiyle Ag^+ iyonlarından NT iyonlarına enerji transferi olur ve Ag NP’lerin soğurma bandı olarak bilinen yüzey plazmon rezonans (SPR) bandına bağlı olarak da NT iyonlarının yakınında güçlü elektrik alanı indükleyerek soğurma tesir kesitini artırır. Sonuç olarak, NT iyonlarının çevresindeki artırılmış yerel alan nedeniyle lüminesans şiddeti artmış olur (Vijayakumar vd., 2018).

Yukarıda bahsedilen dikkat çekici özellikler bizi potansiyel nanoteknoloji, katıhal aydınlatma ve fotonik uygulamaları için çeşitli konsantrasyonlarda Dy^{+3} iyonu ve Ag NP ile katkılanmış cam malzemelerini tasarlamaya ve geliştirmeye teşvik etmiştir. Bu tez çalışmasının öncelikli olarak temel amacı, yukarıda belirtilen sorunların çözülmesi için NT iyonu katkılı sodyum alümina borat cam matrisinde NP’lerin oluşturulması ve malzemelerin fiziksel, yapısal, termal, optik ve lüminesans özelliklerinin ileri fonksiyonel malzeme teknolojileri ve nanoteknolojik uygulamalar açısından araştırılıp geliştirilmesidir. Çalışmada optik ve lüminesans özellikleri geliştirilmiş yeni nesil ileri fonksiyonel amorf malzemeler elde edilmiş ve bunların beyaz ışık yayan diyotlar ve sarı lazerler gibi katıhal aydınlatma, katıhal lazer ve nanoteknoloji uygulamalarında kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Katıhal Aydınlatma Teknolojisi

Yapay ya da doğal olarak üretilen ve birbirlerine dönüştürülebilen elektrik, petrol, hidrolik, doğal gaz, rüzgâr, güneş, jeotermal, nükleer gibi birçok farklı enerji çeşidi vardır. Bunlar arasında yer alan elektrik enerjisi insan hayatını kolaylaştıran, gündelik yaşamın temel gereksinimlerinden biridir. Elektrik üretim maliyetinin yüksek olması gerek ülkemiz gerek tüm dünya için yüksek bütçelere ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Elektrik enerjisinin tüketim alanlarına bakıldığında özellikle ısıtma ve soğutma sistemlerinden sonra en büyük kaynağın aydınlatma sistemleri tarafından kullanıldığı bilinmektedir. Dünya genelinde yapılan istatistiksel çalışmalar, elektrik enerjisinin yaklaşık olarak %20-25'i özellikle sanayi ve endüstriyel işletmelerde (%20), mağazalarda (%30), ev ve ofislerde (%40) kullanılan aydınlatma sistemleri tarafından tüketildiğini göstermektedir (Kelso, 2005). Aydınlatma, küresel olarak 650 milyon ton birincil enerji tüketiminden sorumludur ve yaklaşık 1900 milyon ton sera gazı olarak karbondioksit yayılımına neden olmaktadır. Bu değer, dünyadaki taşıtlardan çıkan yayınlamanın %70'ine ve havacılıktan kaynaklanan yayınlamaların üç katına tekabül etmektedir (He vd., 2021). Veriler göz önünde bulundurulduğunda hem enerji tasarrufunun sağlanması hem de sera gazı olarak karbondioksit yayılımının azaltılması için aydınlatma teknolojisinde yeniliklerin yapılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Bilim camiası, insan uygarlığının her alanında aydınlatma ve görüntüleme sistemlerinin önemini vurgulamak için 2015 yılını Uluslararası Işık ve Işık Temelli Teknolojilerin yılı olarak kabul etmiştir. İnsanlık tarihinde hayati bir rol oynayan ışık, 21. yüzyılda teknolojinin vazgeçilmez bir unsuru haline gelmiştir. Özellikle güneş ışığının olmadığı vakitlerde yapay ışığa ihtiyaç duyulur ki bu durum tarihte farklı ışık kaynaklarına olan gereksinimi ortaya çıkarır. Elektriğin icadından önceki zamanlarda aydınlatma ihtiyacı ateş, meşale, kandil, mum, gaz lambası ile sağlanırken elektriğin keşfinden sonra yerini akkor ampullere ve daha gelişmiş araçlara bırakmıştır. İnsanlığın başlangıcından günümüze kadar, bilim camiası, özellikle aydınlatma sistemleri gibi ışık alanındaki uygulamalar için günlük yaşamda yararlı olabilecek malzemeleri ya da cihazları geliştirmeye çalışırken ülkeler de enerji politikalarını enerji verimliliğini arttırıcı yönde hazırlamaktadır.

Karanlığın aydınlatılma gerekliliğinden doğan kaynak arayışının ne zaman başladığına dair somut bir kanıt olmamasına rağmen ilk kontrollü ışık kaynağının ateş olduğu yaygın bir bilgidir. Dünya, ilk kez toplaması kolay olan, doğada rahatlıkla bulunabilen çalıların, odun parçalarının yakılması ile aydınlanmıştır ve binlerce yıl boyunca, odunla körüklenen alev, insanlığı beslemiş, onların sıcak, güvende ve tetikte olmasını sağlamıştır. Yakılan ateş kaynağının biraz ötesine uzanan ışığı, insanların yaşadıkları çevreyi, yolu aydınlatmış ve farkındalıklarını arttırarak düşündüklerinden daha fazlasını yapmalarına izin vermiştir. İnsanlık tarihinde aydınlatma için ilk büyük evrim, gaz ışığı olmuştur (Laquatra ve Potter, 2009). 1792 yılında, bir dökümhanede çalışan William Murdoch, ev aydınlatmasında kullanılmak üzere en iyi yakıtı bulmak için farklı gaz türleri üzerine denemeler yapmış, denemeler sonucunda kömür gazının en kaliteli ışığı ürettiğini ve en etkili yakıt türü olarak armatür sistemlerinde kullanılabileceğini keşfetmiştir. Zaman içerisinde gaz lambalarının kullanımı artarken Thomas Edison'da akkor ampülü icat etmek için çalışmalar yapmıştır. 1835 yılında İngiliz bilim adamları, ark elektrik kullanılarak ışığın üretilebileceğini gösteren bir keşif ile filaman ampülü oluşturma yarışını başlatmışlardır. Diğer taraftan Edison yaptığı çalışmalar sonucunda 1879 yılında adını verdiği akkor lambayı geliştirmeye devam etmiştir (Widagdo, 2006; Fred Schubert ve Kim, 2005). 19. yüzyılın sonlarında bir ampülün ömrünün, 14 saate kadar çıktığı belirlense de Edison, filamanda iyileştirmeler yapmayı sürdürmüştür (Weisbuch, 2019). Yaptığı çalışmalar ile karbon filaman kullanılarak üretilen akkor ampülün ömrünün 1200 saate çıkabileceği sonucunu elde ederek aydınlatma tarihinin başlangıcı olarak kabul edilen akkor lambaları geliştirmiştir (Owens, 2020). Aydınlatma tarihindeki teknolojik gelişim sırası Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.

Çok basit bir ışık kaynağı olan akkor ampullerin enerji verimlilikleri çok düşüktür ve tüketilen enerjinin %90'ından fazlasının ısı nedeniyle kaybedildiği bilinmektedir. Edison'un ilk karbon flamanlı ampülünden bu yana verimlilik artmış olsa da akkor ampul, en uygun maliyetli olmasına rağmen, mevcut piyasa rakipleriyle karşılaştırıldığında hâlâ çok verimsiz bir ışık kaynağı olarak kabul edilmektedir (Owens, 2020). Akkor ampülün geliştirilmesine paralel olarak Alman araştırmacılar, bir tüpten elektrik akımı geçirilerek ışığın üretilabileceğini keşfetmişler ve bunlara floresan tüp veya floresan lamba adını vermişlerdir. Floresan lambalar, akkor ampullere göre daha yüksek enerji verimi, daha uzun kullanım ömrü ve daha düşük güç tüketimi sağladıkları için özellikle ev aydınlatmalarında kullanılmaları yaygınlaştırılmıştır (Owens, 2020; Fred Schubert ve Kim, 2005). Enerji verimliliği, 20. yüzyılın sonunda floresan aydınlatmanın yaygın olarak benimsenmesine yol açsa da daha verimli aydınlatma kaynaklarına olan arayış devam etmiştir.

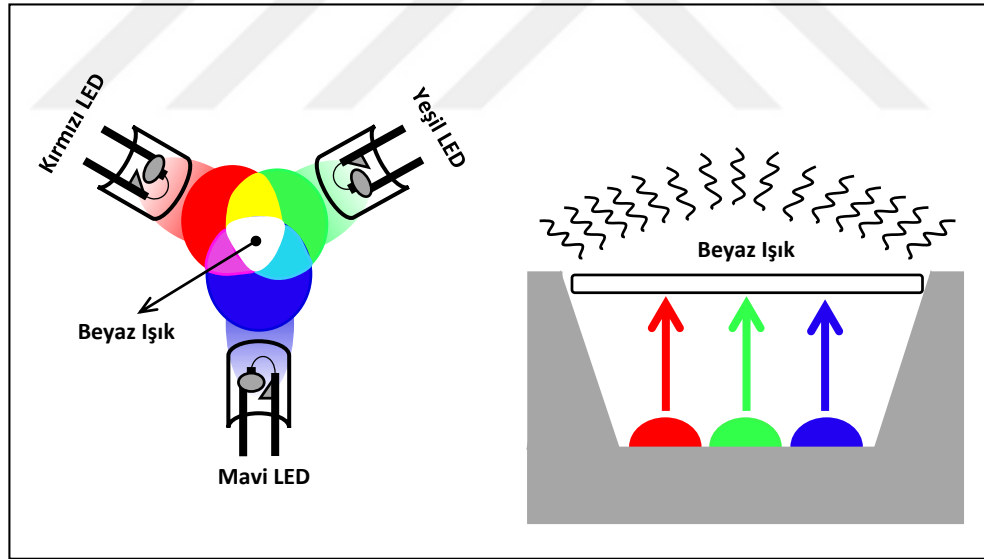


Şekil 2.1. Aydınlatma teknolojisinin tarihçesi.

Amerika Birleşik Devletleri ve diğer birçok ülkede eş zamanlı olarak akkor lambaların kullanımdan kaldırılmasıyla, katıhal aydınlatmanın yani LED tabanlı yeni ışık kaynaklarının piyasaya sürülmesiyle birlikte aydınlatmada yeni bir teknoloji oluşmaya başlamıştır (Lin vd., 2016; Bergh vd., 2001). LED'lere dayalı katıhal aydınlatma, mevcut geleneksel aydınlatma teknolojilerine kıyasla enerji tüketimini önemli ölçüde azaltmaya yardımcı olan, ışık kalitesini iyileştiren ve bakım maliyetlerini azaltan “çığır açan” bir aydınlatma teknolojisi olarak kabul görmüştür. Katıhal aydınlatmanın arkasındaki temel motivasyon enerji verimliliği olsa da LED'lerin aydınlatma sistemlerine tamamen yeni işlevler getirmesi ve ışığı kullanma biçimlerimizi büyük ölçüde geliştirmesi beklenmiştir. LED'ler, trafik ışıkları, işaretler, gösterge panelleri, otomotiv aydınlatması, bilgisayar monitörleri, cep telefonları, çocuk oyuncakları ve ekranlar dâhil olmak üzere pek çok farklı uygulamada kullanılmaktadır. Son zamanlarda LED uygulamaları, daha geniş alanlara yayılarak iç ve dış mekanlarda sokak ve dekoratif aydınlatma olarak geleneksel lambaların yerini almıştır (Xiao vd., 2016). LED teknolojisi, olağanüstü enerji verimliliği, düşük maliyet, arttırılmış güvenlik ve kompakt tasarımından dolayı daha az ağırlık ve paketlenme imkânı sağlayarak kullanıcıların ilgisini çekmiştir. Bu özellikleri sayesinde LED'ler geleneksel lambaların kullanılmadığı uygulamalarda yer almıştır. LED'lerin çalışma prensibi, elektrik akımını doğrudan ışığa dönüştüren yarıiletken bir malzemedeki elektronların hareketiyle ışık yayınlanmasına dayanmaktadır (Bergh vd., 2001). Geleneksel olarak bilinen LED'ler tek renkli ışık üretimi için kullanılırken, ihtiyaçlar doğrultusunda çok renkli veya beyaz ışık üretmek için de

kullanılabilecekleri bulunmuştur. Beyaz ışık üretimi kavramsal olarak bakıldığında bir dizi renk kombinasyonu sonucunda oluşmaktadır. Kırmızı, yeşil ve mavi ışığın birleştirilmesiyle veya mavi ve sarı veya kırmızı ve camgöbeği veya yeşil ve magenta ışıklarının birleştirilmesiyle beyaz ışık oluşturulabilir. 1980’lerde mavi LED’in keşfedilmesiyle, beyaz LED’in (wLED) önü açılmıştır (Owens, 2020; Taguchi, 2008). Geçtiğimiz yıllarda, Isamu Akasaki ve arkadaşları parlak ve enerji tasarruflu beyaz ışık kaynaklarını uyarabilecek mavi LED’lerin keşfi ile 2014 Fizik Nobel ödülünü kazanmışlardır. 2000’li yılların başında üretilen wLED’lerin verimi akkor verimiyle (17 lümen/watt) aynıken 2005 yılında üretilen wLED’lerin verimi ise floresan verimiyle (70 lümen/watt) benzerlik göstermiştir. 2008 yılında üretilen wLED’lerin verimine bakıldığında 100 lümen/watt’a ulaşırken, 2010 yılında üretilen wLED’lerin ise 150 lümen/watt’ın üstünde verime sahip oldukları bilinmektedir (He vd., 2021).

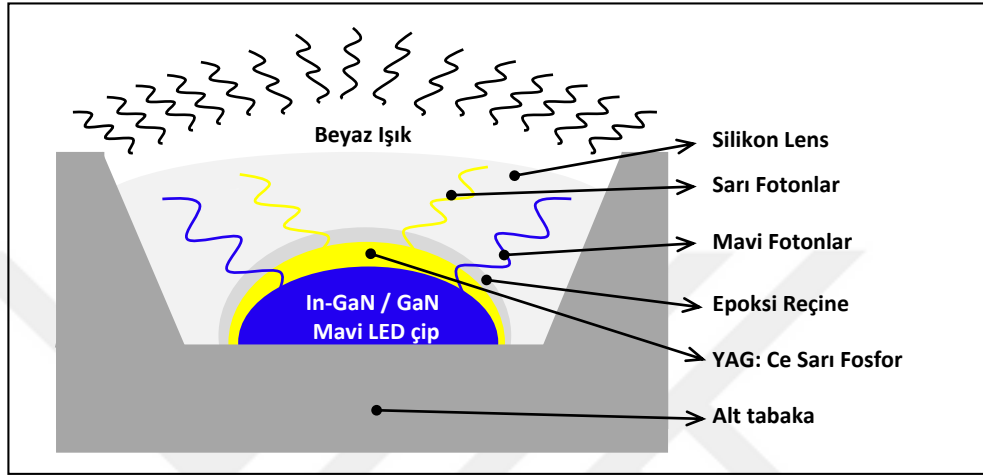
Beyaz ışık oluşturmak için kullanılan çeşitli LED bileşimleri vardır. Bunlardan birincisi Şekil 2.2’de gösterilen birden fazla LED konfigürasyonudur.



Şekil 2.2. Kırmızı-Yeşil-Mavi LED konfigürasyonunun şematik gösterimi.

Kırmızı, yeşil ve mavi LED birleştirilerek yüksek kaliteli beyaz ışık elde edilmesine olanak sağlanmaktadır ancak bu konfigürasyona sahip LED’lerin üretimi maliyetli olduğu için aydınlatmada kullanılması önerilmemektedir (Owens, 2020). Beyaz ışık elde edilmesinde kullanılan bir diğer yöntem ise epoksi reçine kullanarak sarı fosforun (YAG:Ce³⁺ gibi) mavi

veya n-UV yayınlama yapan InGaN/GaN tabanlı LED çiplerle kapsüllenmesidir (Manjeet vd., 2022). Bu yöntem kullanılarak elde edilen wLED'ler i) uyarma kaynağı olarak bir mavi LED çip, ii) uyarılan malzeme olarak sarı ışık yayan bir fosfor, iii) LED çipi ve fosforu bir arada tutmak için epoksi reçine ve iv) üretilen ışığı odaklamak için silikon lensten oluşan bir sisteme sahiptir (Şekil 2.3) (Owens, 2020; Fred Schubert ve Kim, 2005).



Şekil 2.3. Geleneksel wLED şematik gösterimi.

Geleneksel wLED'ler akkor lambalar, floresan tüpler ve ampuller gibi diğer ışık kaynakları ile kıyaslandığında çevre dostu ve uzun ömürlü olmaları, düşük güç tüketimi ve yüksek enerji verimliliği sağlamaları, daha küçük ve istenilen tasarımlarda üretilebilmeleri gibi üstün özelliklere sahip olmalarına rağmen iyileştirilmesi ve geliştirilmesi gereken bazı yanları bulunmaktadır (Gökçe ve Koçyiğit, 2019b; Manjeet vd., 2022). Epoksi reçine yüksek sıcaklıklarda, yüksek güçte ve/veya yüksek enerjili uyarmalarda bozularak düşük lüminesans şiddeti ve renk bozulmaları meydana getirdiği için wLED'in ömrünü ve verimini azaltmaktadır (Chen vd., 2016; Lakshminarayana vd., 2020). Ayrıca, zayıf renk oluşturma indeksine (CRI) ve daha yüksek ilişkili renk sıcaklık değerine (CCT) sahip olmaları uygulama alanlarındaki etkin kullanımlarını kısıtlamaktadır (Jamalaiah ve Khan, 2022). Bu nedenle, araştırmalar herhangi bir kapsüllenmeye ihtiyaç duymayan bunun yanında istenilen şekil ve boyutta kolayca üretilebilen, daha düşük maliyetli, daha dayanıklı, termal ve mekanik olarak daha kararlı ve yüksek geçirgenliğe sahip olan malzeme grupları arasında yer alan cam sistemleri üzerine yoğunlaşmıştır.

Son yıllarda, nanoteknolojik ve ileri fonksiyonel malzemeler üzerine yapılan çalışmalar, en kapsamlı araştırma alanlarından birisi olmaya başlamıştır. Özellikle aydınlatma teknolojisi için çeşitli araştırma ve geliştirme grupları daha yüksek verimlilik ile enerji tasarrufu sağlayabilecek yeni katıhal aydınlatma malzemelerin geliştirilmesine odaklanmışlardır. Bu doğrultuda yapısal, termal, elektriksel, manyetik ve optik özellikleri belirlemede kullanılan ve ileri fonksiyonel malzeme grupları arasındaki en dikkat çekici malzeme olan camlara ilgi giderek artmaya başlamıştır.

2.2. Cam

Hayatımızın pek çok alanında yer alan cam, kelime anlamı olarak parlak ve saydam bir malzemeye atıfta bulunmak için kullanılan eski Latince bir terim olan glæsum'dan türetilmiştir. Belirli oranlarda karıştırılan çeşitli inorganik maddelerin yüksek sıcaklıkta eriyik hâlden hızlı bir biçimde oda sıcaklığına soğutulmasıyla kristallenmesi önlenir, homojen ve saf bir yapıda malzeme oluşur ve cam olarak adlandırılır. Cam, çeşitli alanlardaki uygulamalar için kullanılan, çok önemli optik özellikler sergileyen, kısa menzilli periyodikliğe sahip inorganik malzemelerin bir füzyon ürünü olan amorf yapıda bir katıdır (Shelby, 2005; Paul, 1982). Camlarda soğutma işleminin hızlı bir şekilde gerçekleştirilmesi kristallenme olmadan amorf yapının oluşması için çok önemlidir (Ooi, 2016; Shelby, 2005).

Camın varlığı çok eski tarihlerden beri bilinmesine rağmen, istenilen şekil ve boyutlarda elde edilememelerinden dolayı, ancak 20. yüzyıl başlarından bu yana endüstriyel boyutta kullanılmaya başlanmıştır. Arkeolojik kanıtlar çerçevesinde değerlendirildiğinde M.Ö.7500 yıllarında Mezopotamya ve Mısır'da doğal camın bulunduğu, cam yapım tarihinin de taş boncukları kaplamak için kullanılan camlar biçiminde yaklaşık olarak M.Ö.4000 yılına kadar dayanmakta olduğu ve ilk yapay camın ise M.Ö.1000 yıllarında Finikeliler tarafından elde edildiği bilinmektedir (Ooi, 2016). Camın ışığı geçirme konusundaki benzersiz yeteneği, onu diğer malzemelerden ayıran en önemli özelliklerinden biridir. Bilindiği üzere doğada görünür ışığa saydam olan çok az malzeme vardır. Bu nedenle, camlar yeme-içme kapları, pencereler vb. gibi gündelik hayattaki uygulamalarda kullanılmaların yanı sıra estetik özelliklerinden dolayı gümüşlenerek ayna olarak da kullanılmaktadırlar. Cam, biz fark etmesek de günlük yaşamda merkezi bir rol oynayarak hayatımızı yaratıcı ve renkli hale getirmektedir. Sahip oldukları saydamlık, çizilmeye ve kırılmaya karşı dayanıklılık gibi

özellikleri sayesinde birçok elektronik cihaz için koruyucu bir malzeme görevi görmektedirler. Optiği, matematiği, mimariyi ve resmi daha iyi anlamaya yardımcı olan mercek ve prizmaların üretiminde de camlar önemli bir yere sahiptir (Gautam, 2021). Gözlükler olmasaydı, belki de 60 yaşın üzerindeki çoğu birey bu tezi okuyamazdı. Cam, ışığın iç mekanlara nüfuz etmesine izin vererek ortamdaki kirin daha belirgin hale gelmesine, böylece hijyen ve sağlıkta iyileştirmelerin yapılmasına yol açmıştır (Olumoroti, 2013). Cam %100 geri dönüştürülebilir olup üretimi ucuzlatarak kendisine değer katan ve sonsuza kadar geri dönüştürülebilen tek malzemedir. Tıpta biyo-cam olarak bilinen, vücutta eriyen ve kemiklerle bağ oluşturan ve aktif olarak iyileşmeyi teşvik eden özel bir cam türü de sağlık alanında kullanılmaktadır. Ayrıca, dünyanın farklı bölgelerini birbirine bağlayan ve dünya çapında ağ üzerinden güvenilir, hızlı iletişim ve veri aktarımı sağlayan optik sistemlerde cam fiberler tercih edilmektedirler (Gautam, 2021). Camların saydam olmasından ve daha pek çok önemli özelliğinden yararlanan uygulamalar, birinci yüzyılın başlarında geliştirilmiştir ve günümüzde de var olmaya devam etmektedir. Bununla birlikte son yıllarda camların elektriksel, mekanik ve optik özelliklerinden teknolojik uygulamalar için yaygın olarak yararlanılmaktadır. Camların oda sıcaklığında çok düşük elektriksel iletkenliğe sahip olduğu bilinmektedir. Bir camın sertliği ve elastik modülü temel mekanik özellikleri ile ilgilidir. Camın sertliği, tek tek bağların gücüne ve yapıdaki paketleme yoğunluğuna bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir. Diğer taraftan kırılma indisi, ışığa duyarlılık, fotokromizm, geçirgenlik, ışık saçılması gibi optik özellikler camların ışıkla etkileşimini tanımlamak için önemlidir (Shelby, 2005). Birbirine bağlı tüm bu özellikler ve uygulama alanı çeşitliliği, araştırmacıların ilgisini çekmiş ve camlar üzerindeki çalışmaları günden güne arttırmıştır. Tüm bu kullanım alanları ve işlevleri göz önünde bulundurulduğunda günümüzün “cam çağı” olarak adlandırılması akla yatkındır.

Cam oluşturmak için yeryüzünde en bol bulunan hammadde, erime noktalarını düşürmeye yardımcı olmak için bazı katkı maddeleri ile eritilen ve daha sonra hızla soğutulan temiz kuvars kumudur (Gautam, 2021). Camlar içerdiği elementlerin birleşimine göre organik ya da inorganik olarak sınıflandırılmaktadır. Karbon-karbon zincirlerinin bir araya gelmesiyle organik camlar oluşurken kum, silika, sodyum, borat, kalsiyum karbonat ve fosfat gibi malzemelerin bir araya gelmesiyle de inorganik camlar oluşmaktadır (Shelby, 2005). Ayrıca camlar oksit ve oksit olmayan olarak da sınıflandırılmaktadır. Oksit olmayan camlar temelde halojen ve kalkojenit camlar olarak iki gruba ayrılmaktadır. Halojen camlar zirkonyum veya indiyum bazlı florürlerden meydana gelirken kalkojenit camlar sülfidler ve selenitlerden

oluşmaktadır. Oksit olmayan camlar bazı teknolojilerde kullanılıyor olsalar da ısıya ve neme karşı aşırı duyarlılık, kristallenme kabiliyetlerinin yüksek olması ve görünür bölgede sergiledikleri çok düşük geçirgenlik gibi bazı dezavantajlı özellikler göstermektedirler (Adam, 2002). Diğer taraftan katıhal aydınlatma, nanoteknoloji, fotonik, endüstri, sanayi ve daha pek çok teknolojik uygulama alanlarında yaygın bir şekilde kullanılan telürit (TeO_2), germanat (GeO_2), silikat (SiO_2), fosfat (P_2O_5) ve borat (B_2O_3) camları oksit tabanlı cam aile üyeleri olarak bilinmektedirler. Cam oluşturan oksitler cam ağı oluşturan, cam oluşumunu kolaylaştıran ve koşullu cam yapıcılar olmak üzere üç gruba ayrılır. Ağ oluşturan oksitler, cam yapıcı olarak adlandırılır ve camın temel yapısını meydana getirirler. Silikat ve borat en bilinen cam yapıcılar arasında yer alır. Cam oluşumunu kolaylaştıran alkali oksitler camın erime sıcaklığını düşürücü, viskozitesini ve kimyasal kararlılığını arttırıcı rol oynarlar. Koşullu cam yapıcılar hem cam yapıcı gibi hem de düzenleyici olarak rol alan oksitlerdir. En bilinen koşullu cam yapıcılardan alüminyum oksit ve kurşun oksit camın kristallenmeye karşı direncini, sağlamlığını ve kolay işlenebilirliğini arttırmak için cam matrisine dâhil edilirler (Vogel, 1994). Oksit tabanlı cam malzemeler yüksek geçirgenliğe, yüksek termal kararlılığa, yüksek mekanik dayanıklılığa, iyi kimyasal kararlılığa, düşük erime sıcaklığına, istenilen boyutta ve şekilde kolay hazırlanma koşullarına ve NT iyonlarını yüksek çözme kapasitesine sahip olmalarından dolayı oksit olmayan camlara kıyasla daha çok tercih edilen, en eski ve en çok çalışılan cam grubudur (Mariselvam ve Liu, 2021; Lepine, 2010). Son yıllarda yapılan araştırmalar, özellikle NT iyonu ve metalik NP katkılı oksit camların çeşitli uygulama alanlarındaki potansiyel kullanımlarından dolayı birincil teknolojik değere sahip ileri fonksiyonel malzeme grubunda yer aldıklarını göstermektedir (Jupri vd., 2022).

2.3. Nadir Toprak İyonları

Lantanitler olarak da bilinen NT iyonları atom numarası 57 olan lantan ile atom numarası 71 olan lütesyum arasında yer alır. Ayrıca atom numarası 21 olan skandiyum (Sc) ve atom numarası 39 olan itriyum (Y) da NT iyonlarıyla kimyasal özellikleri bakımından benzerlik gösterdiği için bu element grubu içinde bulunmaktadır (Castor ve Hedrick, 2011). Bu elementlerin çoğu, 1947'de Oak Ridge Ulusal Laboratuvarı'nda keşfedilen radyoaktif prometyum hariç 18. yüzyılın sonları ile 20. yüzyılın başları arasında keşfedilmiştir. Yerkabuğundaki diğer elementler ile kıyaslandıklarında daha az bulundukları varsayıldığı için nadir toprak ismini almışlardır ve periyodik tabloda toplamda 17 NT elementi yer

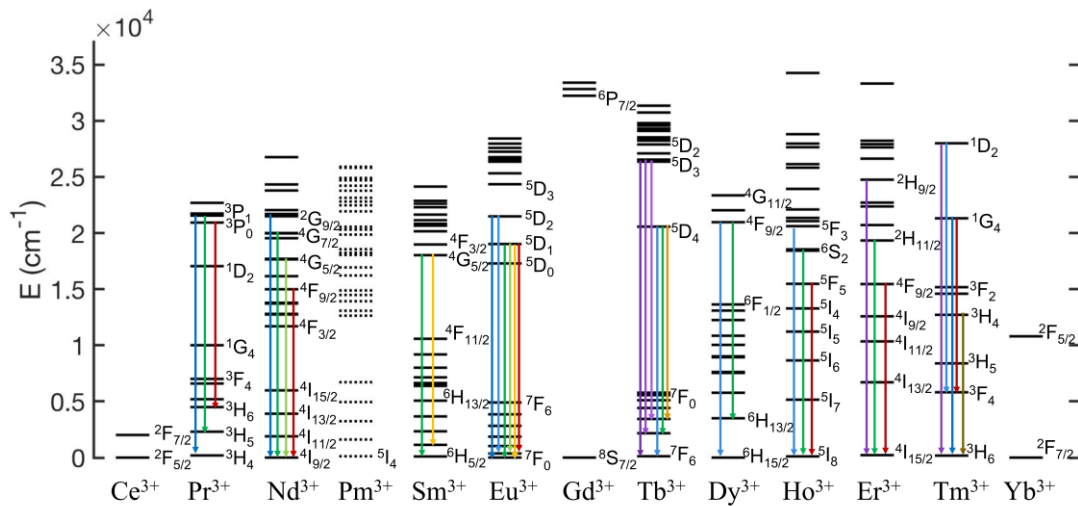
almaktadır. NT iyonları iyonik yarıçaplarındaki farklılıklar sebebiyle sahip oldukları özelliklerine göre hafif ve ağır olmak üzere iki alt gruba ayrılır. Lantan (La), seryum (Ce), praseodim (Pr), neodimyum (Nd), prometyum (Pm) ve samaryum (Sm) hafif NT iyonları olarak kabul edilirken evropiyum (Eu), gadolinyum (Gd), terbiyum (Tb), disprosyum (Dy), holmiyum (Ho), erbiyum (Er), tulyum (Tm), iterbiyum (Yb) ve lütesyum (Lu) ağır NT iyonları olarak kabul edilmiştir. Y ve Sc elementlerinin sahip oldukları kimyasal ve fiziksel özellikler ağır NT iyonlarına benzediği için bu grup iyonları arasında yer almaktadırlar. Hafif NT iyonları arasında yer alan La kamera lensleri, pil elektrotları; Ce katalizör olarak petrol rafinerilerinde, sintilatör olarak tıbbi görüntülemede; Pr mıknatıslar, lazerler, karbon ark lambalar; Nd seramik kapasitörler, mıknatıslar, lazerler; Pm nükleer piller; Sm nötron yakalama dedektörleri, lazerler ve mıknatıslarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ağır NT iyonları arasında yer alan Eu lazerler, fosforlarda; Gd lazerler, mıknatıslar, bilgisayar hafızalarında; Tb floresan lambalar, lazerler, fosforlarda; Dy mıknatıslar, katıhal aydınlatma, lazerler; Ho ve Er lazerler; Tm portatif X-ışını cihazları; Yb kimyasal indirgeyiciler, kızılötesi lazerlerde; Lu pozitron emisyon tomografi tarama dedektörleri gibi alanlarda kullanılmaktadırlar. Diğer taraftan Y mikrodalga filtreleri ve lazerlerde kullanılırken Sc havacılık bileşenlerinde ve cıva-buhar lambalarında tercih edilmektedirler.

NT iyonları kararlı bileşiklerinde genellikle +3 değerlikli olmalarının yanında bazı iyonların +4 (Sm, Eu, Tm, Yb) ya da +2 (Ce, Eu, Tb, Pr) değerlik durumunda da oldukları bilinmektedir. NT iyonları tam dolu olmayan 4f elektronik seviyelerindeki elektronlar tarafından belirlenen farklı özellikler gösterirler. $[Xe] 4f^x 5d^y 6s^2$ ($0 \leq x \leq 14, 0 \leq y \leq 1$) ile temsil edilen elektronik konfigürasyonları Çizelge 2.1’de verilmiştir (Liu, 2020; Chandrasekharan, 2011).

Çizelge 2.1. NT iyonlarının elektronik konfigürasyonu.

Element	Sembol	Elektronik Konfigürasyon	Ln ⁺³ konfigürasyonu
Skandiyum	Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²	
İtriyum	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	
Lantan	La	[Xe]4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁰
Seryum	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹
Praseodim	Pr	[Xe]4f ³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ²
Neodimyum	Nd	[Xe]4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ³
Prometyum	Pm	[Xe]4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁴
Samaryum	Sm	[Xe]4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁵
Evropiyum	Eu	[Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁶
Gadolinyum	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷
Terbiyum	Tb	[Xe]4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁸
Disprosyum	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹
Holmiyum	Ho	[Xe]4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰
Erbium	Er	[Xe]4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹¹
Tulyum	Tm	[Xe]4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹²
İterbiyum	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹³
Lütesyum	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴

NT iyonlarının 4f-4f yayınlanmalarının özellikleri, $4f^{n-1} \rightarrow 5d$ geçişlerinin yük transferi ile belirlenir. Tüm NT'ler, benzer kimyasal özelliklere sahip paramanyetik elementlerdir çünkü hepsinin dış elektron kabukları $5s^2 5p^6$ dizilimindedir. Diğer taraftan NT elementlerinin manyetik davranışı, iç kabuktaki 4f elektron sayısı ile ayırt edilir (Ooi, 2016). Dış kabuk elektronlarının (5s, 5p ve 6s) perdeleme etkisi nedeniyle, 4f orbitalleri çekirdeğe sıkı bağlıdırlar, çevrelerinden izole olduklarından kimyasal bağ yapmazlar, kristal alandan çok az etkilenirler ve sonuç olarak nispeten daha kararlıdırlar. Bu sebeplerden dolayı, 4f orbitallerinin lüminesans yayınlanma bandları çok keskindir ve bu, pek çok uygulama için aranan ve gerekli bir özelliktir (Rivera ve Jr, 2012; Freeman ve Watson, 1962). Şekil 2.4'de NT iyonlarına ait olan enerji seviye yapıları gösterilmiştir. NT iyonlarından Yb^{+3} , Ce^{+3} ve Gd^{+3} basit enerji seviye yapısına sahipken ve Pr^{+3} , Nd^{+3} , Sm^{+3} , Eu^{+3} , Tb^{+3} , Dy^{+3} , Ho^{+3} , Er^{+3} ve Tm^{+3} elementleri daha karmaşık enerji seviye yapısı göstermektedir (Rivera ve Jr, 2012; Freeman ve Watson, 1962; Dieke, 1968).



NT iyonları uzun ömür süreleri, optik uyarılmaya uygun yapıları, farklı uyarılma seviyeleri, görünür ve yakın kızıl ötesi bölgelerdeki yüksek geçirgenlikleri, şiddetli ve keskin soğurma ve yayınlanma piklerine sahip olma gibi önemli optik ve lüminesans özellikler sergiler. NT iyonları sahip oldukları bu üstün özellikleri sayesinde tıpta, güvenlikte, tekstilde, bilgisayar ve ağlarda, uzay ve savunma sanayisinde, mıknatıs üretiminde, iletişimde, floresan lambalarda, fiber optik malzemelerde, lazerlerde, yüksek enerji fiziğinde, seramik ve cam sanayisinde, metalürji sanayisinde, petrol katalizörlerinde, hibrid arabalarda, elektrikli taşıtlarda, renkli ekranlarda, katıhal aydınlatma sistemlerinde, güneş enerjisi panellerinde, rüzgâr türbinlerinde ve birçok temiz enerji teknolojisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Mariselvam ve Kumar, 2016; Castor ve Hedrick, 2011). NT iyonlarının yayınlanma ve soğurma geçişleri, dış kabuklarla perdelenen kabuk içinde meydana geldiği için ana malzemeden nispeten daha az etkilenir. Cam, cam-seramik, seramik, kristal, fosfor gibi pek çok farklı malzeme grubuna katılırsa da meydana getirdikleri yayınlanma ve soğurma bandlarının konumlarında belirgin bir kayma ya da değişim gözlenmezken şiddetlerinde farklılıklar olmaktadır (Manjeet vd., 2022). Bu tez çalışmasında NT iyonu olarak disprosyum kullanılmıştır ve detaylı bilgiler alt bölümde verilmiştir.

2.3.1. Disprosyum Oksit (Dy₂O₃)

NT iyonları arasında yer alan üç değerlikli disprosyum iyonu 1886 yılında Paul Emile Lecoq de Boisbaudran tarafından keşfedilmiştir. Atom numarası 66, atomik ağırlığı 162,50 g.mol⁻¹, erime noktası 1412°C ve kaynama noktası ise 2562°C'dir. Metalik, parlak, çok yumuşak ve gümüş renkli olan Dy, oksijen tarafından yavaş yavaş oksitlene bile oda sıcaklığında havada kararlıdır. 4f⁹ elektronik konfigürasyonuna sahip olan Dy⁺³ iyonu, özellikle görünür bölge için yayınlanma, görünür ve yakın kızılötesi bölge için soğurma spektrumunda sergilediği bandlar ile farklı uygulamalarda kullanılmak üzere araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir (Fatima vd., 2022a). Dy⁺³ iyonlarının taban durum spektrum bilgileri Çizelge 2.2'de verilmiştir (Ooi, 2016).

Çizelge 2.2. Dy⁺³ iyonunun taban durum spektrum özellikleri.

Dy ⁺³ iyonunun spektral özellikleri															
Elektron konfigürasyonu	[Xe] 4f ⁹														
Dy ⁺³ 'ün kısmen dolu yörüngesi	f														
Yörünge momentumu l	3														
Açısal momentum m _l	<table><tr><td>-3</td><td>-2</td><td>-1</td><td>0</td><td>+1</td><td>+2</td><td>+3</td></tr><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr></table>	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑
-3	-2	-1	0	+1	+2	+3									
↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑									
Toplam açısal momentum L = Σ m _l	5 = H														
Toplam spin S	5 * (1/2) = (5/2)														
Toplam momentum J = L + S	5 + 5/2 = 15/2														
Dy ⁺³ 'ün temel durum seviyesi	2s+1L _J → 6H _{15/2}														

Dy⁺³ iyonunun lüminesans spektrumu, 470-500 nm (mavi, ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2}), 570-600 nm (sarı, ⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2}), 640-690 nm (kırmızı, ⁴F_{9/2} → ⁶H_{11/2}) ve 730-780 nm (⁴F_{9/2} → ⁶H_{9/2}) dalgaboyu aralıklarında yayınlanma bandları içerir. ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2}'deki mavi yayınlanma, Dy⁺³ iyonu etrafındaki ortama göre pek değişmeyen bir manyetik dipol (MD) geçişine karşılık gelirken ⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2} geçişinden kaynaklanan sarı yayınlanma, zorlanmış bir elektrik (ED) geçişidir ve NT iyonu etrafındaki kristal alan şiddetinden güçlü bir şekilde etkilenir. Kırmızı yayınlanmaya ait olan ⁴F_{9/2} → ⁶H_{11/2} ise izinli ED geçişine karşılık gelir (Pawar vd., 2017).

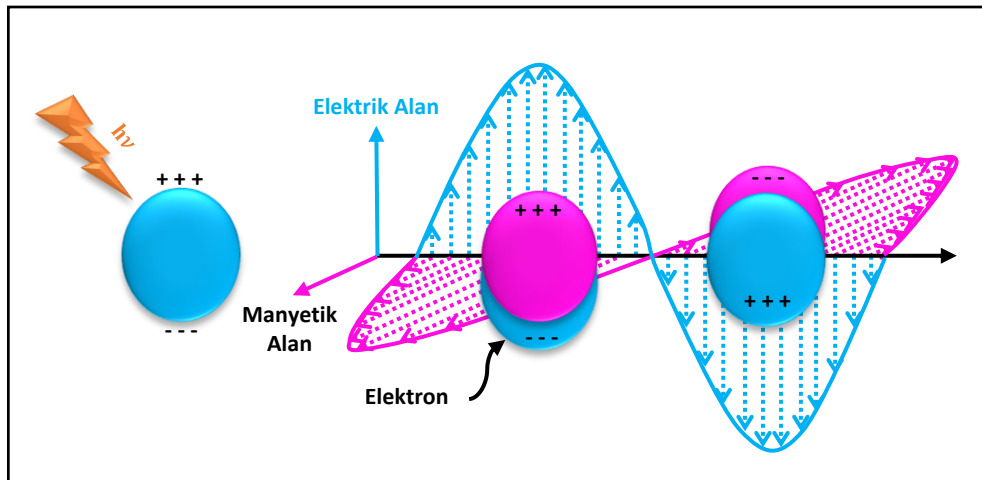
Yayınlanma bandları arasında yer alan sarı ve mavi yayınlanmaların uygun oranında, katıhal aydınlatma teknolojisinde özellikle de wLED’lerde kullanılmak üzere, beyaz ışık yayınlaması elde edilir (Arun Jeganatha Joseph vd., 2021). Diğer taraftan Dy^{+3} iyonları şiddetli sarı yayınlanma meydana getirdikleri için de yaygın olarak lazer ve telekomünikasyon uygulamalarında tercih edilmektedirler. Ayrıca, 470-500 nm aralığında yüksek kuantum verimine sahip olduklarından dolayı görüntüleme cihazlarında ve fiber optik yükselteçlerde de kullanılırlar (Fatima vd., 2022a). Dy^{+3} iyonu kristal (Lan vd., 2022), tek kristal (Liu vd., 2022), nanokristal (Gupta vd., 2022), fosfor (Bi vd., 2022), nanofosfor (Gupta vd., 2023), cam (Maheshwari ve Rao, 2022), cam-seramik (Ye vd., 2022) ve seramik (Ma vd., 2021) gibi birçok farklı malzeme grubuna katılarak çeşitli özellikleri detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Bunlar arasında yer alan birçok cam ailesine; borogermanat (Gökçe ve Koçyiğit, 2019b), borat (Fatima vd., 2022a), telürit (Sharma ve Rao, 2018), fosfat (Kumar vd., 2022), germanat (Kuwik vd., 2019) ve borosilikat (Anu vd., 2022) gibi Dy^{+3} iyon katkısı yapılarak camların katıhal aydınlatma, fotonik, renkli ekranlar, güneş pili, lazer gibi önemli uygulama alanlarında kullanım potansiyelleri araştırılmıştır.

2.4. Metalik Nanoparçacıklar

Nanometre boyutundaki, gümüş (Ag), altın (Au), platin (Pt) ve bakır (Cu) gibi, metalik NP’ler, yığın (bulk) benzerlerine kıyasla olağanüstü optik, elektriksel ve manyetik özelliklerinden dolayı günümüzde bilimsel araştırmacılar ve teknoloji uzmanları tarafından en çok çalışılan nano ölçekli malzeme grupları arasında yer almaktadır (Shalabi, 2020; Hua vd., 2018; Simo vd., 2012; Nikonorov vd., 2010). Nano yapılı malzemelerin özelliklerindeki değişiklikler, yüksek yüzey-hacim oranları (S/V) ve morfolojileri ile ilgilidir. Bu malzemeler, yığın malzemeler ile kıyaslandıklarında yaklaşık bir milyon kat daha fazla olan S/V oranına sahiptir. Bir NP’nin yüzeyinde dağılmış büyük miktarda atom vardır ve bu toplam atomlarının yüzde ellisine tekabül eder. Yüzey atomlarının doymamış kimyasal ortamı tuzak durumlarını ortaya çıkarır ve bu nanomalzemelerin özelliklerini açıklamada önemlidir (Ooi, 2016). Diğer taraftan nanokümeler ve NP’ler genellikle çok kararsız bir yapıya sahiptir ve toplanma eğilimindedirler (Fonseca, 2022). Nanokümelerin veya NP’lerin ana matrise dâhil edilmesi veya gömülmesi bu kararsızlık durumunu çözer (Shang vd., 2014; Yuan vd., 2010; Ohko vd., 2003; Lykhach vd., 2003). Sonuç olarak NP’lerin özellikleri, ana matrise ve ana matristeki diğer yapılarla etkileşimlerine bağlı olarak değişmektedir (Mitra ve De, 2016).

Metalik NP'ler cam (Al-Hadeethi vd., 2022; Keshavamurthy vd., 2021a), cam-seramik (Naranjo ve De Araújo, 2018; Garaia vd., 2018), sıvı kristal (Kaur vd., 2007), fosfor (Liu vd., 2018) gibi farklı malzeme gruplarında çeşitli uygulama alanlarındaki kullanılabilme potansiyellerinin araştırılması için çalışılmıştır. Bu malzemeler arasında yer alan camlar, NP büyütülmesi için tercih edilen istisnai bir matris olarak bilinmektedir (Xiang vd., 2015; Zhong vd., 2013). Tarihsel olarak bakıldığında, NP içeren camlar ilk kez Roma Dönemi'nde geliştirilmiştir (Chatterjee vd., 2016). M.S. dördüncü yüzyıldan kalma Lycurgus Kupası, en bilinen örneklerden biridir ve bu örnek insanlık tarihinde nanoteknolojinin erken bir göstergesi olmuştur. Lycurgus Kupası, Au ve Ag NP'leri (50-70 nm) ile katkılanmış silikat camından yapılmıştır (Amendola vd., 2017). Cam matrislere dâhil edilen NP'lerin özellikleri, küçük boyut, büyük tane sınırı ve kuantum sınırlama etkileri ile ilişkilidir. Kuantum sınırlaması, SPR ve süper paramanyetizma gibi başka boyuta bağlı olan optik ve manyetik özellikler sunar (Ooi, 2016). Böylece, NP'ler cam matrislerin mekanik (modül, mukavemet ve boyutsal kararlılık), termal (iletkenlik, kararlılık, alev geciktiricilik ve ısı bozunma sıcaklığı), elektriksel (iletkenlik ve kapasitans), kimyasal (reaktivite, asit-alkali direnci ve dayanıklılık), yüzey (görünüm), optik (soğurma ve saçılma) ve lüminesans (fotolüminesans) özelliklerini iyileştirebilir ve geliştirebilir (Karmakar, 2016a).

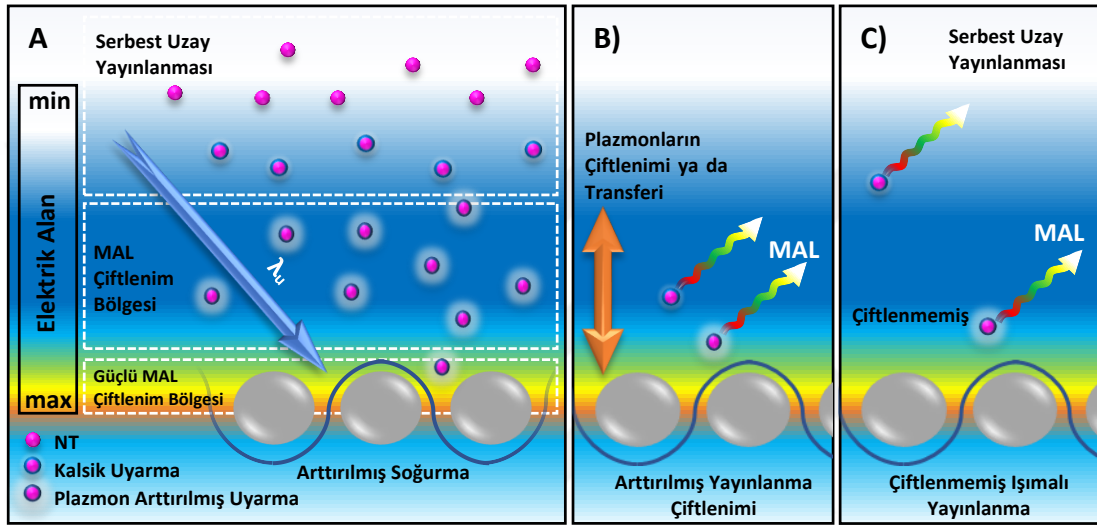
Metalik NP'lerin optik özellikleri SPR ile ilişkilendirilir (Jain vd., 2008). Uygun bir dalgaboyundaki elektromanyetik radyasyonun metalik bir nano yapı ile etkileşime girmesi sonucunda iletkenlik bandı elektronları uyarılarak toplu salınım yaparlar ve bu yüzey plazmon (SP) olarak adlandırılır (Şekil 2.5) (Lakowicz, 2010).



Şekil 2.5. Yüzey plazmon olayı.

SP davranışları ilk olarak 1902’de Wood’un polikromatik ışıkla metalik bir kırınım ızgarasını aydınlatığı ve kırılan ışığın spektrumunda anomaliler olarak adlandırdığı dar koyu bandları gözlemlemesiyle farkedilmiştir (Dulkeith vd., 2002). SP üzerine araştırmalar, klasik elektromanyetik teorisinin kuruluşundan bu yana gelişmiştir. Maxwell’in küresel NP’ler için denklemlerini teorik olarak çözen Gustav Mie 1908 yılında Au nanokürelerin ışınlama altında güçlü parlaklık sergilediğini belirtmiştir. Bu teori, elektromanyetik radyasyonun nanoküreler tarafından saçılmasını ve soğurulmasını açıklamıştır. Metalik NP’lerin optik özellikleri, elektromanyetik radyasyon ve bir metalin iletkenlik bandı elektronları arasındaki etkileşimden kaynaklanır ve bu elektronların toplu titreşimlerine sebep olur. Gelen ışık, iletkenlik elektronlarının salınımlarını sağlayarak NP’lerin ve çevresindeki malzemelerin kutuplanmasından kaynaklanan geri çağırıcı kuvvete ve ışığın düşük dalgaboyu boyutlarında sınırlandırılmasına yol açar. (Ruppel, 1982). Serbest elektronların frekansları ve gelen ışık eşleştiğinde, yapıcı bir girişim meydana gelir ve SPR bandını oluşturur. SPR bandı soğurma spektrumunda n-UV ve görünür bölgede gözlenir ve konumu konak matrise, matrisin kırılma indisine, NP boyutuna ve şekline bağlı olarak değişiklik gösterir (Burda vd., 2005; Rotello, 2004; Link ve El-Sayed, 2003). SPR bandının varlığı malzemenin optik ve lüminesans özelliklerinin geliştirilmesini sağlamaktadır (Kreibig ve Vollmer, 1995). Metalik NP’ler, elektromanyetik radyasyon ile etkileşime girdiklerinde SPR soğurmasının yanında şiddetli bir ışık saçılmasının ve etraflarındaki yerel alanda önemli bir artışın meydana geldiği bulunmuştur (Prasad, 2004; Maier ve Atwater, 2005). Bu özellikten yola çıkarak metalik NP’lerin NT iyonu katkılı camların lüminesans özelliklerini geliştirdiği gösterilmiştir. Metalik NP’lerdeki SPR bandı, uyarma rezonans olduğunda veya SPR dalgaboyuna yakın olduğunda yerel alan artışına neden olur ve bu genellikle NT yayınlanmasında lüminesans artışının olası nedeni olarak kabul edilir (Som ve Karmakar, 2011b; Malta vd., 1985; Selvan vd., 1999; Pan vd., 2010). Bu, Şekil 2.6’da gösterilen metalik NP ile arttırılmış lüminesans (MAL) olarak bilinen foto-fiziksel bir süreçtir (Knoblauch, 2021). Şeklin A bölgesi plazmonların uyarılması sonucu artan soğurma mekanizmasını, B bölgesi klasik olarak ya da plazmonla uyarılmış NT’lerin plazmonla çiftlenimi ile plazmondan ET’ni, C bölgesi ise plazmonlara transfer veya plazmon çiftlenimi meydana gelmediğinde oluşan ısımalı yayınlanmayı göstermektedir. A bölgesinde gösterildiği gibi NT-NP çiftlenimi, NT’lerin soğurma tesir kesitini arttırarak ortamın elektrik alanını arttırır. Bu alan daha sonra mesafeye bağlı olarak bu bölgedeki NT’leri uyarır. Diğer taraftan arttırılmış soğurma mekanizması, yapıda hem klasik olarak uyarılmış hem de plazmon ile uyarılmış NT’lerin oluşumuna yol açar. Arttırılmış yayınlanma mekanizması (B bölgesi) arttırılmış soğurma mekanizmasından

bağımsız olarak hem klasik olarak uyarılmış hem de plazmon ile uyarılmış NT'lerin NP plazmonlarıyla çiftlenimi ya da transferi ile MAL oluşturur. Tam tersi olarak, C bölgesinden de görülebileceği gibi hiçbir çiftlenim olmadığında, klasik olarak uyarılan NT'ler, serbest uzay koşullarında olacağı gibi yayınlanma yaparlarken plazmonla uyarılan NT'ler klasik olarak yine de yayınlanma yapabilirler. Sonuç olarak artırılmış yayınlanma ve soğurma mekanizması NT-NP etkileşimi sonucunda oluşur (Mishra vd., 2013; Hao vd., 2012; Cui vd., 2014).



Şekil 2.6. Metalik NP ile artırılmış lüminesansın şematik gösterimi.

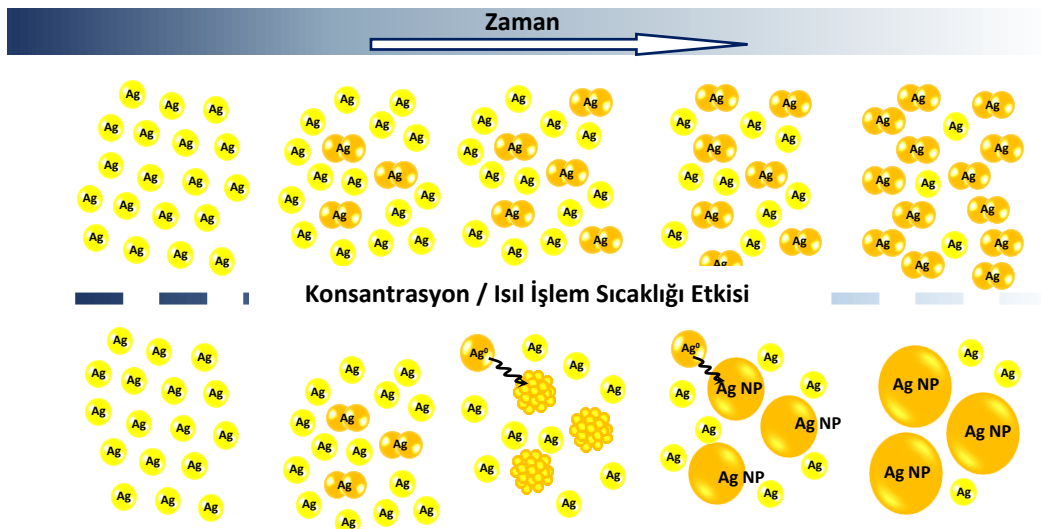
SPR etkisinin araştırıldığı çalışmalardan birinde Ag NP-Er⁺³ katkılı tellürit camlarının spektroskopik özelliklerinin önemli ölçüde geliştiği bildirilmiştir. Bu artışın Ag NP'lerin SPR'si tarafından indüklenen güçlü yerel elektrik alanından ve/veya gümüş NP'lerin yüzeyinden Er⁺³ iyonlarına ET'den kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Amjad vd., 2015b). Gümüş NP dâhil edilmiş Sm⁺³ katkılı alkali borat camlarının fotolüminesans ve spektroskopik özelliklerinin araştırıldığı bir başka çalışmada Ag NP'lerden Sm⁺³ iyonlarına ET ve SPR varlığında gelişmiş yerel alan etkisinden dolayı ilgili özelliklerin arttığı belirtilmiştir (Swetha vd., 2022b). Uygulamalarda kullanılmak amacıyla istenen işlevlere sahip cihazların tasarlanmasındaki en kritik faktör, ilgili nano malzemelerin morfolojileri, boyutları ve kimyasal bileşimleri hakkında kapsamlı bir bilgiye duyulan ihtiyaçtır. Bu nedenle, nano malzemeleri sentezleme nanoteknolojinin gelişim alanının temel bir yönüdür. Özellikle metalik NP katkılı camlar, optoelektronik, fotonik, katıhal aydınlatma, algılama sistemleri,

elektrokimya, kataliz, biyotıp ve sanat gibi farklı alanlardaki çok sayıda potansiyel uygulamaları nedeniyle araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmektedir (Korgel, 2013; Mangin vd., 2014; Llordés vd., 2013). Literatürdeki bilgiler ışığında bu tez çalışmasında Dy^{+3} iyonu katkılı sodyum alümina borat camlarının optik ve lüminesans özelliklerini geliştirmek için metalik NP'ler arasında yer alan gümüş oksit (Ag_2O) katkısı yapılmıştır ve detaylı bilgiler alt bölümde verilmiştir.

2.4.1. Gümüş Oksit (Ag_2O)

Beyaz, parlak ve değerli bir metalik element olan Ag'nin atom numarası 47, atom ağırlığı 107,87 gram, erime noktası $961,9^{\circ}C$, kaynama noktası $1950^{\circ}C$ 'dir. Yer kabuğuna dağılmış bileşikler halinde bulunan gümüş çok eski zamanlardan beri biliniyor olsa da altın ve bakırdan sonra keşfedilmiştir. Gümüş, ışığı çok iyi yansıtan, oksitlenmeye karşı dirençli olan, elektrik ve ısıyı çok iyi ileten bir elementtir. Bileşiklerinde genellikle +1 değerlik alır ve en bilinen bileşikleri gümüş oksit (Ag_2O), gümüş nitrat ($AgNO_3$), gümüş sülfür (Ag_2S), gümüş siyanür ($AgCN$) ve gümüş halojenürlerdir (gümüş klorür ($AgCl$), gümüş bromür ($AgBr$), gümüş iyodür (AgI)). Ag NP'ler sulu çözeltiler, polimerler, kristaller ve camlar gibi çeşitli yapıların içinde elde edilebilmektedirler (Nikonorov vd., 2010). Özellikle camların gümüş NP'lerin oluşumu için elverişli matrisler olduğu bilinmektedir. Genel olarak, farklı değerlik durumlarına sahip Ag türleri, indirgeyici ajan ile eritme ve yeniden ısıtma, sol-jel, iyon değiş-tokuşu, yüksek sıcaklıklarda uzun süreli ısıtma işlemi, eritme-tavlama, UV ışığı/X-ışını/ ^{60}Co γ -radyasyonu veya yüksek enerjili lazer ışıması ile iyon implantasyonu gibi çeşitli yöntemler kullanılarak cam matrise dâhil edilirler (Karmakar vd., 2016b). Tüm bu teknikler arasında en yaygın olarak kullanılan eritme-tavlama yöntemi ile cam matris içerisinde Ag NP'ler oluşturulmaktadır. Cam matris içerisine katkılanan gümüşün indirgenmesi sonucunda konsantrasyona, ısıtma işlem sıcaklığına ve süresine bağlı olarak Ag^+ türleri, Ag kümeleri ve farklı boyutlarda Ag NP'leri elde edilmektedir. Ag^+ iyonları, molekül benzeri Ag kümeleri ve Ag NP'ler ile katkılı camlar, beyaz ışık üretimi ve Si-bazlı güneş pillerinin verimliliğini artırma gibi potansiyel uygulamaları nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmiştir (Som ve Karmakar, 2011a). NT iyonu katkılı camların PL özellikleri genellikle yüksek katkı oranlarında konsantrasyon baskılanması ile sonuçlanmaktadır (Vařák vd., 2021). Bu nedenle, pek çok uygulama alanı büyük miktarda NT iyonlarının dâhil edilmesine izin veren ve düşük fonon enerjisi sergileyen camlarla çalışmayı tercih etmektedir (Canevali vd., 2005; Cao vd.,

2018; Huang vd., 2019). Diğer taraftan, NT iyonu katkılı camların düşük soğurma katsayısı ve kuantum verimliliği de onların uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır (Vijayakumar ve Marimuthu, 2016). NT katkılı camlara dâhil edilen metalik NP'ler, NT iyonlarının PL şiddetini artırarak bu zorlukların üstesinden gelebilir ve böylece yüksek performans gerektiren fotonik, aydınlatma gibi uygulama alanlarında kullanılabilirler (Kamrádek vd., 2019; Baker vd., 2017). NT iyonlarının lüminesans özelliklerini arttırmak için etkili bir yöntem olan Ag türlerinin katkılanması iki şekilde gerçekleşmektedir. Birincisi, izole Ag^+ iyonlarından (Li vd., 2012; Vijayakumar ve Marimuthu, 2016) ve molekül benzeri Ag kümelerinden (Lin vd., 2013; Ma vd., 2014; Tikhomirov vd., 2012) NT iyonlarına ET olmasıdır, ikincisi ise Ag NP'lerin SPR etkisi ile NT iyonlarının etrafındaki yerel elektrik alanı artırmasıdır (Ding vd., 2014; Wei vd., 2012; Zhang vd., 2015; Du vd., 2015; Sun vd., 2015; Meng vd., 2020; Sgibnev vd., 2017). Matris içinde Ag NP'lerin oluşumu farklı şekillerde oluşabilir. İlk olarak her bir Ag^+ iyonu NBO'lardan bir elektron yakalayarak nötr Ag^0 atomunu oluşturur ($Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$). Ag^0 atomları da Ag NP'leri oluşturmak üzere bir araya gelirler. İkinci olarak ise Ag^+ iyonları bir araya gelerek Ag kümelerini oluşturur ($Ag^+ + Ag^+ \rightarrow Ag^{+2} + Ag^0$). Nötr Ag^0 atomları ve Ag^{+2} iyonlarının bir araya gelmesiyle geniş boyut dağılımına sahip Ag kümeleri oluşur. Kümeleşme, ısıtılma boyunca ve konsantrasyonun artmasıyla devam eder ve kümelerin boyutu kritik bir değere yükseldiğinde Ag NP'ler meydana gelir (Simo vd., 2012; Ye vd., 2016). Ag kümelerinin oluşumu ve NP'lerin büyümesi Şekil 2.7'de şematize edilmiştir.



Şekil 2.7. Ag kümelenmesinin ve NP'lerin olası oluşum şeması.

Görünür bölgede güçlü soğurma ve saçılma özelliklerine sahip olan Ag NP'ler, rezonans soğurması sadece NP'lerin şekli, boyutu ve kompozisyona bağlı olmayan, aynı zamanda çevreleyen ortama da güçlü bir şekilde bağlı olan SPR etkilerinden dolayı tercih edilirler. Diğer taraftan camda Ag oluşumu sarının tonlarında renklenmeye neden olur ve bu renklenme, Ag NP'lerin dâhil edildiği cam matrisi ve SPR bandı ile ilişkilendirilir ve bunların yerel dağılımına bağlı olarak da değişebilir (Karmakar vd., 2016b). Ag NP'lerin sahip olduğu tüm özellikler konak matrise, NP'lerin oluşum süresine, çekirdeklenmesine ve büyüme sürecine bağlı olarak değişkenlik gösterebilir.

Son zamanlarda, NT iyonu katkılı camlara dâhil edilmiş Ag NP'ler, diğer malzemelerde elde edilemeyen benzersiz özellikleri nedeniyle çeşitli optik fonksiyonel cihazlar, fotonik, katıhal aydınlatma, lazerler, renkli ekranlar, güneş pilleri ve daha pek çok farklı uygulama alanları için ilgi çekici bir malzeme grubu olmuştur (Hua vd., 2018; Swetha ve Keshavamurthy, 2020; Jupri vd., 2020; Kumada vd., 2019; Rajaramakrishna vd., 2019; Keshavamurthy vd., 2021a). Bu tez çalışmasında Ag NP'ler Ag₂O'nun farklı konsantrasyonlarda kompozisyona dâhil edilmesi ve en iyi konsantrasyon değerine sahip olan malzemenin belirlenen sıcaklıkta farklı sürelerde ısıtılma işlemiyle elde edilmiştir.

2.5. Nadir Toprak İyonu ve Metalik Nanoparçacık Katkılı Camlar

Geçmişten günümüze kadar camlar, farklı ebatlarda kolay bir şekilde elde edilebilme, düşük erime noktası, uygun kırılma indisi ve iyonlaştırıcı radyasyona karşı yüksek koruma yeteneği göstermesi gibi benzersiz özelliklerinden dolayı tıp, endüstri, tarım, nükleer tesisler veya herhangi bir iletişim teknolojisi gibi birçok teknolojik uygulamada kullanılmak üzere tercih edilmektedirler.

NT iyonlarının sahip oldukları uzun yayınlanma ömürleri, dar ve keskin yayınlanma band genişlikleri ve mükemmel foto-kararlılıkları gibi benzersiz lüminesans özellikleri sayesinde katıhal lazerler, optik yükselteçler, renkli ekranlar, fotovoltaiik yoğunlaştırıcılar, sensörler, biyolojik uygulamalar, güneş pilleri ve katıhal aydınlatma sistemleri gibi pek çok teknolojik uygulamada yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Liu vd., 2021; Jha vd., 2012; Bell vd., 2014; Seshadri vd., 2011; Ivankov vd., 2006; Surendra Babu vd., 2007). Diğer taraftan, NT iyonlarının sahip olduğu avantajların yanı sıra düşük foton soğurma tesir kesiti, karmaşık enerji seviye yapısı ve belirli bir matris ortamında birçok ışımasız süreç sergilemelerinden

dolayı nispeten düşük lüminesans verimliliği göstermektedir. Bu sorunların üstesinden gelmek için cam matrise ikincil bir NT iyonu katkısı ya da metalik NP katkısı yapılabileceği üzerine çalışmalar yapılmıştır. Özellikle son on yılda yapılan çalışmalar ile NT iyonu katkılı malzemelerin lüminesans özelliklerinin geliştirilmesinde dikkate değer ilerleme kaydedilmiştir (Liu vd., 2021). Literatürde, metalik NP'nin SPR'si tarafından oluşturulan yerel elektrik alan, NT iyonlarının PL şiddetinin artırılmasında birincil faktör olarak kabul edilirken (Swetha vd., 2022a) elektromanyetik radyasyonun metalik NP'ler tarafından soğurulması ve metalik NP'lerin yakınında bulunan NT iyonlarına ET yapması da ikincil faktör olarak kabul edilmektedir (Shasmal ve Karmakar, 2017).

NT iyonu katkılı cam matrislere dâhil edilmiş metalik NP'ler, bu parçacıkların büyüklüğüne, yoğunluğuna ve dağılımına bağlı olarak malzemenin optik ve lüminesans özelliklerinin geliştirilmesini sağlarlar (Smetanina vd., 2017; Ennouri vd., 2021b; Ricard vd., 1985; Ajami vd., 2015). Yapılan ilk araştırmalara göre lüminesans özelliklerinin geliştirilmesinde Ag NP'lerin SPR bandının önemli bir etkisi olduğu belirtilmiştir. Ag NP'ler ile gelen fotonların etkileşimi, NP'lerin yüzeyinde elektronların toplu salınımına yol açar ve böylece NT iyonlarının yakınında büyük bir lokalize elektromanyetik alan oluşturarak lüminesans özelliklerini geliştirme fırsatı sunar (Saad ve Elhouichet, 2019). Daha sonraki yıllarda araştırmacılar, NT iyon yayınlanmasının artırılmasının, daha küçük plazmonik olmayan molekül benzeri Ag nanokümelerinden veya izole edilmiş Ag^+ iyonlarından bir ET mekanizması ile de sağlanabileceğini keşfetmişlerdir (Eichelbaum ve Rademann, 2009; Wei vd., 2012).

Geçmişten günümüze kadar yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde metalik NP içeren değişen ya da sabit konsantrasyonlarda NT iyonları katkılanmış farklı cam sistemlerinin olduğu ve bu cam malzemelerin fiziksel, yapısal, termal, optik ve lüminesans özelliklerinin fotonik, katıhal aydınlatma, lazer, nanofotonik ve nanoteknoloji gibi uygulama alanları için araştırıldığı ve metalik NP'lerin bahsedilen bu özellikleri geliştirdiği belirtilmiştir. Gümüş NP'lerin, NT iyonlarının lüminesans özelliklerini geliştirdiğini gösteren ilk çalışma Malta ve arkadaşları tarafından 1985 yılında yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada Eu^{+3} yayınlanmasının NP katkısıyla beş kat arttığı gözlenmiştir (Malta vd., 1985). Eu^{+3} katkılı borat camlarında Ag^+-Na^+ iyon değiş-tokuşu yöntemi ile gümüş iyonlarının ve kümelerinin elde edildiği diğer bir çalışmada Eu^{+3} iyonunun yayınlanma şiddetindeki artış Ag türlerinden Eu^{+3} 'e ET ile açıklanmıştır (Jiao vd., 2015). NT iyonlarından Nd^{+3} ile katkılanmış cam ve cam-seramiklere gümüş NP'ler dâhil edilerek yapısal, optik ve spektroskopik özellikleri araştırılmıştır. Yapılan

bu çalışmada PL spektrum şiddetlerinin Nd^{+3} katkı oranının $x=10-15$ mol üzerine çıkmasıyla baskılandığı, ancak Ag NP'lerin dâhil edilmesiyle birlikte daha yüksek katkı oranlarına çıkılabildiği ve böylece yayınlanma şiddetlerinin arttığı belirtilmiştir (Bolundut vd., 2017). Yapılan bir başka çalışmada Ag NP ve Tm^{+3} iyon katkılı bizmut germanat camlarının wLED'ler için kullanım potansiyeli fotoluminesans analizleri ile araştırılmış, NT ve metalik NP katkısının camın luminesans özelliklerini iyileştirdiği belirtilmiştir. Bu çalışma ile wLED'ler için yüksek verimli luminesans malzemelerin sentezlenebileceği sonucuna varılmıştır (Qi vd., 2014). Borat camlarına Eu^{+3} katkısının yapıldığı bir çalışmada luminesans özelliklerinin geliştirilmesi için gümüş iyonlarının ve kümelerinin dâhil edildiği belirtilmiştir (Jiao vd., 2015). Elde edilen sonuçlardan, borat camlarının metalik iyonlar ve NT iyonlarının etkileşim mekanizmaları için önemli bir cam matrisi olduğu bulunmuştur. Reza Dousti tarafından 2017 yılında yapılan çalışmada (Dousti, 2017) Ag NP'lerin Nd^{+3} iyonu katkılı boro-telürit camlarının luminesans özellikleri üzerine olan etkisi incelenmiştir. Camlar eritme-tavlama yöntemiyle sentezlenmiştir ve gümüş NP'lerin çekirdeklenmesi için belirli sürelerde ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Ag NP katkısının boro-telürit camlarının luminesans özelliklerini geliştirdiği ve bu camların katıhal lazerler, sensörler, nanofotonik ve diğer optik cihazlarda kullanılan malzemelere alternatif olabileceği belirtilmiştir. Değişen oranlarda Ag NP dâhil edilmiş Eu^{+3} iyonu katkılı boro-fosfat camlarının yapısal ve optik özellikleri çeşitli analiz yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Camların CIE renk koordinatlarının kırmızı bölgede yer aldığı bulunmuş ve elde edilen sonuçlardan ağırlıkça %0.75 Ag NP içeren boro-fosfat camının görünür lazerde aktif ortam olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Vijayakumar ve Marimuthu, 2016). Bir başka metalik NP olan altın NP'ler ile yapılan çalışmalarda; altın NP dâhil edilmiş kurşun lantanyum-borat camlarının fotonik uygulamalarda kullanımlarının uygun olduğu bildirilmiştir (Rajaramakrishna vd., 2012). Sm^{+3} iyon katkısının sabit tutulduğu değişen oranlarda altın NP dâhil edilmiş sodyum telürit camlarının yapısal ve optik analizlerinden elde edilen sonuçlar, telürit cam nanokompozitlerinin katıhal lazerler ve nanofotonik uygulamaların gelişmesinde faydalı olacağını işaret etmiştir (Mawlud vd., 2017). Ag NP içeren Er^{+3} iyonu katkılı fosfat camlarının termal, yapısal ve optik özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada camlar eritme-tavlama yöntemiyle sentezlenmiştir (Soltani vd., 2016b). Camların termal olarak kararlı olduğu ve termal kararlılık faktörünün Ag NP konsantrasyonunun artmasıyla arttığı bulunmuştur. Luminesans mekanizmasını araştırmak amacıyla Ag NP içeren Eu^{+3} iyon katkılı fosfat camlarının yapısal ve spektroskopik özellikleri üzerinde ısıtılma işlemi etkisi araştırılmıştır (Saad vd., 2017). Elde edilen sonuçlardan, 20 saat ısıtılma işlemine tabii tutulan fosfat camının en yüksek

lümİnesans şİddetine sahip olduğu bulunmuş ve bu camın 615 nm yayınlanmada çalışan görünür lazerler için potansiyel aktif ortam olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. Gümüş NP içeren Tb^{+3} iyonu ile katkılanmış telürit camlarının lümİnesans özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada NP'nin dâhil edilmesiyle lümİnesans veriminin arttığı bulunmuştur (Luciana vd., 2008). Sahar ve Yusoff'un (2015a) yaptığı bir çalışmada Ag NP dâhil edilmiş Sm^{+3} iyonu katkılı magnezyum telürit camlarının optik zellikleri Ag NP etkisi göz önünde bulundurulularak incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda sentezlenen camların nanofotonik uygulamalarda kullanılmak üzere potansiyel birer aday oldukları belirtilmiştir. Yapılan bir çalışmada Eu^{+3} ve Ag NP katkılı borofosfat camının TEM analizlerinden elde edilen sonuca göre cam matris içerisinde oluşan NP'lerin küresel olduğu ve ortalama yarıçap boyutlarının 8,48 nm olduğu bulunmuştur (Vijayakumar ve Marimuthu, 2016). Ayrıca bu çalışmada, Ag NP katkı oranının artmasıyla Ag NP'lerden Eu^{+3} iyonlarına ET olduğu için lümİnesans şİddeti artarken daha büyük konsantrasyonlarda (>0.5 wt) Eu^{+3} iyonlarından Ag NP'lerine geri ET olduğu için lümİnesans baskılanması meydana geldiği belirtilmiştir. Sm^{+3} katkılı alkali borat camlarına gümüş NP dâhil edilerek fotolümİnesans ve spektroskopik özelliklerinin geliştiği bulunmuş ve katıhal cihazlarında kullanılma potansiyellerinin olduğu belirtilmiştir (Swetha vd., 2022b). Tm^{+3} , Er^{+3} ve Ag NP katkılı telürit camlarının sentezlendiği bir çalışmada yakın kızılötesi bölgedeki yayınlanması araştırılmış ve geniş band optik yükselteçlerde kullanılabılır oldukları bulunmuştur (Kindrat vd., 2020). Er^{+3} katkılı kalsiyum florofosfat camının termal, yapısal ve yakın-kızılötesi lümİnesans özellikleri zerine Ag_2O etkisinin araştırıldığı bir çalışmada Er^{+3} iyonunun yakın-kızılötesi yayınlanmasının belirgin derecede arttığı gözlenmiştir (Ennouri vd., 2022). Sm^{+3} katkılı borat camlarının yakın-kızılötesi lineer olmayan optik özellikleri zerine Ag NP'lerin konsantrasyon etkisi araştırılmış ve SPR'nin varlığının ilgili özellikleri geliştirdiği bulunmuştur (Keshavamurthy vd., 2021a). Fotonik uygulamalar için Ag NP ve Er^{+3} katkılı sodyum borat camlarda görünür ve kızılötesi bölgelerdeki PL yayınlanma şİddeti, Ag NP'lerin SPR'si tarafından oluşturulan yerel alan ve Ag NP'lerden Er^{+3} iyonlarına ET sayesinde arttığı belirtilmiştir (Sayyed vd., 2022).

Literatürde telürit, silikat, borotelürit, magnezyum çinko slfofosfat, lityum çinko borat gibi farklı cam kompozisyonlarına optik ve lümİnesans özelliklerini geliştirmek için Dy^{+3} iyonu ile birlikte gümüş katkısı yapılmış, katkı oranı ve ısıl işlem ile cam matrisi içerisinde Ag NP'ler elde edilmiştir. Dy^{+3} katkılı telürit cama Ag_2NO_3 katkılanmış ve 340°C'de 3, 9 ve 15 saat ısıl işleme tabi tutularak cam kompozisyonu içerisinde NP'ler oluşturulmuştur (Dousti ve Hosseinian, 2014). 9 saat ısıl işlem görmüş camın en yüksek

yayınlanma şiddetine sahip olduğu, 15 saat ısıtma işlemi ile NT iyonundan NP'ye ET olduğundan dolayı lüminesans baskılanması meydana geldiği belirtilmiştir. Ag NP içeren Dy^{+3} katkılı silikat camların optik özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada, ısıtma süresi arttıkça SPR bandı daha belirgin ve şiddetli hale gelirken yayınlanma band şiddetinin azaldığı ve en şiddetli yayınlanmanın ısıtma işlemi görmemiş camda meydana geldiği bulunmuştur. Burada, uyarma enerjisi, Ag NP'lerin SPR bandından daha düşük enerjide olduğu için Dy^{+3} iyonlarının $^4I_{15/2}$ uyarılmış durumu, NP'lerin plazmonik soğurması ile rezonanstır. Bu, donörden (Dy^{+3} iyonları) akseptöre (Ag NP'ler) ışımaz rezonans ET için gerekli bir durum olduğundan dolayı PL spektrumundaki baskılanma iyonun parçacığına ET ile ilişkilendirilmiştir (Amjad vd., 2015a). Dy^{+3} iyonlarının yayınlanma spektrumunu elde etmek için kullanılan uyarma dalga boyu (451 nm), Ag NP'lerin SPR bandından (427 nm) daha düşük enerjiye sahip olduğu için rezonans durumundadırlar ve bu Dy^{+3} iyonundan Ag NP'ye geri ET'ye sebep olduğu için yayınlanma şiddetindeki azalma bu şekilde açıklanmıştır. Dy^{+3} katkılı telürit camına gümüş ve titanyum çift NP katkısı yapılan iki çalışmadan birinde, çift NP katkısı sonucunda oluşan SPR bandları görünür bölgedeki Dy^{+3} yayınlanmasının şiddetini arttırmış ve bu camların optik cihazlarda kullanılabilecekleri belirtilmiştir (Mohd Saidi vd., 2018). Diğer çalışmada ise yüksek kuantum verimlerine sahip olan camların elde edildiği ve özellikle katıhal lazerlerde geniş kullanım alanlarına sahip olduğu bildirilmiştir (Ahmadi vd., 2018). Aydınlanma cihazları için Ag NP içeren Dy^{+3} katkılı telürit camlarının sentezlendiği bir çalışmada CIE renk koordinatları ve lüminesans analizleri yapılmıştır. Elde edilen verilerden sentezlenen bu camların yakın beyaz ışık yayınladıkları ve aktif olarak kullanılan aydınlatma cihazlarına alternatif olabileceği vurgulanmıştır (Hua vd., 2018). Eu^{+3} ve Dy^{+3} tek ve çift katkılı telürit camlarına dâhil edilen Ag NP'leri Ag^+-Na^+ iyon değiş-tokuş yöntemi ile elde edilmiştir. Lüminesans özelliği geliştirilmiş Eu^{+3} - Dy^{+3} çift katkılı telürit camlarının mavi çiple uyarılmasının ardından beyaz ışık yayınlanması sergilediği ve wLED'ler için potansiyel bir uygulamaya sahip oldukları gösterilmiştir (Yu vd., 2018b). Yapılan bir başka çalışmada Ag NP'lerin beyaz ışık uygulamaları için borotelürit camlarda Dy^{+3} iyonlarının lüminesans özelliklerini arttırdığı ve CCT değerlerinin 3717 ile 3800 K arasında değiştiği bulunmuş ve mevcut camların UV lambası ile uyarıldığında soğuk beyaz ışık yayınlatabilecekleri bildirilmiştir (Vijayakumar VD., 2018). Ag türleri ve NT (Dy^{+3} , Sm^{+3} , Tb^{+3}) katkılı $68SiO_2-16BaF_2-13K_2CO_3-3La_2O_3-1RE-1Ag$ camlarının eritme-tavlama yöntemiyle sentezlendiği bir çalışmada lüminesans artışının (Sm^{+3} için 76 kat, Dy^{+3} için 41 kat) sebebi Ag^+ 'dan NT iyonlarına ET olduğu belirtilmiştir (Wei vd., 2012). Dy^{+3} katkılı magnezyum çinko sülfosfat camlarının spektroskopik ve fiziksel özellikleri üzerine Ag NP etkisinin araştırıldığı bir

çalışmada SPR varlığına bağlı olarak lüminesans şiddetinin arttığı ve Ag NP'lerden Dy^{+3} iyonlarına ET olduğu bulunmuştur (Ahmadi vd., 2018). Ag NP, Eu^{+3} ve Dy^{+3} iyonları içeren sodyum çinko fosfat camlarının yapısal, lüminesans ve spektroskopik özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada Ag NP'ler ve Dy^{+3} iyonlarından Eu^{+3} iyonlarına çift taraflı bir ET'nin olduğu ve böylece lüminesans şiddetinin arttığı bulunmuştur. Ayrıca, Ag NP'lerin ve Ag nanokümelerinin varlığında uyarılmış Dy^{+3} iyonları Eu^{+3} ile enerji alışverişinde bulunduğu ve değişen tonlarda beyaz renk ürettikleri için LED cihazlarının geliştirilmesinde faydalı olacakları belirtilmiştir (Saad ve Elhouichet, 2019). Ag NP'lerin Dy^{+3} katkılı lityum çinko borat camların spektroskopik ve lüminesans özellikleri üzerindeki etkisinin araştırıldığı bir çalışmada gümüş NP varlığının lüminesans özellikleri arttırdığı ve katıhal lazer uygulamalarında kullanılabileceğini belirtmişler (Ande vd., 2021).

Hazırlama koşulları, fiziksel ve kimyasal özellikler, katkılanan NT iyon ve metalik NP türü ve yapısal karakteristikler arasındaki ilişkiler yeni malzemelerin sentezlenmesi ve var olanların optimize edilmesinde önemli bir rol oynar. Bilim ve teknolojinin öngördüğü bu gereksinim ve literatür araştırmasından elde edilen bilgiler ışığında bu tez çalışmasında oksit cam aile grubu arasında yer alan ve üstün özelliklere sahip olan borat cam sistemleri tercih edilmiştir ve detaylı bilgiler alt bölümde verilmiştir.

2.5.1. Borat Camları

Yüksek geçirgenlik, düşük erime sıcaklığı, yüksek NT çözünürlüğü ve termal kararlılık özellikleri borat (B_2O_3) ağını diğer cam oluşturuks oksitlerden daha iyi hale getirir (Fatima vd., 2022b; Manjeet vd., 2022). Borat camlarının erime sıcaklığının düşük olması diğer camlara göre zaman, maliyet ve enerji kullanımı açısından üretimde tasarruflu olmaya olanak sağlar. Diğer taraftan tek başına en güçlü cam oluşturma kabiliyetine sahip olan B_2O_3 , alkali veya alkali toprak iyonları gibi ağ düzenleyiciler ile bir araya gelerek de uygun matrisler oluşturmaktadır (Hameed vd., 2021).

NT iyonu katkılı borat camlarında bulunan çarpıcı özellikler, onu daha iyi kuantum verimliliğine sahip lüminesans ürünler hazırlamak için mükemmel bir konak haline getirir. Borat camlarının sahip olduğu pek çok avantajına karşın, kuantum verimini güçlü bir şekilde azaltan ve ışımasız bozunmayı arttıran oksitlerin germe titreşimi nedeniyle $\sim 1300-1500\text{ cm}^{-1}$ gibi büyük bir fonon enerjisine sahip olmaları onların dezavantajlı yönüdür. Bu durum

özellikle iyi optoelektronik araçların tasarlanmasında borat camlarının kullanılmaları açısından sorun teşkil etmektedir (Sundari vd., 2010). Sorunun çözülebilmesi için cam kompozisyonuna ağır metal oksitler eklenerek borat camının sahip olduğu bu yüksek fonon enerjisi azaltılabilir (Lakshminarayana vd., 2018). Böylece ışımasız relaksasyon en aza indirilerek ışımasız yayınlanmaların sayısı dolayısıyla da kuantum verimi arttırılabilir. Borat cam matrisine ağ düzenleyici olarak davranan alüminyum oksit (Al_2O_3) dâhil edilmesi, NT katkılı borat camının yayınlanma özelliğini, kimyasal ve termo-mekanik kararlılığını arttırır (Shelby, 2005). Özellikle, lazer cam bileşimleri için Al_2O_3 , gelişmiş kimyasal direnç, iyi mekanik dayanıklılık ve daha düşük termal genleşme katsayısı sağladığı için tercih edilir (He vd., 2017). Ayrıca Al_2O_3 'ün borat camlara eklenmesi, camın kararlılığını arttırırken kristalleşmeyi etkin bir şekilde en aza indirir ve cam yapısını değiştirir (Wullen ve Warmuth, 1993). Diğer taraftan, saf borat cam konakları higroskopiktir (nem çekme), bu da camların fonksiyonel özellikleri üzerinde olumsuz bir etkiye neden olur. Borat cam matrisleri ağ yapısını kolaylaştıran oksitler olarak bilinen alkali/alkali toprak oksitlerle (Na_2O , Li_2O , K_2O gibi) birleştiğinde, nem çekme özelliği azalarak cam oluşum kabiliyeti, kimyasal ve mekanik dayanıklılık artar (Jagannath vd., 2020; Fatima vd., 2022a). Bu da onları akıllı cihazlar da dâhil olmak üzere fonksiyonel uygulamalarda önemli bir konuma getirir (Jagannath vd., 2020). B_2O_3 'ün yapısı üç koordineli borondan $[BO_3]$ oluşur ve herhangi bir alkali oksit katkısı $[BO_3]$ birimlerini dört koordineli $[BO_4]$ birimlere dönüştürür ve yapı içerisinde köprü oluşturmayan oksijen (NBO) iyonları meydana getirir (Edukondalu vd., 2013; Lakshminarayana vd., 2017a). Diğer taraftan, alkali oksit içeriğinde daha fazla bir artış olduğunda, NBO sayısı artar ve asimetrik $[BO_3]$ oluşumu ile birlikte $[BO_4]$ 'ün $[BO_3]$ birimlerine geri dönüşümü meydana gelir (Abdel-Baki ve El-Diasty, 2006). NBO'lu ya da NBO'suz farklı borat birimlerinin oluşumu, camın yoğunluğunu, molar hacmini, iletkenliğini, NT iyonu etrafındaki yerel alanın asimetrik ya da simetrik olma durumunu ve optik band aralıklarını etkileyerek fiziksel, yapısal ve optik özelliklerde farklılıklar oluşturabilir (Saddeek vd., 2016; Rao vd., 2012). Bazı geçiş metalleri, metalik NP'ler ve NT iyonları ile katkılanmış borat camları bilimin ve teknolojinin ihtiyaçları ve gelişimi doğrultusunda çeşitli uygulamalarda kullanım potansiyeline sahip oldukları için araştırmacılar tarafından en çok çalışılan cam matrislerinden birisi olmuştur. Metalik NP katkısının araştırıldığı çeşitli cam sistemleri arasında borat tabanlı camlar, özellikle de alkali borat tabanlı cam matrisler, daha düşük cam işleme sıcaklıkları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bu düşük cam işleme sıcaklıkları (erime ve cam geçiş sıcaklıkları), oksidasyon durumlarını azaltarak metalik NP'lerin yüksek verimle elde edilmesine olanak sağlar (Jagannath vd., 2020). NT iyonu

katkılı borat camlar katıhal aydınlatma, lazer, optoelektronik cihazlar, güneş pili, renkli ekranlar, biyomedikal, gama ışını zırlaması gibi pek çok farklı uygulamada kullanılmaktadır (Fatima vd., 2022a).

Literatürden elde edilen bilgilerden yola çıkarak bu tez çalışmasında üretim maliyetinin düşük olması, yüksek katkı oranlarında NT ve NP katkısına izin vermesi ve yukarıda bahsedilen pek çok önemli özelliğe sahip olmasından dolayı borat camları tercih edilmiştir. Bildiğimiz kadarı ile Dy^{+3} -Ag ve Dy^{+3} -NT-Ag katkılı borat camların optik ve lüminesans özelliklerinin nanoteknoloji, fotonik, katıhal aydınlatma gibi teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyellerinin araştırıldığı sınırlı sayıda çalışma vardır (Eichelbaum ve Rademann, 2009; Vijayakumar vd., 2018; Mallur vd., 2017; Ahmadi vd., 2018; Saad ve Elhouichet, 2019; Hua vd., 2018; Yu vd., 2018b; Mohd Saidi vd., 2018). Borat camlarının fiziksel, yapısal ve optik bazı özelliklerinin geliştirilmesi için bu cam sistemlerine ait olan kompozisyona Na_2O ve Al_2O_3 eklenmiştir. Dy^{+3} sahip olduğu sarı ve mavi yayınlanma bandları oranı uygun olduğunda beyaz ışık yayınlaması yapması ve ilgili renk bölgelerinde şiddetli yayınlanma göstermesinden dolayı katıhal aydınlatma teknolojisinde özellikle de wLED’lerde ve sarı lazerlerde kullanılabildikleri için sodyum alümina borat camlarına katkılanmıştır. Sentezlenen camların optik ve lüminesans özelliklerini geliştirmek için Dy^{+3} katkılı sodyum alümina borat camlarına gümüş dâhil edilmiştir. Cam kompozisyonunda gümüş kümelerinin ve NP’lerin oluşması için farklı katkı oranları ve belirlenen bir sıcaklıkta farklı sürelerde ısıtım işlemi uygulanmıştır.

Dünya genelinde, enerji kaynaklarının kullanımı her geçen gün daha kısıtlı hale gelmektedir. Bu da enerji kullanımında olası bir kıtlık durumunun kaçınılmaz olacağının göstergesidir. Gelecekteki enerji kıtlığı ve çevre kirliliği göz önüne alındığında, insanların çevre dostu, yüksek verimli ve enerji tasarruflu olan aydınlatma cihazlarına olan ilgilerinin ve kullanma isteklerinin artacağı ortadadır. Yukarıda açıklanan bilgiler doğrultusunda bu tez çalışması ile literatürde bildiğimiz kadarıyla ilk kez Dy^{+3} -Ag NP katkılı sodyum alümina borat camları sentezlenmiş olup fiziksel, yapısal, termal, optik ve lüminesans özellikleri nanoteknoloji ve katıhal aydınlatma uygulamaları açısından araştırılmıştır.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu tez çalışmasında sodyum alümina borat cam malzemeleri H_3BO_3 (%99.99, Alfa Aesar), Al_2O_3 ($\geq 99.5\%$, Sigma Aldrich) Na_2CO_3 ($\geq 99.5\%$, Sigma Aldrich), Dy_2O_3 ($\geq 99.99\%$, Sigma Aldrich) ve Ag_2O ($\geq 99.99\%$, Sigma Aldrich) gibi yüksek saflık yüzdelerine sahip oksit tozları (Resim 3.1) kullanılarak geleneksel eritme-tavlama yöntemiyle sentezlenmiştir. Oksit tozlar Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Fizik Bölümü Lüminesans Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan 10^{-4} hassasiyetteki AND marka HR-250AZ model hassas terazi kullanılarak tartılmıştır (Resim 3.1). Tartılan oksit tozların karıştırılması için agat havan, karışımın fırın içerisine konulması için alümina kroze, eriyik haldeki malzemenin şekil alıp cam formuna dönüşmesi için de paslanmaz çelik kalıplar kullanılmıştır (Resim 3.1).



Resim 3.1. Oksit tozlar, hassas terazi, sentezde kullanılan paslanmaz çelik kalıp, alümina kroze, maşa ve agat havan.

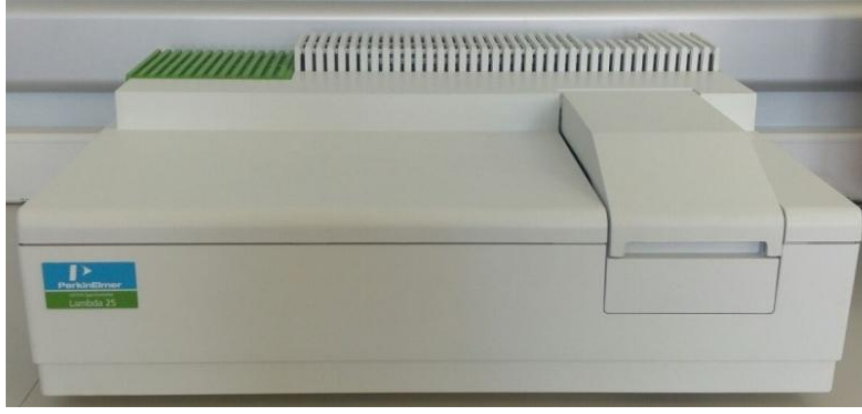
Eritme ve tavlama işlemleri sırasıyla Carbolite marka yüksek sıcaklık fırını ve Protherm marka kül fırınında gerçekleştirilmiştir (Resim 3.2). Elde edilen camların optik ölçümleri için zımparalama ve parlatma işlemlerinin yapılması gerekmektedir. Öncelikle farklı kalınlıklardaki (100, 120, 180, 360, 600, 1000, 2500) zımparalar kullanılarak camların kalınlıkları inceltilmiş, daha sonra parlatma çuhası, elmas pasta ve alümina tozu ile parlatma işlemleri yapılmıştır. Tüm bu zımparalama-parlatma işlemleri laboratuvarımızda bulunan Buehler Minimet1000 model zımparalama-parlatma cihazı (Resim 3.2) kullanılarak

gerçekleştirilmiştir. Camların yoğunlukları AND marka hassas terazi (HR-250AZ) ve yoğunluk belirleme kiti (Resim 3.2) kullanılarak ölçülmüştür.



Resim 3.2. Eritme ve tavlama için kullanılan fırınlar, zımparalama- parlatma cihazı ve ekipmanları, hassas terazi ve yoğunluk belirleme kiti.

Camların kırılma indisleri Abbe refraktometresi (Schmidt+Haensch) ile 589 nm (sodyum lamba) ışık kaynağı kullanılarak ölçülmüştür. XRD analizleri PANalytical Empyrean XRD cihazı ile $2\theta=10-90^\circ$ aralığında Cu-K α ışınları kullanılarak $10^\circ/\text{dakika}$ tarama hızı ile elde edilmiştir. Gümüş NP'lerin varlığı ve boyutları Lantan hekzaborür (LaB₆) elektron tabancalı, 40-120 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan Hitachi HT-7700 marka TEM kullanılarak belirlenmiştir. Gümüş NP'lerin ortalama yarıçapı ImageJ programı kullanılarak hesaplanmıştır. Cam matrisi içindeki titreşim modları ve değişen bağ yapıları WITech alpha 300R model micro raman spektrometre cihazı ile $0-1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında 532 nm'de 100mW'a kadar çıkabilen hava soğutmalı lazer kullanılarak belirlenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen BAN0.5Dy1.0Ag camının cam geçiş (T_g), kristallenme (T_c) ve erime sıcaklıkları (T_m) termal analiz yöntemi ile tespit edilmiştir. Termal analizler $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızına ayarlanan 25-1200°C sıcaklık aralığında çalışan NETZSCH marka 449F3-1593-M model DSC-STA cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örneklere ait soğurma ve geçirgenlik spektrumları, kesme kenarı dalgaboyu değerleri (λ_{kesme}), soğurma katsayısı (α) ve optik band aralığı enerjisi (E_g) değerleri Perkin Elmer Lamda 25 UV-Vis ve 950 UV-Vis-NIR spektrometreleri (Resim 3.3) kullanılarak belirlenmiştir.



Resim 3.3. UV-Vis spektrometresi.

Örneklerin PL uyarma ve yayınlanma spektrumları laboratuvarımızda bulunan Horiba Jobin Yvon marka FluoroMax-4 spektrofotometre cihazı (Resim 3.4) ile ölçülmüştür.



Resim 3.4. Fotolüminesans spektroflorometresi.

Lüminesans bozunma analizleri FLS 1000 (Edinburgh Instruments, UK) model spektrometre cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Malzemelerin Sentezi

Cam malzemeler eritme-tavlama, sol-jel ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri olmak üzere farklı teknikler kullanılarak sentezlenebilir. Eritme-tavlama yöntemi, camların hazırlanması için bulunan ilk tekniktir. Bu yöntemde inorganik hammaddeler, bileşimlerine göre doğru bir şekilde tartılır. Daha sonra bu hammaddeler havanda tokmak veya bilyalı değirmen ile cam kompozisyonuna bağlı olarak çözücü ortamda belirli bir süre öğütülerek karıştırılır. İyi karıştırılmış ve kurutulmuş bileşenler, cam kompozisyonuna bağlı olarak seramik, alümina veya platin kroze konulduktan sonra eritme için programlanabilir sıcaklık kontrollü bir fırına yerleştirilir. Fırında belirli bir süre duran homojen bileşenler eriyik hale gelir ve farklı bir fırındaki grafit ya da paslanmaz çelik kalıba dökülerek cam formu oluşturulur. Oluşturulan camlar, şekillendirme ve sonraki soğutma sırasında ani sıcaklık değişimi nedeniyle termal strese maruz kalmaması için cam geçiş sıcaklığından nispeten düşük olan bir sıcaklıkta belirli bir süre tavllanır ve daha sonra fırın içerisinde oda sıcaklığına ulaşana kadar soğumaya bırakılır (Yadav ve Singh 2015a; Yadav ve Gautam, 2015b). Sol-jel yönteminde, ham maddelerin kolloidal bir çözeltisi (sol) jelatinli bir maddeye (jel) dönüştürülür. Bu yöntemde eritme ve tavlama gerekliliği yoktur. Çeşitli organik bileşiklerden oluşan ince taneli jel yığınları belirli bir sıcaklıkta tavllanır ve ardından tavllanmış jel, tavlama sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta sinterlenir. Bu işlem sırasında hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları olmak üzere iki reaksiyon gerçekleşir (Yadav ve Gautam, 2014). Sol-jel, uygun maliyetli ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebiliyor olmasına rağmen çok basamaklı ve zaman alıcı olduğu için cam malzemelerin sentezinde daha az tercih edilen bir sentez yöntemidir. 1940'ların başında geliştirilen kimyasal buhar biriktirme yöntemi yığın camların hazırlanması için kullanılmaktadır (Yadav ve Gautam, 2014). Cam malzemenin oluşumunu, ilk metal halid buharının termal olarak aktive edilmiş homojen oksidasyonu veya hidrolizi takip eder. Oksidasyon veya hidroliz reaksiyonu, bir oksijen-hidrojen alevi veya oksijen plazması ile aktive edilir. Bu yöntemde, başlangıç bileşenleri oda sıcaklığında sıvıdır ve alkali halojenürler, alkali toprak, geçiş metalleri veya NT elementleri ile karşılaştırıldığında kaynama sıcaklıkları çok düşüktür. Hammaddelerin saflaştırılması, erime noktalarının altında tekrar damıtma yapılarak sağlanır. Bu yöntem, ultra yüksek saflıkta camların hazırlanması için avantajlıdır (Yadav ve Gautam, 2014). Bu üç farklı yöntem arasında eritme-tavlama, tek

kristal veya çok kristalli seramiklere kıyasla büyük boyutlu malzemelerin elde edilmesi için kullanılan avantajlı bir yöntem olmasının yanında çok iyi bir kompozisyon esnekliği sağladığı için de amorf malzeme çalışanları tarafından tercih edilmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında, camlar 4 farklı grupta eritme-tavlama yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Camların isimlendirmeleri kompozisyonda yer alan B_2O_3 için B, Al_2O_3 için A, Na_2O için N, Dy_2O_3 için Dy ve Ag_2O için Ag kullanılarak $BANxDy-yAg$ ve $BAN0.5Dy1.0Ag-ts$ şeklinde yapılmıştır. Sentezlenen cam kompozisyonları ve isimlendirmeleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Çizelge 3.1’de yer alan 1. Grup taban camı belirlemek ($BANxDy$, $x=0.1, 0.5$ %mol), 2. Grup belirlenen taban cama farklı katkı oranlarında Ag_2O katkısı yapmak, Ag NP’ler oluşturmak ve en iyi katkı oranını elde etmek ($BAN0.5Dy-yAg$, $y=0.5, 1, 2$ ve 5 % ağırlık), 3. Grup elde edilen en iyi Ag_2O katkı grubu camına belirlenen bir ısıtma işlem sıcaklığında farklı sürelerde ısıtma işlem yaparak Ag NP’lerin boyutlarını büyütmek ($BAN0.5Dy1.0Ag-ts$, $t=2, 6$ ve 10 saat) ve son olarak 4. Grup en iyi Ag_2O katkısına sahip cam matrisi üzerine Dy_2O_3 konsantrasyon etkisini ($BAN1.0Ag-xDy$, $x=0, 0.1, 0.5, 0.75$ ve 1 % mol) belirlemek için hazırlanmıştır.

Çizelge 3.1. Sentezlenen cam kompozisyonları ve isimlendirmeleri.

Cam ismi	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	Dy_2O_3	Ag_2O	Isıl işlem süresi (saat)
1. Grup						
$(75-x)B_2O_3-15Na_2O-10Al_2O_3-xDy_2O_3$ ($x=0.1$ ve 0.5 % mol)						
BAN0.1Dy	74.9	15	10	0.1	0	-
BAN0.5Dy	74.5	15	10	0.5	0	-
2. Grup						
$74.5B_2O_3-15Na_2O-10Al_2O_3-0.5Dy_2O_3-yAg_2O$ ($y=0.5, 1, 2$ ve 5 % ağırlık)						
BAN0.5Dy0.5Ag	74.5	15	10	0.5	0.5	-
BAN0.5Dy1.0Ag	74.5	15	10	0.5	1.0	-
BAN0.5Dy2.0Ag	74.5	15	10	0.5	2.0	-
BAN0.5Dy5.0Ag	74.5	15	10	0.5	5.0	-
3. Grup						
$74.5B_2O_3-15Na_2O-10Al_2O_3-0.5Dy_2O_3-1.0Ag_2O-ts$ ($t=2, 6$ ve 10 saat)						
BAN0.5Dy1.0Ag-2s	74.5	15	10	0.5	1.0	2s
BAN0.5Dy1.0Ag-6s	74.5	15	10	0.5	1.0	6s
BAN0.5Dy1.0Ag-10s	74.5	15	10	0.5	1.0	10s
4. Grup						
$(75-x)B_2O_3-15Na_2O-10Al_2O_3-xDy_2O_3-1.0Ag_2O$ ($x=0, 0.1, 0.5, 0.75$ ve 1 % mol)						
BAN1.0Ag	75	15	10	0	1.0	-
BAN5.0Ag	75	15	10	0	5.0	-
BAN1.0Ag 0.1Dy	74.9	15	10	0.1	1.0	-
BAN1.0Ag 0.5Dy	74.5	15	10	0.5	1.0	-
BAN1.0Ag 0.75Dy	74.25	15	10	0.75	1.0	-
BAN1.0Dy1.0Ag	74	15	10	1.0	1.0	-

Cam malzemelerin hazırlanması aşamasında, öncelikli olarak yüksek saflıklara sahip oksit tozlar belirlenen stokiometrik oranlarda toplamda yaklaşık 12 g olarak hassas terazide tartılmış ve agat havan içerisinde homojen bir karışım elde edilene kadar öğütülerek karıştırılmıştır. Daha sonra alümina kroze içerisinde malzemenin eriyebileceği yüksek bir sıcaklık olan 1300°C'ye ayarlanan yüksek sıcaklık fırınına koyulmuş ve 1 saat bu sıcaklıkta tutularak eriyik hale gelmesi sağlanmıştır. Eriyik, yüksek sıcaklık fırınından alınarak daha önceden 425°C'ye kadar ısıtılmış paslanmaz çelik kalıp üzerine dökülmüştür. Döküm işleminden sonra oluşabilecek termal stresi önlemek amacıyla 425°C'de 5 saat kül fırında tavlama işlemi yapılmıştır. Son olarak tavlama işlemi süresinin ardından fırın kapatılmış ve sentezlenen cam oda sıcaklığına kadar fırın içerisinde soğumaya bırakılmıştır. Isıl işlem süresinin etkisinin araştırıldığı cam grubu hariç tüm camlar aynı eritme-tavlama sıcaklık ve süreleri kullanılarak elde edilmiştir. 3. Grup camların sentezinde diğer cam gruplarından farklı olarak tavlama işleminin ardından belirlenen bir sıcaklıkta ve farklı sürelerde ısıl işlem uygulanmıştır. Ag₂O katkı grubunun en iyi analiz sonuçlarını veren BAN0.5Dy1.0Ag camının termal analizden elde edilen cam geçiş sıcaklığının (T_g=460°C) yaklaşık olarak 40°C üstünde bir sıcaklıkta (T_f=500°C) ve farklı sürelerde (t=2, 6 ve 10 saat) ısıl işleme tabi tutularak 3. Grup camları sentezlenmiştir. Yapılan bu ısıl işlem ile cam matris içinde Ag NP'lerinin çekirdeklenmesi ve büyütülmesi sağlanmıştır.

Sentezlenen camların optik ve lüminesans özelliklerinin araştırılmasına geçmeden önce zımparalama ve parlatma işlemleri gerçekleştirilmiştir. İşlemler sonucunda kalınlığı 1,5-2,2 mm arasında değişen parlak yüzeylere sahip cam malzemeler elde edilmiştir.

3.2.2. Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi

Dy₂O₃ ve Ag₂O katkılı sodyum alümina borat camlarının fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için öncelikle yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Camların yoğunluğu, Archimedes prensibine göre,

$$\rho = \rho_h + \frac{M_h}{|M_h - M_s|} (\rho_s - \rho_h) \quad (1)$$

denklemini kullanılarak ölçülmüştür. Burada, M_h ve M_s camın sırasıyla havadaki ve sudaki kütesini, ρ_h ve ρ_s ise sırasıyla havanın (~0.001g/cm³) ve suyun yoğunluğunu ifade etmektedir. Yoğunluk ölçme işlemleri her örnek için 10'ar defa tekrarlanıp, elde edilen

sonuçların ortalaması yoğunluk ölçümünün sonucu olarak alınmıştır. Yapılan yoğunluk ölçümlerine ait standart sapma değerleri de (s);

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_{ort})^2}{n - 1}} \quad (2)$$

bağıntısı ile hesaplanmıştır. Bağıntıdaki, x_i i'nci ölçümdeki değeri temsil ederken, x_{ort} ölçümlerin aritmetik ortalamasını, n ise ölçüm sayısını ifade etmektedir.

M ortalama moleküler ağırlık ve N_A , Avagadro sayısı olmak üzere, molar hacim (V_M), paketleme yoğunluğu (PD) ve cam malzemede bir santimetre küpte bulunan iyon/atom sayısının oranı olarak tanımlanan NT iyon konsantrasyonu (N_{Dy}) ve gümüş atom konsantrasyonu (N_{Ag});

$$V_M = \frac{M}{\rho} \quad (3)$$

$$PD = \frac{N_A}{V_M} \quad (4)$$

$$N = \frac{N_A \rho x}{M} \quad (5)$$

bağıntılarından elde edilmiştir (Luo vd., 2014; Saad vd., 2017). Burada, x NT iyonlarının % molü ve gümüş atomlarının % ağırlık değerlerini, N_{Dy} ve N_{Ag} ise sırasıyla NT iyon ve gümüş atom konsantrasyonunu göstermektedir.

Polaronlar, fazla elektronların veya boşlukların iyonik titreşimlerle birleşmesinden dolayı polarize olabilen malzemelerde kolayca oluşan parçacık benzeri yapılardır. Bunlar, örgünün bozulmasıyla bir atom içinde bir yerden diğerine hareket eden kendi kendine tuzaklanan elektronlardır. Katı bir malzemede elektronlar ve atomlar arasındaki etkileşimleri anlamak için kullanılırlar. Kendilerini birçok farklı şekilde gösteren polaronlar malzeme özellikleri ve işlevleri üzerinde etkiye sahiptirler (Gautam, 2021). Polaron yarıçapı (r_p), aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır.

$$r_p = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6N} \right)^{1/3} \quad (6)$$

İyonlar arası mesafe, katyon ve anyon arasındaki çekim derecesinin bir ölçüsüdür ve iyonik yarıçap kullanılarak hesaplanır. İyonik yarıçap, çekirdeğin merkezinden elektronu içeren son kabuğa olan mesafe olarak tanımlanır. İyonlar arası mesafe ve polaron yarıçapı,

iyon konsantrasyonuna bağlıdır. İyon konsantrasyonundaki (N) bir artış hem polaron yarıçapını hem de iyonlar arası mesafeyi azaltır (Gautam, 2021). NT iyonları (R_{Dy-Dy}), gümüş atomları (R_{Ag-Ag}) ve NT iyonu-gümüş atomları arasındaki (R_{Dy-Ag}) kritik uzaklıklar aşağıda verilen denklemden elde edilmiştir (Saad vd., 2017).

$$R_c = \left(\frac{M}{N_A \rho x} \right)^{1/3} \quad (7)$$

3.2.3. Yapısal Analizler

3.2.3.1. X-ışını Toz Kırınımı

Alman Fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından 1895 yılında keşfedilen X-ışınları, 0.1-100Å arasında dalgaboylarına sahip olan yüksek enerjili elektromanyetik dalgalar. X-ışını toz kırınımı tekniği kullanılarak cam, cam-seramik, seramik, polimer gibi pek çok katı malzemenin kırınım pikleri, kristal boyutları, kristal ya da amorf yapı gibi birçok yapısal özellikleri belirlenebilmektedir. Bu teknik için malzemeler toz haline getirilir. Monokromatik X-ışını toz örnek üzerine gönderildiğinde farklı açılarda ve şiddetlerde saçılma meydana getirir. Kırınım piklerinin konumları ve Bragg yasası ($2d \sin \theta = n\lambda$) kullanılarak kristalografik düzlemlerin aralığı belirlenir. Bragg yasası sağlandığında gelen X-ışını ile örneğin etkileşmesi sonucu yapıcı girişim oluşur. Kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddeti dedektör yardımıyla kaydedilir. 2θ aralığında taramayla örgünün olası tüm kırınım doğrultuları malzemenin rastgele yönelimlerine bağlı olarak bulunabilir. Oluşan girişim deseninde herhangi bir kırınım pikinin gözlemlenmemesi, tek geniş bandın yer alması sentezlenen cam malzemenin amorf yapıda olduğunu gösterir (Will, 2006).

Cam malzemeler elde edilirken tavlama sıcaklığı, ısıtma işlem sıcaklığı ve zamanı çok önemlidir. Bu parametrelerin farklı değerleri cam, cam-seramik, seramik gibi farklı yapılara karşılık gelebilmektedir. Sentez sonrası saydam olarak elde edilen örneklerin amorf yapılarının doğrulanması amacıyla XRD analizleri yapılmıştır.

3.2.3.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Temelde optik mikroskoplar ile aynı olan elektron mikroskoplarının sahip olduğu en büyük fark, uyarım kaynağı olarak elektron kullanmalarıdır. Elektron mikroskopları taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscopy (SEM)) ve geçirimli elektron mikroskobu (transmission electron microscopy (TEM)) olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. SEM örnekten yansıyan elektronları toplayarak görüntü elde ederken TEM örnek içinden geçirilen elektronları toplayarak görüntü elde eder. TEM, görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanarak inorganik ve organik malzemelerin mikro/nano ve kristal yapısını belirleyen çok özel bir malzeme karakterizasyon sistemidir. Bir başka deyişle, nanometre mertebesinde çok küçük ve ince alanlardan, milyon katı büyütmelerde malzemenin kristalografik ve morfolojik bilgilerine aynı anda ulaşılmasına olanak sağlayan bir tekniktir. Özellikle biyolojik, polimer ve nano yapıları malzemelerin yüksek çözünürlük ya da yüksek kontrast modunda görüntülenmesine olanak sağlar. TEM'in temel çalışma prensibi, incelenecek olan numuneye yüksek enerjili bir elektron demetinin odaklanması ve geçen elektronların tespit edilerek görüntüsünün alınmasına dayanır. Numunenin metalik kümeler veya NP gibi yüksek elektron yoğunluğuna sahip alanları, elektronları daha az bir dereceye kadar iletir ve bu nedenle TEM görüntüsünde koyu noktalar olarak görünür. Bu durum NP varlığının, şeklinin ve boyutunun büyük bir doğrulukla tahmin edilmesini sağlar (Jiménez Lugo, 2009; Olumoroti, 2013).

Nanoteknoloji alanının gelişmesiyle birlikte TEM analiz yöntemleri de önem kazanmaya başlamıştır. Cam malzemeler içindeki NP varlığının araştırılmasında TEM analizi sıklıkla kullanılmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen sodyum alümina borat cam sistemlerindeki Ag NP'lerin varlığının ve boyutlarının belirlenmesi için TEM analizleri yapılmıştır.

3.2.3.3. Raman Spektroskopisi

Bir titreşim spektroskopisi olarak bilinen Raman spektroskopisi yapısal analiz için güçlü bir araçtır ve 1928 yılında Sir C. V. Raman ve Kirishnan tarafından geliştirilmiştir (Dien, 1993). Malzemedeki moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile

etkileşmesi sırasında ışık soğurması olayı meydana gelmiyorsa ışık saçılması olayı gerçekleşir ve Raman olayı, ışık saçılımı sürecine dayanır. Saçılan ışık Rayleigh ve Raman saçılması olmak üzere iki tipte meydana gelir. Rayleigh saçılması elastik bir saçılma ve gelen ışığın dalga boyu ile saçılan ışığın dalga boyu aynıdır. Raman ise elastik olmayan saçılma olarak bilinir ve saçılan ışığın dalga boyu gelen ışığın dalga boyundan daha büyüktür. Rayleigh saçılmasında Raman saçılmasına göre daha şiddetli saçılmış ışık oluşmasına rağmen tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılmasının diğer saçılma türlerinden farkı, saçılan ışığın bir bölümünün frekans değişimlerine uğramasıdır. Bu değişimler, moleküllerdeki titreşim enerji geçişleriyle meydana gelir. Raman spektroskopisi yönteminde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Raman spektroskopisi yöntemi ile katı, sıvı ve gaz örnekler incelenebilir. Katı maddeler için Raman etkisi fotonlar ve fononlar arasındaki etkileşimden kaynaklanır. Katı maddelerde, atomlar/moleküller/iyonlar sıkı biçimde birbirlerine bağlı olduklarından bunlardan bir tanesi belirli bir frekansta salınmaya başlarsa, diğerleri de aynı frekansta salınım göstereceklerdir. Bu durum tüm malzemenin içine yayılır ve toplu bir salınım oluşur. Toplu salınım, malzemeyi oluşturan elementler arasındaki etkileşimin tipine bağlı olduğundan dolayı toplanan sinyal, atomların/moleküllerin/iyonların karşılıklı etkileşimlerinin türünün belirlenmesini sağlar. Raman spektroskopisi morötesi (ultraviyole), görünür, yakın görünür, kızılötesi ve yakın kızılötesi bölgelerinde meydana gelen etkileşimler hakkında bilgi verir. Endüstri, gıda, temel bilimler, yer bilimleri, uzay araştırmaları ve malzeme bilimi gibi pek çok alanda Raman spektroskopisinin kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Özellikle cam malzemelerin yapısının, ortamının ve dinamiğinin belirlenmesi için Raman spektroskopisi kullanımı sıklıkla tercih edilmektedir (Yadav ve Singh, 2015a).

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen malzemelerin yapısındaki titreşim modlarının varlığının ve türünün belirlenmesi için Raman analizleri yapılmıştır.

3.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri

Termal analiz yöntemleri kimya, gıda, endüstri ve malzeme bilimi gibi pek çok alanda yer alan polimerlerin, alaşımların, yiyeceklerin, camların, kristallerin sıcaklık parametreleri ile olan ilişkilerini belirlemek ve kalite kontrol süreçlerini gerçekleştirmek için tercih edilen

bir tekniktir. Özellikle amorf malzemelerin kristallenmeye karşı gösterdikleri dirence bağlı olarak değişen termal kararlılıklarının incelenmesinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemler arasında yer alan DSC’de, analizi yapılacak olan malzeme ile referans malzeme arasındaki sıcaklık farkı zamanın bir fonksiyonu olarak çizilerek bir eğri elde edilir. DSC termogramları, ekzotermik ve endotermik olmak üzere iki tür geçişten oluşur. Faz dönüşümüne maruz kalan bir malzeme ısıyı soğuracak ya da yayacaktır. Termal analiz spektrumunda ısıнын soğurulduğu durumda endotermik pikler, ısıнын yayıldığı durumda ise ekzotermik pikler ortaya çıkar. Ekzotermik geçiş cam malzemede oluşan kristallenmeyi, ısı kapasitesini (soğutma) gösterirken, endotermik geçiş ise cam geçişini, erimeyi, buharlaşmayı ve ısı kapasitesini (ısıtma) gösterir (Manjeet vd., 2022). Ayrıca cam matrisinin termal kararlılık bölgesi de bu eğrideki dönüşümlerden belirlenebilir. Kristallenme sıcaklığına (T_c) ve cam geçiş sıcaklığına (T_g) bağlı olan bu değer $\Delta T = T_c - T_g$ bağıntısından hesaplanabilir. ΔT değerinin 100’den büyük olması camın termal olarak kararlı olduğunun bir göstergesidir ve hazırlanan camların özellikle lazer ve diğer optoelektronik uygulamalar açısından uygun olduğu sonucuna varılır (Anu vd., 2022; Manjeet vd., 2022). Camların sentezlenmesinde meydana gelebilecek endotermik ve ekzotermik termal değişimlerin araştırılması önemli bir konudur. Cam geçiş sıcaklığı ve camın termal kararlılık bölgesinin genişliği cam malzemenin kullanım alanlarının belirlenmesinde çok önemli bir yere sahiptir.

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen $BAN_{0.5}Dy_{1.0}Ag$ örneğinin termal analizi yapılmıştır. Malzemenin cam geçiş (T_g), kristallenme (T_c) ve erime sıcaklıkları (T_m) elde edilmiştir. Ayrıca, termal analiz yönteminden yararlanılarak camların sentezinde kullanılan tavlama ve ısı işlem sıcaklık değerleri belirlenmiştir.

3.2.5. Optik ve Lüminesans Analizleri

3.2.5.1. Morötesi-Görünür-Yakın Kızılötesi (UV-Vis-NIR) Bölge Spektroskopisi

Elektromanyetik dalganın madde ile etkileşmesi spektroskopik çalışmaların temelini oluşturur. Bu etkileşme, bir elektromanyetik dalganın madde tarafından soğurulması, saçılması, yansması veya yayınlanması olarak tanımlanır. Elektronik geçişler için gerekli ışığın dalga boyu elektromanyetik spektrumun morötesi-görünür-yakın kızılötesi bölgesinde yer alıyorsa bu bölgedeki elektronik soğurma spektrumuna morötesi-görünür-yakın kızılötesi

(UV-Vis-NIR) spektroskopisi adı verilir. UV-Vis-NIR Spektrofotometresinin çalışma aralığı yaklaşık olarak 200–3300 nm’dir. Işık kaynağı olarak UV bölge için (200-400 nm) döteryum lamba, görünür bölge (400-800 nm) ve yakın kızılötesi bölge için (800-3300 nm) tungsten lamba kullanılmaktadır.

UV-Vis-NIR spektroskopisi yöntemi ile bir malzemenin geçirgenlik ve soğurma spektrumları elde edilebilir. Geçirgenlik spektrumundan yararlanılarak bir malzemenin % geçirgenlik değeri ve düşük dalgaboylarındaki geçirgenliğini sınırlayan ve elektronik geçişlerden kaynaklanan kesme kenarı dalgaboyu (λ_{kesme}) değerleri belirlenebilirken soğurma katsayısı ve optik band aralığı enerjisi (E_g) gibi diğer optik parametreler soğurma spektrumundan yararlanılarak hesaplanabilir. Soğurma katsayısı $\alpha(h\nu)$ birçok malzemede Tauc bölgesi, Urbach bölgesi ve soğurma kuyruğu olarak üç bölgeye sahiptir (Tauc, 1974). Birinci bölge, uyarılmış durumdaki oksijen iyonuna ait elektronun bandlar arası geçişi ile ilişkili olan Tauc bölgesidir ve buradan optik band aralığı enerjisi (E_g) hesaplanabilir.

Amorf malzemelerdeki soğurma katsayısı Mott-Davis bağıntısı ile verilmiştir (Mott ve Davis, 1979).

$$\alpha = \frac{B(h\nu - E_g)^r}{h\nu} \quad (8)$$

Burada $h\nu$ foton enerjisi, α soğurma katsayısıdır ve soğurmanın (A) malzemenin kalınlığına (d) oranından hesaplanır. B band kuyruk parametresi, r band geçişlerinin mekanizmasına bağlı olarak $r=2, 3, 1/2, 1/3$ değerlerini alabilen bir sabittir ve bunlar sırasıyla dolaylı izinli, dolaylı yasaklı, doğrudan izinli ve doğrudan yasaklı geçişlere karşılık gelmektedir. E_g , değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki optik enerji farkını ifade eder ve optik band aralığı enerjisi olarak adlandırılır. E_g , özellikle fotonik uygulamalar için elektronik band yapısı ve optik geçişlerinin araştırılmasında önemli bilgiler sağlar (Kashif ve Ratep, 2022). Amorf malzemelerde doğrudan ($r=1/2$) ve dolaylı ($r=2$) izinli geçişler meydana gelir (Ahlawat vd., 2013). E_g değerleri Tauc çizimi olarak bilinen $(\alpha h\nu)^{1/r}$ ’nin $h\nu$ ’ye göre çizilmesi, daha sonra lineer bölgenin ekstrapole edilmesi ve $(\alpha h\nu)^{1/r}=0$ noktasının bulunması ile belirlenir.

İkinci bölge cam malzemenin düzensiz yapısından ve rastgeleliğinden dolayı eksponansiyel bir bölge olan Urbach bölgesi olarak adlandırılır. Bu bölgede Urbach kuyruğu vardır ve soğurma katsayısı;

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{\Delta E}\right) \quad (9)$$

bağıntısı ile verilebilir. Burada α_0 sabittir, ΔE ise Urbach enerjisidir. Urbach enerjisi $\ln(\alpha)$ 'ya karşılık $h\nu$ eğrisinin lineer bölgesinin eğiminden elde edilir. Amorf malzemelerde uzun menzilli düzenli kristal örgüler bulunmadığı için düzensizliğin derecesi Urbach enerjisi ile belirlenebilir.

Son olarak, safsızlıklardan ve kusurlardan kaynaklanan UV bölgesindeki zayıf soğurma kuyruğu üçüncü bölge olarak adlandırılır.

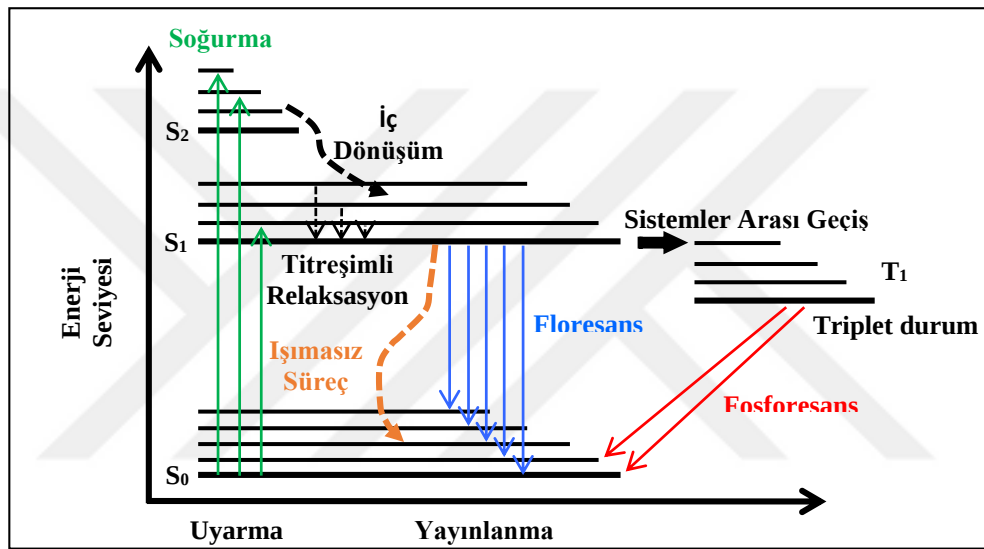
Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen malzemelere ait soğurma ve geçirgenlik spektrumları, kesme kenarı dalgaboyu, soğurma katsayısı ve optik band aralığı enerji değerleri UV-Vis-NIR spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir.

3.2.5.2. Fotolüminesans Spektroskopisi

Lümen, Latince kökenli bir kelime olup ışık anlamına gelmektedir. Lüminesans ise malzemelerin farklı türlerdeki enerjiyi soğurduktan sonra daha uzun dalgaboylu bir ışık olarak yeniden yayınlaması olayıdır ve bu tarz ışık yayınlayan malzemeler fosfor olarak adlandırılır. Lüminesans, farklı uyarma kaynaklarına göre fotolüminesans, katolüminesans, termolüminesans, radyolüminesans, kemilüminesans, tribolüminesans, optik uyarmalı lüminesans, biyolüminesans gibi birçok türe ayrılmaktadır (Gökçe vd., 2016). Bunlar arasında yer alan fotolüminesans (PL), optik uyarma altında malzemeden ışık yayınlanması olayıdır ve lüminesans olayının foton uyarmalı çeşidi olarak bilinir. Bir malzemenin üzerine yeterli enerjiye sahip ışık düştüğü zaman taban durumdaki bir atomun elektronları, bir fotonu soğurarak uyarılabilir ve daha yüksek enerji seviyelerine geçebilir. Elektronlar uyarılmış durumda uzun süre kalamadıkları için bir dizi elektronik geçiş meydana getirerek uyarıldıkları taban duruma dönme eğilimi gösterirler. Elektron taban duruma döndüğünde, taban ve uyarılmış durum enerjilerinin farkına tam olarak eşit olan ışık biçiminde enerji yayar (Vij, 1998). Işımalı geçiş durumunda yayınlanan bu ışık PL sinyali olarak adlandırılır. Bu sinyalin şiddeti ışımalı (radyatif) ve ışımasız (radyatif olmayan) geçişlerin oranlarının bir ölçüsüdür. Malzemenin lüminesans yayınlanması uyarım kesildikten sonra nanosaniye ya da saat mertebesinde devam edebilir. Lüminesansın ne kadar süre devam ettiğine bağlı olarak, bu durum floresans veya fosforesans olarak adlandırılır (Ma, 2011). Floresans, atom ya da moleküller tarafından soğurulan enerjinin birinci uyarılmış singlet (tekli) durumdan taban

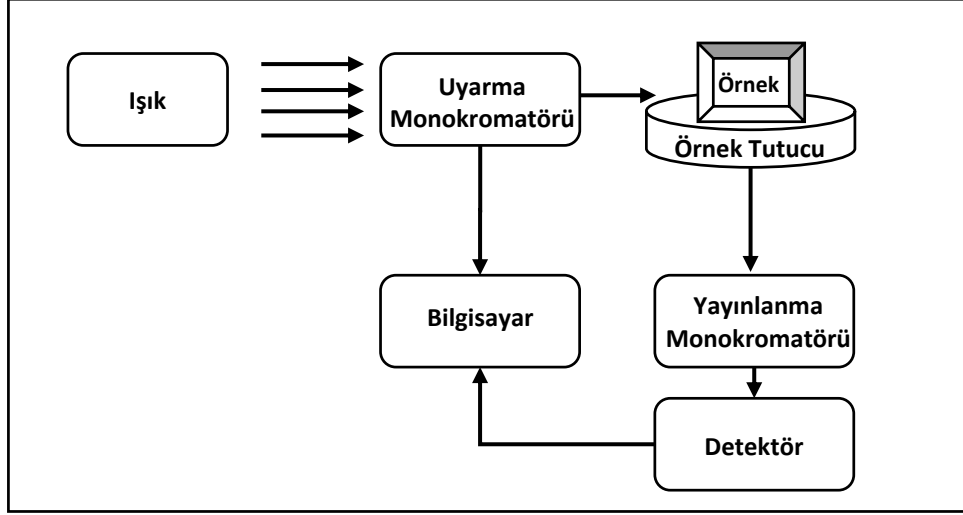
singlet duruma geçişi esnasında yayılan ışık olarak adlandırılırken fosforesans uyarılmış bir triplet (üçlü) durumdan taban singlet duruma geçişi sırasında yayılan ışıktır (Şekil 3.1).

Floresans olayında uyarılma işlemi süresi kadar yayınlanma devam eder ve çok kısa bir zaman aralığında gerçekleşir. Fosforesans olayında ise uyarılma işlemi sonlandırıldıktan sonra yayınlanma işleminin sona ermesi daha uzun zaman alır. Bu olayın daha uzun sürmesinin sebebi uyarılmış ve taban durumlar arasında, bu seviyeden daha düşük seviyelere geçişin yasaklı olduğu, yarı kararlı seviye veya elektron tuzağı olarak adlandırılan bir ara seviyenin olmasıdır (Andres ve Chauvin, 2012; Valeur ve Berberan-Santos, 2011).



Şekil 3.1. Floresans ve fosforesans olayı.

Optik bir malzeme ışığa maruz kaldığında bunun bir kısmı konak, katkı iyonları ya da safsızlıklar tarafından soğurulur. Soğurulmanın büyük bir kısmı ışımasız geçişler olarak ifade edilen titreşim enerjisi ve ısı olarak ortaya çıkarken küçük bir kısmı ise ışımalı geçişler olarak farklı bir dalgaboyunda yayınlanır. PL cihazında ışık kaynağı olarak Ksenon lamba, dedektör sistemi olarak da fotoçoğaltıcı tüp ya da yük bağlaşımlı cihaz (Charge Coupled Device, CCD) kameralar kullanılır ve ışığın malzemeye iletimi lensler/aynalar ya da fiber optikler sayesinde gerçekleştirilir (Şekil 3.2). Genellikle PL deneyinde monokromatör ile belirli bir uyarma dalgaboyu seçilerek malzemenin üzerine düşürülür. Malzemedan yayınlanan ışık lens yardımı ile toplanıp ikinci bir monokromatör tarafından dağıtılır ve fotodedektör tarafından algılanır. İkinci monokromatör genellikle saçılan ışığın monokromatöre ulaşmasını engellemek için gelen ışığa göre 90° açıyla konumlandırılır.



Şekil 3.2. PL spektrofotometresinin çalışma prensibi.

PL spektrofotometresinden uyarma ve yayınlanma olmak üzere iki temel spektrum elde edilir. Uyarma spektrumu, uyarma dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak belirli bir yayınlanma dalgaboyundaki PL'in bir ölçüsüdür. Yayınlanma spektrumu ise, belirli bir dalgaboyunda uyarılan malzemede meydana gelen yayınlanmaların, yayınlanma monokromatörüyle taranması ile elde edilen dalgaboylarından oluşur. Spektrum PL ışığının şiddetine karşılık yayınlanan ışığın dalgaboyu cinsinden verilir (Olumoroti, 2013). PL spektroskopisi malzemelerin elektronik yapısının araştırabileceği, yayınlanma bölgelerinin yapısı ve konsantrasyonu hakkında önemli bilgilerin edinilebileceği çok kullanışlı bir analiz yöntemidir.

Günümüzde PL, cam, cam-seramik, seramik, kristal, fosfor gibi yayınlayıcı malzemeler hakkında çok kapsamlı bilgiler verdiği için özellikle malzeme karakterizasyonunun araştırıldığı çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. PL tekniği kullanılarak araştırılabilir birçok malzeme grubu vardır (Zhang vd., 2023; Vinnichenko vd., 2022; Takebuchi vd., 2022; Wang vd., 2023; Feng vd., 2022; Duan vd., 2021). Bu malzemeler arasında yer alan NT iyonu katkılı camlar optik iletişim, lazer, wLED gibi katıhal aydınlatma, optoelektronik cihazlar ve sintilatörler gibi uygulama alanlarındaki potansiyel kullanımlarından dolayı PL tekniği kullanılarak incelenebilen önemli bir sınıftır (Deepali ve Jayasimhadri, 2022; Gökçe vd., 2019a; Khan vd., 2022; Gökçe ve Koçyiğit, 2018b; Ennouri vd., 2021; Gökçe vd., 2017; Pawlik vd., 2021). Diğer taraftan son zamanlarda NT iyonu ve metalik NP katkılı cam sistemlerinin lüminesans özelliklerinin araştırılması ile ilgili çalışmalar da hız kazanmaya başlamıştır (Vijayakumar vd., 2018; Ennouri vd., 2021a;

Keshavamurthy vd., 2021a; 2021b; Sheoran vd., 2021). NT iyonu katkılı camların PL spektrumlarından elde edilen dalgalıboylarına karşılık gelen elektronik geçişler belirlenirken malzemenin lüminesans şiddeti ve verimi hakkında da önemli bilgiler elde edilebilir.

Bu tez çalışması kapsamında elektronik geçişler, yayınlanma ve uyarma dalgalıboyları, optimum gümüş ve disprosyum katkı oranları ve optimum ısı işlem süresi PL analizlerinden belirlenmiştir.

3.2.5.3. Lüminesans Bozunma Zamanı

Malzemenin belirli bir uyarma dalgalıboyu altında PL şiddetinin zamana göre değişiminin ölçüldüğü teknik zaman çözümlemeli PL spektroskopisi olarak adlandırılır. Malzemenin PL şiddetinin bozunma zamanının (yaşam süresi) belirlenmesi olarak da ifade edilir. Bu ölçümlerde kullanılan uyarma ve yayınlanma dalgalıboyları sırasıyla PL spektroskopisindeki yayınlanma ve uyarma ölçümlerinden elde edilen dalgalıboylardır. Dedektöre gelen foton sayımı çok kısa zaman aralıklarında kaydedilir ve böylece belirli bir dalgalıboyuna karşılık lüminesans şiddetinin bozunma eğrisi çizilebilir. Elde edilen bu eğri, aşağıda verilen üstel fonksiyona fit edilir (Pawlik vd., 2021).

$$I(t) = A_i e^{-t/\tau_i} \quad (10)$$

Burada, $I(t)$ belirli bir t zamanında yayınlanma şiddetini, τ_i ve A_i , $i=1, 2, 3$ olmak üzere, sırasıyla lüminesans bozunma değerlerini ve bozunma sabitlerini ifade eder. Lüminesans bozunma zamanı aşağıdaki denklem kullanılarak elde edilir (Pawlik vd., 2021).

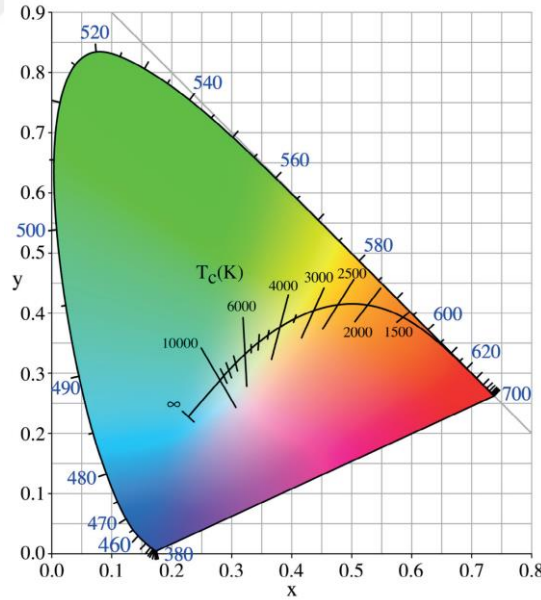
$$\tau = \frac{\int t I(t) dt}{\int I(t) dt} = \frac{A_1(\tau_1)^2 + A_2(\tau_2)^2 + A_3(\tau_3)^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + A_3\tau_3} \quad (11)$$

Lüminesans bozunma zamanı analizleri malzemede meydana gelen enerji transferi, konsantrasyon baskılanması gibi lüminesans olayları hakkında önemli bilgiler verir (Gökçe vd., 2017).

Bu tez çalışması kapsamında mikrosaniye flaş lamba uyarma kaynağı kullanılarak lüminesans bozunma zamanı analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.5.4. Renk Koordinatları ve İlişkili Renk Sıcaklığı

İnsan gözünün algıladığı dalgalı boylarında meydana gelen yayınlanmaların rengini belirlemek için Uluslararası Aydınlatma Komisyonu'nun (Commission Internationale de l'Eclairage, CIE 1931) kromatiklik renk koordinatlarının bulunması gerekir (Jenkins vd., 2001). Parlaklıktan bağımsız olarak renk kalitesinin nesnel bir özelliği olan kromatiklik, renk tonu ve doygunluk olmak üzere iki bağımsız parametreden oluşur. Renk tonu ve doygunluğun bir araya getirilmesiyle bir televizyon görüntüsündeki belirli bir renk ile eşit parlaklığa sahip standart bir renk arasındaki kolorimetrik farkı ifade eden krominans oluşur. Krom olarak da adlandırılan krominans belirli dalgalı boylarına sahip kırmızı, yeşil ve mavi olmak üzere üç ana renge sahiptir (Smith, 2009). Kromatiklik, iki boyutlu bir çizimde renk tonu ve doygunluğun ilgili renkler ile oluşturulan üçgen şeklini temsil eder ve CIE kromatiklik renk diyagramı olarak adlandırılır. Şekil 3.3'de gösterilen CIE kromatiklik renk diyagramı malzemenin renk koordinatlarının ve bu koordinatlarla ilişkili olan renk sıcaklık değerlerinin araştırılması için kullanılan etkili bir yöntemdir.



Şekil 3.3. CIE kromatiklik renk diyagramı.

Geniş band ışık kaynaklarını karakterize etmek için renk sıcaklığı ve birim alan başına ışık akısı miktarı olan aydınlık (illuminance) kullanılır. Bu, beyaza yakın bir ışık kaynağının

spektral özelliklerini karakterize etmenin bir yoludur ve Kelvin (K) cinsinden ölçülür. Isıtılmış bir elementten ışık oluşturmeyen geniş band ışık kaynakları için renk sıcaklıkları, ilişkili renk sıcaklığı (CCT) ile karakterize edilebilir. CCT, bir ışık kaynağının ilgili kromatiklik noktasına en yakın olan Planck kara cisim ışımasının sıcaklığı olarak tanımlanır. CCT temel olarak ışığın mavimsi beyaz, nötr veya kırmızımsı beyaz olup olmadığının bir açıklamasıdır (Smith, 2009). Genel olarak, bir ışık kaynağının CCT'si sıcaklığından bağımsızdır ve sıcak ışık için 2700-3000K, nötr ışık için 3000-4000K ve soğuk ışık için 4000-6500K aralığındaki değerlere karşılık gelmektedir. Sıcak/yumuşak ışık kaynakları gözleri rahatlatmak ve cilt tonunu yumuşatmak için, nötr beyaz ışık fotoğrafçılık ve sanat galerisi aydınlatması için, soğuk beyaz ışık kaynakları da oturma odalarında ve açık/dış mekanlarda daha iyi parlaklık sundukları için önerilir (Jamalaiah ve Khan, 2022). Kromatiklik diyagramının merkezindeki eğri çizgi Planck yeri olarak adlandırılır ve Şekil 3.3'deki gibi tüm olası renk sıcaklıklarını temsil eder. Bazı yaygın ışık kaynaklarının renk sıcaklıkları Çizelge 3.2'de verilmiştir (Smith, 2009).

Çizelge 3.2. Çeşitli ışık kaynaklarının kara cisim radyatör sıcaklığı yaklaşımı.

Işık Kaynağı	Renk Sıcaklığı (K)
Mum alevi	1900
Gün batımında güneş ışığı	2000
Tungsten ampul-60 watt	2800
Tungsten ampul-200 watt	2900
Tungsten lamba	3300
Ilık beyaz ışık	≤3700
Karbon ark lamba	3780
Saf beyaz ışık	≤5000
Soğuk beyaz ışık	≥5000
Güneş ışığı + gökyüzü ışığı	5500
Ksenon flaş ışığı	6000
Bulutlu gökyüzü ışığı	6500
Kuzey gökyüzü ışığı	10000

PL yayınlanma ve uyarma spektrumu verilerinden yararlanılarak malzemenin görünür bölgede sahip olduğu kromatiklik koordinatları belirlenir. Kromatiklik koordinatları (x, y) aşağıdaki denklemlerden elde edilir (Gautam, 2021);

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (12)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (13)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (14)$$

Burada, X, Y ve Z, sırasıyla kırmızı, yeşil ve mavi olmak üzere üç ana rengi temsil eden tristimulus¹ değeridir ve aşağıda verilen formüllerden belirlenir;

$$X = \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (15)$$

$$Y = \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (16)$$

$$Z = \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (17)$$

λ tek renkli ışığın dalgaboyu, $P(\lambda)$ spektral güç dağılımı ve $\bar{x}$, $\bar{y}$ ve $\bar{z}$ renk eşleştirme fonksiyonlarıdır.

CIE kromatiklik renk koordinatlarını (x, y) içeren McCamy bağıntısından yararlanılarak malzemenin CCT değerleri hesaplanır (McCamy, 1992).

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823.3n + 5520.33 \quad (18)$$

n ters eğim çizgisidir ve aşağıdaki bağıntı ile verilir.

$$n = \frac{x - x_e}{y - y_e} \quad (19)$$

x ve y CIE renk koordinatlarını, $x_e=0.332$ ve $y_e=0.186$ merkez noktalarını temsil eder.

Bu tez çalışması kapsamında PL spektrumlarından yararlanılarak CIE renk diyagramları oluşturulup, renk koordinatları ve ilişkili renk sıcaklık değerleri belirlenmiştir. Yukarıda bahsedilen ve tez çalışması kapsamında kullanılan yöntemlerin tümü literatürde daha önce cam sistemlerin araştırılmasında kullanılan geleneksel yöntemlerdir.

¹ Tristimulus: İnsan gözünün renkleri algılama işlemini matematiksel olarak simüle edebilmek için yapılan birtakım hesaplar sonucunda elde edilen standart renk koordinat bilgileridir.

3.2.6. Teorik Hesaplamalar

3.2.6.1. Judd-Ofelt Analizi ve Osilatör Şiddeti

Judd-Ofelt (J-O) teorisinin formülasyonu aynı anda ancak birbirinden bağımsız olarak, California Üniversitesi'nden, Brian R. Judd ve Johns Hopkins Üniversitesi'nden George S. Ofelt isimli bilim insanları tarafından 1962 yılında çalışılmış ve yapılan çalışmalar sonucunda J-O teorisi olarak kullanılmaya başlanmıştır (Hehlen vd., 2013). J-O teorisi, katılara katılanmış NT iyonlarının 4f-4f geçişlerinin şiddetlerini tanımlamak ve optik soğurma spektrumlarını analiz etmek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

ED ve MD kaynaklı soğurma bandının geçiş şiddetini ifade etmek için kullanılan ve boyutsuz bir parametre olan osilatör şiddeti, J-O teorisi çerçevesinde üç şiddet parametresi Ω_λ ($\lambda=2, 4$ ve 6) cinsinden tanımlanabilir. J-O parametreleri arasında Ω_2 , NT iyonları ve oksijen ligandları arasındaki bağın kovalentliğini ve asimetrisini karakterize ederken, Ω_4 ve Ω_6 optik bazlık, sertlik ve viskozite gibi ana matrisin yığın özelliklerini açıklar (Reisfeld ve Jørgensen, 1987; Tanabe vd., 1992; Ahmad vd., 2020a).

Bir başlangıç durumu (ψ_J) ve bir son durum ($\psi'_{J'}$) arasındaki bir geçişin hesaplanan osilatör şiddeti (f_{hes}) aşağıdaki ifade ile belirlenebilir.

$$f_{hes} = \left[\frac{8\pi^2 m c v}{3h(2J+1)} \right] \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} \right] \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle \psi_J | U^{(\lambda)} | \psi'_{J'} \rangle|^2 \quad (20)$$

Burada m elektronun kütlesi, c ışık hızı, v her bir geçişin dalga sayısı (cm^{-1}) ve h Planck sabitidir. Dielektrik ortam düzeltmesi için, n kırılma indisi olmak üzere $\left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} \right]$ terimi Lorentz yerel alan düzeltme faktörü olarak tanımlanır. $2J+1$ NT iyonun taban durumunun katlılığını ifade eder. $|\langle \psi_J | U^{(\lambda)} | \psi'_{J'} \rangle|^2$ küçük kare matris elemanlarıdır ve konak malzemeden bağımsızdır. Carnall ve diğerleri (Carnall vd., 1968) tarafından bildirilen sulu çözeltideki NT iyonları için matris elemanlarının değerleri J-O parametrelerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Belirli bir geçiş için deneysel osilatör şiddeti (f_{den});

$$f_{den} = \left[\frac{2303mc^2}{Ne^2\pi l N_A} \right] \int A(\nu) d\nu \quad (21)$$

bağıntısından hesaplanmıştır. Burada N_A Avogadro sayısı, $A(\nu)$ (cm^{-1}) dalga sayısına karşılık gelen soğurma, l malzemenin kalınlığı, N NT iyon konsantrasyonu, $\int A(\nu) d\nu$ bandın altta kalan alanını ifade eder. Ω_λ parametrelerini belirlemek için hesaplanan (Denklem (20)) ve deneysel (Denklem (21)) olarak elde edilen osilatör şiddetleri eşitlenerek en küçük karelerle fit etme metodu kullanılır. Fitin doğruluğu aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenmiştir. Burada d hesaplamada yer alan deneysel osilatör şiddetlerinin sayısıdır.

$$\delta_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{d} \sum_i (f_{den} - f_{hes})^2} \quad (22)$$

3.2.6.2. Işıma Parametreleri

J-O şiddet parametreleri, lüminesans spektrumlarını analiz etmek için kullanılan önemli parametrelerdir. J-O parametreleri, geçiş olasılığı (A), dallanma oranı (β_R) ve yayınlanma tesir kesiti (σ_p^E) gibi temel ışıma özelliklerini belirlemek için kullanılmıştır. $\psi J'$ den $\psi' J'$ seviyesine olan ışımalı geçiş olasılığı aşağıdaki bağıntı kullanılarak bulunmuştur.

$$(\psi J, \psi' J') = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h(2J+1)} \left[n^3 S_{MD} + \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ED} \right] \quad (23)$$

Burada $\left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} \right]$ ve n^3 terimleri sırasıyla ED ve MD geçişleri için düzeltme faktörleridir ve S_{ED} ve S_{MD} sırasıyla ED ve MD çizgi şiddetleridir;

$$S_{ED} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle \psi J | U^{(\lambda)} | \psi' J' \rangle|^2 \quad (24)$$

$$S_{MD} = \frac{e^2 h^2}{16\pi^2 m^2 c^2} |\langle \psi J | L + gS | \psi' J' \rangle|^2 \quad (25)$$

$\psi J'$ den $\psi' J'$ seviyesine olan her bir ışımalı geçiş olasılığının toplamı toplam ışımalı geçiş olasılığı $A_R(\psi J)$ verir ve ışımalı bozunma zamanının tersine eşittir.

$$\tau_R(\psi J) = \frac{1}{A_R(\psi J)} = \frac{1}{\sum_{\psi' J'} A(\psi J, \psi' J')} \quad (26)$$

Her bir geçişe ait dallanma oranı β_R , ışımalı geçiş olasılığının toplam ışımalı geçiş olasılığına oranı olarak hesaplanmıştır.

$$\beta_R(\psi J, \psi' J') = \frac{A(\psi J, \psi' J')}{A_R(\psi J)} \quad (27)$$

Yayınlanma tesir kesiti (σ_p^E) λ_p yayınlanma bandının dalga boyu ve $\Delta\lambda_{eff}$ geçişin etkin band genişliğini ifade etmek üzere

$$\sigma_p^E(\psi J, \psi' J') = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} A(\psi J, \psi' J') \quad (28)$$

bağıntısından hesaplanmıştır. $\Delta\lambda_{eff}$;

$$\Delta\lambda_{eff} = \frac{1}{I_{max}} \int I(\lambda) d\lambda \quad (29)$$

ile verilir. Burada $I(\lambda)$ yayınlanma bandının toplam alan şiddetini ve I_{max} yayınlanma bandının maksimum şiddetini temsil eder. Geçişin etkin band genişliği, yayınlanma tesir kesiti ve ışımalı bozunma zamanı değerleri kullanılarak optik kazanç band genişliği ($\sigma_p^E \times \Delta\lambda_{eff}$) ile optik kazanç ($\sigma_p^E \times \tau_R$) değerleri belirlenir. Kuantum verimi, η , yayınlanan foton sayısının soğurulan foton sayısına oranı olarak ifade edilir. Deneysel olarak elde edilen bozunma zamanı (τ_{den}) ile hesaplanan bozunma zamanı (τ_R) değerlerinin oranı ile aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanır (Maheshwari ve Rao, 2022).

$$\eta = \frac{\tau_{den}}{\tau_R} \times 100 \quad (30)$$

İşımasız geçiş oranları, W_{NR} , aşağıdaki denklemden elde edilmiştir (Gökçe ve Koçyiğit, 2019b).

$$W_{NR} = \frac{1}{\tau_{den}} - \frac{1}{\tau_R} \quad (31)$$

3.2.6.3. Bağ Parametresi

NT iyonlarının optik soğurma spektrumlarının çevrelerine olan duyarlılığı 1930'da Selwood (Selwood, 1930; Rijal, 2017) tarafından araştırılmıştır. NT iyonlarının 4f kabuğundaki elektronlar, tamamen dolu 5s ve 5p dış kabukları tarafından perdelenmesine rağmen, NT iyonlarının ED geçişlerinden kaynaklanan soğurma çizgilerinin konumu ve şiddetinin çevrelerine bağlı olarak değişebildiği bulunmuştur. Bu geçişler aşırı duyarlı geçişler olarak adlandırılmaktadır. Ligandlardan merkezi iyonun çekirdeğine yük transferi, kısmen dolu 4f kabuğunun genişlemesine neden olur ve bu da elektron bulutu genişleme (nephelauxetic, β) etkisi ile sonuçlanır (Gautam, 2021). Bu sebepten dolayı NT iyonlarının oksijenlerle yaptığı bağın kovalentlik derecesini gösteren elektron bulutu genişleme parametresi, camdaki NT iyonları ile çevresindeki ligandlar arasındaki bağların kovalentliğinin bir ölçüsü olarak kullanılır (Jørgensen, 1962). Elektron bulutu genişleme parametresi aşağıdaki ifade kullanılarak belirlenmiştir.

$$\beta = \frac{v_c}{v_a} \quad (32)$$

Burada v_c NT iyonunun cam malzemedeki soğurma geçişine ait enerji, v_a su iyonundaki geçişe ait enerjidir. Elektron bulutu genişleme parametresinden yararlanarak bağ parametresi (δ) hesaplanmıştır.

$$\delta = \frac{1 - \bar{\beta}}{\bar{\beta}} \times 100 \quad (33)$$

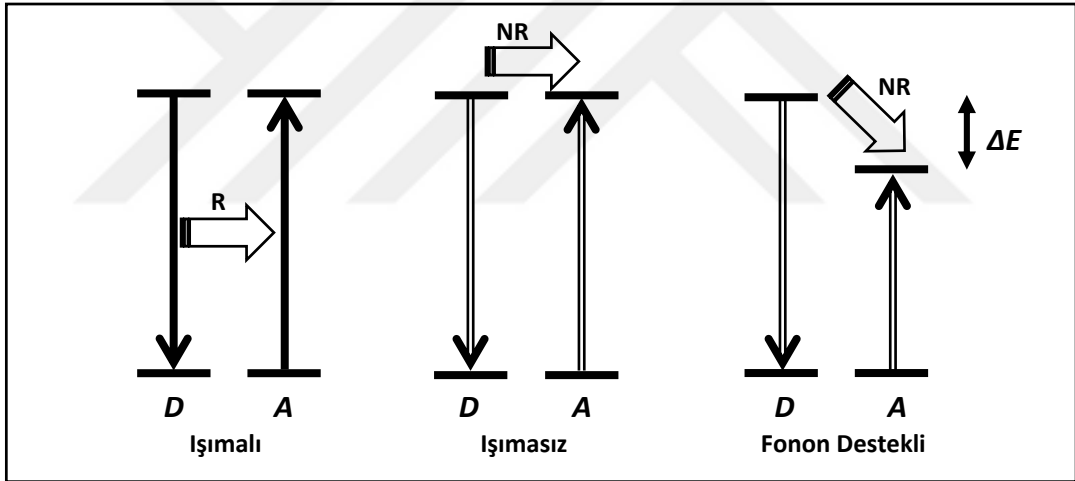
$$\bar{\beta} = \sum \frac{\beta}{N} \quad (34)$$

N soğurma spektrumundaki geçiş sayısıdır.

Bağ parametresi değerinin pozitif ya da negatif olması bağın karakterini belirler. Eğer δ değeri pozitif ise NT iyonu ile oksijen arasındaki bağ kovalent karaktere, negatif bir değer ise de iyonik karaktere sahiptir. İyonik karakterdeki bağ NT iyonları etrafındaki çevrenin simetrisini arttırırken, ligandlarla arasındaki kovalentliği azaltır (Ahmadi vd., 2018).

3.2.6.4. Enerji Transferi Mekanizması

NT iyonu, metalik NP ve/veya geçiş metali katkılı malzemelerde enerji transferi (ET) meydana gelebilir. ET, elektronik enerjinin, uyarılmış bir durumun titreşim kanalları yoluyla sistemler arası geçiş veya iç dönüşüm gibi ışımasız bozunma ile ısıya dönüştürüldüğü elektronik relaksasyon ile karıştırılmamalıdır. Uyarılmış iyonlar enerjilerini komşu iyonlara aktardıklarında ET gerçekleşir. Diğer bir ifadeyle ET, uyarılmış bir donör (D) türünden bir akseptöre (A) ışımasız (NR) enerji aktarımıdır (Tanner vd., 2018). ET süreçleri genellikle konsantrasyona bağlıdır. Bu süreçler, soğurma ve yayınlanma aynı merkezlerde gerçekleşmediğinde meydana gelir. ET süreçleri ışımalı, ışımasız ve fonon destekli geçişler olarak gruplandırılır ve Şekil 3.4’de gösterilmiştir (Auzel, 1980; Di Bartolo, 1968; Dexter, 1953; Miyakawa ve Dexter, 1970).



Şekil 3.4. Donörden (D) akseptöre (A) farklı türlerdeki ET'nin şematik diyagramı.

Işımalı ET, bir D'den fotonların yayınlanmasını ve bir A tarafından fotonun soğurulmasını içerir. Bu nedenle, yaygın olarak foton tekrar-soğurulması olarak adlandırılan bu tür transfer, numunenin şekline bağlıdır. Işımalı ET için transfer hızı şu şekilde ifade edilir:

$$P_{DA}(R) = \frac{\sigma_A}{4\pi R^2} \frac{1}{\tau_D} \int g_D(\nu) g_A(\nu) d\nu \quad (35)$$

burada R , D-A mesafesidir, τ_D donörün ışımalı ömrüdür, σ_A , A'nın soğurma tesir kesitidir ve $\int g_D(\nu) g_A(\nu) d\nu$, D'nin yayınlanması ile A'nın uyarması arasındaki spektral örtüşmeyi

temsil eder (Auzel, 1980).

Işımasız ET’de, enerji D’den A’ya foton yayınlanması olmadan iletilir. D’nin bozunma zamanının A’nın varlığında azaldığı gözlemlenir. Işımasız ET için transfer hızı aşağıdaki ifade ile verilir:

$$P_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_i | H | \psi_s \rangle|^2 \rho(E) \quad (36)$$

burada ψ_i ve ψ_s sırasıyla ilk (A relaksasyondayken D uyarılır) ve son (A uyarılırken D relaksasyondadır) durumlarıdır; $\rho(E)$, titreşim hareketi tarafından sağlanan durumların yoğunluğudur. H , genişleme üzerine elektrik dipol-dipol (d-d), dipol-kuadrupol (d-q), kuadrupol-kuadrupol (q-q), ED-MD ve değiş-tokuş etkileşimleri gibi fiziksel mekanizmalarla ilişkili birkaç terime yol açan Coulomb etkileşimi için Hamiltonyendir (Di Bartolo, 1968; Dexter, 1953). Bunlar arasında en sık elektrik d-d etkileşimi görülür. Bu etkileşim için ET hızı genel olarak şu şekilde ifade edilir:

$$P_{DA} = \frac{1}{\tau_D} (R_0/R)^6 \quad (37)$$

R_0 , uyarma enerjisinin transferinin ve A’nın kendiliğinden etkinliğini yitirmesinin eşit olasılığa sahip olduğu kritik mesafedir ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$R_0^6 = \frac{3}{64\pi^5} \frac{\sigma_A n_D^0}{\varepsilon^2 \bar{\nu}^4} \int_0^\infty g_D(\nu) g_A(\nu) d\nu \quad (38)$$

burada ν dalga sayısı, ε kırılma indisi, n_D^0 , A’nın yokluğunda D’nin kuantum verimidir, $\bar{\nu}$ geçişin ortalama dalga sayısıdır. En genel şekilde, çok kutuplu etkileşimler için ET hızı şu şekilde verilir:

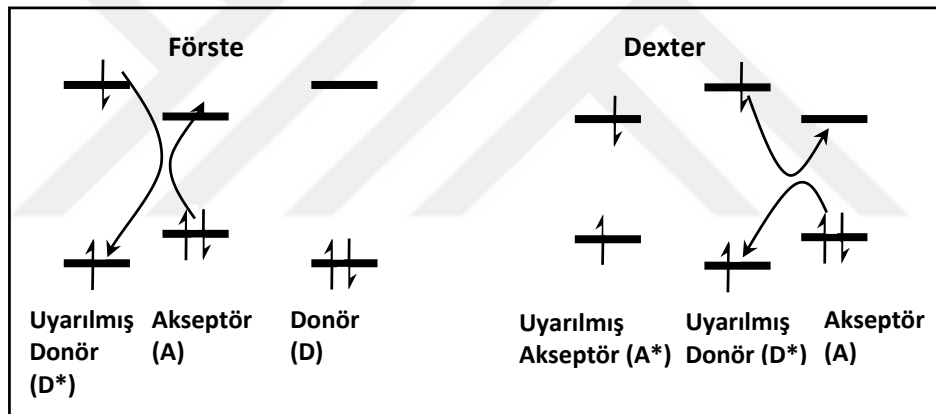
$$P_{DA} = \frac{1}{\tau_D} (R_0/R)^S \quad (39)$$

burada S , sırasıyla d-d, d-q ve q-q etkileşimler için 6, 8 ve 10 değerlerini alır. Çok kutuplu etkileşimler arasında, d-d 20-60 Å aralığında kritik yarıçaplara sahip olan ve diğerlerine kıyasla uzun menzilli bir etkileşim türüdür (Lakowicz, 1999). Diğer taraftan, q-q ve değiş-tokuş etkileşimleri, daha kısa D-A mesafeleri gerektirir. Özellikle değiş-tokuş etkileşimlerindeki mesafe D ve A arasındaki dalga fonksiyonu örtüşme gereksiniminden dolayı oldukça kısadır. ED-MD etkileşimi, elektronların D’deki hareketinin neden olduğu A’daki manyetik alandan kaynaklanır ve değiş-tokuş etkileşimiyle karşılaştırıldığında bile

genellikle ihmal edilebilir (Dexter, 1953). Genel olarak, izin verilen baskın geçişler için ışımasız ET etkileşimlerinin olasılığı daha yüksektir.

Fonon destekli süreçler rezonans olmayan ET olarak adlandırılan işlemlerle gerçekleşebilir (Reisfeld, 1980; Auzel, 1980; Miyakawa ve Dexter, 1970). İyonların uyarılmış durumları farklı enerjilerde ise aralarındaki enerji farkı fononların soğurulması veya yayınlanmasıyla dengelenebilir. Enerji farkı büyükse, ET'nin olması için çok kutuplu etkileşimler gerçekleşebilir.

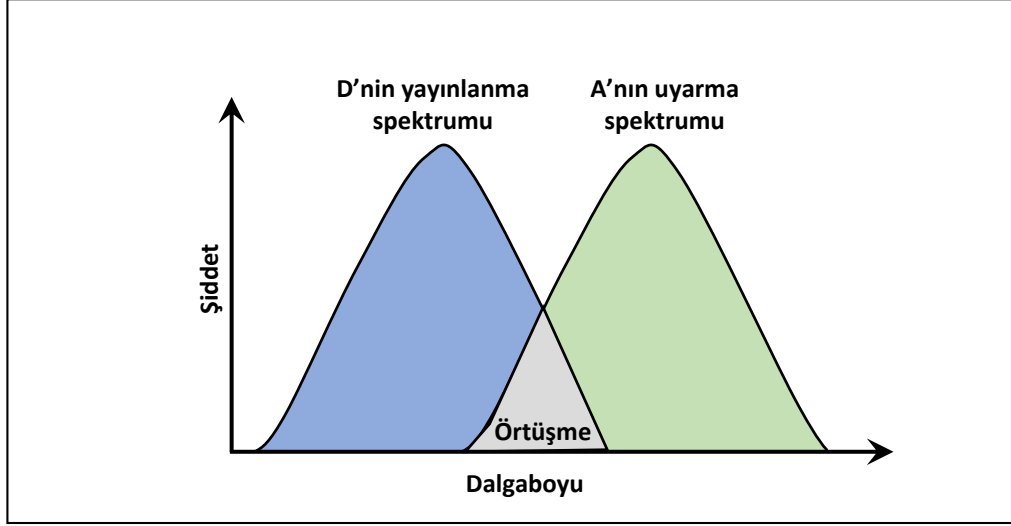
Donörden akseptöre olan ET, Dexter ve Förster olmak üzere iki mekanizmadan yararlanılarak açıklanabilir (Şekil 3.5). Dexter mekanizması, D ve A arasında bir elektron değiş-tokuşunu içerirken, Förster mekanizması, uyarılmış D'nin elektronu taban durumuna geri döndüğünde A'da bir elektronu yükseltmek için Coulomb etkileşimlerine ve bir d-d eşleşmesine karşılık gelir (ışımasız geçiş).



Şekil 3.5. Bir donörden (D) bir akseptöre (A) olan enerji transferi mekanizmaları.

Şekil 3.5’de D uyarılarak uyarılmış donör D* oluşur. D* daha sonra enerjisini (böylece yeniden uyarılmamış D olur) A’ya aktararak uyarılmış bir akseptör A* haline getirir. (Andres ve Chauvin, 2012). ET ancak D ve A arasında uygun bir etkileşim varsa gerçekleşebilir. Bu, uygun dalga fonksiyonlarının, elektrik veya manyetik dipol etkileşimlerinin veya çok kutuplu etkileşimlerin örtüşmesidir.

Amorf malzemelerdeki ET mekanizmasının türü, Förster-Dexter teorisi ile ayrıntılı bir şekilde araştırılabilir. Förster-Dexter teorisine göre, D iyonlarından A iyonlarına ET’nin ilk koşulu, Şekil 3.6’da gösterilen D’nin yayınlanma spektrumu ile A’nın uyarma spektrumunun örtüşmesidir (Naresh ve Buddhudu, 2013). Örtüşme gerçekleştiğinde ise ET mekanizmasının türünün belirlenmesi gerekmektedir.



Şekil 3.6. D'nin yayınlanma spektrumu ile A'nın uyarma spektrumu arasındaki örtüşme.

İkinci koşulu ise D ile A arasındaki kritik uzaklığın belirlenmesidir. Yukarıda da bahsedildiği gibi ET mekanizması temel olarak değiş-tokuş veya çok kutuplu etkileşim yoluyla gerçekleşir. Donör ve akseptör arasındaki kritik uzaklık 4 Å'dan küçük olduğunda, değiş-tokuş etkileşimi ET'den sorumluyken, daha büyük olduğunda, çok kutuplu etkileşimin türü dikkate alınır (Chen vd., 2022). Förster-Dexter teorisi, d-d, d-q ve q-q etkileşimleri gibi çok kutuplu etkileşimlerin tipini belirlemede çok faydalıdır. Çok kutuplu etkileşimlerin türü, Reisfeld'in aşağıda verilen yaklaşımıyla birlikte Förster-Dexter teorisi kullanılarak tanımlanmıştır (Deopa vd., 2020).

$$\frac{\eta_0}{\eta} \propto C^{S/3} \quad (40)$$

burada, η_0 ve η , sırasıyla A iyonlarının yokluğunda ve varlığında D'nin lüminesans kuantum verimleridir. C, D ve A iyonlarının konsantrasyonunun toplamıdır, S, en yakın komşu iyonlar arasındaki çok kutuplu etkileşimin türünü belirtir (d-d için 6, d-q için 8, q-q için 10).

η_0/η yerine toplam yayınlanma şiddetlerinin oranı (I_0/I) alındığında denklem;

$$\frac{I_0}{I} \propto C^{S/3} \quad (41)$$

olarak düzenlenir. ET mekanizmasının türünü belirlemek için $S=6, 8$ ve 10 olmak üzere I_0/I 'ya karşılık $C^{S/3}$ grafiği çizilir. En iyi lineer fit sonucunu veren S değeri ET mekanizmasının türünü belirler.

3.2.6.5. Lüminesans (Konsantrasyon) Baskılanması

Bir merkezin floresan yayınlama yeteneğinin bir şekilde azalması veya azaltılması lüminesans baskılanması olarak adlandırılır. Lüminesans baskılanması birçok inorganik malzemede meydana gelen bir olaydır. Bu olayda, lüminesans merkezlerinin düşük konsantrasyonlarında kuantum verimleri yüksekken konsantrasyon belirli bir değerin üzerine çıktığında; i) çevre kristal yapıdaki bozulmalar, ii) çeşitli kümelenmeler veya iii) lüminesans merkezlerinin elektron orbitallerinin etkileşime girebilecek kadar yakın olması nedeniyle uyarma enerjisi komşu merkeze iletilerek, başlangıçta soğurulmuş olan enerji foton yayınlanmasıyla sonuçlanmaz. Bu durum sonucunda, merkezlerin birbirine yakınlığına ve etkileşim türüne bağlı olarak doğrudan ET ve/veya çapraz relaksasyon gibi olaylar meydana gelir. Konsantrasyon etkileri yalnızca lüminesans merkezleriyle sınırlı değil, aynı zamanda katıdaki özellikle yüzeye yakın olan safsızlıklar veya kusurlarla da ilgilidir. Bunlar kritik konsantrasyonlara ulaşırsa, lüminesans baskılanması gözlemlenir (Tilley, 2011).

Matris içerisindeki aktif iyonların konsantrasyonu yeterince arttırılırsa, kümelenme olasılığı ortaya çıkar. İyonlar, dimer gibi merkezler oluşturacak kadar yakın olabilir. Bu tür iyon çiftleri bağımsız lüminesans merkezleri olarak davranarak tek iyon türlerinden farklı özellikler gösterir. Bu duruma örnek olarak, gösterdiği özellikler tek iyonunkilerden farklı olduğu belirlenebilen gümüş çiftleri verilebilir (Meijerink vd., 1993). Ek olarak, yayınlanma merkezleri yeterince yakın olduğunda, aralarındaki etkileşimler sonucunda uyarılma enerjisi transfer edilebilir. Bu genellikle donör-donör transferi veya uyarma göçü olarak adlandırılır (Yen, 1984; Liu ve Fuxi, 1986). Transfer, rezonans süreçleri yoluyla gerçekleşirse, uyarmanın uzaysal göçü, rezonans olmayan süreçler aracılığıyla olursa spektral transfer olarak adlandırılır (Imbusch ve Kopelman, 1981). Bu durumda enerji ışımasız olarak kaybolur. Metalik NP'lerin varlığında oluşan lüminesans baskılanmasının sadece konsantrasyona bağlı olmadığı bilinmektedir (Dulkeith vd., 2022). Bu nedenle, genel olarak konsantrasyon baskılanması olarak adlandırılan lüminesans baskılanması özellikle konsantrasyonun ve ısıtma işlem süresinin artışına bağlı olarak artan NP boyutu ile NT-NP arasındaki kritik uzaklığın azalması sonucunda NT iyonundan NP'ye geri ET ile de açıklanabilir (Swetha vd., 2022a; Vijayakumar vd., 2018).

Bu tez çalışması kapsamında yararlanılan hesaplamalar literatürde farklı malzeme gruplarının optik ve lüminesans özelliklerinin araştırılmasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

4. BULGULAR

4.1. Fiziksel Özellikler

Gümüş katkı grubu, ısıtıl işlem grubu ve disprosyum katkı grubu olmak üzere sentezlenen tüm camların (1), (2), (3), (4), (5), (6) ve (7) bağıntıları kullanılarak hesaplanan yoğunlukları, kırılma indisleri, molar hacimleri, paketleme yoğunlukları, iyonik konsantrasyonlar, kritik uzaklıklar, polaron yarıçapı değerleri ve fotoğrafları Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3’de verilmiştir.

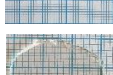
Çizelge 4.1. Sentezlenen BAN0.5Dy-yAg camlarının fiziksel özellikleri: yoğunluk (ρ , g/cm³), kırılma indisi (n), molar hacim (V_M , cm³/mol), paketleme yoğunlukları (PD, $\times 10^{22}$ iyon/cm³), NT iyon konsantrasyonu (N_{Dy} , $\times 10^{20}$ iyon/cm³), gümüş atom konsantrasyonu (N_{Ag} , $\times 10^{20}$ atom/cm³), NT iyonları arasındaki kritik uzaklık (R_{Dy-Dy} , Å), gümüş atomları arasındaki kritik uzaklık (R_{Ag-Ag} , Å), gümüş atomu ve NT iyonu arasındaki kritik uzaklık (R_{Ag-Dy} , Å) ve polaron yarıçapı (r_p , Å).

Camlar	Fotoğraf	ρ	n	V_M	PD	N_{Dy}	N_{Ag}	R_{Dy-Dy}	R_{Ag-Ag}	R_{Ag-Dy}	r_p
BAN0.5Dy		2,13±0,02	1,47	34,39	1,75	0,87	-	22,52	-	-	9,07
BAN0.5Dy0.5Ag		2,14±0,02	1,48	34,29	1,76	0,88	0,88	22,50	22,50	17,86	7,20
BAN0.5Dy1.0Ag		2,16±0,02	1,49	33,93	1,77	0,89	1,77	22,42	17,79	15,54	6,26
BAN0.5Dy2.0Ag		2,23±0,02	1,51	32,78	1,84	0,92	3,67	22,16	13,96	12,96	5,22
BAN0.5Dy5.0Ag		2,27±0,02	1,55	32,22	1,87	0,94	9,35	22,04	10,23	9,1	3,99

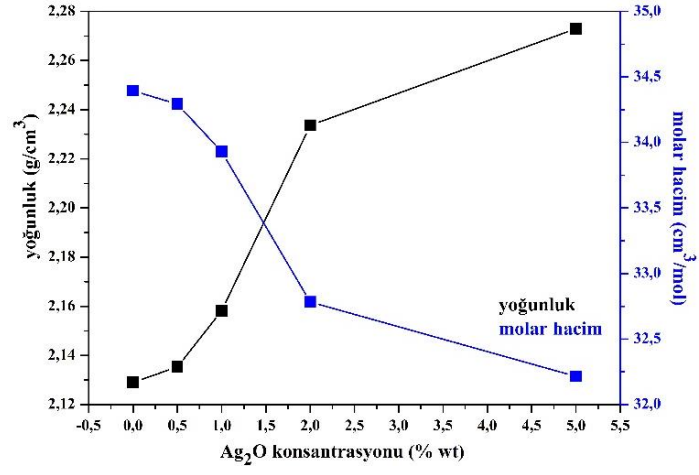
Çizelge 4.2. Sentezlenen BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının fiziksel özellikleri: yoğunluk (ρ , g/cm³), kırılma indisi (n), molar hacim (V_M , cm³/mol), paketleme yoğunlukları (PD, $\times 10^{22}$ iyon/cm³), NT iyon konsantrasyonu (N_{Dy} , $\times 10^{20}$ iyon/cm³), gümüş atom konsantrasyonu (N_{Ag} , $\times 10^{20}$ atom/cm³), NT iyonları arasındaki kritik uzaklık (R_{Dy-Dy} , Å), gümüş atomları arasındaki kritik uzaklık (R_{Ag-Ag} , Å), gümüş atomu ve NT iyonu arasındaki kritik uzaklık (R_{Ag-Dy} , Å) ve polaron yarıçapı (r_p , Å).

Camlar	Fotoğraf	ρ	n	V_M	PD	N_{Dy}	N_{Ag}	R_{Dy-Dy}	R_{Ag-Ag}	R_{Ag-Dy}	r_p
BAN0.5Dy1.0Ag		2,16±0,02	1,49	33,93	1,77	0,89	1,77	22,42	17,79	15,54	6,26
BAN0.5Dy1.0Ag-2s		2,20±0,02	1,49	33,32	1,80	0,90	1,81	22,28	17,69	15,45	6,23
BAN0.5Dy1.0Ag-6s		2,24±0,02	1,50	32,76	1,83	0,92	1,84	22,16	17,59	15,36	6,19
BAN0.5Dy1.0Ag-10s		2,28±0,02	1,51	32,11	1,87	0,94	1,88	22,01	17,47	15,26	6,15

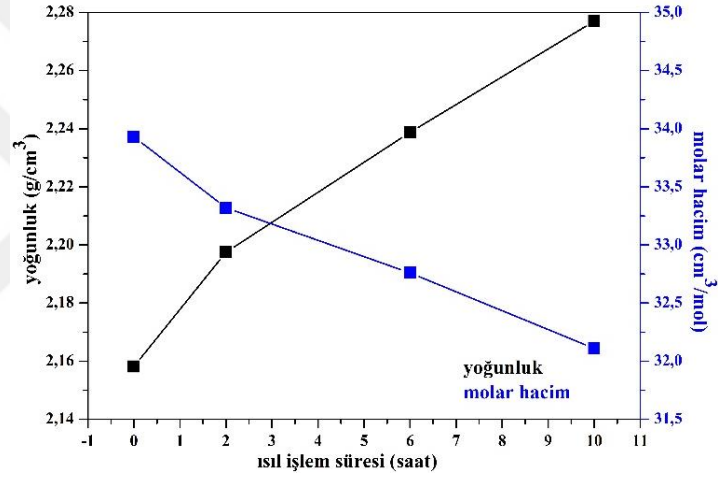
Çizelge 4.3. Sentezlenen BAN1.0Ag-xDy camlarının fiziksel özellikleri: yoğunluk (ρ , g/cm³), kırılma indisi (n), molar hacim (V_M , cm³/mol), paketleme yoğunlukları (PD, $\times 10^{22}$ iyon/cm³), NT iyon konsantrasyonu (N_{Dy} , $\times 10^{20}$ iyon/cm³), gümüş atom konsantrasyonu (N_{Ag} , $\times 10^{20}$ atom/cm³), NT iyonları arasındaki kritik uzaklık (R_{Dy-Dy} , Å), gümüş atomları arasındaki kritik uzaklık (R_{Ag-Ag} , Å), gümüş atomu ve NT iyonu arasındaki kritik uzaklık (R_{Ag-Dy} , Å) ve polaron yarıçapı (r_p , Å).

Camlar	Fotoğraf	ρ	n	V_M	PD	N_{Dy}	N_{Ag}	R_{Dy-Dy}	R_{Ag-Ag}	R_{Ag-Dy}	r_p
BAN1.0Ag		2,10±0,02	1,46	34,16	1,76	-	1,76	-	17,83	-	7,19
BAN1.0Ag0.1Dy		2,12±0,02	1,47	33,93	1,77	0,18	1,77	38,33	17,80	17,24	6,95
BAN1.0Ag0.5Dy		2,16±0,02	1,49	33,92	1,77	0,89	1,77	22,42	17,79	15,54	6,26
BAN1.0Ag0.75Dy		2,21±0,02	1,50	33,43	1,79	1,35	1,80	19,49	17,71	14,69	5,92
BAN1.0Ag1.0Dy		2,24±0,02	1,51	33,42	1,80	1,80	1,81	17,70	17,70	14,05	5,66

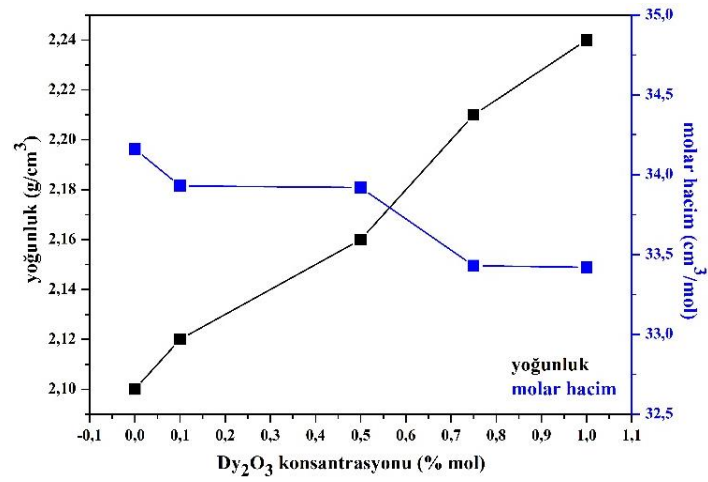
Gümüş katkı oranına, ısıtılma süresine ve disprosyum katkı oranına bağlı olarak değişen cam yoğunluğu ve molar hacim arasındaki ilişki Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.1. BAN0.5Dy-yAg camlarının yoğunluk-molar hacim ilişkisi.



Şekil 4.2. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının yoğunluk-molar hacim ilişkisi.

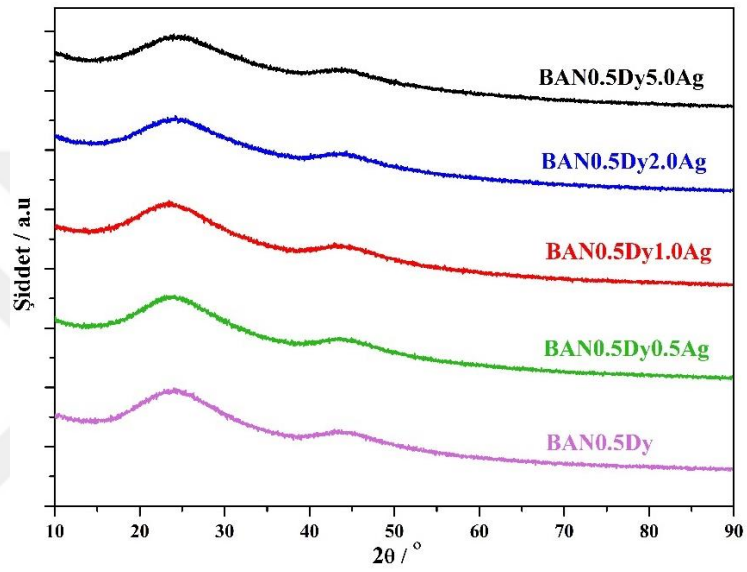


Şekil 4.3. BAN1.0Ag-xDy camlarının yoğunluk-molar hacim ilişkisi.

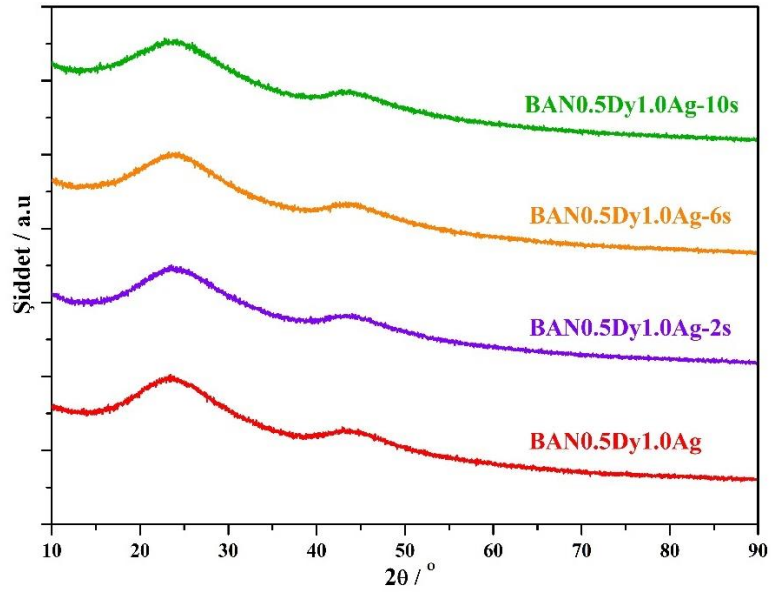
4.2. Yapısal Analizler

4.2.1. XRD Analizi

Sentezlenen örneklerin $2\theta=10-90^\circ$ aralığında elde edilen XRD desenleri Şekil 4.4 ve 4.5’de verilmiştir. Örneklerin kırınım desenlerinde $2\theta=24^\circ$ ve $2\theta=44^\circ$ civarında iki geniş pik bulunmuştur.



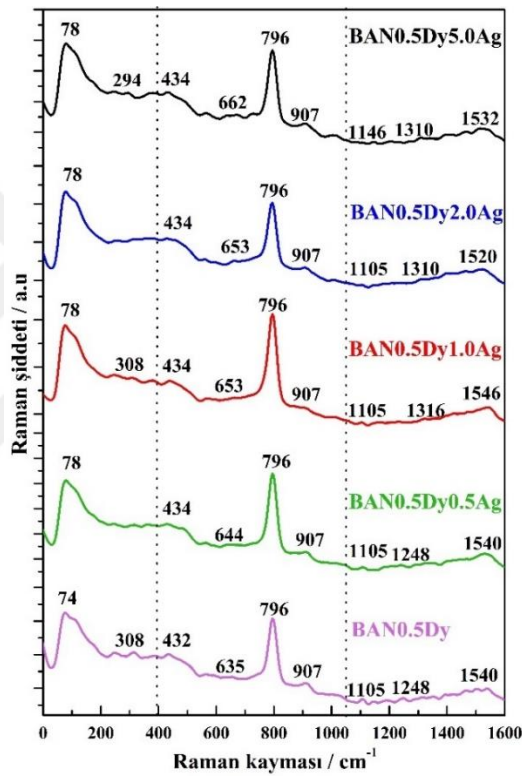
Şekil 4.4. BAN0.5Dy-yAg camlarının XRD desenleri.



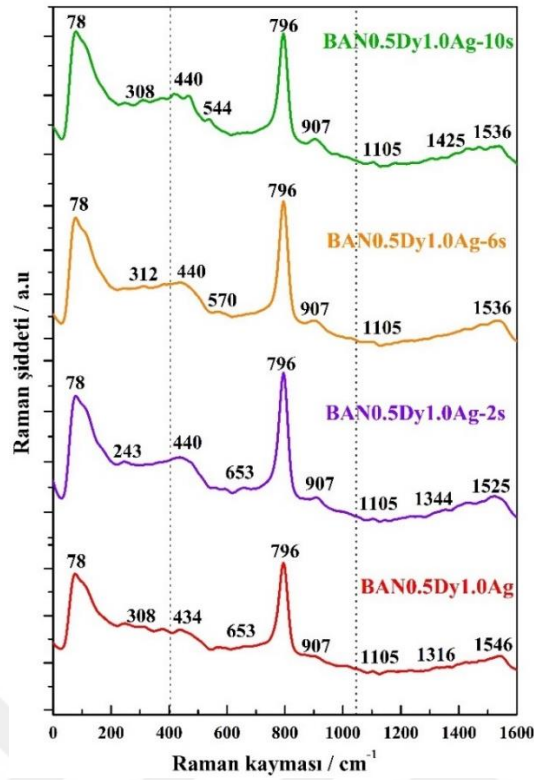
Şekil 4.5. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının XRD desenleri.

4.2.2. Raman Spektroskopi Analizi

Sentezlenen BAN0.5Dy-yAg ve BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının yapısındaki birimlerin titreşimleri Raman spektroskopisi aracılığıyla belirlenmiştir. Sentezlenen örneklerin 0-1600 cm^{-1} aralığında elde edilen Raman spektrumları Şekil 4.6 ve 4.7’de gösterilmiştir. Spektrumlarda yer alan titreşim bandları ve ilgili birimler Çizelge 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.6. BAN0.5Dy-yAg camlarının Raman spektrumu.



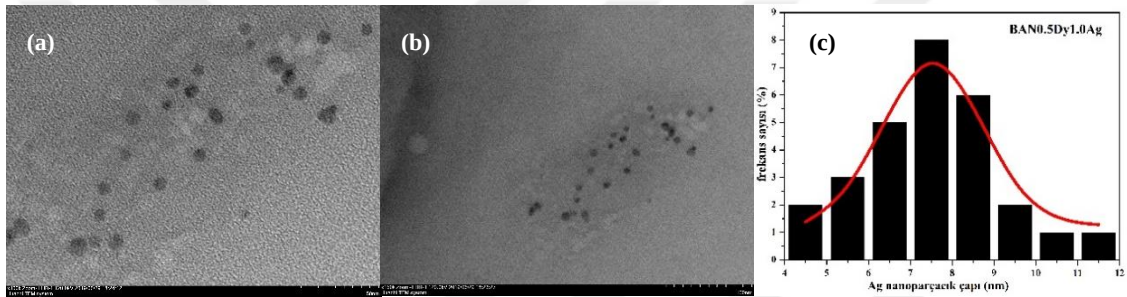
Şekil 4.7. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının Raman spektrumu.

Çizelge 4.4. BAN0.5Dy-xAg ve BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının Raman bandları ve atamaları.

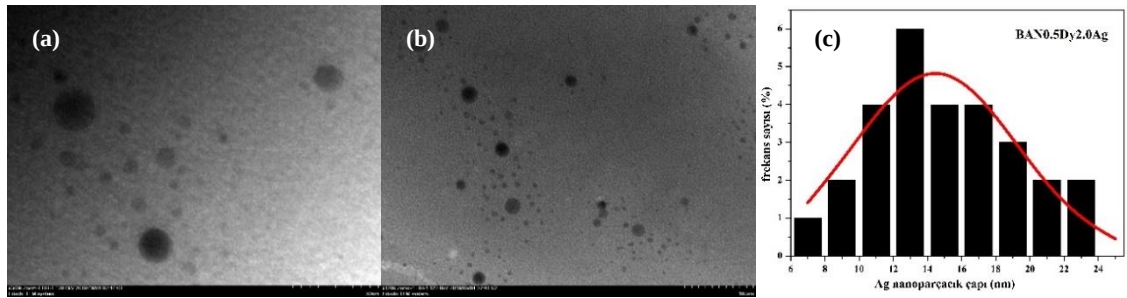
Dalga sayısı (cm ⁻¹)		
BAN0.5Dy-yAg	BAN0.5Dy1.0Ag-ts	Açıklama
0-150	0-150	Bozon pikleri
95-180	95-180	[BO ₃] ve [BO ₄] birimlerinin titreşim modları
294-308	243-312	Alkali grupları
432-434	434-440	Borat birimlerinin B-O-B bağ titreşimleri
561-597	540-570	Al-O-Al bağının simetrik gerilme ve bükülme titreşimleri
635-724	653	Metaborat halkadaki B-O-B gerilme titreşimleri
796	796	[BO ₃] ve [BO ₄] birimlerini içeren altı üyeli halkaların titreşimi
907-1004	907	Orto-borat tetrahedral [BO ₄] birimlerinde B-O gerilme titreşimleri
1105-1180	1105	[BO ₄] birimlerindeki di-borat gruplarının B-O gerilme titreşimleri
1248	-	[BO ₃] birimlerinin simetrik gerilmesi ve pyro-borat gruplarının B-O bağlarının gerilme titreşimleri
1310-1546	1316-1546	Moleküler oksijen gerilme titreşimi ve [BO ₃] üçgeninde bir NBO kullanılarak B-O gerilme titreşimleri

4.2.3. TEM Analizleri

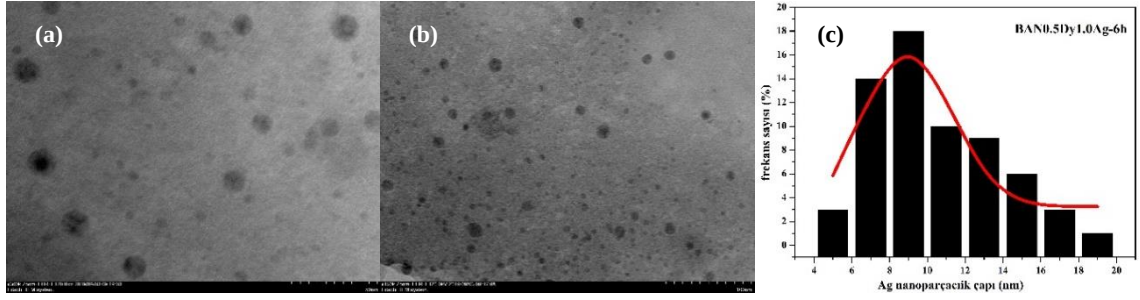
Gümüş NP varlığını doğrulamak için Ag_2O katkı grubundan BAN0.5Dy1.0Ag , ve BAN0.5Dy2.0Ag , ısıtıl işlem grubundan BAN0.5Dy1.0Ag-6s ve BAN0.5Dy1.0Ag-10s ve sadece %5.0 wt Ag_2O katkılı BAN5.0Ag camlarının 50 ve 100 nm gibi farklı çözünürlüklerde elde edilen TEM görüntüleri ve ImageJ programı kullanılarak hesaplanan ortalama yarıçap değerlerinin dağılımı Şekil 4.8, 4.9, 4.10 ve 4.11’de verilmiştir. Bu örneklerle ait Ag NP’lerin boyut dağılımı Gaussian olarak bulunmuş ve Çizelge 4.5’de boyut aralıkları ve ortalama çapları verilmiştir.



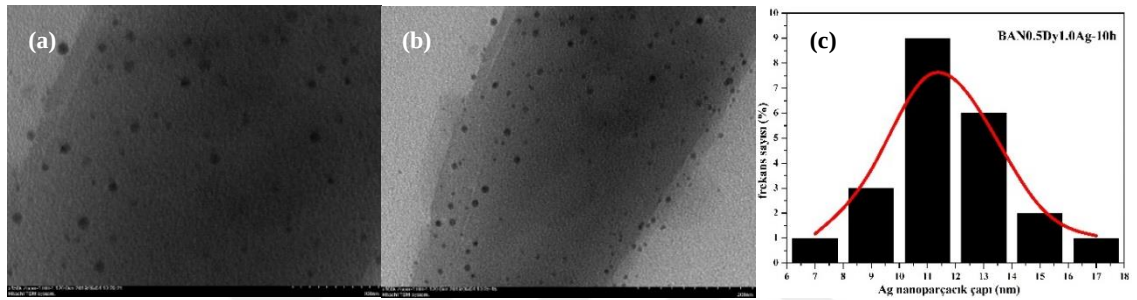
Şekil 4.8. BAN0.5Dy1.0Ag camının 50 nm (a) ve 100 nm (b) çözünürlüklerde elde edilen TEM görüntüleri ve 100 nm için çizilen Ag NP’lerin boyut dağılım histogramı (c).



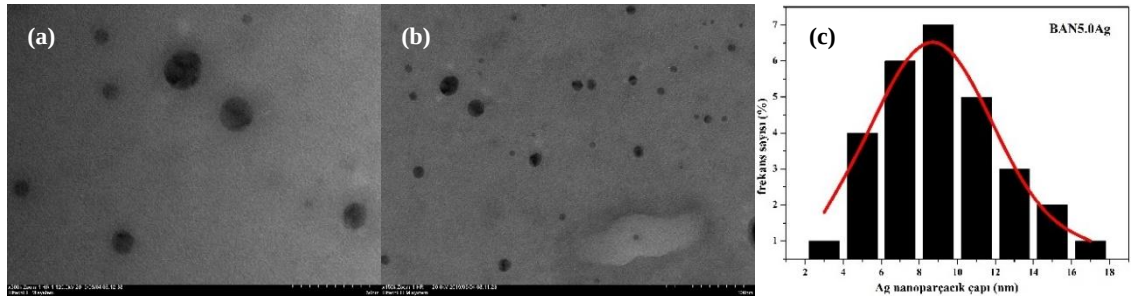
Şekil 4.9. BAN0.5Dy2.0Ag camının 50 nm (a) ve 100 nm (b) çözünürlüklerde elde edilen TEM görüntüsü ve 100 nm için çizilen Ag NP’lerin boyut dağılım histogramı (c).



Şekil 4.10. BAN0.5Dy1Ag-6s camının 50 nm (a) ve 100 nm (b) çözünürlüklerde elde edilen TEM görüntüsü ve 100 nm için çizilen Ag NP'lerin boyut dağılım histogramı (c).



Şekil 4.11. BAN0.5Dy1Ag-10s camının 100 nm (a) ve 200 nm (b) çözünürlüklerde elde edilen TEM görüntüsü ve 100 nm için çizilen Ag NP'lerin boyut dağılım histogramı (c).



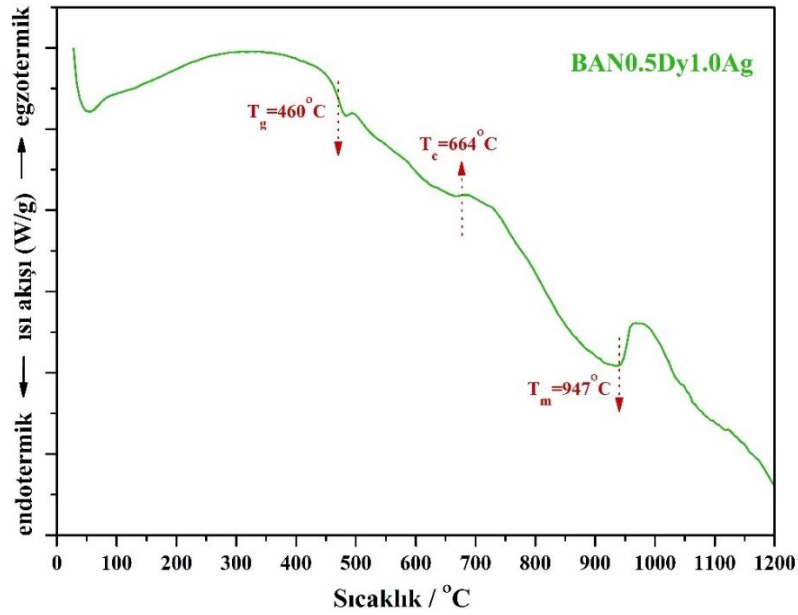
Şekil 4.12. BAN5.0Ag camının 50 nm (a) ve 100 nm (b) çözünürlüklerde elde edilen TEM görüntüsü ve 100 nm için çizilen Ag NP'lerin boyut dağılım histogramı (c).

Çizelge 4.5. Örneklerle ait TEM analizi sonuçları.

Camlar	Ag NP boyut aralığı (nm)	Ag NP ortalama çapı (nm)
BAN5.0Ag	2-18	~8,78
BAN0.5Dy1.0Ag	4-12	~7,58
BAN0.5Dy2.0Ag	6-24	~14,58
BAN0.5Dy1.0Ag-6s	4-20	~9,00
BAN0.5Dy1.0Ag-10s	6-18	~11,40

4.3. Diferansiyel Tarama Kalorimetre (DSC) Analizi

Isıl işlem metoduyla cam malzemede Ag NP oluşturmak için katkı grubu camları içerisindeki en iyi optik ve lüminesans özellik gösteren BAN0.5Dy1.0Ag örneğinin cam geçiş (T_g), kristallenme (T_c) ve erime (T_m) sıcaklıklarını belirlemek üzere DSC yöntemiyle termal analizi yapılmıştır. Örneğe ait 0-1200 °C aralığında elde edilen DSC eğrisi Şekil 4.13’de gösterilmiştir. DSC eğrisinden $T_g=460^\circ\text{C}$, $T_c=664^\circ\text{C}$ ve $T_m=947^\circ\text{C}$ olarak bulunmuştur. Tavlama sıcaklığı (T_T) cam geçiş sıcaklığının yaklaşık olarak 40 °C altında $T_T=425^\circ\text{C}$ olarak, ısıtılma sıcaklığı (T_I) cam geçiş sıcaklığının yaklaşık olarak 40°C üzerinde $T_I=500^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Cam oluşum yeteneği ya da kristallenmeye karşı camın kararlılığı hakkında bilgi veren $\Delta T=(T_c-T_g)$ değeri 204°C olarak bulunmuştur.



Şekil 4.13. BAN0.5Dy1.0Ag camının DSC eğrisi.

4.4. Optik Analizler

4.4.1. UV-Vis-NIR Spektroskopisi

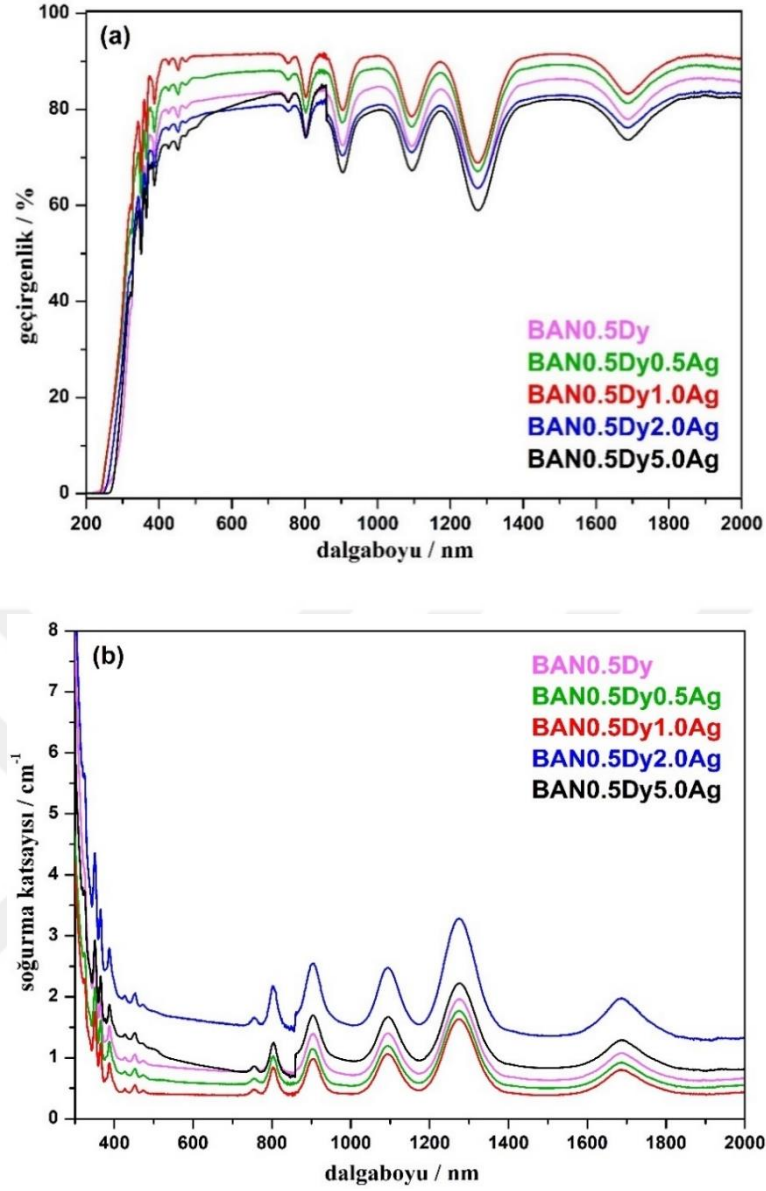
Ag₂O katkı ve ısıtıl işlem süresi, Dy₂O₃ katkı grubu camlarının optik özelliklerini araştırmak için UV-Vis-NIR analizleri yapılmıştır.

4.4.1.1. Ag₂O Katkı Grubu Camları

BAN0.5Dy-yAg camlarının 200-2000 nm aralığındaki geçirgenlik ve 350-2000 nm aralığındaki soğurma spektrumları Şekil 4.14a ve b’de verilmiştir.

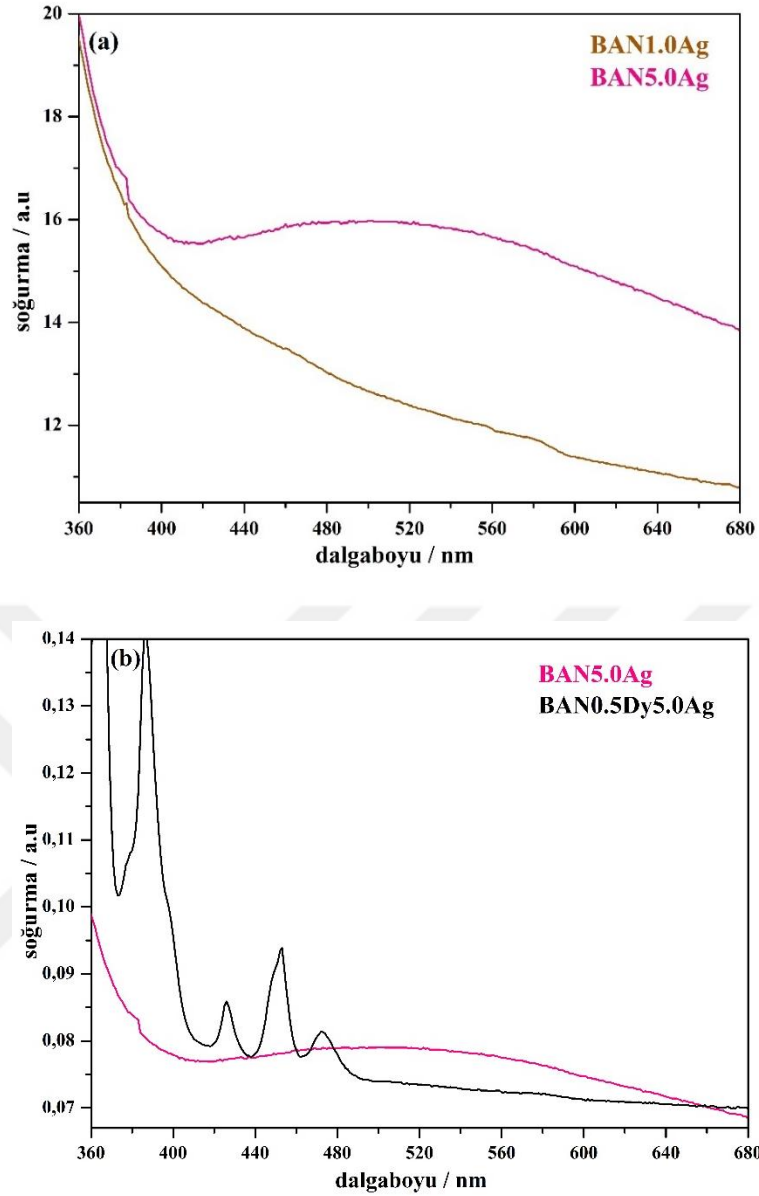
BAN0.5Dy-yAg camlarının 400-800 nm aralığında %81-92 civarında lineer bir geçirgenliğe sahip olduğu bulunmuştur. Düşük dalgalıboylarında geçirgenliği sınırlayan ve elektronik geçişlerden kaynaklanan kesme kenar dalgalıboyu (λ_{kesme}) ve %T değerleri Çizelge 4.6’da listelenmiştir.

BAN0.5Dy-yAg camlarının soğurma spektrumundan Dy⁺³ iyonlarına ait olan 13 tane soğurma bandı elde edilmiştir. Bu soğurma bandlarına karşılık gelen optik geçişler sırasıyla taban durumdan ⁶H_{15/2} çeşitli uyarılmış durumlara ⁶P_{3/2} (325 nm), ⁶P_{7/2} (350 nm), ⁴P_{3/2} (365 nm), ⁴I_{13/2} (387 nm), ⁴G_{11/2} (426 nm), ⁴I_{15/2} (452 nm), ⁴F_{9/2} (473 nm), ⁶F_{3/2} (755 nm), ⁶F_{5/2} (803 nm), ⁶F_{7/2} (905 nm), ⁶F_{9/2}+⁶H_{7/2} (1093), ⁶F_{11/2}+⁶H_{9/2} (1274 nm) ve ⁶H_{11/2} (1686 nm) karşılık gelir. Soğurma bandları arasında yer alan, bulunduğu yerel çevreye çok hassas olan 1274 nm bandı NIR bölgedeki en şiddetli piktir ve $|\Delta S|=0$, $|\Delta L|\leq 2$, $|\Delta J|\leq 2$ seçim kurallarına uyar. Camların soğurma spektrumundan da görüldüğü gibi Ag NP'lere ait olan SPR bandı Dy⁺³ iyonlarının ve Ag NP'lerin görünür bölgede yer alan soğurma bandlarının üst üste gelmesinden dolayı gözlenememiştir.



Şekil 4.14. BAN0.5Dy-yAg camlarının geçirgenlik (a) ve soğurma (b) spektrumları.

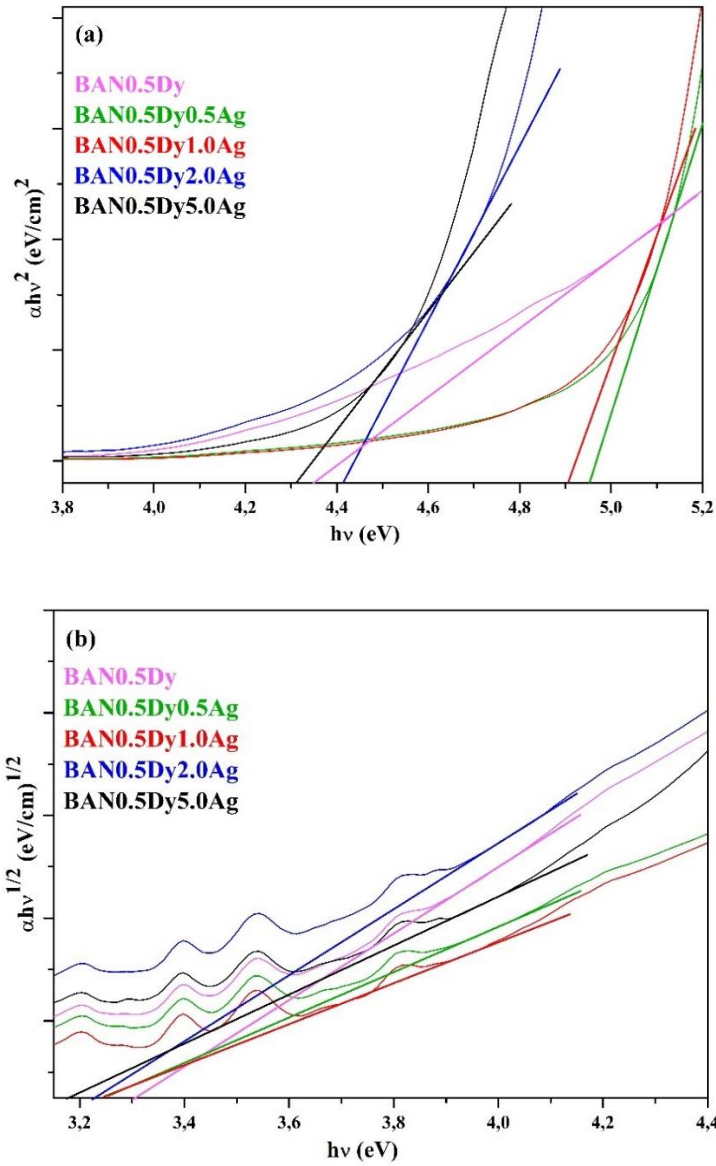
SPR bandını gözlemlemek için sentezlenen BAN1.0Ag ve BAN5.0Ag camlarının ve BAN0.5Dy5.0Ag camının 360-680 nm aralığında elde edilen soğurma spektrumları Şekil 4.15a ve b’de verilmiştir.



Şekil 4.15. BAN1.0Ag ve BAN5.0Ag (a), BAN5.0Ag ve BAN0.5Dy5.0Ag (b) camlarının soğurma spektrumları.

Ag^+ iyonlarının indirgenmesi sonucu oluşan molekül benzeri Ag kümelerine ait olan yaklaşık 383 nm’de küçük bir soğurma bandı gözlenmiştir. Ag konsantrasyonunun %1.0 wt’den %5.0 wt’ye çıkarılmasıyla Ag kümelenmelerinin bir araya gelerek oluşturduğu Ag NP’lerine ait olan ~ 500 nm’de merkezlenmiş geniş bir SPR bandı gözlenmiştir.

BAN0.5Dy-yAg camlarının (8) bağıntısı kullanılarak doğrudan (E_g^d) ve dolaylı (E_g^i) optik band aralığı enerjilerini bulmak için çizilen Tauc grafikleri Şekil 4.16a ve b’de gösterilmiştir ve elde edilen değerler Çizelge 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.16. BAN0.5Dy-yAg camlarının doğrudan, E_{gd} (a) ve dolaylı, E_{gi} (b) izinli optik band aralığı enerjilerini belirlemek için çizilen Tauc grafikleri.

Çizelge 4.6. BAN0.5Dy-yAg camlarının % T, λ_{kesme} (nm), E_{gd} (eV) ve E_{gi} (eV) optik band aralığı enerjileri.

Camlar	%T	λ_{kesme}	E_g^d	E_g^i
BAN0.5Dy	84	344	4,363	3,303
BAN0.5Dy0.5Ag	88	260	4,964	3,263
BAN0.5Dy1.0Ag	92	262	4,904	3,262
BAN0.5Dy2.0Ag	81	277	4,455	3,225
BAN0.5Dy5.0Ag	82	290	4,430	3,165

Örneklerin E_g^d değerleri 4,363-4,964 eV arasında, E_g^i değerleri ise 3,165-3,303 eV arasında değerler almıştır. BAN0.5Dy-yAg camlarında Dy^{+3} iyonları ve oksijen ligandları arasındaki bağın doğasını araştırmak için (32), (33) ve (34) bağıntılarından yararlanılarak hesaplanan elektron bulutu genişleme (nephelauxetic, β) ve bağ parametresi (δ) değerleri Çizelge 4.7’de listelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan δ değerinin negatif olması ile Dy^{+3} iyonu ve oksijen arasındaki bağın iyonik karakterde olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.7. BAN0.5Dy-yAg camlarının gözlenen band konumları (cm^{-1}), ortalama elektron bulutu genişleme oranları (β) ve bağ parametreleri (δ).

${}^6H_{15/2} \rightarrow$	BAN0.5Dy	BAN0.5Dy 0.5Ag	BAN0.5Dy 1.0Ag	BAN0.5Dy 2.0Ag	BAN0.5Dy 5.0Ag	Aquo- ion(ν_a)
${}^6P_{3/2}$	30848,01	30845,16	30862,29	30844,21	30796,71	30800
${}^6P_{7/2}$	28551,03	28551,03	28521,72	28542,89	28551,03	28550
${}^4P_{3/2}$	27424,31	27389,76	27389,76	27424,31	27389,76	27400
${}^4F_{7/2}$	25825,11	25825,11	25825,11	25891,98	25825,11	25800
${}^4G_{11/2}$	23464,81	23450,51	23464,81	23464,81	23467,02	23400
${}^4I_{15/2}$	22095,54	22095,54	22111,66	22095,54	22118,02	22100
${}^4F_{9/2}$	21130,48	21151,49	21157,30	21151,49	21196,32	21100
${}^6F_{3/2}$	13239,25	13239,25	13239,25	13234,17	13239,25	13250
${}^6F_{5/2}$	12450,04	12450,04	12465,56	12465,56	12450,04	12400
${}^6F_{7/2}$	11043,01	11067,58	11055,22	11055,22	11067,58	11000
${}^6F_{9/2}+{}^6H_{7/2}$	9146,45	9163,13	9146,45	9148,04	9154,74	9100
${}^6F_{11/2}+{}^6H_{9/2}$	7844,43	7844,43	7848,12	7844,43	7854,29	7700
${}^6H_{11/2}$	5930,64	5930,64	5937,68	5930,64	5937,64	5850
$\bar{\beta}$	1,0040	1,0043	1,0044	1,0044	1,0046	
δ	-0,4003	-0,4239	-0,4325	-0,4410	-0,4531	

UV-Vis-NIR soğurma spektrumundaki soğurma bandlarından yararlanılarak deneysel osilatör şiddeti (f_{den}), hesaplanan osilatör şiddeti (f_{hes}) ve RMS hata (δ_{RMS}) değerleri (20), (21) ve (22) denklemleri kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.8’de verilmiştir. Çizelge 4.9’da hesaplanan J-O şiddet parametreleri (Ω_λ , $\lambda=2, 4, 6$), spektroskopik kalite faktörü (Ω_4/Ω_6) ve J-O parametreleri arasındaki trend listelenmiştir.

Çizelge 4.8. BAN0.5Dy-yAg camlarının deneysel (f_{den}) ve hesaplanan (f_{hes}) osilatör şiddetleri ($\times 10^{-6}$) ve RMS hata (δ_{RMS} , $\times 10^{-6}$) değerleri.

${}^6H_{15/2} \rightarrow$	BAN0.5Dy		BAN0.5Dy0.5Ag		BAN0.5Dy1.0Ag		BAN0.5Dy2.0Ag		BAN0.5Dy5.0Ag	
	f_{cal}	f_{exp}	f_{cal}	f_{exp}	f_{cal}	f_{exp}	f_{cal}	f_{exp}	f_{cal}	f_{exp}
${}^6H_{11/2}$	2,605	2,430	2,309	2,220	1,118	1,085	1,059	0,906	0,235	0,257
${}^6H_{9/2}+{}^6F_{11/2}$	10,42	10,43	10,09	10,15	4,939	4,944	3,729	3,737	1,021	1,025
${}^6H_{7/2}+{}^6F_{9/2}$	5,777	5,719	5,397	5,402	2,647	2,653	2,234	2,149	0,453	0,464
${}^6F_{7/2}$	4,869	5,052	4,324	4,291	2,100	2,080	1,993	2,259	0,406	0,371
${}^6F_{5/2}$	2,337	2,266	2,019	2,150	0,975	1,026	0,984	0,766	0,201	0,229
${}^6F_{3/2}$	0,440	0,321	0,380	0,369	0,184	0,168	0,185	0,121	0,038	0,040
δ_{RMS}	0,120		0,069		0,027		0,160		0,021	

Çizelge 4.9. BAN0.5Dy-yAg camlarının J-O şiddet parametreleri Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 (10^{-20} cm^2), spektroskopik kalite faktörü (Ω_4/Ω_6) ve Ω_λ parametreleri arasındaki trend.

Camlar	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_4/Ω_6	Trend
BAN0.5Dy	9,46	4,30	6,14	0,701	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
BAN0.5Dy 0.5Ag	9,00	4,56	5,27	0,865	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
BAN0.5Dy1.0Ag	4,36	2,29	2,54	0,898	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
BAN0.5Dy2.0Ag	3,30	1,36	2,54	0,534	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
BAN0.5Dy5.0Ag	0,40	0,10	0,19	0,521	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$

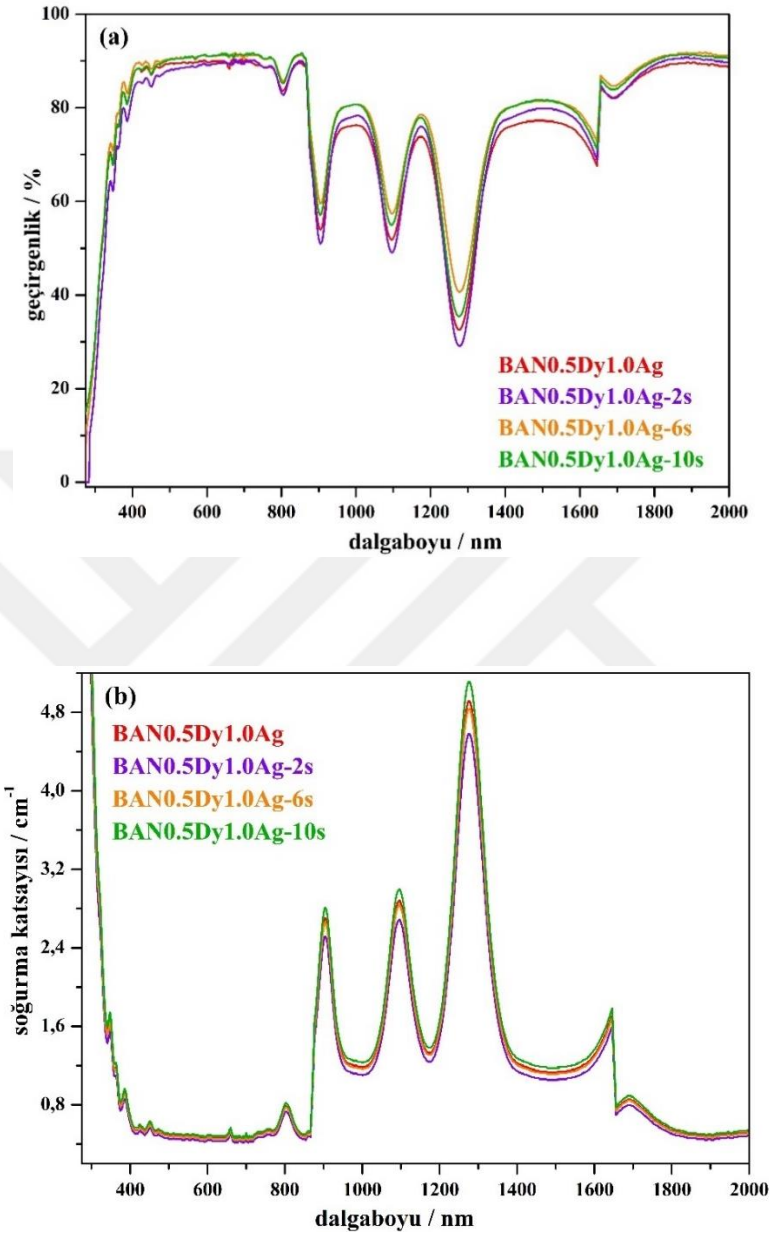
4.4.1.2. Ag₂O Isıl İşlem Grubu Camları

BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının 275-2000 nm aralığında elde edilen geçirgenlik ve soğurma spektrumları Şekil 4.17.a ve b’de verilmiştir.

Malzemelerin 400-800 nm aralığında %89-92 civarında lineer bir geçirgenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının λ_{kesme} ve %T değerleri Çizelge 4.10’da verilmiştir.

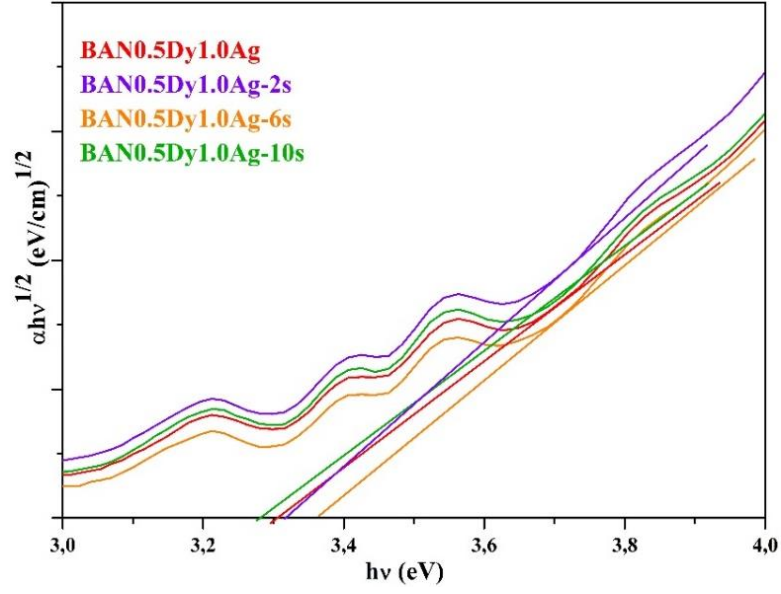
Soğurma spektrumunda Dy⁺³ iyonunun ${}^6H_{15/2}$ taban durumundan ${}^6P_{7/2}$ (348 nm), ${}^4P_{3/2}$ (364 nm), ${}^4I_{13/2}$ (386 nm), ${}^4G_{11/2}$ (425 nm), ${}^4I_{15/2}$ (451nm), ${}^4F_{9/2}$ (473 nm), ${}^6F_{3/2}$ (754 nm), ${}^6F_{5/2}$ (803 nm), ${}^6F_{7/2}$ (904 nm), ${}^6F_{9/2}+{}^6H_{7/2}$ (1096 nm), ${}^6F_{11/2}+{}^6H_{9/2}$ (1279 nm) ve ${}^6H_{11/2}$ (1688 nm) çeşitli uyarılmış durumlarına geçişleriyle ilgili soğurma bandları yer almaktadır.

Spektrumdaki en şiddetli soğurma bandı NIR bölgedeki 1279 nm’dir.



Şekil 4.17. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının geçirgenlik (a) ve soğurma (b) spektrumları.

BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının (8) numaralı denklem kullanılarak dolaylı (E_g^i) optik band aralığı enerjisi Tauc çiziminden (Şekil 4.18) bulunmuştur ve elde edilen değerler Çizelge 4.10’da gösterilmiştir.



Şekil 4.18. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının dolaylı (E_{gi}) izinli optik band aralığı enerjilerini belirlemek için çizilen Tauc grafiği.

Çizelge 4.10. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının %T, λ_{kesme} (nm), E_{gi} (eV) optik band aralığı enerjisi.

Camlar	%T	λ_{kesme}	E_g^i
BAN0.5Dy1.0Ag	90	335	3,311
BAN0.5Dy1.0Ag-2s	89	337	3,333
BAN0.5Dy1.0Ag-6s	92	339	3,358
BAN0.5Dy1.0Ag-10s	92	340	3,280

BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının (31), (32) ve (33) numaralı denklemleri kullanılarak hesaplanan β ve δ değerleri Çizelge 4.11’de verilmiştir. Negatif δ değerleri Dy-O arasındaki bağın iyonik karaktere sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.11. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının gözlenen band konumları (cm^{-1}), ortalama elektron bulutu genişleme oranları (β) ve bağ parametreleri (δ).

${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow$	BAN0.5Dy 1.0Ag	BAN0.5Dy 1.0Ag-2s	BAN0.5Dy 1.0Ag-6s	BAN0.5Dy 1.0Ag-10s	Aquo-ion(v_a)
${}^6\text{P}_{7/2}$	28643,45	28662,33	28622,13	28643,45	28550
${}^4\text{P}_{3/2}$	27470,26	27622,02	27449,15	27581,64	27400
${}^4\text{F}_{7/2}$	25938,32	25905,39	25891,98	25938,32	25800
${}^4\text{G}_{11/2}$	23551,02	23484,65	23539,94	23484,65	23400
${}^4\text{I}_{15/2}$	22187,71	22187,71	22187,71	22187,71	22100
${}^4\text{F}_{9/2}$	21141,65	21170,74	21128,25	21108,62	21100
${}^6\text{F}_{3/2}$	13198,01	13198,01	13232,94	13198,01	13250
${}^6\text{F}_{5/2}$	12455,01	12431,16	12465,56	12465,56	12400
${}^6\text{F}_{7/2}$	11057,42	11057,42	11056,20	11063,91	11000
${}^6\text{F}_{9/2}+{}^6\text{H}_{7/2}$	9128,17	9126,67	9136,51	9137,34	9100
${}^6\text{F}_{11/2}+{}^6\text{H}_{9/2}$	7830,49	7822,58	7833,00	7830,49	7700
${}^6\text{H}_{11/2}$	5917,61	5917,61	5921,96	5922,98	5850
β	1,0051	1,0051	1,0052	1,0053	
δ	-0,5052	-0,5081	-0,5129	-0,5301	

J-O şiddet parametrelerini belirlemek için (20), (21) ve (22) bağıntıları kullanılarak hesaplanan f_{den} , f_{hes} ve δ_{RMS} değerleri Çizelge 4.12’de listelenmiştir. J-O şiddet parametreleri, spektroskopik kalite faktörü (Ω_4/Ω_6) ve J-O şiddet parametreleri arasındaki trend Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının deneysel (f_{den}) ve hesaplanan (f_{hes}) osilatör şiddetleri ($\times 10^{-6}$) ve RMS hata (δ_{RMS} , $\times 10^{-6}$) değerleri.

${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow$	BAN0.5Dy1.0Ag		BAN0.5Dy1.0Ag-2s		BAN0.5Dy1.0Ag-6s		BAN0.5Dy1.0Ag-10s	
	f_{hes}	f_{den}	f_{hes}	f_{den}	f_{hes}	f_{den}	f_{hes}	f_{den}
${}^6\text{H}_{11/2}$	1,923	0,626	2,085	0,567	1,552	0,599	1,966	0,644
${}^6\text{H}_{9/2}+{}^6\text{F}_{11/2}$	13,09	13,19	13,44	13,56	10,18	10,25	13,13	13,24
${}^6\text{H}_{7/2}+{}^6\text{F}_{9/2}$	6,633	6,212	7,235	6,728	5,464	5,144	6,857	6,426
${}^6\text{F}_{7/2}$	3,846	5,074	4,244	5,735	3,202	4,137	4,006	5,254
${}^6\text{F}_{5/2}$	1,413	0,955	1,576	1,035	1,188	0,833	1,482	1,001
${}^6\text{F}_{3/2}$	0,264	0,072	0,296	0,141	0,223	0,091	0,278	0,099
δ_{RMS}	0,777		0,915		0,595		0,792	

Çizelge 4.13. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının J-O şiddet parametreleri Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 (10^{-20} cm^2), spektroskopik kalite faktörü (Ω_4/Ω_6) ve Ω_λ parametreleri arasındaki trend.

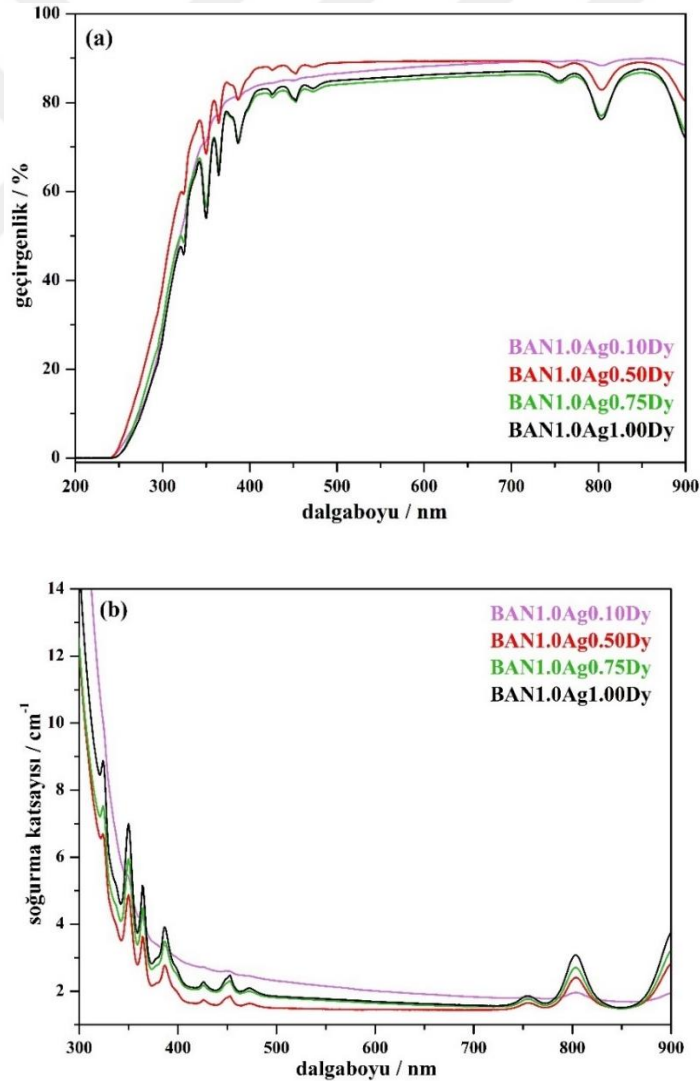
Camlar	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_4/Ω_6	Trend
BAN0.5Dy1.0Ag	9,99	9,84	4,18	2,354	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$
BAN0.5Dy1.0Ag-2s	9,74	9,31	3,69	2,523	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$
BAN0.5Dy1.0Ag-6s	7,52	7,29	3,08	2,367	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$
BAN0.5Dy1.0Ag-10s	3,61	3,54	1,44	2,458	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$

4.4.1.3. Dy₂O₃ Katkı Grubu Camları

BAN1.0Ag-xDy camlarının 200-900 nm aralığındaki geçirgenlik ve 300-900 nm aralığındaki soğurma spektrumları Şekil 4.19a ve b’de yer almaktadır.

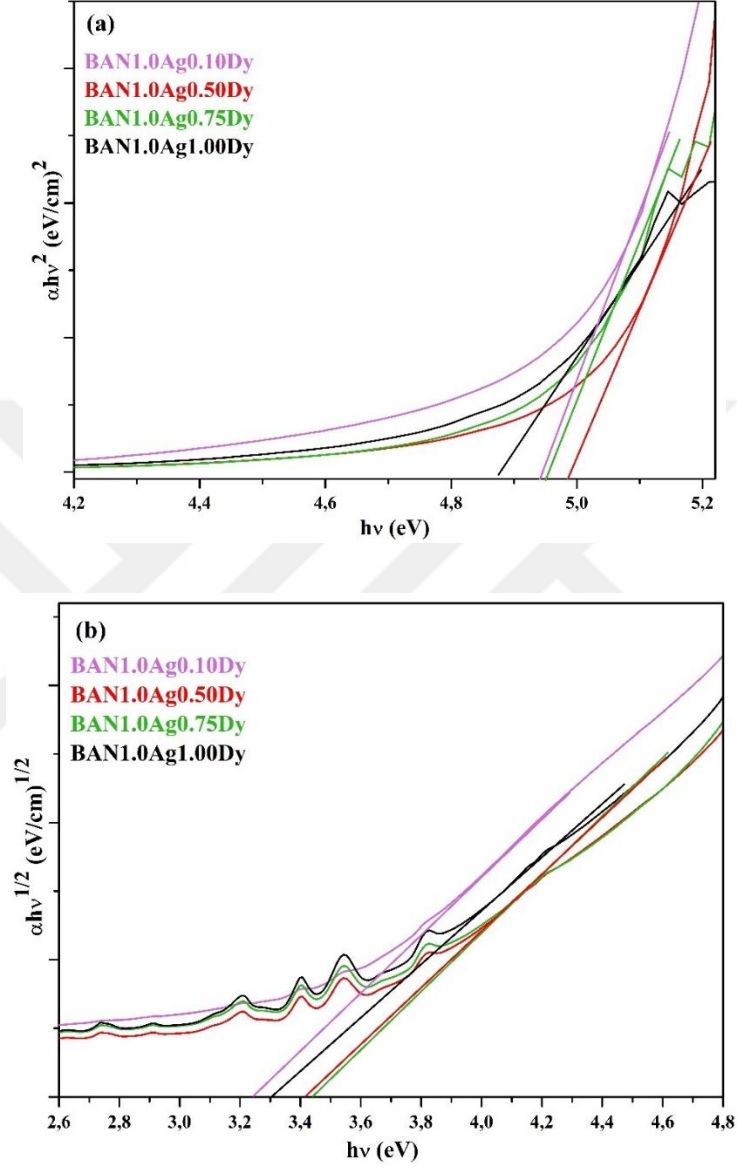
Örnekler 400-800 nm aralığında %86-90 lineer bir geçirgenliğe sahiptir. λ_{kesme} ve %T değerleri Çizelge 4.14’de listelenmiştir.

Soğurma spektrumundan Dy⁺³ iyonlarının UV-Vis bölgesine ait olan 324, 350, 365, 386, 426, 452, 472, 755 ve 804 nm’de yer alan soğurma bandları belirlenmiştir. Bu soğurma bandlarına karşılık gelen optik geçişler sırasıyla $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{3/2}$, $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$, $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{P}_{3/2}$, $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$, $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$, $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{F}_{3/2}$, $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{F}_{5/2}$ ’dir.



Şekil 4.19. BAN1.0Ag-xAg camlarının geçirgenlik (a) ve soğurma (b) spektrumları.

Sentezlenen örneklerin (8) numaralı denklem kullanılarak E_g^d ve E_g^i optik band aralığı enerjilerini bulmak için çizilen Tauc grafikleri Şekil 4.20a ve b’de verilmiştir ve elde edilen değerler Çizelge 4.14’de sunulmuştur.



Şekil 4.20. BAN1.0Ag-xDy camlarının doğrudan, E_{gd} (a) ve dolaylı, E_{gi} (b) izinli optik band aralığı enerjilerini belirlemek için çizilen Tauc grafikleri.

Çizelge 4.14. BAN1.0Ag-xDy camlarının % T, λ_{kesme} (nm), E_g^d (eV) ve E_g^i (eV) optik band aralığı enerjileri.

Camlar	%T	λ_{kesme}	E_g^d	E_g^i
BAN1.0Ag0.1Dy	89	332	4,954	3,251
BAN1.0Ag0.5Dy	90	301	4,992	3,301
BAN1.0Ag0.75Dy	86	271	4,963	3,423
BAN1.0Ag1.0Dy	87	268	4,863	3,331

Camların E_g^d değerleri 4,863-4,992 eV arasında, E_g^i değerleri ise 3,251-3,423 eV arasında değerler almıştır.

Örneklerin (32), (33) ve (34) bağıntılarından yararlanılarak bulunan β ve δ değerleri Çizelge 4.15’de verilmiştir. δ değerlerinin negatif olması Dy-O bağının iyonik karakterini gösterir.

Çizelge 4.15. BAN1.0Ag-xDy camlarının gözlemlenen band konumları (cm^{-1}), ortalama elektron bulutu genişleme oranları (β) ve bağ parametreleri (δ).

${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow$	BAN1.0Ag0.1Dy	BAN1.0Ag0.5Dy	BAN1.0Ag0.75Dy	BAN1.0Ag1.0Dy	Aquo-ion(ν_a)
${}^6\text{P}_{3/2}$	-	30873,73	30853,72	30873,73	30800
${}^6\text{P}_{7/2}$	28592,67	28572,24	28572,24	28592,67	28550
${}^4\text{P}_{3/2}$	27447,64	27447,64	27469,51	27447,64	27400
${}^4\text{F}_{7/2}$	25807,78	25874,56	25853,82	25874,56	25800
${}^4\text{G}_{11/2}$	23449,41	23473,63	23471,42	23487,41	23400
${}^4\text{I}_{15/2}$	22157,23	22185,25	22156,74	22172,95	22100
${}^4\text{F}_{9/2}$	-	21122,00	21204,41	21159,54	21100
${}^6\text{F}_{3/2}$	-	13244,51	13244,51	13248,54	13250
${}^6\text{F}_{5/2}$	12444,00	12447,56	12444,00	12451,75	12400
β	1,0020	1,0021	1,0023	1,0025	
δ	-0,1960	-0,2136	-0,2311	-0,2487	

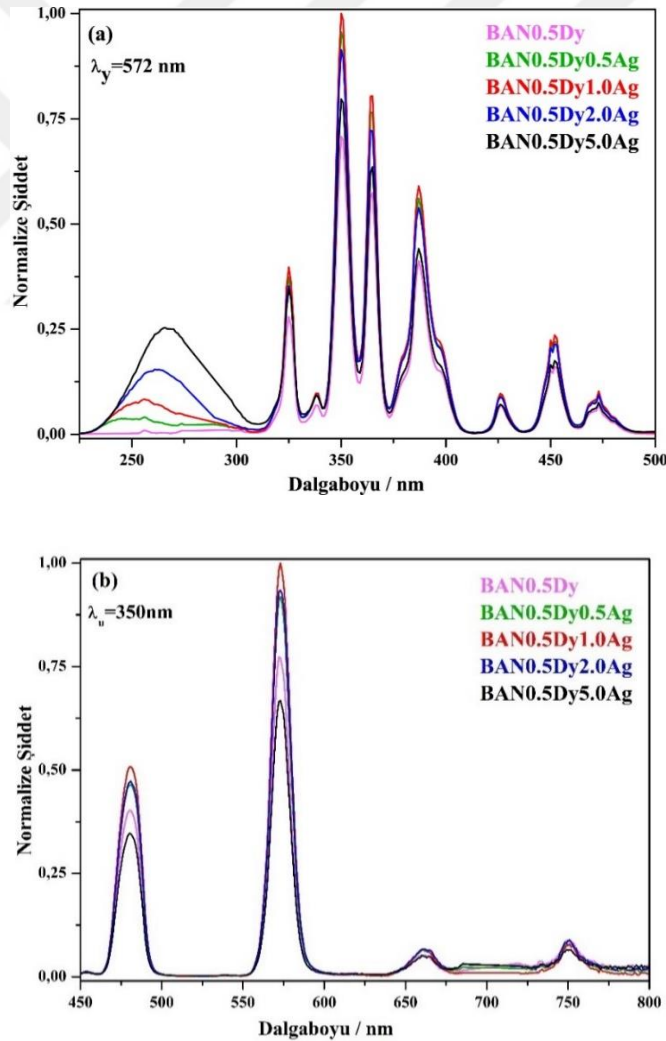
4.5. Lüminesans Analizleri

4.5.1. Fotolüminesans (PL) Spektroskopisi

Tüm örneklerin PL analizleri uyarma ve yayınlanma spektrumu olarak iki kısımda yapılmıştır.

4.5.1.1. Ag₂O Katkısının Etkisi

İlk olarak BAN0.5Dy-yAg camlarının 572 nm yayınlanma dalgaboyu kullanılarak 225-500 nm aralığında uyarma spektrumları elde edilmiştir ve Şekil 4.21a'da verilmiştir. Uyarma spektrumu, 230-300 nm bölgesinde merkezlenmiş geniş bir band ve 300-500 nm bölgesinde birkaç keskin pikten oluşmaktadır. 260 nm'deki uyarma bandı Ag⁺ iyonlarının $^1S_0 \rightarrow ^3D_1$ geçişine karşılık gelmektedir. 325 ($^6H_{15/2} \rightarrow ^6P_{3/2}$), 338 ($^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), 350 ($^6H_{15/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$), 364 ($^6H_{15/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$), 387 ($^6H_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$), 426 ($^6H_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$), 452 ($^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) ve 473 ($^6H_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$) nm'deki uyarma bandları ise Dy⁺³ iyonlarına aittir. En şiddetli uyarma piki olan 350 nm kullanılarak camların 450-800 nm aralığında yayınlanma spektrumları elde edilmiştir ve Şekil 4.21b'de gösterilmiştir.



Şekil 4.21. BAN0.5Dy-yAg camlarının (a) uyarma ($\lambda_y=572$ nm) ve (b) yayınlanma ($\lambda_u=350$ nm) spektrumları.

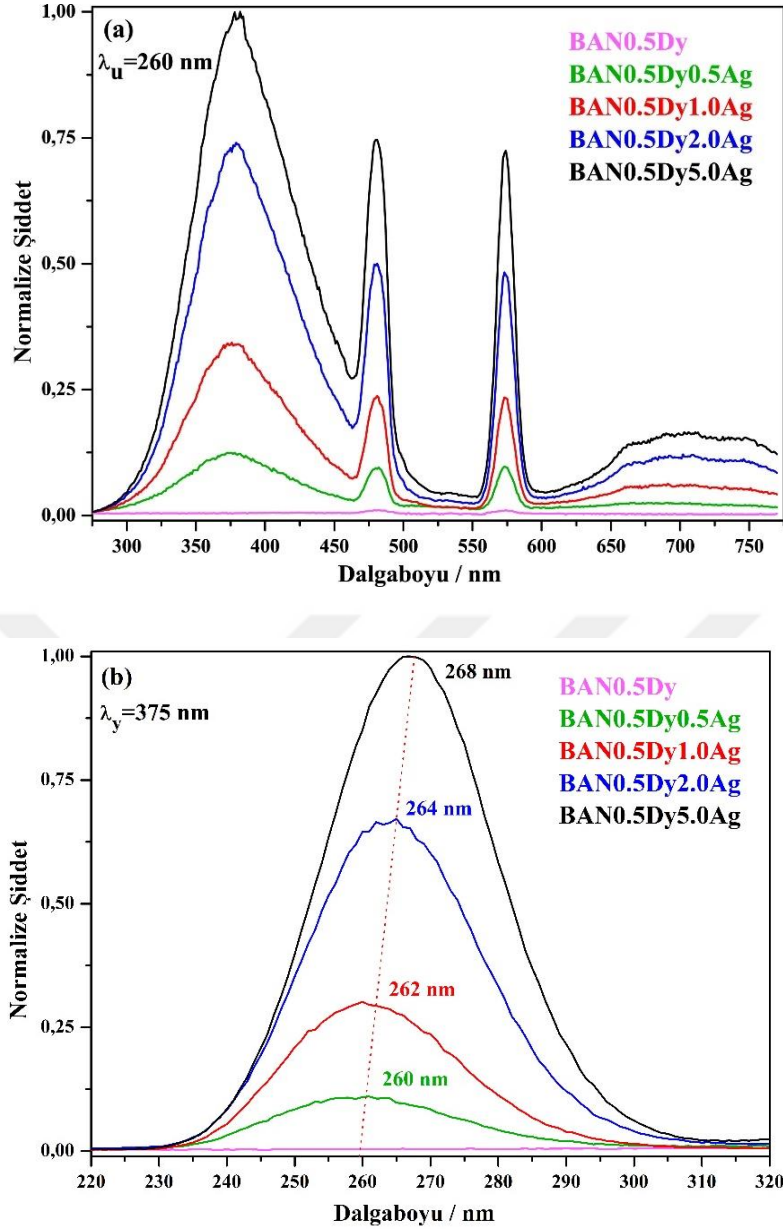
Örneklerde, Dy^{+3} iyonlarının $^4F_{9/2}$ taban durumundan $^6H_{15/2}$ (481 nm, mavi), $^6H_{13/2}$ (572 nm, sarı), $^6H_{11/2}$ (662 nm, kırmızı) ve $^6H_{9/2}$ (750 nm) uyarılmış durumlarına geçişleriyle ilgili olan dört yayınlanma bandı gözlenmiştir. Tüm pikler arasında en yüksek yayınlanma şiddetine 572 nm piki sahiptir. Yerel ortamdan daha az etkilenen $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ geçişi MD karaktere sahiptir ve $\Delta J=0, \pm 1$ seçim kuralına uyar. Diğer taraftan yerel ortamdan daha fazla etkilenen $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ geçişi ise ED ($\Delta J= \pm 2$ ve $\Delta L= \pm 2$) karakterindedir. Spektrumda en şiddetli pikler %1.0 wt Ag_2O katkı oranında meydana gelmiştir ve bunun ötesinde katkı oranı arttıkça yayınlanma şiddetinin baskılandığı bulunmuştur.

BAN0.5Dy-yAg örneklerinin her bir yayınlanma bandının altta kalan alanının BAN0.5Dy örneğinin altta kalan alanına oranından hesaplanan lüminesans arttırma faktörü değerleri Çizelge 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.16. BAN0.5Dy-yAg camlarının yayınlanma geçişlerinin lüminesans arttırma faktörü (I_λ).

Geçiş $^4F_{9/2} \rightarrow$	Lüminesans arttırma faktörü (I_λ)			
	BAN0.5Dy0.5Ag	BAN0.5Dy1.0Ag	BAN0.5Dy2.0Ag	BAN0.5Dy5.0Ag
$^6H_{15/2}$	1,169	1,276	1,196	0,872
$^6H_{13/2}$	1,206	1,307	1,240	0,873
$^6H_{11/2}$	1,313	1,202	1,384	1,024
$^6H_{9/2}$	0,935	1,043	0,920	0,677

Ag_2O katkısının yayınlanma şiddeti üzerine etkisinin ayrıntılı olarak incelenmesi için BAN0.5Dy-yAg camlarının 260 nm (Ag^+ iyonuna ait) uyarma dalgaboyu kullanılarak 275-775 nm aralığında yayınlanma spektrumları elde edilmiştir (Şekil 4.22a). Spektrumda Dy^{+3} iyonuna ait olan yayınlanma bandlarına ek olarak 375 nm'de merkezlenmiş Ag^+ iyonlarının $4d^9 5s^1 \rightarrow 4d^{10}$ geçişine karşılık gelen geniş bir band gözlenmiştir. Yayınlanma spektrumundaki en şiddetli pik olan 375 nm kullanılarak 220-320 nm aralığında camların uyarma spektrumları elde edilmiştir ve Şekil 4.22b'de verilmiştir. Uyarma spektrumundaki yaklaşık 260 nm'ye karşılık gelen tek geniş pik Ag^+ iyonlarının $^1S_0 \rightarrow ^3D_1$ geçişi ile ilgilidir ve Ag konsantrasyonu arttıkça 260 nm'den 268 nm'ye kaydığı gösterilmiştir.

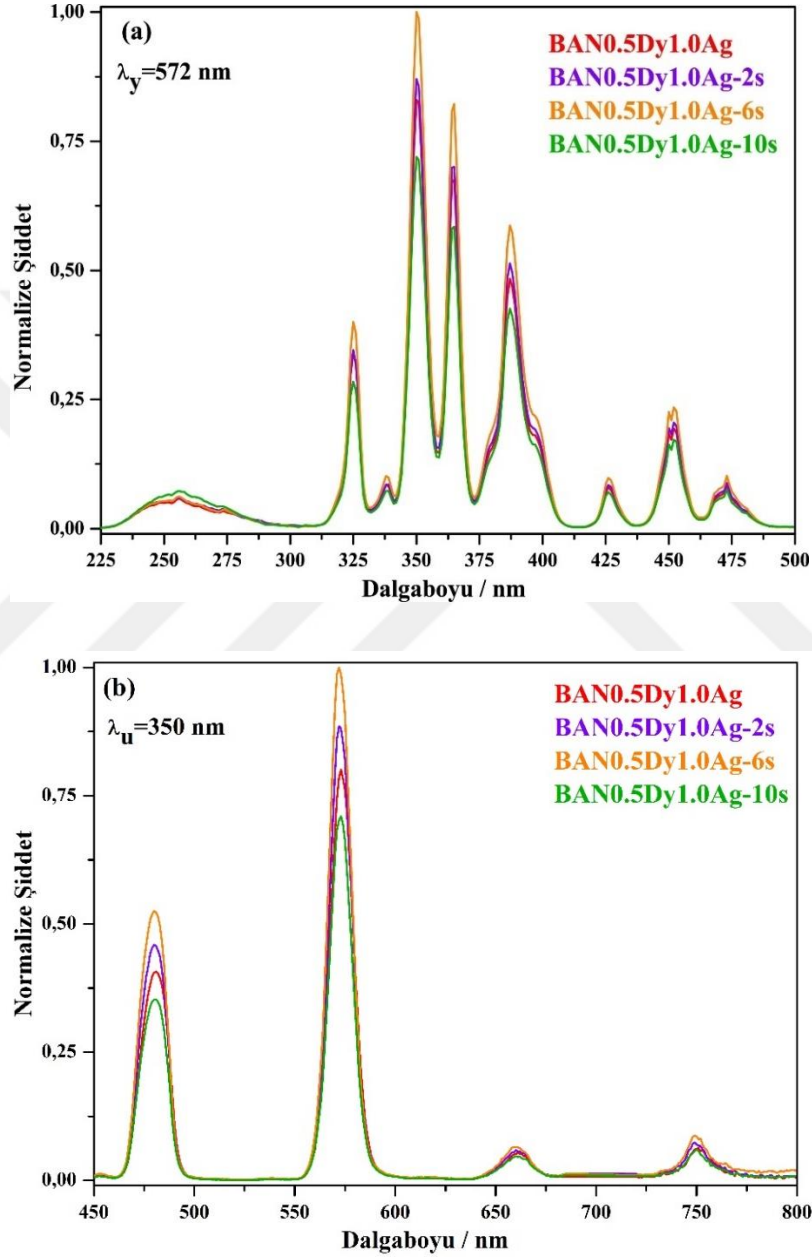


Şekil 4.22. BAN0.5Dy-yAg camlarının (a) yayınlanma ($\lambda_u=260 \text{ nm}$) ve (b) uyarma ($\lambda_y=375 \text{ nm}$) spektrumları.

4.5.1.2. Ag₂O Isıl İşlem Süre Etkisi

PL deneyinde ilk olarak BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının 572 nm yayınlanma dalgaboyu kullanılarak 225-500 nm aralığında uyarma spektrumları elde edilmiştir (Şekil 4.23a). Uyarma spektrumu, 225-300 nm ve 300-500 nm olmak üzere iki bölgeden oluşmaktadır. İlk bölgede yer alan 260 nm'deki uyarma bandı Ag^+ iyonlarının $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{D}_1$ geçişine aittir. Dy^{+3} iyonlarının $^6\text{H}_{15/2}$ taban durumundan $^6\text{P}_{3/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^6\text{P}_{7/2}$, $^6\text{P}_{5/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$,

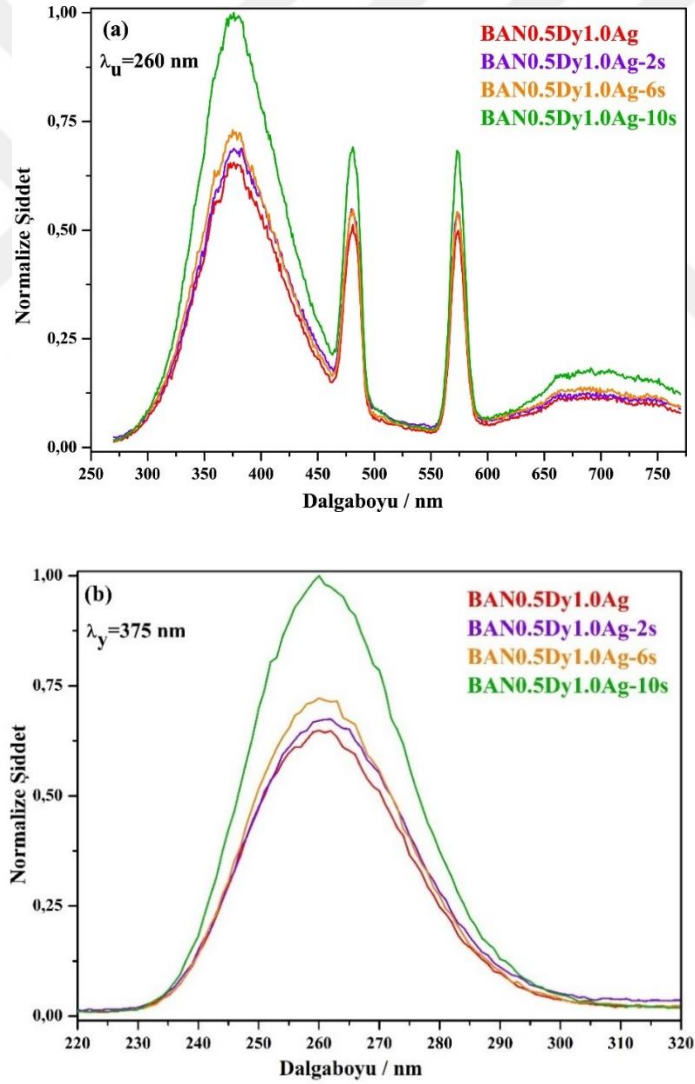
$^4I_{15/2}$ ve $^4F_{9/2}$ çeşitli uyarılmış durumlarına olan geçişlere karşılık gelen uyarma bandları sırasıyla 325, 338, 350, 365, 387, 426, 452 ve 473 nm'dir. İkinci olarak yayınlanma spektrumu analizleri yapılmıştır ve en şiddetli uyarma piki olan 350 nm kullanılarak camların 450-800 nm aralığında spektrumları elde edilmiştir (Şekil 4.23b).



Şekil 4.23. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının (a) uyarma ($\lambda_y=572\text{nm}$) ve (b) yayınlanma ($\lambda_u=350\text{ nm}$) spektrumları.

Spektrumdan elde edilen 480, 572, 660 ve 750 nm'deki yayınlanma pikleri Dy^{+3} iyonunun sırasıyla $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{J/2}$ ($J=15/2, 13/2, 11/2, 9/2$) optik geçişleriyle ilgilidir. Spektrumdaki en yüksek şiddete ait olan $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (sarı) geçişi ED iken, daha düşük şiddete ait olan $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (mavi) ve $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ (kırmızı) geçişleri MD'dir. Spektrumda en şiddetli pikler 6 saat ısıtılmış camda gözlenirken, 10 saat ısıtılmış camın yayınlanma piklerinin şiddetinin azaldığı bulunmuştur.

Şekil 4.24a'da BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının 260 nm uyarma dalgaboyu kullanılarak 275-775 nm aralığında elde edilmiş yayınlanma spektrumları gösterilmiştir. Spektrum Ag^+ iyonlarına ait olan 375 nm'de merkezlenmiş geniş bir pikten ve Dy^{+3} iyonlarına ait olan yayınlanma piklerinden oluşmaktadır.



Şekil 4.24. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının (a) yayınlanma ($\lambda_u=260$ nm) ve (b) uyarma ($\lambda_y=375$ nm) spektrumları.

BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının uyarma spektrumu, yayınlanma spektrumundaki en şiddetli pik olan 375 nm kullanılarak 220-320 nm aralığında elde edilmiştir ve Şekil 4.24b’de gösterilmiştir. Uyarma spektrumundaki 260 nm’ye karşılık gelen tek geniş pik Ag^+ iyonlarının $^1S_0 \rightarrow ^3D_1$ geçişi ile ilgilidir.

Çizelge 4.17’de BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının her bir yayınlanma bandının alta kalan alanının BAN0.5Dy1.0Ag camının altta kalan alanına oranından hesaplanan lüminesans arttırma faktörü değerleri listelenmiştir.

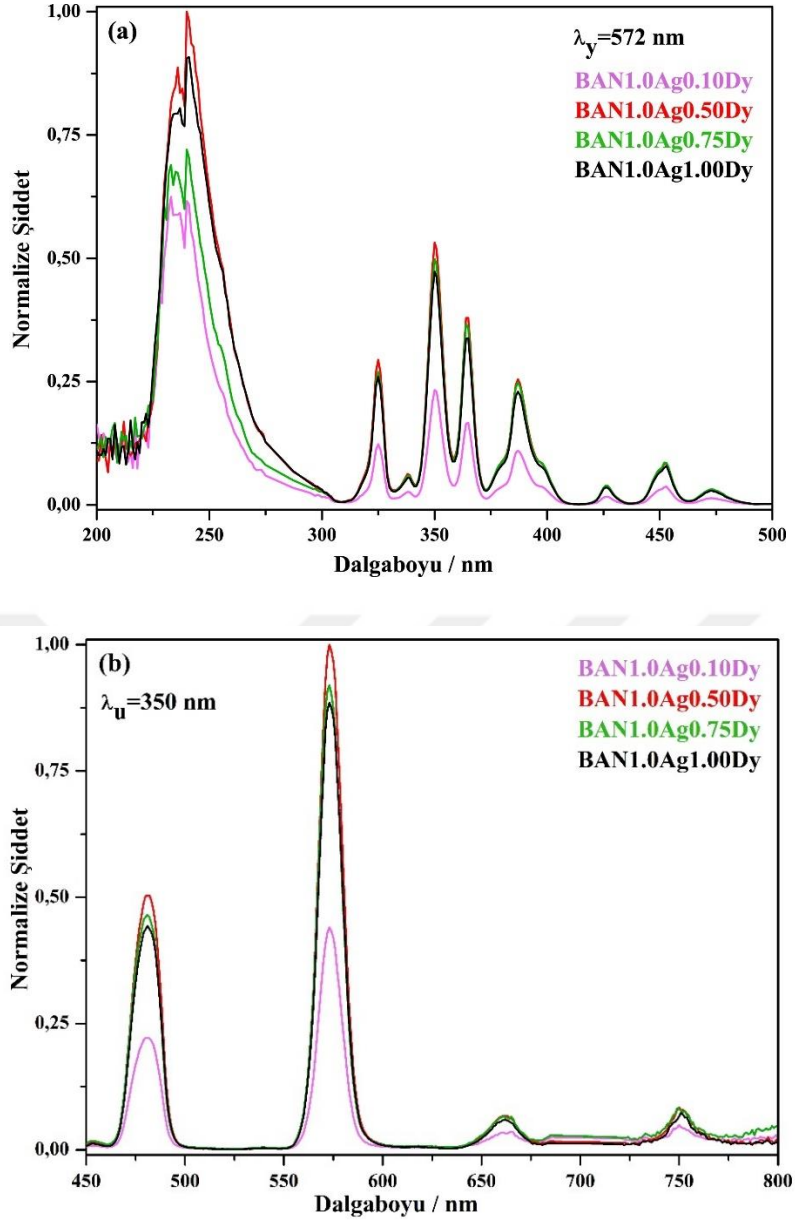
Çizelge 4.17. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının yayınlanma geçişlerinin lüminesans arttırma faktörü (I_λ).

Geçiş $^4F_{9/2} \rightarrow$	Lüminesans arttırma faktörü (I_λ)		
	BAN0.5Dy1.0Ag-2s	BAN0.5Dy1.0Ag-6s	BAN0.5Dy1.0Ag-10s
$^6H_{15/2}$	1,109	1,266	0,864
$^6H_{13/2}$	1,084	1,213	0,879
$^6H_{11/2}$	1,105	1,227	0,892
$^6H_{9/2}$	1,192	1,468	0,997

4.5.1.3. Dy₂O₃ Katkısının Etkisi

Çeşitli Dy⁺³ konsantrasyon oranlarında 74.5B₂O₃-10Al₂O₃-15Na₂O-xDy₂O₃/1Ag₂O (burada x=0, 0.1, 0.5, 0.75, 1 % mol) kompozisyonuna sahip camların uyarma ve yayınlanma spektrumları elde edilerek PL analizleri yapılmıştır. 572 nm yayınlanma dalgaboyu değeri kullanılarak 200-500 nm aralığında elde edilen uyarma spektrumu Şekil 4.25a’da yer almaktadır.

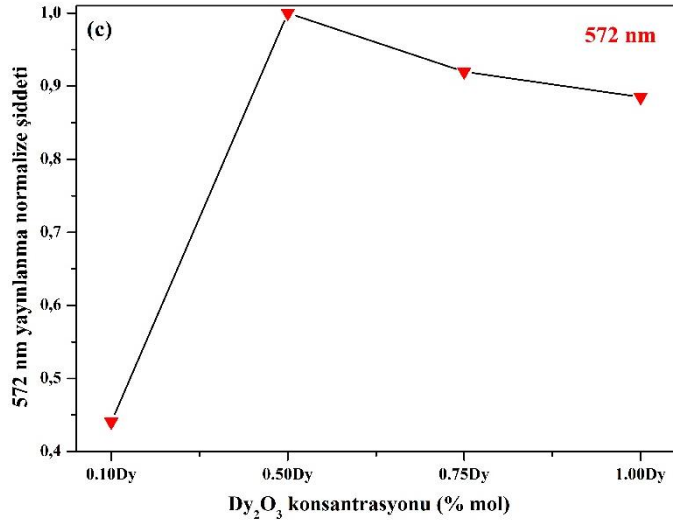
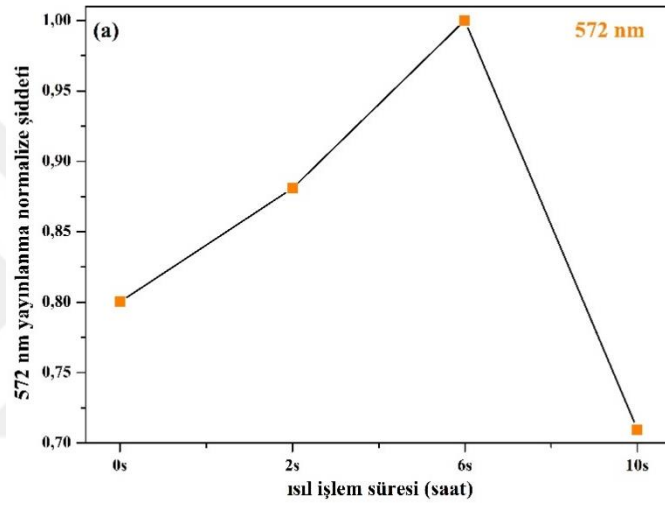
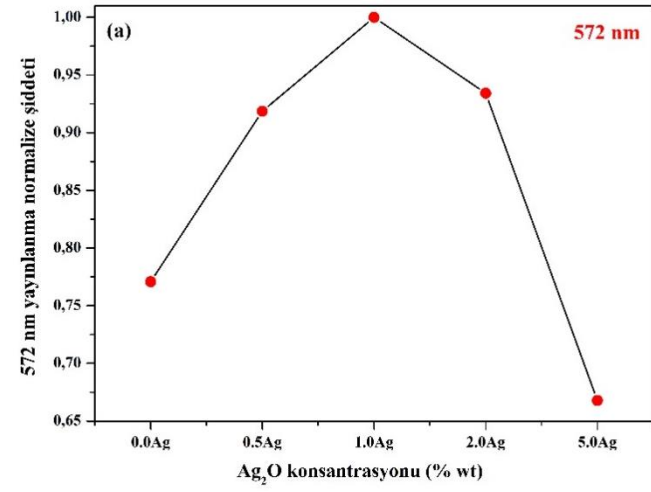
Uyarma spektrumu, 200-300 nm’de yer alan şiddetli ve belirgin bir uyarma pikine ve 300-500 nm bölgesinde bulunan keskin piklerden oluşmaktadır. Yaklaşık 240 nm’de yer alan şiddetli pik Ag^+ iyonlarının $^1S_0 \rightarrow ^3D_1$ geçişine atfedilirken 325, 338, 350, 365, 387, 426, 452 ve 473 nm yer alan keskin pikler Dy⁺³ iyonlarının sırasıyla $^6H_{15/2} \rightarrow ^6P_{3/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ve $^6H_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ geçişlerine karşılık gelmektedir. Uyarma spektrumundaki en şiddetli 350 nm piki ile 450-800 nm aralığında PL yayınlanma spektrumları elde edilmiştir ve Şekil 4.25b’de gösterilmiştir.



Şekil 4.25. BAN1.0Ag-xDy camlarının (a) uyarma ($\lambda_y=572$ nm) ve (b) yayınlanma ($\lambda_u=350$ nm) spektrumları.

Yayınlanma spektrumunda yer alan pikler Dy^{+3} iyonuna aittir. Spektrumdaki en şiddetli piklerin BAN1.0Ag0.5Dy camında meydana geldiği tespit edilmiştir ve daha yüksek Dy_2O_3 katkı oranlarında pik şiddetlerinin baskılandığı görülmüştür.

Sentezlenen BAN0.5Dy-yAg, BAN0.5Dy1.0Ag-ts ve BAN1.0Ag-xDy camlarının yayınlanma spektrumlarındaki tüm pikler arasında en yüksek yayınlanma şiddetine sahip olan 572 nm pikinin katkı oranı ve ısıtım işlem süresi ile değişen şiddeti Şekil 4.26a, b ve c.'de verilmiştir.

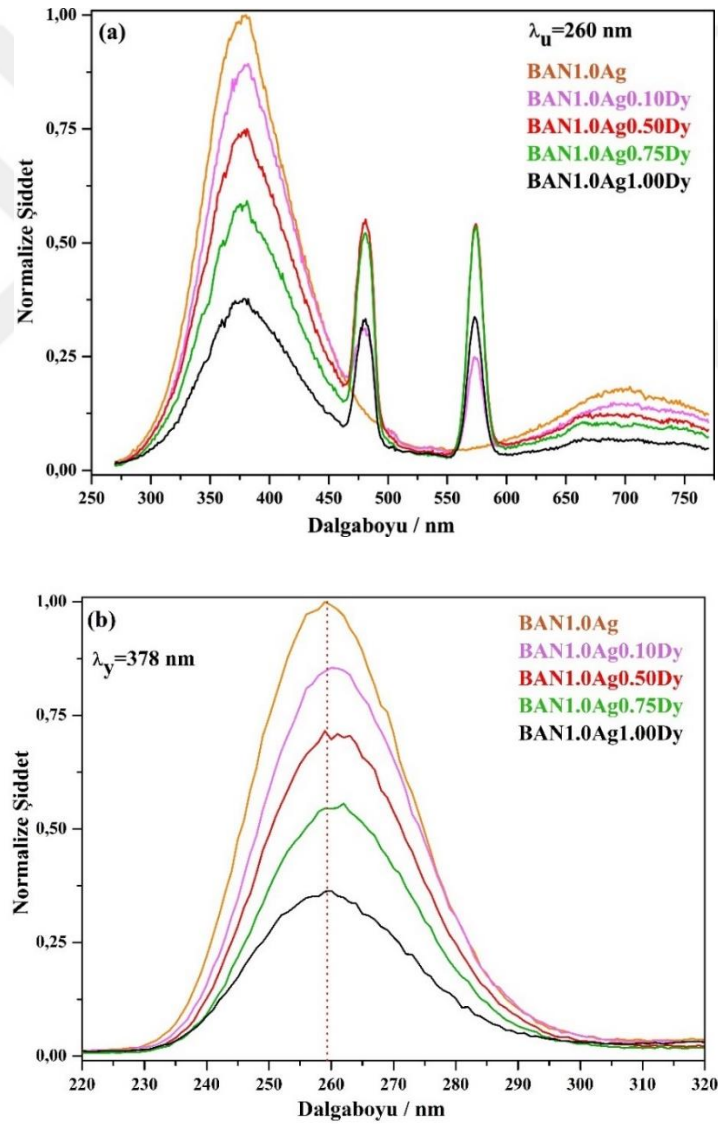


Şekil 4.26. Sentezlenen camların Ag₂O katkı oranı (a), ısıtılma süresi (b) ve Dy₂O₃ katkı oranı ile değişen 572 nm yayınlama bandının normalize şiddeti.

4.5.2. Enerji Transferi (ET) Mekanizması

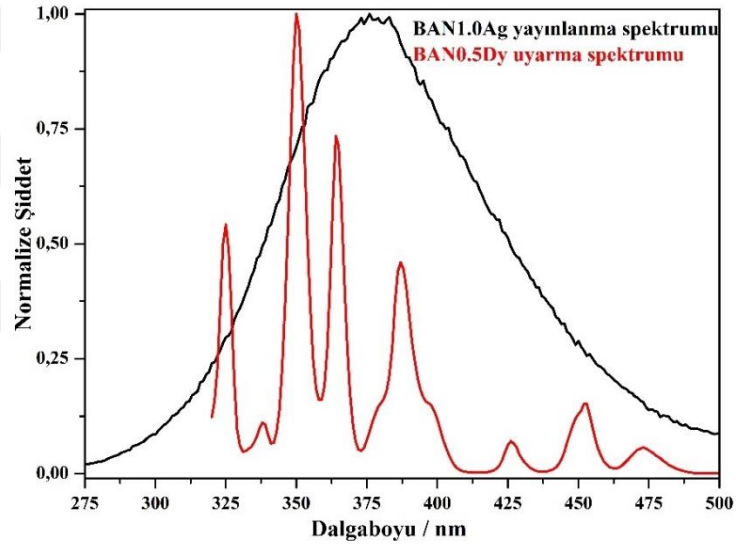
Dy₂O₃ katkı grubu örneklerinin 275-775 nm aralığında 260 nm uyarma dalgaboyu altında elde edilen yayınlanma spektrumları Şekil 4.27a’da verilmiştir. Spektrumda yaklaşık 378 nm’de yer alan pik Ag⁺ iyonlarına aitken, 480 ve 572 nm pikleri Dy⁺³ iyonlarına aittir.

BAN1.0Ag-xDy camlarının 378 nm yayınlanma dalgaboyu kullanılarak belirlenen spektrum Şekil 4.27b’de verilmiştir. Spektrumdan elde edilen 260 nm piki Ag⁺ iyonlarına aittir.



Şekil 4.27. BAN1.0Ag-xDy camlarının (a) yayınlanma ($\lambda_u=260$ nm) ve (b) uyarma ($\lambda_y=378$ nm) spektrumları.

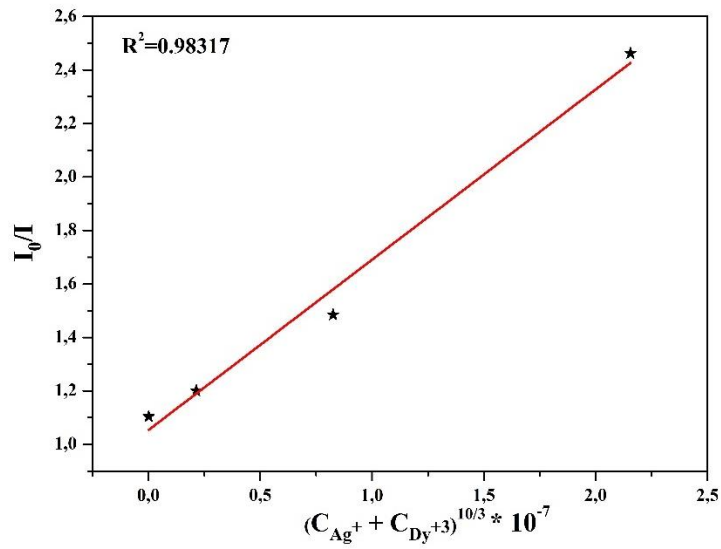
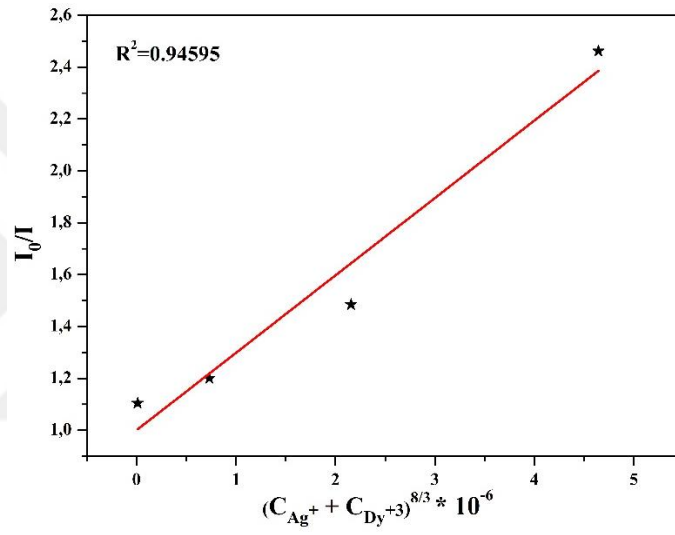
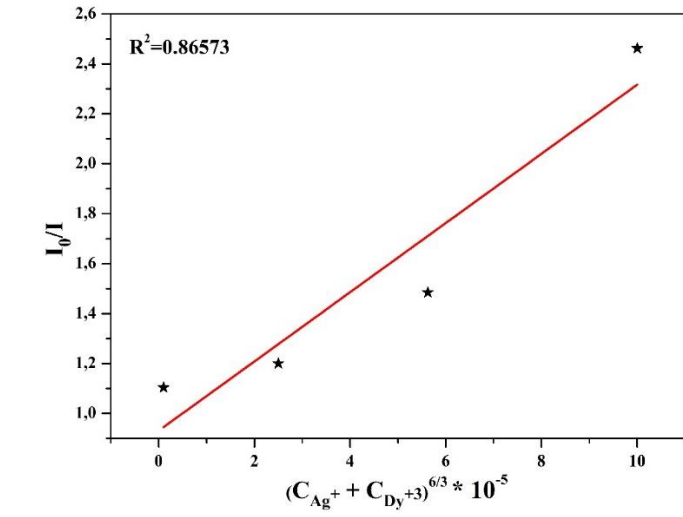
Yayınlanma spektrumunda görüldüğü gibi, 572 nm'deki yayınlanma şiddeti başlangıçta artmış ve daha sonra Dy^{+3} konsantrasyonunun artışı ile azalmıştır. %0.5 mol Dy^{+3} katkılı örneğin en yüksek yayınlanma şiddetine sahip olduğu bulunmuştur. Bu değerinde lüminesans baskılanma olayı gerçekleşirken Ag^{+} 'nın (375 nm) yayınlanma şiddetinin Dy^{+3} iyon içeriği ile azaldığı bulunmuştur. Gerçekleşen olayın sebebini araştırmak için öncelikle donörün yayınlanma spektrumu ile akseptörün uyarma spektrumu arasındaki örtüşen bölgenin bulunması gerekir ve bu durumun varlığı ET'nin göstergesidir. Şekil 4.28, BAN1.0Ag örneğinin (donör) yayınlanma spektrumu ile BAN0.5Dy örneğinin (akseptör) uyarma spektrumu arasındaki spektral örtüşmeyi temsil etmektedir.



Şekil 4.28. BAN0.5Dy camının uyarma ($\lambda_y=572$ nm) ve BAN1.0Ag camının yayınlanma spektrumunun ($\lambda_u=260$ nm) spektral örtüşmesi.

Reisfeld'in yaklaşımı ile Förster-Dexter teorisi kullanılarak ET mekanizmasının türü belirlenmiştir ve Şekil 4.29'da gösterilmiştir.

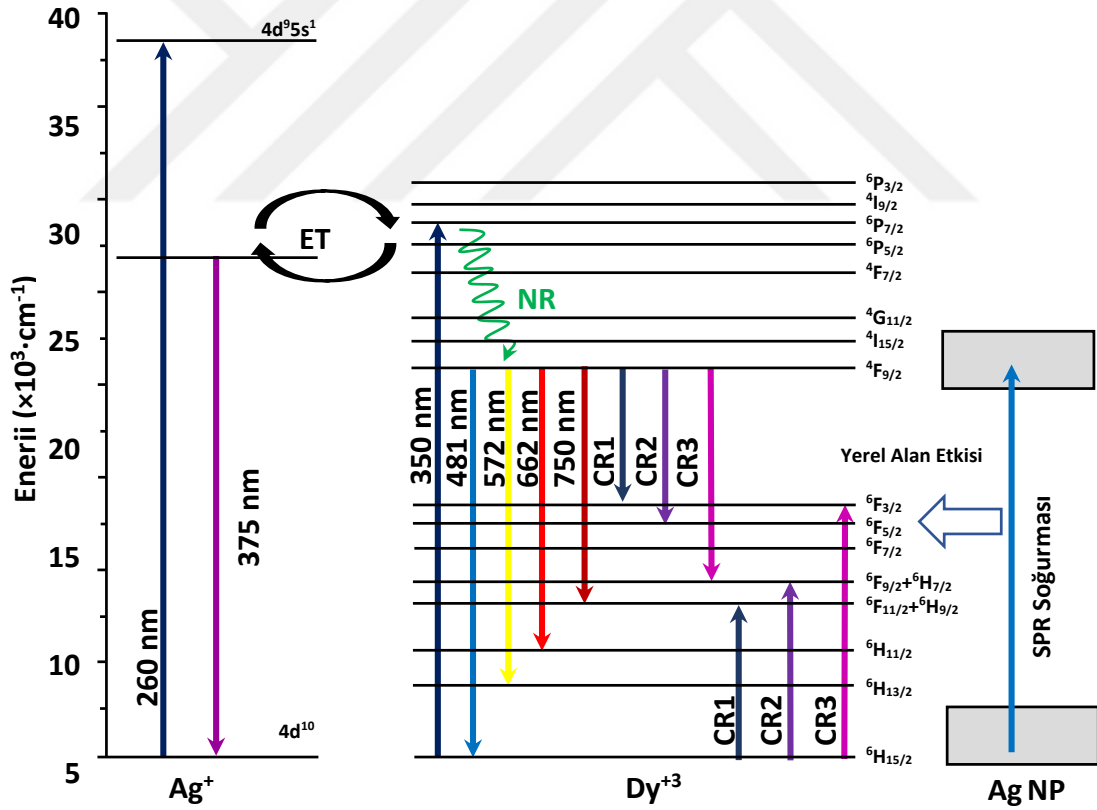
S=6 için R^2 değeri 0.86573, S=8 için 0.94595 ve S=10 için 0.98317 olarak belirlenmiştir. En iyi lineer fit değeri S=10 olduğunda elde edilmiştir ve ET'den sorumlu olan etkileşim türünün q-q olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.29. $S=6, 8, 10$ için I_0/I 'ya karşılık $(C_{Ag^+} + C_{Dy^{+3}})^{S/3}$ grafiği.

BAN1.0Ag-xDy camlarındaki Ag^+ ve Dy^{+3} iyonlarına ait olan yayınlanmaların şematik enerji seviyesi diyagramı Şekil 4.30'da gösterilmiştir.

Diyagramda ilk olarak, 350 nm uyarım altında Dy^{+3} iyonları $^6\text{H}_{15/2}$ taban durumundan $^6\text{P}_{7/2}$ seviyesine çıkar ve daha sonra bu seviyeden $^4\text{F}_{9/2}$ seviyesine ışımasız olarak bozunur. $^4\text{F}_{9/2}$ ile $^6\text{F}_{3/2}$ seviyeleri arasındaki enerji aralığının yeterince büyük ($\sim 7456 \text{ cm}^{-1}$) olmasından dolayı $^4\text{F}_{9/2}$ seviyesinden gerçekleşecek olan çoklu fonon relaksasyonu ihmal edilerek mavi, sarı ve kırmızı yayınlanmalar meydana gelir. Ayrıca diyagramdaki çapraz relaksasyon kanalları CR1, CR2 ve CR3'e sırasıyla $^4\text{F}_{9/2} + ^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{F}_{3/2} + ^6\text{H}_{11/2}$, $^4\text{F}_{9/2} + ^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{F}_{5/2} + ^6\text{H}_{9/2}$ ve $^4\text{F}_{9/2} + ^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{F}_{11/2} + ^6\text{F}_{3/2}$ geçişleri karşılık gelir ve bu durumda rezonans ET olduğu bulunmuştur. Diğer taraftan Ag^+ iyonları 260 nm uyarım altında taban durumdan uyarılmış duruma çıkar ve buradan yayınlama yaparak taban duruma geçiş yaparken enerjisini Dy^{+3} iyonuna aktararak yayınlama seviyelerinin şiddetini artırır.



Şekil 4.30. BAN1.0Ag-xDy camlarının şematik enerji seviye diyagramı.

4.5.3. Işıma Parametreleri

BAN0.5Dy-yAg ve BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının J-O şiddet parametreleri kullanılarak her bir yayınlanma geçişi için hesaplanan ışıma geçiş olasılığı (A), dallanma oranı (β_R) ve yayınlanma tesir kesiti (σ_p^E) gibi temel ışıma parametreleri Çizelge 4.18 ve 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.18. BAN0.5Dy-yAg camlarının ışıma parametreleri: ışıma geçiş olasılığı (A , s⁻¹), hesaplanan (β_R) ve deneysel (β_{den}) dallanma oranları, etkin band genişliği ($\Delta\lambda_{eff}$, nm), yayınlanma tesir kesiti (σ_{pE} , $\times 10^{-22}$ cm²), optik kazanç band genişliği ($\sigma_{pE} \times \Delta\lambda_{eff}$, $\times 10^{-28}$ cm³), optik kazanç ($\sigma_{pE} \times \tau_R$, $\times 10^{-25}$ cm²s⁻¹).

Geçiş $^4F_{9/2}$ $\rightarrow$	Parametre	BAN0.5Dy	BAN0.5Dy 0.5Ag	BAN0.5Dy 1.0Ag	BAN0.5Dy 2.0Ag	BAN0.5Dy 5.0Ag
$^6H_{15/2}$	A	365,13	322,39	157,87	154,83	12,05
	β_R	0,258	0,248	0,248	0,276	0,226
	β_{den}	0,332	0,328	0,332	0,327	0,311
	$\Delta\lambda_{eff}$	16,29	16,50	16,52	16,89	16,46
	σ_p^E	7,38	6,42	3,12	2,97	0,23
	$\sigma_p^E \times \Delta\lambda_{eff}$	12,02	10,62	5,15	4,94	0,38
	$\sigma_p^E \times \tau_R$	5,19	4,94	4,89	5,28	4,30
$^6H_{13/2}$	A	947,76	882,85	429,29	367,24	36,86
	β_R	0,668	0,675	0,674	0,653	0,652
	β_{den}	0,575	0,584	0,565	0,580	0,574
	$\Delta\lambda_{eff}$	14,66	14,84	14,84	15,13	14,78
	σ_p^E	42,58	39,12	19,00	15,69	1,57
	$\sigma_p^E \times \Delta\lambda_{eff}$	62,40	58,06	28,19	23,60	2,32
	$\sigma_p^E \times \tau_R$	30,00	29,88	29,85	27,92	29,54
$^6H_{11/2}$	A	82,38	77,62	38,07	30,67	3,44
	β_R	0,058	0,060	0,060	0,055	0,065
	β_{den}	0,054	0,057	0,050	0,060	0,065
	$\Delta\lambda_{eff}$	20,21	20,06	19,15	22,93	21,82
	σ_p^E	4,76	4,53	2,31	1,63	0,17
	$\sigma_p^E \times \Delta\lambda_{eff}$	9,61	9,08	4,43	3,51	0,38
	$\sigma_p^E \times \tau_R$	3,351	3,49	3,63	2,90	3,29
$^6H_{9/2}$	A	24,02	22,80	11,14	9,27	0,88
	β_R	0,017	0,018	0,018	0,016	0,017
	β_{den}	0,039	0,031	0,032	0,029	0,030
	$\Delta\lambda_{eff}$	1,00	13,01	1,00	1,00	12,84
	σ_p^E	47,00	3,38	21,60	17,57	0,13
	$\sigma_p^E \times \Delta\lambda_{eff}$	4,70	4,40	2,160	1,75	0,16
	$\sigma_p^E \times \tau_R$	33,11	2,61	33,94	31,27	2,39

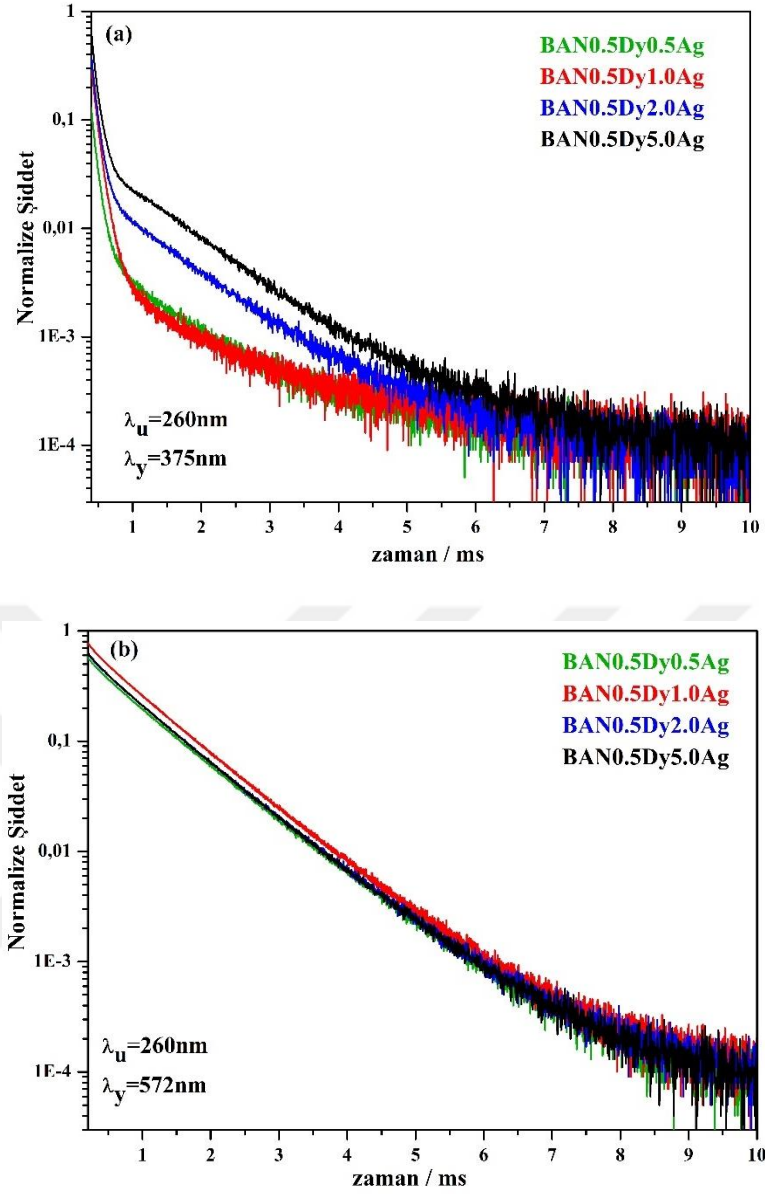
Çizelge 4.19. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının ışıma parametreleri ışıma geçiş olasılığı (A , s⁻¹), hesaplanan (β_R) ve deneysel (β_{den}) dallanma oranları, etkin band genişliği ($\Delta\lambda_{eff}$, nm), yayınlanma tesir kesiti (σ_{pE} , $\times 10^{-22}$ cm²), optik kazanç band genişliği ($\sigma_{pE} \times \Delta\lambda_{eff}$, $\times 10^{-28}$ cm³), optik kazanç ($\sigma_{pE} \times \tau_R$, $\times 10^{-25}$ cm²s⁻¹).

Geçiş ${}^4F_{9/2} \rightarrow$	Parametre	BAN0.5Dy 1.0Ag	BAN0.5Dy 1.0Ag-2s	BAN0.5Dy 1.0Ag-6s	BAN0.5Dy 1.0Ag-10s
${}^6H_{15/2}$	A	312,67	286,94	237,49	111,99
	β_R	0,223	0,215	0,221	0,219
	β_{den}	0,322	0,324	0,327	0,315
	$\Delta\lambda_{eff}$	16,49	16,20	16,15	16,43
	σ_p^E	6,17	5,668	4,67	2,18
	$\sigma_p^E \times \Delta\lambda_{eff}$	10,17	9,18	7,54	3,57
	$\sigma_p^E \times \tau_R$	4,40	4,24	4,34	4,25
${}^6H_{13/2}$	A	971,37	935,62	746,14	356,59
	β_R	0,693	0,700	0,694	0,696
	β_{den}	0,570	0,562	0,555	0,568
	$\Delta\lambda_{eff}$	14,84	14,54	14,40	14,72
	σ_p^E	42,87	41,53	33,20	15,57
	$\sigma_p^E \times \Delta\lambda_{eff}$	63,62	60,36	47,81	22,92
	$\sigma_p^E \times \tau_R$	30,57	31,05	30,89	30,40
${}^6H_{11/2}$	A	89,59	87,58	69,37	33,30
	β_R	0,064	0,065	0,065	0,065
	β_{den}	0,050	0,050	0,049	0,050
	$\Delta\lambda_{eff}$	19,63	19,50	19,64	19,66
	σ_p^E	2,26	5,14	3,99	1,92
	$\sigma_p^E \times \Delta\lambda_{eff}$	10,39	10,02	7,83	3,77
	$\sigma_p^E \times \tau_R$	3,78	3,84	3,71	3,74
${}^6H_{9/2}$	A	28,47	27,38	21,86	10,49
	β_R	0,020	0,020	0,020	0,020
	β_{den}	0,059	0,064	0,069	0,066
	$\Delta\lambda_{eff}$	19,53	19,83	20,73	20,38
	σ_p^E	2,82	2,62	1,98	0,97
	$\sigma_p^E \times \Delta\lambda_{eff}$	5,50	5,19	4,11	1,98
	$\sigma_p^E \times \tau_R$	2,01	1,96	1,85	1,90

4.5.4. Lüminesans Bozunma Zamanı Analizleri

4.5.4.1. Ag₂O Katkısının Etkisi

BAN0.5Dy-yAg camlarındaki Ag⁺ iyonunun 375 nm (4d⁹5s¹→4d¹⁰) ve Dy⁺³ iyonunun 572 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$) yayınlanmasının Ag⁺ iyonunun 260 nm (${}^1S_0 \rightarrow {}^3D_1$) uyarma dalgaboyu kullanılarak elde edilen lüminesans bozunma eğrileri Şekil 4.31a ve b’de verilmiştir.



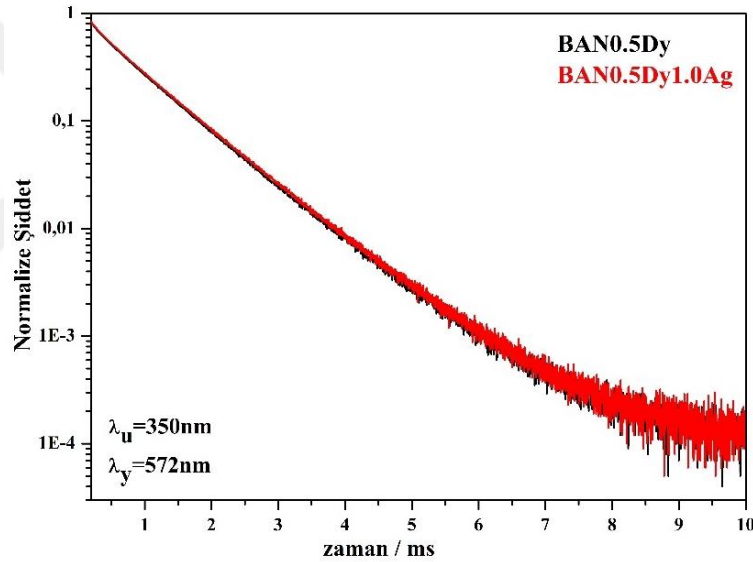
Şekil 4.31. BAN0.5Dy-yAg camlarının lüminesans bozunma eğrileri $\lambda_y=375 \text{ nm}$ (a) ve $\lambda_y=572 \text{ nm}$ (b).

Ag^+ iyonunun 375 nm yayınlanmasının 260 nm uyarma altındaki bozunma eğrisi, bir veya daha fazla bileşene sahip üstel fonksiyona fit edilemediği için lüminesans bozunma zamanı şiddetin ilk $1/e$ 'ye düştüğü değer bulunarak belirlenmiştir. Dy^{+3} iyonunun 572 nm yayınlanması 260 nm uyarma dalgaboyu kullanılarak elde edilen bozunma eğrisi iki bileşenli üstel fonksiyona fit edilerek lüminesans bozunma zamanları hesaplanmıştır. Elde edilen bozunma zamanı değerleri Çizelge 4.20'de listelenmiştir.

Çizelge 4.20. BAN0.5Dy-yAg camlarının lüminesans bozunma zamanları.

Camlar	$\lambda_u=260 \text{ nm}, \lambda_y=375 \text{ nm},$	$\lambda_u=260 \text{ nm}, \lambda_y=572 \text{ nm},$
	$\tau_{den} \text{ (ms)}$	$\tau_{den} \text{ (ms)}$
BAN0.5Dy0.5Ag	0,329	0,472
BAN0.5Dy1.0Ag	0,388	0,760
BAN0.5Dy2.0Ag	0,399	0,622
BAN0.5Dy5.0Ag	0,434	0,650

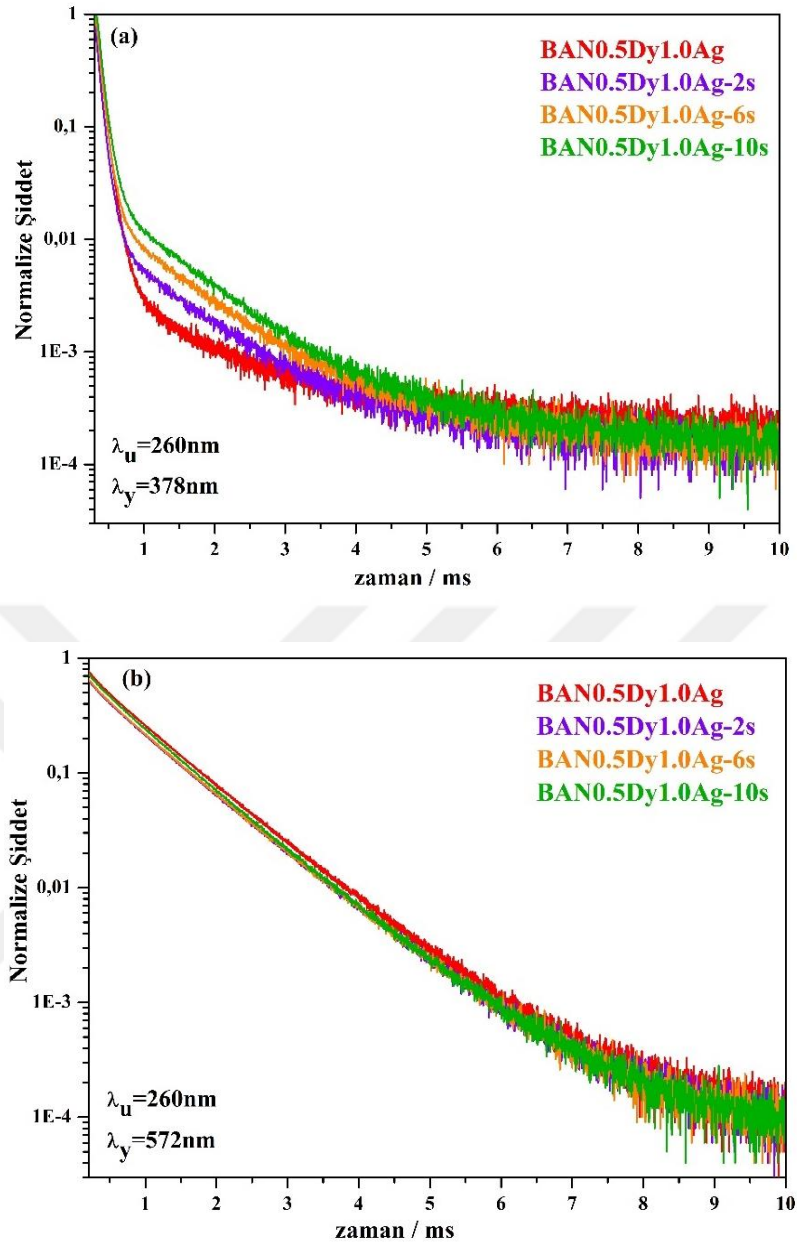
BAN0.5Dy ve BAN0.5Dy1.0Ag camlarındaki Dy^{+3} iyonunun 572 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$) yayınlanmasının 350 nm ($^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$) uyarma dalgaboyu kullanılarak elde edilen lüminesans bozunma eğrisi Şekil 4.32’de verilmiştir. Bozunma eğrisi iki bileşenli üstel fonksiyona fit edilerek lüminesans bozunma zamanları sırasıyla BAN0.5Dy için $\tau=0,752 \text{ ms}$ ve BAN0.5Dy1.0Ag için $\tau=0,767 \text{ ms}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.32. BAN0.5Dy ve BAN0.5Dy1.0Ag camlarının lüminesans bozunma eğrisi.

4.5.4.2. Ag_2O Isıl İşlem Süre Etkisi

Şekil 4.33a’da BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarında Ag^+ iyonunun $4d^95s^1 \rightarrow 4d^{10}$ (375 nm) geçişinin 260 nm uyarma dalgaboyu altında lüminesans bozunma eğrileri verilmiştir. Örneklerin lüminesans bozunma eğrileri üstel bileşenlere sahip fonksiyona fit edilemediği için lüminesans bozunma zamanı şiddetin ilk $1/e$ ’ye düştüğü değerden belirlenmiştir (Çizelge 4.21).



Şekil 4.33. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının lüminesans bozunma eğrileri $\lambda_y=375$ nm (a) ve $\lambda_y=572$ nm (b).

Dy⁺³ iyonlarının $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (572 nm) geçişinin 260 nm uyarma dalgaboyu kullanılarak elde edilen lüminesans bozunma eğrileri Şekil 4.33b’de gösterilmiştir. İki üstel fonksiyona fit edilen BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının bozunma eğrilerinden elde edilen lüminesans bozunma zamanı değerleri Çizelge 4.21’de verilmiştir.

Çizelge 4.21. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının lüminesans bozunma zamanları.

Camlar	$\lambda_u=260\text{ nm}, \lambda_y=375\text{ nm}$	$\lambda_u=260\text{ nm}, \lambda_y=572\text{ nm}$
	$\tau_{den}(\text{ms})$	$\tau_{den}(\text{ms})$
BAN0.5Dy1.0Ag	0,388	0,760
BAN0.5Dy1.0Ag-2s	0,358	0,615
BAN0.5Dy1.0Ag-6s	0,383	0,642
BAN0.5Dy1.0Ag-10s	0,404	0,707

Ag₂O katkı ve ısıtıl işlem grubu camların deneysel (τ_{den}) ve ışımalı (τ_R) lüminesans bozunma zamanları oranından elde edilen kuantum verimleri (η) ve ışımasız geçiş oranları (W_{NR}) Çizelge 4.22’de verilmiştir.

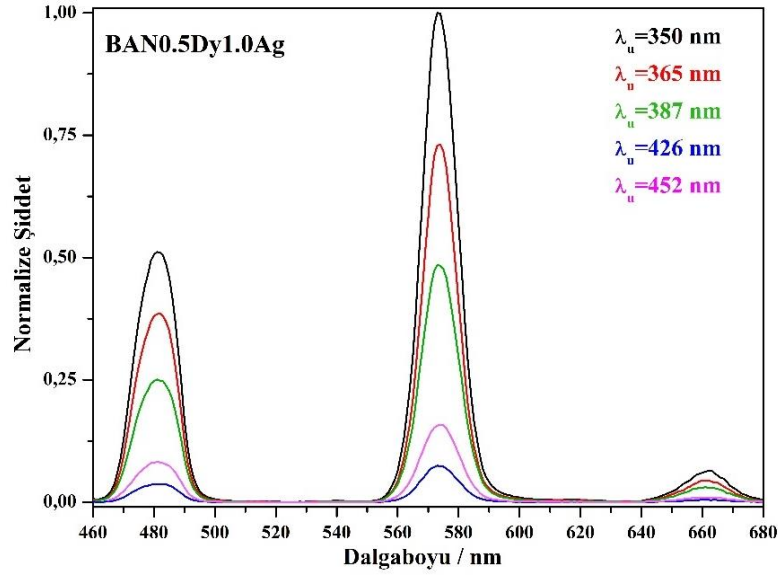
Çizelge 4.22. BAN0.5Dy-yAg ve BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının deneysel (τ_{den}) ve ışımalı (τ_R) bozunma zamanları, kuantum verimleri (η) ve ışımasız geçiş oranları (W_{NR}).

Camlar	$\tau_{den}(\text{ms})$	$\tau_R(\text{ms})$	$\eta(\%)$	$W_{NR}(\text{s}^{-1})$
BAN0.5Dy0.5Ag	0,472	0,764	0,62	809
BAN0.5Dy1.0Ag	0,760	1,571	0,48	679
BAN0.5Dy2.0Ag	0,622	1,779	0,35	1046
BAN0.5Dy5.0Ag	0,650	1,878	0,36	1006
BAN0.5Dy1.0Ag-2s	0,615	0,748	0,82	288
BAN0.5Dy1.0Ag-6s	0,642	0,930	0,69	483
BAN0.5Dy1.0Ag-10s	0,707	1,952	0,36	902

4.5.5. Renk koordinatları, Sarı / Mavi Oranı ve İlişkili Renk Sıcaklığı

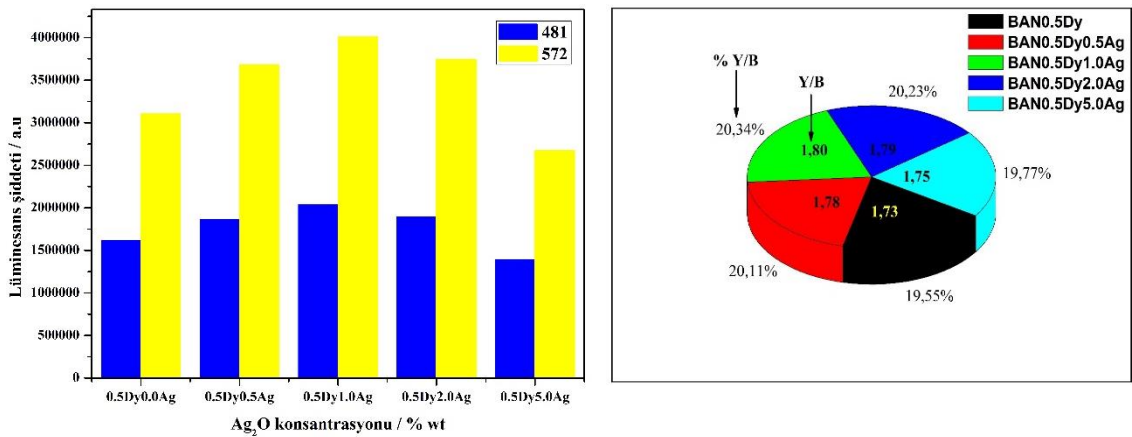
4.5.5.1. Ag₂O Katkısının Etkisi

PL analizlerinden elde edilen sonuca göre en şiddetli yayınlanma spektrumuna sahip olan BAN0.5Dy1.0Ag camının uyarma spektrumunda yer alan 350, 365, 387, 426 ve 452 nm bandları ile uyarılması sonucu 450-700 nm aralığında elde edilen yayınlanma spektrumu Şekil 4.34’de gösterilmiştir. Spektrumda en şiddetli yayınlanma bandları 350 nm uyarım altında elde edilmiştir.



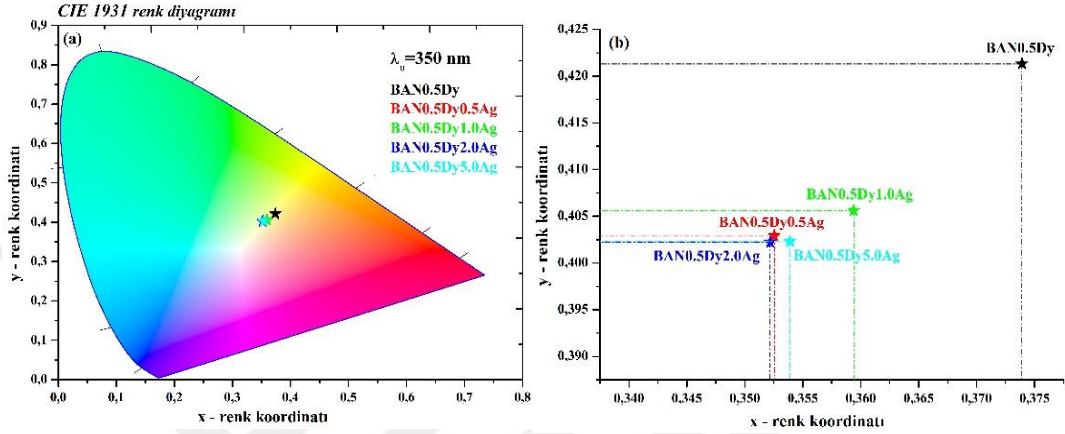
Şekil 4.34. BAN0.5Dy1.0Ag camının farklı uyarma dalgaboylarındaki yayınlanma spektrumu.

Yayınlanma spektrumunda $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ ile $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ geçişinin altta kalan alanlarının oranı, sarı mavi (Y/B) ya da asimetric oran olarak adlandırılır. Ag_2O konsantrasyon oranına göre mavi ve sarı yayınlanma şiddetleri, %Y/B ve Y/B değerleri Şekil 4.35’de gösterilmiştir. Sentezlenen camların Y/B oranları üzerine gümüş katkısı ve farklı uyarma dalgaboyu etkisi araştırılmıştır ve elde edilen değerler Çizelge 4.23’de verilmiştir.



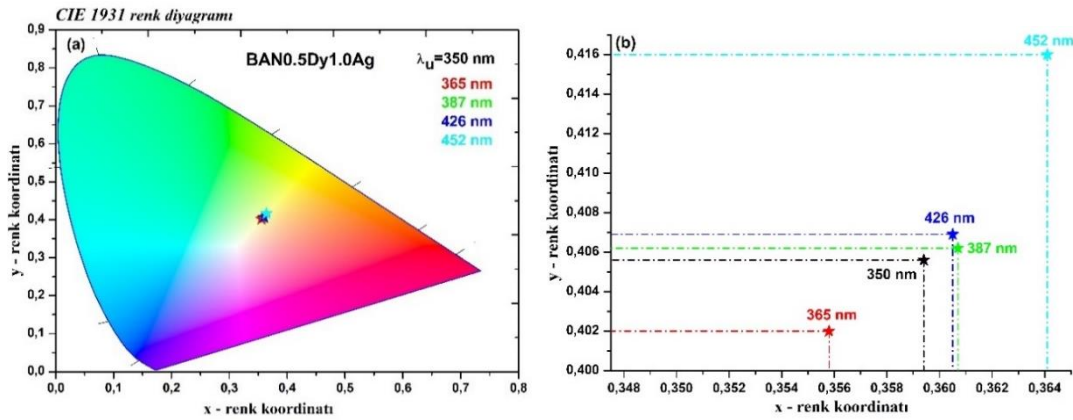
Şekil 4.35. BAN0.5Dy-yAg camlarının mavi ve sarı yayınlanma şiddetleri, Y/B oranları.

Dy⁺³ ve Ag katkılı sodyum alümina borat camlarının beyaz ışık özelliklerini araştırmak için yayınlanma spektrumlarından yararlanılarak 350 nm uyarım altında elde edilen CIE renk diyagramı ve renk koordinatlarının dağılımı Şekil 4.36 a ve b’de yer almaktadır. Işık kaynağının kalitesini belirlemede kullanılan CCT değerleri ve renk koordinatları (x, y) Çizelge 4.23’de listelenmiştir.



Şekil 4.36. BAN0.5Dy-yAg camlarının (a) CIE renk koordinat diyagramı ve (b) renk koordinat dağılımı.

BAN0.5Dy1.0Ag camının yayınlanma spektrumu ve farklı uyarım dalgaboyları kullanılarak elde edilen CIE renk koordinat diyagramı ve renk koordinat dağılımı Şekil 4.37a ve b’de verilmiştir.



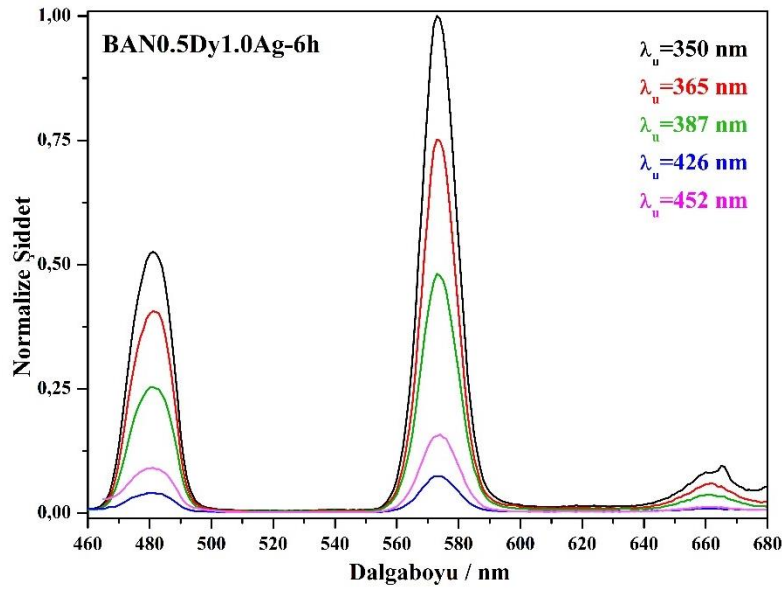
Şekil 4.37. BAN0.5Dy1.0Ag camının farklı uyarım dalgaboylarındaki (a) CIE renk koordinat diyagramı ve (b) renk koordinat dağılımı.

Çizelge 4.23. BAN0.5Dy-yAg camlarının Y/B oranı, CIE renk koordinatları (x, y), CCT değerleri.

Camlar	λ_u (nm)	Y/B	x	y	CCT (K)
BAN0.5Dy	350	1,73	0,374	0,421	4414
BAN0.5Dy0.5Ag	350	1,78	0,353	0,403	4905
BAN0.5Dy1.0Ag	350	1,80	0,359	0,406	4723
BAN0.5Dy2.0Ag	350	1,79	0,352	0,402	4913
BAN0.5Dy5.0Ag	350	1,75	0,354	0,402	4865
BAN0.5Dy1.0Ag	365	1,68	0,356	0,402	4811
BAN0.5Dy1.0Ag	387	1,79	0,361	0,406	4690
BAN0.5Dy1.0Ag	426	1,80	0,360	0,406	4698
BAN0.5Dy1.0Ag	452	1,84	0,364	0,411	4620

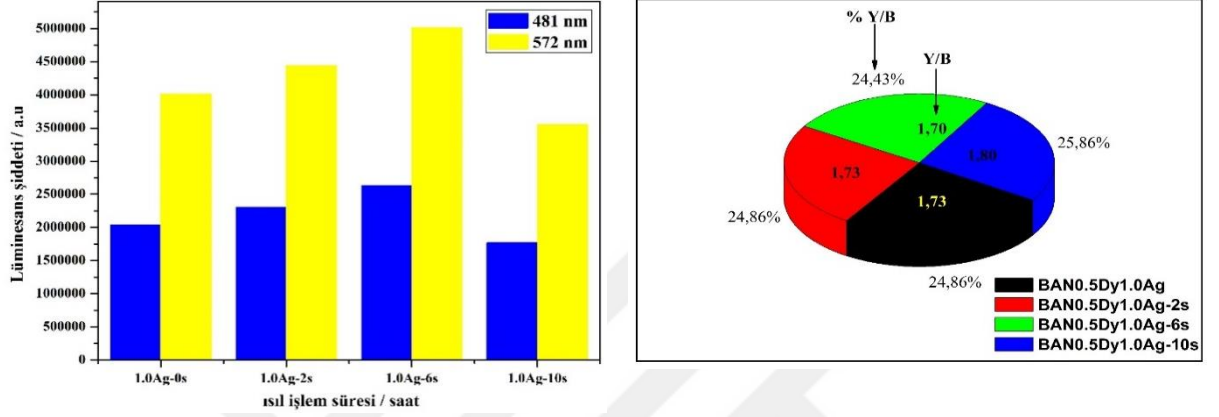
4.5.5.2. Ag₂O Isıl İşlem Süre Etkisi

Isıl işlem grubu camlar içerisinde en şiddetli yayınlanma spektrumuna sahip olan BAN0.5Dy1.0Ag-6s camının 350, 365, 387, 426 ve 452 nm bandları ile uyarılması sonucu 460-680 nm aralığında elde edilen yayınlanma spektrumu Şekil 4.38’de verilmiştir. 350 nm uyarım altında elde edilen sonuçlar en şiddetli yayınlanma bandlarını göstermektedir.



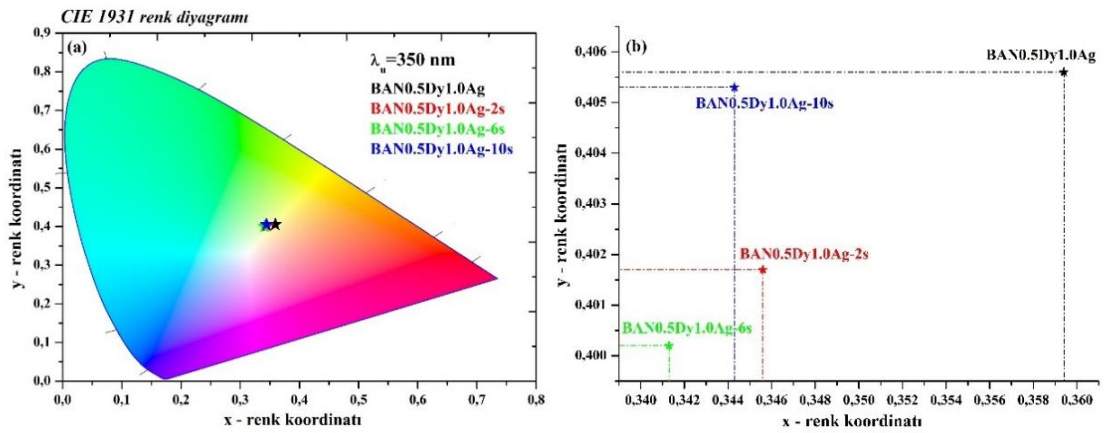
Şekil 4.38. BAN0.5Dy1.0Ag-6s camının farklı uyarma dalgaboylarındaki yayınlanma spektrumu.

$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ geçişine ait yayınlanma bandının altta kalan alanının $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ geçişine ait yayınlanma bandının altta kalan alanına oranıyla elde edilen Y/B oranları üzerine ısıtılma süresi ve farklı uyarma dalga boyu etkisi sonucunda belirlenen değerler Çizelge 4.24’de listelenmiştir. Isıtılma süresine göre mavi ve sarı yayınlanma şiddetleri, %Y/B ve Y/B değerleri Şekil 4.39’da gösterilmiştir.



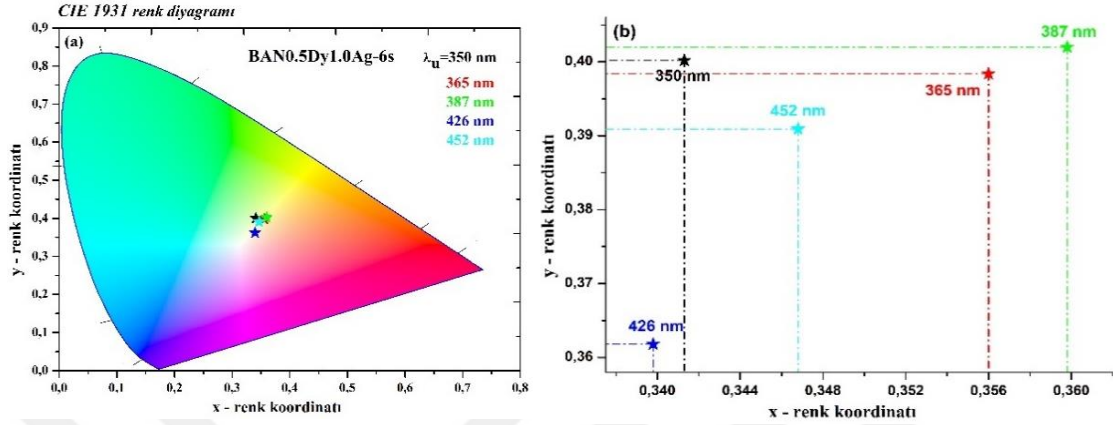
Şekil 4.39. BAN0.5Ag1.0Ag-ts camlarının mavi ve sarı yayınlanma şiddetleri, Y/B oranları.

BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının yayınlanma spektrumlarından yararlanılarak 350 nm uyarım ile belirlenen CIE renk diyagramı ve renk koordinatlarının dağılımı Şekil 4.40 a ve b’de verilmiştir. Ayrıca sentezlenen örneklerin CCT değerleri ve renk koordinatları (x, y) Çizelge 4.24’de listelenmiştir.



Şekil 4.40. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının (a) CIE renk koordinat diyagramı ve (b) renk koordinat dağılımı.

BAN0.5Dy1.0Ag-6s örneğinin farklı uyarma dalgaboyları kullanılarak elde edilen CIE renk koordinat diyagramı ve renk koordinat dağılımı Şekil 4.41a ve b’de gösterilmiştir.



Şekil 4.41. BAN0.5Dy1.0Ag-6s camının farklı uyarma dalgaboylarındaki (a) CIE renk koordinat diyagramı ve (b) renk koordinat dağılımı.

Çizelge 4.24. BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının Y/B oranı, CIE renk koordinatları (x, y), CCT değerleri.

Camlar	λ_u (nm)	Y/B	x	y	CCT (K)
BAN0.5Dy1.0Ag	350	1,73	0,359	0,406	4723
BAN0.5Dy1.0Ag-2s	350	1,73	0,346	0,401	5103
BAN0.5Dy1.0Ag-6s	350	1,70	0,341	0,400	5240
BAN0.5Dy1.0Ag-10s	350	1,80	0,344	0,401	5231
BAN0.5Dy1.0Ag-6s	365	1,64	0,356	0,398	4794
BAN0.5Dy1.0Ag-6s	387	1,75	0,360	0,402	4700
BAN0.5Dy1.0Ag-6s	426	1,63	0,340	0,362	5217
BAN0.5Dy1.0Ag-6s	452	1,48	0,347	0,391	5046

5. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, sentezlenen amorf malzemelere çeşitli konsantrasyonlarda Dy_2O_3 , Ag_2O katkısı ve en iyi Ag_2O katkı oranına farklı sürelerde ısıtma işlemi uygulanmıştır. Katkı oranının ve ısıtma işlem süresinin fiziksel, yapısal, termal, optik ve lüminesans özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Yapılan tüm analizler sonucunda elde edilen bulgular literatür ışığında değerlendirilmiştir.

Elde edilen tüm camlar homojen ve saydam olup, hava kabarcığı içermeyen yüksek geçirgenlik değerlerine sahiptir. Gümüş katkısının yapılmasıyla hafif renk değişimleri oluşmaya başlamıştır. Camların fotoğraflarından da anlaşılabileceği üzere gümüş katkısı içermeyen örneğin renksiz, Ag_2O katkısı ile kademeli olarak rengin açık sarıya dönüştüğü, yüksek katkı oranında ise fark edilebilir bir değişim olduğu gözlemlenmiştir. Isıtma işlem grubu camlarda ise açık sarı renk ısıtma işlem süresinin artmasıyla koyulaşmıştır. Ag - Dy katkılı telürit, Ag - Eu katkılı florofosfat, Ag - Ce katkılı florofosfat ve sülfosfat camlarında da gümüş varlığının camın rengini değiştirdiği belirtilmiştir (Kelley ve Mallouk, 2005; Ennouri vd., 2021a; Zhou vd., 2021).

Sentezlenen tüm örneklerin katkı oranına ve ısıtma işlem süresine bağlı olarak fiziksel özelliklerinde değişiklikler meydana gelmiştir. Yapının sıkılığının bir göstergesi olan yoğunluk, cam ağ yapısının geometrisindeki ve ara yerdeki boşlukların koordinasyonlarındaki değişimlerin belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir (Kashif vd., 2014). Cam sistemindeki Ag_2O konsantrasyonunun artmasıyla cam matrisi içindeki atomların dizilişinde değişiklikler meydana gelir ve bu da yapısal farklılıklara sebep olur (Ande vd., 2021). Katkı oranının ve ısıtma işlem süresinin artmasıyla yapıda köprülenmiş oksijen sayısında artış, NBO sayısında azalış meydana geldiği için cam yoğunluğu artmış olabilir. Yoğunluğun artması ve molar hacmin azalması cam yapısının sıkılığının ve sertliğinin bir göstergesidir (Eraiah, 2010; Mahraz vd., 2015; Yusoff ve Sahar, 2015a; 2015b). Bu artan sıklık, boş alan bölgelerinin metalik NP'ler tarafından doldurulduğunu göstermektedir (Eraiah ve Bhat, 2007). Sonuç olarak bu tez çalışmasından elde edilen yoğunluk değerleri, literatürdeki çeşitli Ag - Dy katkılı camların yoğunluk değerleriyle karşılaştırıldığında telürit camlarından (Kelley ve Mallouk, 2005) düşük olduğu, fosfat cam gruplarıyla (Pathak vd., 2019; Saad ve

Elhouichet, 2019; Ahmadi vd., 2018) görelî olarak benzerlik gösterdiği bulunmuştur. Paketleme yoğunluğunun artması veya molar hacmin azalması yapının daha sıkı paketli hale geldiğini ve ağı yapısındaki bağların şiddetinin arttığını gösterir. Bu durum da elde edilen örneklerin dayanıklılığını arttırmaktadır. Ag₂O katkı grubu içerisinde en sıkı paketli camın BAN0.5Dy5.0Ag, ısıt işleml grubu içerisinde BAN0.5Dy1.0Ag-10s, Dy₂O₃ katkı grubu camlarında ise BAN1.0Ag1.0Dy olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenen cam gruplarında polaron yarıçapın ve kritik uzaklığın giderek azalması, cam ağıının sıklılığının bir diğel göstergesi olup, Dy ve O arasındaki güçlü bağın Dy⁺³ iyonları etrafında büyük alan şiddeti oluşturduğunu ve gümüş katkısının artmasıyla alan şiddetinin arttığı bulunmuştur ve elde edilen sonuçlar literatürle benzer tutum sergilemektedir (Vijayakumar vd., 2018; Ami Hazlin vd., 2018; Ahmadi vd., 2018; Anu vd., 2022). Katkı oranı ve ısıt işleml süresinin artmasıyla Dy-Dy, Ag-Ag ve Ag-Dy arasındaki kritik uzaklıklar azalmıştır. Bu durum cam matris içerisinde Ag NP'lerin oluştuğunu, oluşan NP'lerin boyutunun giderek arttığını ve belirli bir kritik değelden sonra PL spektrumlarında lüminesans baskılanmasına sebep olduklarını göstermektedir (Ami Hazlin vd., 2018; Ahmadi vd., 2018).

Sentezlenen örneklerin amorf yapısını doğrulamak için XRD analizleri yapılmıştır. Bir camın XRD deseni bir veya daha fazla geniş saçılmış tepe noktasından oluşur ve çok sayıda keskin tepe noktası sergileyen toz kristalli malzemenin kırınım deseninden belirgin bir şekilde farklıdır (Warren, 1940). XRD desenlerinde düşük açılarda geniş yayılmış saçılmaların varlığı uzun menzilli düzensiz yapıların karakteristiğidir ve cam matrisin amorf yapısını doğrulamaktadır. Diğel taraftan en yüksek katkı oranında (y=%5.0 wt) ve en uzun ısıt işleml süresinde (t=10s) bile kristal Ag ile ilgili hiçbir kırınım pikine (örneğin Ag'nin 2θ=38° civarında (111)) rastlanmamıştır. Bu durum, Ag₂O katkısının amorf cam yapısına Ag⁺ iyonları olarak dâhil olduğu ve herhangi bir kristal yapı oluşturmadığı, Ag⁺'ların indirgenerek Ag⁰'ları, Ag⁰'ların kümelenerek Ag NP'leri meydana getirdiğı ile ilişkilidir (Ahmadi vd., 2018; Pathak vd., 2019).

Raman spektroskopisi, moleküler bileşimi veya titreşimleri karakterize etmek ve bir cam matrisin yapısını araştırmak için kullanılan yapısal analiz tekniklerindendir. Tüm örneklerin Raman spektrumları (i) 0-400cm⁻¹, (ii) 400-1050 cm⁻¹ ve (iii) 1050-1600 cm⁻¹ olmak üzere üç bölgeden oluşmaktadır. Birinci bölge 0 ile 400 cm⁻¹ arasındadır ve zayıf bandlardan oluşur. Bu bölgede gözlenen, cam bileşimine bağılı olarak 0 ile 150 cm⁻¹ arasında

değişen düşük frekanslı bozon pikinin varlığı, sentezlenen camların amorf ağ yapısını doğrulamaktadır (Tikhomirov vd., 1999). Taban camda yaklaşık 74 cm^{-1} 'de gözlenen bozon piki, kompozisyona Ag_2O katkısıyla 78 cm^{-1} 'e kaymıştır. $95\text{-}180\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan Raman bandları $[\text{BO}_3]$ ve $[\text{BO}_4]$ birimlerinin titreşim modları ile ilişkilidir (Lakshminarayana vd., 2017a). İkinci bölge ($400\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$), yaklaşık 432, 434, 476, 544, 563, 570, 597, 635, 654, 724, 796, ve 907 cm^{-1} 'de merkezlenmiş bandlar içermektedir. Bu bandlar arasında 796 cm^{-1} en yüksek şiddete sahiptir ve hem $[\text{BO}_3]$ hem de $[\text{BO}_4]$ birimlerini içeren altı üyeli halkaların titreşimine atfedilir (Rahman vd., 2021). $\sim 434\text{ cm}^{-1}$ 'deki band borat biriminin B-O-B'si ile ilişkilidir (Yadav ve Singh, 2015a). 635 ve 662 cm^{-1} 'de merkezlenen bandlar, metaborat halkasındaki B-O-B germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Lakshminarayana vd., 2017a; Ashok vd., 2020). 907 cm^{-1} 'deki band, ortoborat birimlerde $[\text{BO}_4]$ 'ün B-O gerilme titreşimleriyle ilgilidir (Yadav ve Singh, 2015a). 1105, 1180, 1248, 1310, 1316, 1344, 1396, 1425, 1465, 1525, 1536 ve 1546 cm^{-1} de merkezli Raman bandları üçüncü bölgede ($1050\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) yer alır. Bu bandlar arasında 1105 ve 1180 cm^{-1} $[\text{BO}_4]$ birimlerinin ve diborat gruplarının B-O gerilme titreşimleri olarak adlandırılır. 1248 cm^{-1} 'deki band ise $[\text{BO}_3]$ üçgen birimlerinin simetrik gerilmesi ve piroborat gruplarının B-O bağlarının gerilme titreşimleri ile tanımlanabilir. Son olarak, 1310 ve 1546 cm^{-1} arasında yer alan Raman bandları, moleküler oksijen germe titreşimi ile ilişkilendirilir. Bilindiği gibi, malzemenin lüminesans özellikleri, oksitlerin konsantrasyonuna ve cam matristeki atomik grupların yapısal düzenine göre farklılık gösterir (Yadav ve Singh, 2015a). Ag_2O katkı ve ısıtma işlemi grubu cam sistemlerinde konsantrasyon ve ısıtma işlem süresi arttıkça, bazı bağlar yeniden düzenlenebilmekte ve $[\text{BO}_3]$, $[\text{BO}_4]$ birim dönüşümleri gözlenmektedir. Bu durum aynı zamanda NBO'ların oluşumuyla sonuçlanır, bu da PL spektrumundaki yayınlanma bandlarının şiddetlerindeki değişim ile ilişkilendirilebilir (Ande vd., 2021).

Sodyum alümina borat camlarında Ag NP'lerin varlığı TEM ölçümleriyle araştırılmıştır. Tüm örneklerde oluşan Ag NP'nin ortalama çapının belirlenmesi için 100 nm çözünürlüklü TEM görüntüleri kullanılmıştır. Ag_2O katkı grubu camlarında ($y=\%1.0$ ve 2.0 wt için) ortalama NP boyutu sırasıyla $7,58$ ve $14,58\text{ nm}$ olarak bulunmuştur. Katkı oranının artmasıyla NP boyutunun arttığı belirlenmiştir. Gümüş katkı oranının NP oluşumu ve boyutu üzerine etkisinin araştırıldığı $\%0.5$ wt Ag ve $\%0.5$ mol Dy katkılı borotelürit camında Ag NP boyutu $13,7\text{ nm}$ (Vijayakumar vd., 2018) ve magnezyum çinko sülfosulfatta $4,5\text{ nm}$ (Ahmadi vd., 2018), $\%5$ mol Ag ve Dy katkılı silikatta 10 nm (Marzouk ve Abo-Naf, 2019), $\%0.3$ mol Ag ve $\%0.5$ mol Er katkılı antimon fosfat camında $4,6\text{ nm}$ (Moustafa vd., 2017), $\%0.25$ mol

Ag ve %0.5 mol Sm katkılı borat camında 6,26 nm (Keshavamurthy vd., 2022) olarak bulunmuştur. Ag₂O ısıtım işlem grubu camlarında (t=6 ve 10s için) ortalama NP boyutu sırasıyla 9 ve 11,40 nm olarak elde edilmiştir. Isıtım işlem süresinin Ag NP oluşumu üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmalarda, Ag-Dy katkılı telürit (Hua vd., 2018) camında 2 saat ısıtım işlem sonrasında 7 nm, kurşun sodyum telürit (Dousti ve Hosseini, 2014) camında 9 saat ısıtım işlem sonrasında 18 nm, kurşun borat camında (Mallur vd., 2017) 1, 6 ve 16 saat ısıtım işlem sonrasında sırasıyla 4, 6-8 ve 10-12 nm, Ag-Nd katkılı sodyum borat camında (Keshavamurthy vd., 2022) 5 saat ısıtım işlem sonrasında 9,35 nm, Ag-Er katkılı sodyum borat camında (Sayyed vd., 2022) 10 saat ısıtım işlem sonrasında 17,32 nm boyutlarında Ag NP'ler elde edildiği belirtilmiştir. Diğer taraftan sadece %5.0 wt gümüş katkısı olan BAN5.0Ag camında ortalama NP boyutu 8,78 olarak elde edilmiştir. Matris içerisinde farklı boyutlarda Ag NP'lerin varlığı, daha küçük NP'lerin bir araya gelmesiyle daha büyük NP'lerin oluşması ve serbest enerjiyi en aza indirmek için farklı morfolojiye sahip NP'lerin birikmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Bu sebeple tüm camlarda oluşan Ag NP'lerin boyutları dağılım grafikleri şeklinde verilmiştir ve boyut dağılımı Gaussiyendir. TEM görüntüleri, matris içinde Ag NP'lerin varlığını onaylayan homojen ve neredeyse küresel siyah noktalar göstermektedir. Küresel Ag NP'ler tek bir SPR soğurma bandı sergilerken küresel olmayanlar yapısal asimetri nedeniyle enine ve boyuna modlara karşılık gelen iki SPR bandına sahiptir (Mohd Saidi vd., 2018). Bu çalışmadaki UV-Vis soğurma spektrumlarından da görülebileceği gibi tek bir SPR bandının var olması küresel Ag NP'lerin varlığının bir göstergesidir. Elde edilen tüm sonuçlar cam yapısı içerisinde gümüş NP varlığını doğrulamış olup gümüş katkısının ve ısıtım işlem süresinin artmasıyla Ag NP boyutunun da büyüdüğü görülmüştür.

Örneklerin tavlama ve ısıtım işlem sıcaklıklarının, termal kararlılıklarının belirlenebilmesi için BAN0.5Dy1.0Ag camının DSC eğrisinden cam geçiş, kristallenme ve erime sıcaklığı değerleri elde edilmiştir. Elde edilen termal karakteristiklere göre T_g'nin ~40°C altında tavlama sıcaklığı (425°C), ~40°C üstünde ısıtım işlem sıcaklığı (500°C) seçilmiştir. Isıtım işlem sıcaklığının camın viskozitesinin gümüş NP'lerin dağılımı, kümelenmesi ve büyümesi için uygun olduğu T_g'den daha yüksek olması gerekmektedir (Rivera vd., 2010). Uygun ısıtım işlem sıcaklık değerinin seçildiği, XRD desenlerinde hiçbir kristal kırınım pikinin gözlenmemesiyle de teyit edilmiştir. Camın termal kararlılığı genellikle cam kristallenme sıcaklığı (T_c) ve geçiş sıcaklığı (T_g) arasındaki fark ($\Delta T = T_c - T_g$) ile karakterize edilir ve eğer $\Delta T > 100$ ise cam termal olarak karardır denilebilir (Rivera vd., 2010; Chen vd., 2005). Büyük ΔT , kristallenmenin güçlü bir şekilde bastırıldığını gösterir ki bu da geniş bir çalışma sıcaklığı aralığına izin

verilebileceği anlamına gelir. Termal kararlılık, özellikle lazer uygulamalarında kullanılan yüksek katkılı lazer camları için önemli bir göstergedir. Fiber camlar çekilirken yeniden ısıtma işlemi sırasında kristallenmeleri daha kolay olduğu için camın termal olarak kararlı bir yapıya sahip olması gerekmektedir. Bu tez çalışmasında elde edilen $\Delta T=204^{\circ}\text{C}$ değerinin, farklı çalışmalarda sentezlenen Ag-Dy katkılı lityum çinko borat 153°C , Ag-Er/Tm katkılı telürit $137,6^{\circ}\text{C}$ ve Ag-Dy katkılı telürit 144°C camlarının ΔT değerleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu bulunmuştur (Ande vd., 2021; Xia vd., 2021; Haouari vd., 2018). Cam sistemimizin yüksek termal kararlılığa sahip olması optik fiber gibi telekomünikasyon endüstrisinde ve katıhal lazer teknolojisinde kullanılma potansiyeline sahip bir malzeme olduğunu göstermektedir.

Sentezlenen camların UV-Vis-NIR analizlerinden yararlanılarak % geçirgenlik, λ_{kesme} , Dy^{+3} iyonlarına ait olan soğurma band geçişleri, Ag NP'ye ait olan SPR bandı, E_g^d ve E_g^i değerleri, elektron bulutu genişleme ve bağ parametreleri, J-O şiddet parametreleri gibi çeşitli optik özellikleri belirlenmiştir. Taban cama Ag_2O katkısı yapıldıktan sonra geçirgenlik %84'den %92 değerlerine çıkmıştır. Beyaz ışık kaynağı olarak katıhal aydınlatma uygulamalarında camların kullanılabilmesi için yüksek geçirgenlik değerlerine sahip olması gerekmektedir (Gökçe ve Koçyiğit, 2019b). Tez kapsamında sentezlenen örnekler yüksek geçirgenlik sergilemektedir. Literatürdeki bazı cam sistemleri (Ag-Dy katkılı oksiflorür camı %80 (Li vd., 2012), Ag-Ce katkılı florofosfat ve sülfofosfat camları %90 (Zhou vd., 2021), Ag-Eu katkılı telürit camı %65 (Mattos vd., 2021) ve Dy^{+3} katkılı fosfat camı %90 civarında) ile bu tez çalışması kapsamında sentezlenen camların % geçirgenlik değerleri karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada elde edilen geçirgenliklerin diğer cam sistemleri için verilen değerlere yakın veya daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Düşük dalgalı boylarında geçirgenliği sınırlayan, elektronik geçişlerden kaynaklanan kesme kenar dalgalı boyu (λ_{kesme}) değerleri Ag konsantrasyonunun ve ısıtma işlem süresinin artmasıyla daha yüksek dalgalı boylarına (kırmızı bölgeye) kaymıştır. Bu sonuç, Ag iyonlarının cam konağına başarılı bir şekilde dâhil edildiğini gösterir (Seshadri vd., 2020; Ennouri vd., 2021a). λ_{kesme} 'nin doğası, cam ağı ile oksijenin bağlanmasına bağlıdır. Cam ağındaki artan NBO'lar oksijen bağlarının gücünü zayıflatarak cam ağının sertliğini azaltır (Lakshminarayana vd., 2017b). Diğer taraftan Dy_2O_3 katkı oranının değiştiği cam grubunda λ_{kesme} değerleri artan Dy^{+3} iyon konsantrasyonu ile azalarak mavi bölgeye kaymıştır, bu durum muhtemelen NBO oluşumu ile ilişkilidir (Rao ve Shashikala, 2014) ve benzer sonuçlar bizmut

borosilikat (Ma vd., 2020) ve lityum potasyum borat (Azizan vd., 2014) camlarında da bulunmuştur.

Sentezlenen cam gruplarında Dy^{+3} iyonlarının soğurma bandlarına karşılık gelen elektronik geçişler Carnall notasyonuna göre atanmıştır (Carnall vd., 1968). Dy_2O_3 katkı grubu camlarının soğurma spektrumundaki Dy^{+3} iyonunun tüm karakteristik soğurma pikleri iyon konsantrasyonunun artmasıyla daha belirgin hale gelmiştir.

Gümüş gibi metalik NP'ler, UV-Vis soğurma spektrumunda gelen fotonların etkileşimi ile iletkenlik elektronlarının toplu salınımlarından kaynaklanan SPR bandı sergilerler (Kalele vd., 2007). SPR'ler, metalik nanoyapıların en göze çarpan optik özelliği olup konumları taban cama ve kırılma indisine, NP'lerin boyutuna, şekline ve dağılımına bağlı olarak farklılık gösterebilir (Patwari ve Eraiah, 2019; Liu vd., 2007; Swetha vd., 2022b). SPR bandının camların kırılma indisi ile bağlantılı olduğunu belirten bazı çalışmalarda kırılma indisi $\sim 1,5$ olan camların SPR soğurma bandının klasik konumunun 400-450 nm civarında olduğu (Eichelbaum ve Rademann, 2009), $\sim 2,0$ gibi büyük kırılma indisi olan camlarda ise 520-600 nm civarında (Wu vd., 2011; Hua vd., 2018) olduğu belirtilmiştir. Bu tez çalışmasında sentezlenen örneklerin kırılma indisleri 1,46-1,55 civarında elde edilmiş olup en yüksek kırılma indisi BAN0.5Dy5.0Ag camına aittir. BAN1.0Ag ve BAN5.0Ag camlarının soğurma spektrumunda 383 nm'de, Ag^+ iyonlarının indirgenmesinin bir sonucu olarak oluşan molekül benzeri Ag kümelerine ait olan küçük bir soğurma bandı gözlenmiştir (Ye vd., 2016; Bae ve Lim, 2019). BAN1.0Ag camında SPR bandının olmaması, düşük konsantrasyonlarda henüz Ag NP'lerin oluşmaya başlamamış olmasından ya da oluşan Ag NP'lerin boyutu, şekli ve dağılımı gibi çeşitli faktörlerden kaynaklanabilir (Felix-Quintero vd., 2020). Diğer taraftan, BAN5.0Ag camında ~ 500 nm civarında merkezlenmiş geniş band, Ag NP'lerin varlığının bir göstergesi olan SPR bandına aittir. Elde edilen sonuçlar NT ve gümüş NP katkılı diğer cam matrisleri ile uyumludur (Saad ve Elhouichet, 2019; Dousti ve Hosseinian, 2014; Hua vd., 2018; Kassab vd., 2008; Amjad vd., 2013).

Optik band aralığı enerjisi (E_g), fotonik uygulamalarda amorf malzemelerin elektronik band yapısının ve optik geçişlerinin araştırılması için önemli bilgiler sağlar (Kashif ve Ratep, 2022). Güçlü lazer yayınlanması ancak E_g 'den daha fazla enerjiye sahip uyarma kaynakları ile elde edilebilir. Ayrıca LED tarafından yayınlanan ışığın rengi, ışımalı geçişlerin gerçekleştiği aktif tabaka malzemesinin E_g 'sine doğrudan bağlıdır. İyi tanımlanmış band yapısının olmaması ve üstel soğurma kenarlarının doğasına ilişkin belirsizlikler nedeniyle

amorf malzemelerin optik band aralığını değerlendirmede zorluklar vardır (Gökçe ve Koçyiğit, 2019b; Manjeet vd., 2022). Hazırlanan camlarda Ag_2O konsantrasyonunun artması ile yapısal değişikliklerle ilişkili olan E_g değeri azalırken ısıtma işlemi grubu camlarda çok önemli değişiklik olmasa da E_g değerleri $t=6s$ süresine kadar artmış, $t=10s$ süresindeki ısıtma işlemi azalmıştır. Yapıya daha fazla Ag^+ iyonunun dâhil edilmesi, değerlik band maksimumuna yakın ve band aralığında birçok yerelleşmiş tuzak durumu oluşturan daha fazla sayıda NBO'lar meydana getirir. Yerelleşmiş elektronik durumlar için yük yoğunluğu genellikle NBO'lar veya diğer kusurlar üzerinde bulunur. Sonuç olarak, NBO sayısındaki artış, değerlik bandı maksimumuna katkı vererek değerlik bandını daha yüksek enerjilere doğru taşır. Elektronu NBO'dan uyarmak için gereken enerji köprülenmiş oksijenden daha azdır, bu da değerlik bandının iletkenlik bandına doğru kayma sürecini kolaylaştırır ve böylece E_g 'yi azaltır (Manjeet vd., 2022). Optik band aralığı enerjisinin azalmasının ve kesme kenarı dalgaboyunun kırmızıya kaymasının sebebi yapıda artan NBO sayısı olduğu söylenebilir (Rajyasree vd., 2011; Gökçe ve Koçyiğit, 2019b). Ayrıca, Ag türlerinin varlığında band aralığının kırmızıya kayması, Ag^+ iyonlarının elektronlarının (d^{10} elektronik konfigürasyonlu) değerlik bandına katkı yaparak band aralığı enerjisini azaltmasıyla açıklanabilir. Gümüş konsantrasyonunun ve uygulanan ısıtma işlem süresinin artması malzemenin band aralığı enerjisinin azalmasına yol açabilir. (Kuusela vd., 2020; Hosogi vd., 2018). E_g değerindeki artış ise ısıtma işlemi esnasında cam ağında küçük bir yapısal değişiklik meydana gelmesi sebebiyle daha az sayıda NBO'nun bulunmasından kaynaklanırken (Marzouk ve Abo-Naf, 2019; Fang vd., 2019), ısıtma işlem süresinin $t=10s$ çıkmasıyla NBO sayısı daha da artarak E_g değeri azalmıştır (Mahraz vd., 2015). Dy_2O_3 katkı grubu camlarında E_g değerleri Dy^{+3} içeriğinin artmasıyla yukarıda bahsedilen benzer sebeplerden dolayı artmıştır.

Malzemedeki NT iyonları ve oksijen (ligand) arasındaki bağın doğası elektron bulutu genişleme (β) ve bağ parametresi (δ) ile belirlenir. Bağ parametresinin pozitif veya negatif değeri, NT iyonları ve ligandlar arasındaki bağın kovalent veya iyonik karakterde olduğunu gösterir. Bu tez çalışmasındaki tüm cam grupları için hesaplanan bağ parametresi negatif değerlerde bulunmuştur ve bu Dy-O bağının iyonik karaktere sahip olduğunu gösterir. Literatürde benzer iyonik karaktere sahip olan Ag-Dy katkılı borotelürit (Vijayakumar vd., 2018), magnezyum çinko sülfosfat (Ahmadi vd., 2018) ve telürit (Mohd Saidi vd., 2018) ve Dy^{+3} iyonu katkılı çinko potasyum alumino borat (Manjeet vd., 2022) gibi cam grupları vardır.

Judd-Ofelt teorisi, NT iyonu katkılı malzemelerin soğurma spektrumundaki 4f-4f geçişlerinin şiddetini tanımlamak, NT iyonlarının çevresindeki bağların yerel yapısını ve doğasını belirlemek için kullanılan önemli bir teoridir. Şiddet parametresi Ω_2 , NT bölgesindeki kristal alanının asimetrisine ve NT-O arasındaki bağın kovalentliğine bağlı iken, Ω_4 ve Ω_6 camdaki NT bölgelerinin yerel bazlığına, yani NT iyonlarını çevreleyen oksijen iyonları üzerindeki elektron şiddetine ve malzemenin sertlik, viskozite gibi yığın özelliklerine bağlıdır (Mallur vd., 2017). BAN0.5Dy-yAg camlarının Ω_λ parametreleri $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$ olarak tüm katkı grubu örnekleri için benzer tutum göstermiştir. Elde edilen verilerden, Ω_2 değerlerinin Ω_4 ve Ω_6 değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir, bu da Ω_2 'nin ligand iyonu ile NT iyonu arasındaki kimyasal etkileşime aşırı duyarlı olduğunu gösterir (Manjeet vd., 2022). Ag katkısı içermeyen BAN0.5Dy camının, literatürde yer alan diğer Ag-Dy katkılı camlarla kıyaslandığında, magnezyum çinko sülfosfat ($11,92 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) (Ahmadi vd., 2018) camı hariç, telürit ($5,61 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $2,283 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) (Hua vd., 2018; Mohd Saidi vd., 2018), borotelürit ($7,80 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) (Vijayakumar vd., 2018) ve kurşun borat ($7,59 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) (Mallur vd., 2017) camlarından daha yüksek Ω_2 değerine ($9,46 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) sahip olduğu tespit edilmiştir. Ω_2 'nin daha yüksek değeri, BAN0.5Dy camının daha yüksek kovalentliğe ve asimetriye sahip olduğunu göstermiştir. Ω_2 değerleri, kompozisyona Ag_2O 'nun dâhil edilmesiyle giderek azalmıştır ve bu da Dy^{+3} iyonları etrafındaki kovalentliğin azaldığını ve simetrisinin arttığını ortaya koymuştur. Elde edilen bu sonuçlar elektron bulutu genişleme oranı ve bağ parametresi bulgularını desteklemektedir. Spektroskopik kalite faktörü (Ω_4/Ω_6) hesaplamalarından, sentezlenen katkı grubu camları arasında BAN0.5Dy1.0Ag'nin en yüksek değere (0,898) sahip olduğu belirlenmiştir. Isıl işlem grubu camlarında J-O parametreleri magnezyum çinko sülfosfat (Ahmadi vd., 2018) ve telürit (Mohd Saidi vd., 2018) camları ile benzer tutum sergilemektedir. Ω_2 değerleri ısıtma işlem süresi arttıkça azalmıştır. Bu da kovalentliğin ve asimetrisinin azaldığını daha iyonik ve daha yüksek simetriye sahip bir yapının oluştuğunu belirtmektedir. J-O teorisine göre, Ω_4 ve Ω_6 , 4f ve 5d dalga fonksiyonlarının $\langle 4f|r|5d \rangle$ radyal integrali ve 4f ve 5d konfigürasyonu arasındaki enerji farkı ile orantılıdır. 5d orbitallerini perdeleyen NT iyonlarının 6s orbitalinin elektron yoğunluğu, bazlığın artmasıyla arttığında, 5d elektronlarını iter ve 5d yörüngesinde elektron bulunma olasılığı azalır. Bu nedenle, 5d elektron yoğunluğu azaldıkça radyal integral $\langle 4f|r|5d \rangle$ azalır. Ω_4 ve Ω_6 radyal integral ile doğru orantılı olduğundan, NT bölgesinin yerel bazlığındaki artışla azalır (Mallur vd., 2017). Bu çalışmada, Ω_4 ve Ω_6 parametreleri artan ısıtma işlem süresi ile azalmıştır ve bu durum Dy^{+3} iyonlarının yerel bazlığının arttığını göstermektedir. Spektroskopik kalite faktörü, lazer malzemelerde uyarılmış yayınlanmayı karakterize etmek

için lazer aktif bir ortamda önemli bir gösterge olarak kabul edilir (Moustafa vd., 2017). BAN0.5Dy1.0Ag-ts arasında 2s ısıtım işlemi görmüş camın en yüksek $\Omega_4/\Omega_6=2,523$ değerine sahip olduğu ve bu değer BT0,5A (0,635) (Vijayakumar vd., 2018) PZSMDy-Ag0.5 (1,161) (Ahmadi vd., 2018), Ag-16h (0,418) (Mallur vd., 2017), HGT-Dy-0.5/AgH (0,771) (Hua vd., 2018) camlarından daha yüksek ve TDyAg1.0 (3,705) (Mohd Saidi vd., 2018) camından düşük olduğu bulunmuştur.

Hazırlanan camların yayınlanma spektrumlarını anlamak için uygun uyarma pikinin belirlenmesi gereklidir. Ag₂O katkı grubu camlarının PL uyarma spektrumu iki kısımdan oluşmaktadır. 230-300 nm arasında yer alan ilk bölge, Ag⁺ iyonlarının parite yasaklı $^1S_0 \rightarrow ^3D_1$ geçişine karşılık gelen, merkezi ~260 nm’de olan geniş bir uyarma bandından oluşmaktadır ve bu bandın merkezi katkı oranı arttıkça 260 nm’den 268 nm’ye yani kırmızı bölgeye kaymıştır (Seshadri vd., 2020). İkincisi 300-500 nm bölgesinde Dy⁺³ iyonunun 4f-4f geçişlerine ait olan keskin piklerden oluşmaktadır (Gökçe ve Koçyiğit, 2019b; Ahmad vd., 2020). Uyarma spektrumundaki bu keskin pikler mavi, yakın UV ve UV bölgelerine karşılık gelmektedir, bu da BAN0.5Dy-yAg camlarının beyaz ışık üretmek için UV LED çipleri tarafından etkili bir şekilde uyarılabileceğini gösterir. Spektrumdaki Dy⁺³ iyonuna ait olan en şiddetli uyarma piki 350 nm ve Ag⁺ iyonuna ait olan 260 nm kullanılarak yayınlanma spektrumları elde edilmiştir. Camlar 481, 572, 662 ve 750 nm’de Dy⁺³ iyonlarına ait olan yayınlanma bandlarına sahiptir (Carnall vd., 1968). 572 nm bandının daha yüksek şiddeti, Dy⁺³ iyonlarının düşük simetri bölgesindeki konumundan kaynaklanır ve daha fazla asimetriye neden olur. Bu da ana matris ile Dy⁺³ iyonları arasında daha fazla etkileşimin olduğunu gösterir. 4f elektronları 5s ve 5p dış elektronları tarafından perdelendiği için şiddet dışında tüm yayınlanma spektrumlar benzerdir. Bandların konumları Ag konsantrasyonunun artmasıyla değişmezken şiddetleri değişmiştir. BAN0.5Dy-yAg camlarının yayınlanma şiddeti Ag içermeyen taban cam ile kıyaslandığında belirgin şekilde artmıştır. Bu, Ag⁺’lardan Dy⁺³ iyonuna ET ve/veya Ag NP’lerin SPR’sinden dolayı Dy⁺³ iyonu etrafındaki yerel elektrik alan şiddetinin artması olarak yorumlanabilir ve benzer sonuçlar borotelürit (Vijayakumar vd., 2018), telürit (Mohd Saidi vd., 2018; Zhou vd., 2021), lityum çinko borat (Ande vd., 2021) ve fosfat (Pathak vd., 2019) camlarında da görülmüştür. PL artışı, NT iyonları ve Ag NP’ler arasındaki optimum kritik uzaklık yaklaşık 15 nm olduğunda gerçekleşir (Pillonnet vd., 2012). Hesaplanan kritik uzaklık bu değerden daha küçük olduğunda, NT iyonlarından Ag iyonlarına geri ET oluşur ve bu da lüminesans baskılanmasına neden olur (Kassab vd., 2018; Haouari vd., 2018). Bu çalışmada, PL

şiddetlerinin Ag_2O 'ların katkılanmasıyla $y=\%1.0$ wt'ye kadar hızla arttığı bulunmuştur (Dy^{+3} -Ag NP'ler arasındaki kritik uzaklık, $R_c=15,54$ nm). Daha yüksek katkı oranlarında, Dy^{+3} iyonlarından Ag^+ NP'lere geri ET'yi gösteren lüminesans baskılanması meydana gelmiştir. Dy-Ag arasındaki hesaplanan kritik uzaklık (R_c) değerleri, Ag_2O konsantrasyonunun artmasıyla önemli ölçüde azalmıştır.

Genellikle gümüş, UV bölgesinde yayınlanmaya sahip Ag^+ iyonu olarak oksit camların yapısına katılır (Kindrat vd., 2019; Kindrat vd., 2018). Özellikle, oksiflorür (Li vd., 2012) ve sodyum alüminosilikat (Li vd., 2013) camlarında 355 nm ($\lambda_u=255$ nm) ve 400 nm ($\lambda_u=270$ nm) civarlarında Ag^+ iyonlarının geniş lüminesans bandları gözlenmiştir. Ag^+ iyonları indirgenerek Ag^0 ($4d^{10}5s^1$) atomlarını oluşturur ve cam ağdaki Ag^0 atomları, genellikle fotolüminesans sergilemeyen, ancak SPR soğurma bandı gösteren metalik gümüş NP'ler oluşturma eğilimindedir. Bunun yanı sıra, Ag^+ çiftlerinin ve küçük molekül benzeri plazmonik olmayan Ag nanokümeleri veya kümelerinin fotolüminesansı da mevcuttur (Kindrat vd., 2019; Eichelbaum ve Rademann, 2009; Meijerink vd., 1993; Kuznetsov vd., 2013; Guo vd., 2010). Özellikle, $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ camındaki Ag^+ çiftleri, 365 nm uyarım altında 420 nm'de geniş fotolüminesans bandı göstermektedir (Meijerink vd., 1993). Ag nanokümelerinin maksimum yayınlanması tipik olarak 450-600 nm aralığındadır ve Ag nanokümelerinin boyutunun artmasıyla kırmızı spektral aralığa kayar (Kuznetsov vd., 2013). Bu tez çalışmasında, BAN0.5Dy-yAg camlarının 260 nm uyarım altında elde edilen yayınlanma spektrumlarında Dy^{+3} iyonu bandları ile birlikte, Ag içeriği arttıkça belirginleşen ve güçlenen, yaklaşık 375 nm merkezli geniş bir band elde edilmiştir. Ag^+ iyonlarının ($4d^95s^1 \rightarrow 4d^{10}$) yayınlanması ile ilgili olan bu geniş band, lityum tetraborat (Kindrat vd., 2019; Kindrat vd., 2020), borat (Padlyak vd., 2018) oksiflorür (Wei vd., 2012) ve borofosfat (Seshadri vd., 2020) camlarında da gözlenmiştir. Spektrumdaki yayınlanma bandları, lüminesans merkezlerinin artışına bağlı olarak, herhangi bir lüminesans baskılanması olmaksızın Ag^+ içeriğinin artması ile daha şiddetli hale gelmiştir. Bu durum Ag^+ 'dan Dy^{+3} iyonlarına ET olduğunun göstergesidir (Mallur vd., 2017; Mohd Saidi v.d, 2018).

ET'nin varlığını daha detaylı araştırmak için Ag konsantrasyonun sabit tutulduğu, Dy^{+3} 'ün değiştiği BAN1.0Ag-xDy camlarının uyarma ve yayınlanma spektrumları elde edilmiştir. Uyarma ve yayınlanma spektrumundaki bandlar $x=\%0.5$ mol Dy_2O_3 katkı oranında en şiddetliyen, daha yüksek katkı oranlarında şiddet baskılanmıştır ve değişen oranlarda Dy_2O_3 katkısı yapılan borogermanat (Gökçe ve Koçyiğit, 2019b), bizmut borotelürit

(Anantha vd., 2020), lityum-stronsiyum-çinko-borat (Ahmad vd., 2020a), borat (Teresa vd., 2022) ve oksiflorür stronsiyum çinko borosilikat (Anu vd., 2022) camlarında da benzer olarak lüminesans baskılanma olayı meydana geldiği görülmüştür. BAN1.0Ag-xDy camlarının 260 nm uyarma dalgaboyu kullanılarak elde edilen yayınlanma spektrumlarındaki 572 nm bandının yayınlanma şiddeti başlangıçta artmış, daha sonra yüksek Dy^{+3} konsantrasyonlarında azalmıştır. %0.5 mol Dy^{+3} katkılı örnek en yüksek yayınlanma şiddetine sahiptir ve lüminesans baskılanma bu değerin ötesinde gerçekleşirken Ag^{+} 'nın (375 nm) yayınlanma şiddeti Dy^{+3} iyon içeriğinin artmasıyla giderek azalmıştır ve bu durum Ag^{+} 'dan Dy^{+3} 'e ET olduğunun bir göstergesidir.

Genel olarak, ışımasız süreçler çoklu fonon relaksasyonundan, çapraz relaksasyondan ve enerji göçünden kaynaklanır (Reisfeld ve Jørgensen, 1987). Yayınlama ve son seviyeler arasındaki enerji aralığı küçük olduğunda çoklu fonon relaksasyonu gerçekleşir. Çoklu fonon relaksasyonu, sadece ana malzemedeki enerji aralığı fonon enerjisinin 6-7 katını aştığında ihmal edilebilir (Layne vd., 1977). Bu çalışmada enerji seviye diyagramındaki $^4F_{9/2}$ ile $^6F_{3/2}$ seviyeleri arasındaki enerji aralığı $\sim 7456 \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur ve borat camlarının fonon enerjisinden ($\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$) oldukça büyük olduğu için çoklu fonon relaksasyonu ihmal edilmiştir (Gökçe ve Koçyiğit, 2019b).

Enerji seviye diyagramından da görüldüğü gibi Ag^{+} iyonları 260 nm uyarma dalgaboyu kullanılarak $4d^{10}$ taban durumundan $4d^9 5s^1$ durumuna çıkarılmıştır. Bu seviyeden taban duruma geçiş yaparken Ag^{+} iyonlarına ait olan 375 nm yayınlanması yapar. Aynı zamanda taban duruma geçiş esnasında enerjisini Dy^{+3} iyonuna aktararak yayınlanma seviyelerinin şiddetini artırır ve bu durum Ag^{+} 'dan NT'ye ET sürecini gösterir. Diğer taraftan Ag NP'lerden (donör olarak) yayınlanan güçlü SPR alanı (fotonlar), ET aracılığıyla Dy^{+3} iyonlarına (aktivatör ve soğurucu olarak) aktarılarak PL şiddetinde artışa neden olur (Sasikala vd., 2013). Literatürdeki Ag-Dy katkılı telürit, Ag-Tm ve Ag-Pr katkılı lityum tetraborat camlarında da benzer ET süreçleri olduğu görülmüştür (Mohd Saidi vd., 2018; Kindrat vd., 2022; Kindrat vd., 2020). Bu sonuçlara ek olarak, Dy^{+3} iyonlarının uyarılmış $^4F_{9/2}$ seviyesinden yakındaki taban seviyesine ($^6H_{15/2}$) çapraz relaksasyon ile oluşan rezonans ET de PL şiddetinin artışına katkıda bulunmuş olabilir. NP varlığında, Dy^{+3} iyonları arasındaki etkin mesafe azalarak iyon-iyon etkileşimi güçlenir, bu da Dy^{+3} iyonları arasındaki bir dizi ışımalı ET'yi destekler (Mohd Saidi vd., 2018).

Donörün yayınlanma spektrumu ile akseptörün uyarma spektrumu arasındaki örtüşen bölgenin varlığı, olası ET'yi ifade eder (Naresh vd., 2013). Bu çalışmada BAN1.0Ag (donör) yayınlanması ile BAN0.5Dy (akseptör) uyarma spektrumu arasındaki spektral örtüşmeyi temsil eden bölge, çift katkılı sodyum alümina borat camlarında Ag^+ iyonunun donör, Dy^{+3} iyonunun ise akseptör olarak görev yaptığını göstermektedir. Sentezlenen cam sistemlerindeki ET sürecinin türleri, Förster-Dexter teorisi ile detaylı olarak incelenmiştir. ET mekanizması temel olarak değiş-tokuş veya çok kutuplu etkileşim yoluyla gerçekleşir. Donör ve akseptör arasındaki kritik uzaklık 4 Å'den küçük olduğunda, değiş-tokuş etkileşimi ET'den sorumluyken, daha büyük olduğunda, çok kutuplu etkileşimin türü dikkate alınır (Chen vd., 2022). Bu çalışmada Ag-Dy arasındaki kritik uzaklık 4 Å'dan çok daha büyük olduğundan, çok kutuplu etkileşim ET'den sorumlu mekanizma olarak değerlendirilmiştir. Çok kutuplu etkileşimlerin türü, Reisfeld'in yaklaşımı ile birlikte Förster-Dexter teorisi kullanılarak tanımlanmıştır. $S=10$ değeri için en iyi lineer fit elde edilmiştir ve Ag^+ 'dan Dy^{+3} iyonlarına olan ET'nin q-q tipi etkileşim olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, BAN1.0Ag-xDy camlarında lüminesans baskılanma olayının Ag-Dy iyonları arasındaki q-q etkileşiminden kaynaklandığını ortaya koymaktadır.

Isıl işlem grubu camlarda 572 nm yayınlanma dalgaboyu kullanılarak elde edilen uyarma spektrumundaki Ag^+ iyonlarına ait olan 260 nm bandının şiddeti ısıtma işlemi arttıkça artarken, Dy^{+3} iyonlarına ait olan uyarma bandlarının şiddeti 6s ısıtma işlemi görmüş örnekte en şiddetlidir. Sentezlenen örneklerin 350 nm (Dy^{+3} iyonu) uyarma dalgaboyu altındaki yayınlanma spektrumlarında ısıtma işlemi süresi arttıkça Dy^{+3} iyonlarının yayınlanma band şiddetlerinin arttığı, 10s ısıtma işlemi süresinde baskılandığı bulunmuştur. Benzer durum Ag-Dy katkılı telürit (Dousti ve Hosseinian, 2014; Hua vd., 2018) camlarında da görülürken silikat camında ısıtma işlemi görmemiş camın en yüksek yayınlanma şiddetine sahip olduğu belirtilmiştir (Amjad vd., 2015a). Bu çalışmada 260 nm (Ag^+) uyarma dalgaboyu ile elde edilen yayınlanma spektrumundaki bandlar ısıtma işlemi süresi arttıkça artmıştır ve bu durum Ag^+ 'dan Dy^{+3} 'e ET olduğunun göstergesidir.

BAN0.5Dy-yAg ve BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının ışıma parametreleri arasında yer alan β_R ve σ_p^E malzemenin lazer özelliğini tanımlayan iki önemli parametredir. Belirli bir yayınlanma geçişinin lazer gücünü açıklayan dallanma oranının, lazer aktif ortam uygulamaları için 0,5'ten büyük olması istenir (Gökçe ve Koçyiğit, 2019). Bu tez çalışmasında 572 nm yayınlanma bandına karşılık gelen $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ geçişi, diğer geçişler ile

kıyaslandığında en yüksek dallanma oranına ve yayınlanma tesir kesit değerlerine sahiptir. Bu geçiş için katkı grubu ve ısıtım işlem grubu camları için sırasıyla elde edilen dallanma oranları 0,652-0,675 ve 0,693-0,700 aralığında bulunmuştur. Literatürdeki BTDO.5A (0,630) (Vijayakumar vd., 2018), PZSMDy-Ag0.5 (0,688) (Ahmadi vd., 2018) ve HGT-Dy-0.5/AgH (0,616) (Hua vd., 2018) gibi farklı cam grupları ile kıyaslandığında bu tez çalışmasında sentezlenen camların daha yüksek β_R değerlerine sahip olduğu ve lazer uygulamalarında kullanılan materyallere alternatif olabilecekleri belirlenmiştir (Teresa vd., 2022). Katkı grubu ve ısıtım işlem grubu camları arasında en yüksek yayınlanma tesir kesiti sırasıyla BAN0.5Dy0.5Ag için ($39,12 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$) ve BAN0.5Dy1.0Ag-2s için ($41,53 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$) olarak elde edilmiştir ve bu değerlerin diğer Ag-Dy katkılı camlarla karşılaştırılabilir olduğu tespit edilmiştir (Vijayakumar vd., 2018; Mallur vd., 2017; Ahmadi vd., 2018). Işıma özellikleri göz önüne alındığında, sentezlenen sodyum alümina borat camlarının $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ geçişi sarı lazer uygulamaları için uygun bir konak olduğu söylenebilir. Optik kazanç ve optik kazanç band genişliği gibi parametrelerin değerlendirilmesi sinyalin yükseltilmesini tahmin etmek için kullanılan yeni verimli optik yükselteçlerin üretimi için önemlidir (Carnall, 1979). Ag₂O katkı ve ısıtım işlem grubu tüm camların $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ geçişi için ($\sigma_p^E \times \tau_R$) parametreleri sırasıyla 27,92-30,00 ($\times 10^{-25} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ve 30,40-31,05 ($\times 10^{-25} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) arasında elde edilirken ($\sigma_p^E \times \Delta\lambda_{\text{eff}}$) değerleri 2,32-62,40 ($\times 10^{-28} \text{ cm}^3$) ve 22,92-63,62 ($\times 10^{-28} \text{ cm}^3$) olarak bulunmuştur ve borotelürit camının ilgili değerlerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Vijayakumar vd., 2018). Bu sonuçlar özellikle BAN0.5Dy-0.5Ag ve BAN0.5Dy1.0Ag-2s camlarının, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ geçişi için katıhal lazerleri ve optik yükselteç uygulamaları için potansiyel bir aday olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Tüm örneklerin bozunma zamanı analizleri, Ag⁺ ($\lambda_u=260 \text{ nm}$) uyarımı altında Ag⁺ ($\lambda_y=375 \text{ nm}$) ve Dy⁺³ ($\lambda_y=572 \text{ nm}$) iyonlarının yayınlanmasının bozunum eğrileri elde edilerek yapılmıştır. Ag⁺-Ag⁺ analizinde bozunma zamanları lüminesans şiddetinin 1/e olduğu duruma karşılık gelen zaman olarak belirlenmiştir. Gümüşün bozunma zamanları, nano ölçekli yapılarda yüzey plazmonları yoluyla parçacıktan NT iyonuna ET nedeniyle Ag₂O katkı oranının artması ile kademeli olarak artmıştır (Jimenez vd., 2013). Dy⁺³ iyonlarının cam matristeki ışımalı olmayan geçişlerinden dolayı ışımalı bozunma zamanı (τ_{rad}) değerleri deneysel bozunma zamanı (τ_{den}) değerlerinden daha yüksek bulunmuştur (Vijayakumar vd., 2018). Ag⁺-Dy⁺³ bozunma zamanı analizinden elde edilen τ_{den} değerlerinin cam matris içinde Ag NP'lerin oluşumu ile y=0%1 wt Ag₂O katkısına kadar arttığı ve daha yüksek Ag NP konsantrasyonunda azaldığı fark edilmiştir. Bozunma zamanı değerleri $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ geçişinin

PL şiddetindeki artışı da doğrulamaktadır. Bozunma zamanındaki artış (1) Ag NP'ler tarafından uyarılan yerel alan etkisi ve (2) gümüşten NT seviyelerine ET gibi iki olayla açıklanırken bozunma zamanındaki azalış yerel elektrik alanı maksimum sınıra (doyma noktası) ulaştığında, NT'den gümüşlere geri ET'nin bir sonucudur (Swetha vd., 2021). Isıl işlem grubu camlarının Ag^+-Ag^+ bozunma eğrilerinden elde edilen bozunma zamanı değerleri BAN0.5Dy1.0Ag camına ısıtıl işlem uygulanınca azalmış, ısıtıl işlem süresi artmaya başlayınca artmıştır. Ag^+-Dy^{+3} bozunma zamanı analiz sonuçlarında da benzer durum görülmüştür. Bozunma zamanının artması, artan yerel elektrik alan etkisinden ve gümüşlerden NT^{+3} seviyelerine ET'den kaynaklanmaktadır (Soltani vd., 2016a). Diğer taraftan, yerel elektrik alanı Ag NP'lerin parçacık boyutundaki artışın bir sonucu olarak doygunluğa ulaşabileceğinden, NT'den gümüş NP'lere geri ET, PL baskılanması ile sonuçlanan ısıtıl işlem süresi ile birlikte bozunma zamanındaki azalmaya neden olur (Fares vd., 2015; Qi vd., 2013; Langar vd., 2014). $^4F_{9/2}$ seviyesinin deneysel bozunma zamanının hesaplanan ısıtıl bozunma zamanı oranından elde edilen kuantum verimleri (η), BAN0.5Dy-yAg ve BAN0.5Dy1.0Ag-ts camları için sırasıyla %35-62 ve %36-82 arasında elde edilmiştir. En yüksek η değerleri BAN0.5Dy0.5Ag (%62) ve BAN0.5Dy0.5Ag-2s (%82) camları için elde edilmiş olup BTDO.5A (%66) ve HGT-Dy-0.5/AgH (%68) camlarıyla karşılaştırılabilir (Vijayakumar vd., 2018; Hua vd., 2018). Artan Ag_2O içeriği ve ısıtıl işlem süresi ile η azalırken W_{NR} artmıştır, bu da $^4F_{9/2}$ seviyesinin relaksasyonunda NR enerji transferi olduğunu gösterir (Gökçe ve Koçyiğit, 2019b).

%1.0 wt Ag^+ iyon konsantrasyonu ve $t=6s$ ısıtıl işlem süresi için mavi (481 nm) ve sarı (572 nm) yayınlanma bandları, tüm sentezlenen camlar arasında en yüksek şiddete sahip olan bandlardır. Bu bandlardan yararlanılarak Y/B oranları belirlenmiştir. Y/B oranı, Dy^{+3} iyonları etrafındaki yerel ortamın kovalentlik derecesi ve simetrisi hakkında önemli bilgiler verirken uygun Y/B oranında beyaz ışık yayınlanması elde edilebilir (Raman vd., 2020). Ayrıca, Y/B oranının büyüklüğü, Dy^{+3} iyon konsantrasyonu, cam bileşimi ve uyarma dalgaboyları ayarlanarak optimize edilebilir (Vijayakumar vd., 2018). Bu çalışmada gümüş katkısı, ısıtıl işlem süresi ve uyarma dalgaboyu değiştirilerek Y/B oranları değerlendirilmiştir. Gümüş konsantrasyonunun artmasıyla Y/B oranları artmış, $y=0.1.0$ wt değerinden sonra ise azalmaya başlamıştır. Bu sonuç, Ag katkısı ile kovalent bağ karakterinin ve Dy^{+3} iyonlarının etrafındaki asimetrik ortamın $y=0.1.0$ wt'den sonra azaldığını göstermektedir. 1,73-1,80 arasında elde edilen Y/B oranı değerleri (1,88) BTDO.5A (Vijayakumar vd., 2018), (1,98) PBNSDy10 (Babu vd., 2021) ve (2,98) SNBDy1 (Fatima vd., 2022a) camlarından daha düşüktür. Daha

düşük Y/B oranı, Dy^{+3} iyonlarının daha yüksek simetrik ortama ve Dy-O arasındaki bağın daha az kovalent olduğuna işaret etmektedir ve bu sonuçların Ω_2 ve bağ parametresi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Katkı grubu camlarından en yüksek lüminesans şiddetine sahip olan BAN0.5Dy1.0Ag camının farklı uyarma dalgaboylarının bir fonksiyonu olarak yayınlanma spektrumu elde edilmiştir ve tüm uyarma dalgaboylarına kıyasla 350 nm'deki uyarma için lüminesans şiddetinin en yüksek olduğu bulunmuştur. Farklı uyarma dalgaboyları kullanılarak elde edilen Y/B oranları uyarma dalgaboyunun artmasıyla artmıştır ve benzer durum Ag-Dy katkılı borotelürit (Vijayakumar vd., 2018) camında da gözlenmiştir. Isıl işlem süresinin artmasıyla Y/B oranları önce azalmış sonra artmıştır ve en düşük kovalentlik ile en yüksek simetriye sahip çevre 6s ısıl işlem görmüş camda meydana gelmiştir. BAN0.5Dy1Ag-6s camının farklı uyarma dalgaboyları kullanılarak elde edilen Y/B oranları 1,48-1,70 arasında değerler almıştır.

Dy^{+3} ve Ag katkılı sodyum alümina borat camlarının beyaz ışık özelliklerini araştırmak için 350 nm uyarma dalgaboyu altında elde edilen yayınlanma spektrumlarından CIE renk koordinatları (x, y) belirlenmiştir. Taban cama Ag_2O katkısı yapıldıktan sonra renk koordinatları az miktarda olmakla beraber (x=0,374 ve y=0,421) konumundan standart beyaz ışık bölgesine (x=0.333 ve y=0.333) yakın bölgelere kaymıştır. BAN0.5Dy-yAg camları literatürdeki PAZED4 (x=0,342 ve y=0,374) (Saad vd., 2019) ve HGT-Dy-0.5/AgH (x=0,338 ve y=0,320) (Mohd Saidi vd., 2018) camları hariç BTD0.5A (x=0,405 ve y=0,431) (Vijayakumar vd., 2018), BGGD0.50 (x=0,384 ve y=0,426) (Gökçe ve Koçyiğit, 2019b) ve KAGPDy0.5 (x=0,390 ve y=0,430) (Kiwsakunkran vd., 2021) camlarıyla kıyaslandığında beyaz ışık bölgesine en yakın renk koordinatlarına (x=0,352-0,359 ve y=0,402-0,406) sahip oldukları bulunmuştur. Yayınlanma şiddeti en yüksek olan BAN0.5Dy1.0Ag camının farklı uyarma dalgaboyları altında elde edilen renk koordinatları uyarma dalgaboyunun büyük dalgaboylarına kaymasıyla beyaz ışık bölgesinden uzaklaşmaya başlamıştır ve ilgili bölgeye en yakın koordinatlar (x=0,356 ve y=0,402) 365 nm uyarma dalgaboyunda elde edilmiştir. Bu çalışmada Ag_2O katkı oranının CCT değerleri üzerine etkisi araştırılmış ve 4414-4913 K aralığında değerler elde edilmiştir. Örnekler için elde edilen CCT değerleri sıcak beyaz ışıktan (≤ 3700 K) daha yüksek ve nötr beyaz ışık bölgesinde (3700-5000 K) yer almaktadır (Raman vd., 2020). Isıl işlem süresinin artmasıyla BAN0.5Dy1.0Ag camının 350 nm uyarma dalgaboyu kullanılarak elde edilen CIE renk koordinatları (x=0,359 ve y=0,406)'dan kayarak beyaz ışık bölgesine (x=0.333 ve y=0.333) yaklaşmıştır. 6s ısıl işlem görmüş BAN0.5Dy1.0Ag camının renk koordinatları (x=0,341 ve y=0,400) farklı cam grupları ile

kıyaslandığında beyaz ışık bölgesine daha çok yakınlığı belirlenmiştir (Mallur vd., 2017; Hua vd., 2018). BAN0.5Dy1.0Ag'nin farklı uyarma dalga boyları altında belirlenen renk koordinatları ($x=0,340-0,360$ ve $y=0,362-0,402$) olarak bulunmuştur ve beyaz ışık bölgesine en yakın koordinatlar ($x=0,340$ ve $y=0,362$) 426 nm uyarma dalga boyu için elde edilmiştir. CIE renk koordinatlarına karşılık gelen 4723-5240 K aralığındaki CCT değerleri nötr (3700-5000 K) ve soğuk beyaz ışık (≥ 5000 K) bölgesinde yer almaktadır. Elde edilen değerler ısıtma işlem grubu camların UV uyarma kaynağı altında soğuk beyaz ışık yayabildiğini ve özellikle mutfaklar, ofisler, çalışma ve gösteri alanlarının aydınlatmasında kullanılabileceklerini göstermiştir (Vijayakumar vd., 2018).



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Dy^{+3} iyonu ve Ag NP katkılı sodyum alümina borat cam sistemleri elde edilmiş ve camların fiziksel, yapısal, termal, optik ve lüminesans özellikleri ileri fonksiyonel malzeme teknolojileri, katıhal aydınlatma ve nanoteknoloji uygulamaları açısından araştırılmış ve geliştirilmiştir. Bu kapsamda camlar geleneksel eritme-tavlama yöntemiyle sentezlenmiştir. NT iyonu katkılı cam sistemleri katıhal aydınlatma ve lazer uygulamaları açısından literatürde sıklıkla çalışılmasına rağmen NP ve NT katkılı cam malzemeler üzerine yapılan araştırmalar bildiğimiz kadarıyla kısıtlı sayıda olup yapılan bu çalışmalar incelendiğinde ise cam yapıcı olarak borun kullanıldığı çalışmaların sayısının az olduğu tespit edilmiştir. Buradan yola çıkarak taban cam kompozisyonu sodyum alümina borat olarak belirlenmiştir ve bu cam kompozisyonuna bildiğimiz kadarıyla literatürde ilk defa Dy^{+3} iyon katkısı yapılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda gümüş NP katkısının ve farklı ısıtma işlem süresinin Dy^{+3} iyonu katkılı sodyum alümina borat cam malzemelerin çeşitli özellikleri üzerine etkisi de bildiğimiz kadarıyla literatürde ilk kez bu tez çalışması ile kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında, optik ve lüminesans özellikleri geliştirilmiş yeni nesil ileri fonksiyonel cam malzemeler nanoteknoloji ve katıhal aydınlatma özellikle de wLED uygulamalarındaki kullanılma potansiyelleri açısından araştırılmıştır.

Sentezlenen tüm camlar hava kabarcığı içermeyen, homojen ve saydam bir görünüme sahiptir. Örneklerin katkı oranına ve ısıtma işlem süresine bağlı yoğunluklarının artması, molar hacminin, polaron yarıçapının ve kritik uzaklıkların azalması cam yapısının sıkılığının ve sertliğinin bir göstergesi olup boş alan bölgelerinin metalik NP'ler tarafından doldurulduğunun kanıtıdır. Örneklerin XRD kırınım desenlerinde uzun menzilli düzensiz yapıların karakteristiği olan düşük açılarda geniş yayılmış saçılmalar gözlenmiştir ve bu sonuç cam matrisin amorf yapısını doğrulamıştır.

Ag_2O katkı ve ısıtma işlem cam gruplarının Raman spektroskopisi analizlerinden elde edilen sonuçlara göre bozon pikinin varlığı ile cam matrisinin amorf yapısı doğrulanmıştır. Ayrıca bazı titreşim bandlarının varlığı ile ilişkili olan $[BO_3]$ ve $[BO_4]$ birimleri gözlenmiştir. Yapısal analizlere ek olarak X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile Ag_2O 'nun matris içindeki oksidasyon seviyeleri ve bağlanma enerjileri belirlenebilir.

TEM görüntüleri, cam konaktaki Ag NP'lerin varlığını doğrulayacak şekilde küresele yakın ve homojen dağılmış siyah noktalar göstermektedir. Elde edilen sonuçlardan katkı oranının ve ısıtma işlem süresinin artmasıyla Ag⁺ların Ag⁰'lara indirgenerek Ag NP'leri oluşturduğu ve ortalama çap boyutlarının belirgin bir şekilde arttığı sonucuna varılmış ve cam matris içerisinde başarılı bir şekilde NP oluşumu sağlanmıştır. BAN0.5Dy1Ag camının DSC analizinden kristallenmeye karşı termal olarak kararlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda yüksek çözünürlüklü TEM (HR-TEM) analizleri ile tek parçacık için d- aralığı hesaplamaları yapılarak düzlemler arası mesafeler belirlenebilir.

Örneklerin pek çok uygulama alanında kullanılabilmeleri için önemli bir özellik olan geçirgenlik değerleri UV-Vis-NIR analizlerinden elde edilmiş olup sentezlenen camların %90 civarında yüksek geçirgenlik değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Tüm gruptaki örneklerin kesme kenarı dalga boyu değerleri kırmızı bölgeye doğru kaymıştır ve bu durum cam matrisine Ag NP'lerin başarılı bir şekilde dâhil edildiğini göstermiştir. Soğurma spektrumunda geniş SPR bandının gözlenmesi Ag NP varlığının bir diğer kanıtı olmuştur. Ag konsantrasyonunun artmasıyla yapıda daha fazla sayıda NBO oluşmuş ve optik band aralığı enerjisini azaltmıştır. Isıtma işlem grubu camlarda çok önemli bir değişiklik olmasa da E_g değerleri t=6h ısıtma işlem süresine kadar artmış, t=10h süresindeki ısıtma işlemde azalmıştır. Hesaplanan bağ parametresi Dy⁺³ ve ligandlar arasındaki bağın iyonik karaktere sahip olduğunu gösterecek şekilde bütün örnekler için negatiftir. Judd- Ofelt parametrelerinden Ω₂ Ag konsantrasyonunun ve ısıtma işlem süresinin artmasıyla azalmış olup, Dy⁺³-O bağının kovalentliğinin azaldığı ve ligand simetrisinin arttığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen bu sonuçlar elektron bulutu genişleme oranı ve bağ parametresi bulguları ile birbirini desteklemektedir. Katkı grubu camlar arasında BAN0.5Dy1.0Ag en yüksek spektroskopik kalite faktörüne Ω₄/Ω₆=0,898 sahipken ısıtma işlem grubu camları arasında en yüksek Ω₄/Ω₆=2,523 değeri BAN0.5Dy1.0Ag-2s örneğine aittir. Her iki cam grubu birbiri ile kıyaslandığında ısıtma işlem grubu camlarının özellikle katıhal lazer uygulamaları için iyi bir aday olacağı düşünülmektedir.

Ag₂O katkı ve ısıtma işlem grubu camlarının uyarılma spektrumundaki Dy⁺³ iyonuna ait olan keskin pikler mavi, yakın UV ve UV bölgelerine karşılık gelmektedir, bu da tüm camların beyaz ışık üretmek için UV LED çipleri tarafından etkili bir şekilde uyarılabileceğini gösterir. Yayınlanma spektrumundaki en şiddetli pikler y=%1.0 wt Ag katkı oranına ve t=6s ısıtma işlem süresine sahip olan örneklerde gözlenmiştir. Yayınlanma bandları arasında en şiddetli olanı (572 nm) sarı yayınlanmaya karşılık gelmektedir. BAN0.5Dy-yAg camlarının

yayınlanma şiddetinin gümüş içermeyen taban cam ile kıyaslandığında belirgin şekilde arttığı bulunmuştur. Bu durum, Ag^+ iyonlarından Dy^{+3} iyonuna enerji transferi ve/veya Ag NP'lerin SPR bandından dolayı Dy^{+3} iyonu etrafındaki yerel elektrik alan şiddetinin artmasına atfedilmiştir. PL şiddetindeki artış, NT iyonları ile Ag NP'ler arasındaki optimum kritik uzaklık ~ 15 nm olduğunda gerçekleşirken hesaplanan kritik uzaklık bu değerden daha küçük olduğunda, NT iyonlarından Ag iyonlarına geri ET oluşur ve bu da BAN0.5Dy2.0Ag ve BAN0.5Dy1.0Ag-10s camlarındaki lüminesans baskılanmasının sebebini açıklar. BAN0.5Dy-yAg ve BAN0.5Dy1.0Ag-ts camlarının 260 nm (Ag^+) uyarma dalgaboyu kullanılarak elde edilen yayınlanma spektrumlarında Ag^+ ve Dy^{+3} iyonlarına ait olan bandların şiddeti herhangi bir baskılanma olmadan artmıştır ve bu durum Ag^+ 'dan Dy^{+3} iyonlarına ET olduğunun bir diğer göstergesidir. ET mekanizmasını anlamak için çeşitli Dy_2O_3 katkı oranlarında BAN1.0Ag-xDy camları sentezlenmiş olup, en şiddetli yayınlanma pikleri $x=0.5$ mol Dy^{+3} katkısında meydana gelmiştir. Ag^+ iyonuna ait olan yayınlanma bandının şiddetinin azalıp, Dy^{+3} iyonunun yayınlanma bandlarının şiddetinin artması ile ET varlığı bir kez daha doğrulanmıştır. Förster-Dexter teorisine göre ET için Ag^+-Dy^{+3} iyonları arasındaki baskın etkileşim mekanizması kuadrupol-kuadrupol türünde olduğu bulunmuştur.

Işıma ve lazer parametrelerinin hesaplamalarından, tüm örnekler arasında BAN0.5Dy0.5Ag ve BAN0.5Dy1.0Ag-2s camlarının $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ geçişinin en yüksek dallanma oranına, yayınlanma tesir kesitine, geniş optik kazanç band genişliğine ve iyi optik kazanca sahip oldukları bulunmuştur. Bu gelişmiş özelliklerinden dolayı katıhal lazerleri ve optik yükselteç uygulamaları için potansiyel bir aday olarak kullanılabilecekleri sonucuna varılmıştır.

Ag_2O konsantrasyonunun ve ısıtma işlem süresinin artmasıyla Ag^+ iyonlarının lüminesans bozunma zamanı değerleri artış eğilimi gösterirken, Dy^{+3} iyonlarının bozunma zamanı değerleri Ag^+ ile Dy^{+3} iyonları arasındaki enerji transferi nedeniyle $y=1,0$ wt katkı oranından sonra azalmıştır. En yüksek kuantum verimleri (η) BAN0.5Dy0.5Ag (%62) ve BAN0.5Dy1.0Ag-2s (%82) camları için elde edilmiştir.

Yayınlanma spektrumundaki mavi ve sarı yayınlanma bandlarının uygun kombinasyonu beyaz ışık üretmek için çok önemlidir. Taban cama Ag katkısının yapılması ve en iyi Ag katkılı cama ısıtma işlem uygulanması sonucunda renk koordinatları standart beyaz ışığa yakın bölgelere kaymıştır. Katkı grubu camların CCT değerleri sıcak beyaz ışıktan (≤ 3700 K) daha yüksek olan nötr beyaz ışık bölgesinde (3700-5000 K) yer alırken ısıtma işlem grubu camlarının CCT değerleri hem nötr hem de soğuk beyaz ışık (≥ 5000 K) bölgesinde yer

almaktadır. Renk koordinatları ve CCT değerleri sentezlenen camların özellikle wLED ve sarı lazer uygulamalarında kullanılan malzemelere alternatif olabileceğini göstermiştir.

Sonuç olarak bu tez çalışması kapsamında başarı ile sentezlenen NT ve NP katkılı sodyum alümina borat cam sistemlerinin halihazırda mikro/nano/opto-elektromekanik sistemler, ileri fonksiyonel malzeme ve enerjik malzeme teknolojileri öncelikli alanlarında kullanılmakta olan diğer malzemelerle rekabet edebileceği bulunmuştur. Elde edilen özgün bulgular ışığında katıhal aydınlatma sistemleri ve nanoteknolojik uygulama alanlarında kullanılan diğer malzeme gruplarına alternatif olabilecek, optik ve lüminesans özellikleri geliştirilmiş yeni nesil bor tabanlı ileri fonksiyonel cam malzemeleri üretilmiştir. Bu tez çalışması ile ilk defa sentezlenen Dy^{+3} iyonu katkılı sodyum alümina borat cam kompozisyonu literatüre kazandırılmıştır. Ayrıca bu taban cam kompozisyonuna ilk defa Ag NP katkısı yapılarak, katkı oranı ve ısıtma işlem süresine bağlı olarak optik ve lüminesans özelliklerinin araştırılması, ileride yapılacak olan çalışmalara yol gösterici olması ve literatürdeki var olan bilgi dağarcığına katkı sağlaması açısından da büyük önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- Abdel-Baki, M., El-Diasty, F. (2006). Optical properties of oxide glasses containing transition metals case of titanium- and chromium-containing glasses, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 10, 217-229.
- Adam, J.L. (2002). Lanthanides in Non-Oxide Glasses, *Chemical Reviews*, 102, 2461-2476.
- Ahlawat, N., Sanghi, S., Agarwal, A. and Rani, S. (2009). Effect of Li₂O on structure and optical properties of lithium bismosilicate glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, 480(2), 516-520.
- Ahmad, A.U., Hashim, S., Ghoshal, S.K. (2020a). Physical, thermal and absorption traits of lithium strontium zinc borate glasses: Sensitiveness on Dy³⁺ doping, *Journal of Alloys and Compounds*, 844, 156176.
- Ahmad, A.U., Hashim, S., Ghoshal, S.K. (2020b). Spectroscopic characteristics of Dy³⁺ impurities–doped borate-based glasses: Judd–Ofelt calculation, *Materials Chemistry and Physics*, 253, 123386.
- Ahmadi, F., Hussin, R., Ghoshal, S.K. (2018). Tailored optical properties of Dy³⁺ doped magnesium zinc sulfophosphate glass: Function of silver nanoparticles embedment, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 499, 131-141.
- Ajami, A., Husinsky, W., Svecova, B., Vytykacova, S., Nekvindova, P. (2015). Saturable absorption of silver nanoparticles in glass for femtosecond laser pulses at 400 nm, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 426,159-163.
- Aldon, L., Deli, M. L., Lippens, P. E., Oivier Fourcade, J., Jomas, J.C. (2010). Thermal Stability of Some Glassy Compositions of The Ge-As-Te Ternary, *Chalcogenide Letters*, 7(3), 187-196.
- Al-Hadeethi, Y., Kutbee, A.T., Ahmed, M., Sayyed, M.I., Jagannath, G. (2022). Tuning of third-order nonlinear optical susceptibility of Eu³⁺ doped alkali borate glasses in visible region by embedding gold nanoparticles, *The European Physical Journal Plus*, 137,765.

- Aljewaw, O. B., Abdul Karim, M.K., Kamari, H.M., Zaid, M. H. M, Mohd Noor, N., Isa, I.N.C., Mhare, M.H.A. (2020). Impact of Dy₂O₃ Substitution on the Physical, Structural and Optical Properties of Lithium-Aluminium-Borate Glass System, *Applied Science*, 10, 8183.
- Aly, K. A., Othman, A.A., Abousehly A. M. (2009). Effect of Te additions on the glass transition and crystallization kinetics of (Sb₁₅As₃₀Se₅₅)_{100-x}Tex amorphous solids, *Journal of Alloys and Compounds*, 467, 417-423.
- Amendola, V., Pilot, R., Frascioni, M., et al. (2017). Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(20), 203002.
- Ami Hazlin, M.N., Halimah, M.K., Muhammad F.D. (2018). Absorption and emission analysis of zinc borotellurite glass doped with dysprosium oxide nanoparticles for generation of white light, *Journal of Luminescence*, 196, 498-503.
- Amjad, R.J., Dousti, M., Sahar, M., Shaukat, S., Ghoshal, S., Sazali, E., Nawaz, F. (2014). Silver nanoparticles enhanced luminescence of Eu³⁺ doped tellurite glass, *Journal of Luminescence*, 154, 316-321.
- Amjad, R.J., Dousti, M.R., Iqbal, A., Hussain, S.Z., Sahar, M.R., Shaukat, S.F. (2015a). Influence of silver nanoparticles on the luminescence dynamics of Dy³⁺ doped amorphous matrix, *Measurement*, 74, 87-91.
- Amjad, R.J., Dousti, M.R., Sahar, M.R. (2015b). Spectroscopic investigation and Judd-Ofelt analysis of silver nanoparticles embedded Er³⁺ doped tellurite glass, *Current Applied Physics*, 15, 1-7.
- Amjad, R.J., Sahar, M.R., Dousti, M.R., Ghoshal, S.K. and Jamaludin, M.N.A. (2013). Surface enhanced Raman scattering and plasmon enhanced fluorescence in zinc-tellurite glass, *Optical Society of America*, 21(12), 14282.
- Anantha Lakshmi, Y., Swapna, K., Rama Krishna Reddy, K.S., Mahamuda, S., Venkateswarulu, M., Rao, A.S. (2020). Concentration dependent photoluminescence studies of Dy³⁺ doped Bismuth Boro-Tellurite glasses for lasers and wLEDs, *Optical Materials*, 109, 110328.
- Ande, A., Bhemarajam, J., Kanneboina, V., Swapna, Prasad, M. (2021). Influence of Ag nano particles on spectroscopic and luminescence properties of Dy³⁺ doped borate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 559, 120702.

- Andrade, L.H.C., Lima, S.M., Baesso, M.L., Novatski, A., Rohling, J.H., Guyot, Y., Boulon, G. (2012). Tunable light emission and similarities with garnet structure of Ce doped LSCAS glass for white-light devices, *Journal of Alloys and Compounds*, 510, 54-59.
- Andres, J. and Chauvin, A.S. (2012). The Rare Earth Elements: Luminescence, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Vaud, Switzerland.
- Anu, Deopa, N., Rao, A.S. (2022). Structural and luminescence characteristics of thermally stable Dy^{3+} doped oxyfluoride strontium zinc borosilicate glasses for photonic device applications, *Optics & Laser Technology*, 154, 108328.
- Appenzeller, T. (1991) The man who dared to think small. *Science*, 254, 1300.
- Arshad, M., Saqib, N.U., Rooh, G., Chanithima, N., Zaman, F., Asif, M., Kim, H.J., Kothan, S., Haq, S., Kaewkhao, J. (2022). Spectroscopic and photoluminescence properties of praseodymium doped potassium aluminum phosphate ($\text{P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$) glasses for optoelectronics applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 586, 121570.
- Arun Jeganatha Joseph, P., Maheshvaran, K., Arul Rayappan, I. (2021). Structural and optical studies on Dy^{3+} ions doped alkali lead borophosphate glasses for white light applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 557, 120652.
- Ashok, A., Vamsipriya, V., Upender, G. and Prasad, M. (2020). Optical and Structural Studies of $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Li}_2\text{O}$ Glasses Containing Ag Nano Particles, *Glass Physics and Chemistry*, 46(5), 378-388.
- Auzel, F. (1980). Radiationless Processes, Plenum Press, New York, 62.
- Azizan, S.A., Hashim, S., Razak, N.A., Mhareb, M., Alajerami, Y., Tamchek, N. (2014) Physical and optical properties of $\text{Dy}^{3+}:\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ glasses, *Journal of Molecular Structure*, 1076, 20-25.
- Azizan, S.A., Hashim, S., Razak, N.A., Mhareb, M.H.A., Alajerami, Y.S.M., Tamchek N. (2014). Physical and optical properties of $\text{Dy}^{3+}:\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ glasses, *Journal of Molecular Structure*, 1076, 20-25.
- Babu, P. R., Rajesh, M., Sushma, N. J., Kavaz, E., Raju, B.D.P. (2021). Influence of optimized concentration of Dy^{3+} ions on optical and luminescence properties of $\text{P}_2\text{O}_5+\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{SrF}_2$ glasses for solid state visible laser and w-LED applications, *Optical Materials*, 122, 111725.

- Badamasi, S., Tanko, Y.A., Yamusa, Y.A., Garba, N.N., Najamuddeen Musa, M. (2020). Thermally stable dysprosium doped zinc-sodium-tellurite glasses: absorption and emission properties enhancement, *FUDMA Journal of Sciences (FJS)*, 4(1), 190-199.
- Bae, C.H., Lim, K.S. (2019). Enhanced visible emission in Eu^{3+} doped glass containing Ag-clusters, Ag nanoparticles, and ZnO nanocrystals, *Journal of Alloys and Compounds*, 793, 410-417.
- Baker, C.C., Friebele, E.J., Burdett, A.A., et al. (2017). Nanoparticle doping for high power fiber lasers at eye-safer wavelengths, *Optics Express*, 25(12), 13903-13915.
- Bell, M.J.V., Anjos, V., Moreira, L.M., Falci, R.F., Kassab, L.R.P., da Silva, D.S., Doualan, J.L., Camy, P., Moncorg, R. (2014). Laser emission of a Nd-doped mixed tellurite and zinc oxide glass, *Journal of The Optical Society of America B-Optical Physics*, 7, 1590-1594.
- Bergh, A., Craford, G., Duggal, A., and Haitz, R. (2001). The promise and challenge of solid-state lighting, *Physics Today*, 54(12), 42.
- Bi, S., Fan, Z., Seo, H.J. (2022). Energy transfer and temperature sensing properties of Dy^{3+} -doped $\text{Gd}_{10}\text{V}_2\text{O}_{20}$ phosphors, *Materials Research Bulletin*, 153, 111898.
- Bolundut, L., Pop, L., Bosca, M., Borodi, G., Olar, L., Suci, R., Petru Pascuta, C., Culeaa, E., Stefan, R. (2017). Structural and spectroscopic properties of some neodymium-borogermanate glasses and glass ceramics embedded with silver nanoparticles, *Ceramics International*, 43,12232-12238.
- Burda, C., Chen, X., Narayanan, R. and El-Sayed, M.A. (2005). Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes, *Chemical Reviews*, 105, 1025.
- Canevali, C., Mattoni, M., Morazzoni, F., et al. (2005). Stability of luminescent trivalent cerium in silica host glasses modified by boron and phosphorus, *Journal of the American Chemical Society*, 127(42), 14681-14691.
- Cao, W., Huang, F., Wang, Z. et al. (2018). Controllable structural tailoring for enhanced luminescence in highly Er^{3+} doped germanosilicate glasses, *Optics Letters*, 43(14), 3281-3284.
- Carnall, W.T. (1979). The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 3, 171-208.

- Carnall, W.T., Fields, P.R., Rajnak, K. (1968). Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} and Tm^{3+} , *The Journal of Chemical Physics*, 49, 4424-4442.
- Castor, S.B. and Hedrick, J.B. (2011). Rare Earth Elements, *Industrial Minerals and Rocks*, 770-790.
- Chaemlek, O., Kiwsakunkran, N., Boonpa, W., Wantana, N., Sareein, T., Rajagukguk, J., Limsuwanf, P. ve Kaewkhao J. (2022). White Emission from Dy^{3+} Doped in $\text{ZnO-CaO-B}_2\text{O}_3$ for WLEDs Material Application, *Integrated Ferroelectrics*, 225, 173-185.
- Chandrappa, V., Basavapoornima, C., Venkatramu, V., Depuru, S.R., Kaewkhao, J., Pecharapa, W., Jayasankar, C.K. (2022). A critical review and future prospects of Dy^{3+} doped glasses for white light emission applications, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 266, 169583.
- CHANDRASEKHARAN, S. (2011). Spectroscopic analyses of trivalent rare-earth ions doped in different host materials, Doktora Tezi, College of Sciences Department of Physics and Astronomy, The University of Texas at San Antonio, USA.
- Chatterjee, S., Saha, S.K., Chakravorty, D. (2016). Chapter 2: Glass-based nanocomposites. *Glass Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications*, 57-88.
- Chen, C., Zheng, B., Gu, Z., Shen, B., Cao, H., Zhang, Y. (2019). Luminescence properties of $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ co-doped BaGdF_5 transparent glass ceramics for W-LEDs applications, *Vacuum*, 166, 135-139.
- Chen, D., Yu, Y., Huang, P., Lin, H., Shan, Z., Wang, Y. (2010). Color-tunable luminescence of Eu^{3+} in LaF_3 embedded nanocomposite for light emitting diode, *Acta Materialia*, 58, 3035-3041.
- Chen, G., Yang, Y., Zhao, D., Xia, F. (2005). Composition Effects on Optical Properties of Tb^{3+} Doped Heavy Germanate Glasses, *Journal of The American Ceramic Society*, 88 (2), 293-296.
- Chen, M., Wang, D., Cheng, N., Zheng, J., You, R., Wang, Y., Zeng, F., Su, Z., Zhou, Y. (2022). Luminescence properties and energy transfer of $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ doped GSBA glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 591, 121712.
- Cho, J., Park, J.H., Kim, J.K., Fred Schubert E. (2017). White light-emitting diodes: History, progress, and future, *Laser Photonics Reviews*, 11 (2), 1600147.

- Cui, Q., He, F., Li, L., Möhwald, H. (2014). Controllable metal-enhanced fluorescence in organized films and colloidal system, *Advances in Colloid and Interface Science*, 207, 164-177.
- Davis, E.A. ve Mott, N.F. (1979). Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon, Oxford, 287.
- De Almeida, A., Santos, B., Paolo, B., Quicheron, M. (2014). Solid state lighting review - Potential and challenges in Europe, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34, 30-48.
- Deepali and Jayasimhadri, M. (2022). Structural and spectroscopic analysis of thermally stable Dy^{3+} activated $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$ phosphor for optoelectronic device applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33, 19218-19230.
- Deopa, N. ve Rao, A.S. (2017). Photoluminescence and energy transfer studies of Dy^{3+} ions doped lithium lead alumino borate glasses for w-LED and laser applications, *Journal of Luminescence*, 192, 832-841.
- Deopa, N., Sahu, M.K., Rani, P.R., Punia, R., Rao A.S. (2020). Realization of warm white light and energy transfer studies of $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped $\text{Li}_2\text{O-PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses for lighting applications, *Journal of Luminescence*, 222, 117166.
- Dexter, D.L. (1953). A theory of sensitized luminescence in solids, *The Journal of Chemical Physics*, 21, 836.
- Di Bartolo, B. (1968). Optical Interactions in Solids, John Wiley & Sons, New York.
- Dieke, G.H. (1968). Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, Wiley Interscience, New York.
- Diem, M. (1993). Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy, Wiley-Interscience, New York.
- Ding, Y., Zhang, X., Gao, H., Xu, S., Wei, C., Zhao, Y. (2014). Plasmonic enhanced upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ with Ag@SiO_2 core-shell nanoparticles, *Journal of Luminescence*, 147, 72-76.
- Dousti, M.R. (2017). Enhanced luminescence properties of Nd^{3+} doped boro-tellurite glasses via silver additive, *Optik*, 136, 553-557.

- Dousti, M.R. and Hosseinian, S.R. (2014). Enhanced upconversion emission of Dy^{3+} doped tellurite glass by heat-treated silver nanoparticles, *Journal of Luminescence*, 154, 218-223.
- Du, Y.Y., Chen, B.J., Pun, E.Y.B., Wang, Z.Q., Zhao, X., Lin, H. (2015). Silver nanoparticles enhanced multichannel transition luminescence of Pr^{3+} in heavy metal germanium tellurite glasses, *Optics Communications*, 334, 203-207.
- Duan, Y., Li, P., Lu, Y., Xu, S., Zhang, J. (2021). Double nanocrystalline engineering for effective enhanced photoluminescence of Tb^{3+} in glass ceramic, *Ceramics International*, 47, 15219-15227.
- Dulkeith, E., Morteani, A.C., Niedereichholz, T., Klar, T.A., Feldmann, J., Levi, S. A., van Veggel, F.C.J.M., Reinhoudt, D. N., Möller, M., Gittins, D. I. (2002). Fluorescence Quenching of Dye Molecules near Gold Nanoparticles: Radiative and Nonradiative Effects, *Physical Review Letters*, 89 (20), 12-15.
- Dvoyrin, V.V., Mashinsky, V.M., Bulatov, L.I., Bufetov, I.A., Shubin, A.V., Melkumov, M.A., Kustov, E.F., Dianov, E.M., Umnikov, A.A., Khopin, V.F., Yashkov, M.V., Guryanov, A.N. (2006). Bismuth-doped-glass optical fibers-a new active medium for lasers and amplifiers, *Optics Letters*, 31, 2966.
- Edukondalu, A., Kavitha, B., Samee, M.A., Ahmmed, S. K., Rahman, S., Kumar, K. S. (2013). Mixed alkali tungsten borate glasses-Optical and structural properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 552, 157-165.
- Eichelbaum, M., Rademann, K. (2009). Plasmonic enhancement or energy transfer? On the Luminescence of gold-, silver-, and lanthanide-doped silicate glasses and its potential for light-emitting devices, *Journal of Advanced Functional Materials*, 19, 2045-2052.
- El-Adawy, A., Khaled, N.E., El-Sersy, A.R., Hussein, A., Donya, H. (2010). TL Dosimetric Properties of $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ Glasses for Gamma Dosimetry, *Applied radiation and isotopes*, 68, 1132-1136.
- Ennouri, M., Gelloz, B., Elhouichet, H. (2021a). Impact of Ag species on luminescence and spectroscopic properties of Eu^{3+} doped fluoro-phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 570, 120938.

- Ennouri, M., Jlassi, I., Elhouichet, H. (2021b). Luminescence improvement of Sm^{3+} doped fluoro-phosphate glass by silver species, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 551, 120397.
- Ennouri, M., Petit, L., Elhouichet, H. (2022). Investigations of the thermal, structural, and Near-IR emission properties of Ag containing fluorophosphate glasses and their crystallization process, *Optical Materials*, 131, 112610.
- Eraiah, B. (2010). Optical properties of lead-tellurite glasses doped with samarium trioxide, *Bulletin of Materials Science*, 33, 391-394.
- Eraiah, B., Bhat, S.G. (2007). Optical properties of samarium doped zinc-phosphate glasses, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 581-585.
- Eraiah, R.B. (2021). Experimental and theoretical approach on the physical, structural and optical properties of $\text{ZrO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ glasses doped with Dy_2O_3 , *Journal of Non-Crystalline Solids*, 551, 120394.
- Fang, Y., Meng, S., Hou, J., Liu, Y., Guo, Y., Zhao, G., Zou, J., Hu L. (2019). Experimental study of growth of silver nanoparticles embedded in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass, *Journal of Alloys and Compounds*, 809, 151725.
- Fares, H., Elhouichet, H., Gelloz, B., Ferid, M. (2015). Surface plasmon resonance induced Er^{3+} photoluminescence enhancement in tellurite glass, *Journal of Applied Physics*, 117, 193102.
- Farouk, M., Samir, A., Metawe, F., Elokr, M. (2013). Optical absorption and structural studies of bismuth borate glasses containing Er^{3+} ions, *Journal of non-crystalline solids*, 14, 371-372.
- Fatima, N., Pramod, A.G., Hegde, V., Sathish, K.N., Ramesh, P., Mahaboob Pasha, U., Nadaf Y.F. (2022a). Photoluminescence properties of Dy^{3+} doped $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ glasses for laser applications, *Materials Today: Proceedings*, 62(8), 5563-5566.
- Fatima, N., Sathish, K.N., Pramod, A.G., Hegde, V., Hivrekar, M.M., Keshavamurthy, K., Swetha, B.N., Ramesh, P., Albarzan, B., Almuqrin, A.H., Sayyed, M.I., Nadaf, Y.F., Jagannath, G. (2022). Optimising the Eu_2O_3 concentration and tuning the photoluminescence attributes of Eu_2O_3 doped borate glasses by Co-doping with silver nanoparticles, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 576, 121250.

- Felix-Quintero, H., Mejía-Uriarte, E.V., Falcony, C., Acosta, D., Hernandez A, J., Flores J, C., Camarillo G, E., Murrieta S, H. (2020). Tunable white light emission through energy transfer processes between silver species in Ag-doped zinc phosphate glass, *Journal of Luminescence*, 222, 117122.
- Feng, S., Guo, Y., Sun, X., Fu, J., Li, J., Jiang, J., Qin, H., Wang, H., Yang, Y. (2022). Elevating photoluminescence properties of $\text{Y}_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ transparent ceramics for high-power white lighting, *Journal of Rare Earths*, In press.
- Fonseca, J. (2022). Nanoparticles embedded into glass matrices: glass nanocomposites, *Frontiers of Materials Science*, 16(3), 220607.
- Fred Schubert, E. and Kim, J.K. (2005). Solid-State Light Sources Getting Smart, *Science*, 308, 1274.
- Freeman, A.J. and Watson, R.E. (1962). Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions, *Physical Review*, 127, 2058-2075.
- Garaia, M., Murthy, T.S.R.C., Karmakard, B. (2018). Microstructural characterization and wear properties of silver and gold nanoparticle doped K-Mg-Al-Si-O-F glass-ceramics, *Ceramics International*, 44(18), 22308-22317.
- Garcia, M.A. (2011). Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, 44 (28), 283001.
- GAUTAM, S. (2021). Study of physical and optical properties of Pr^{3+} ions doped in lead borogermanate glasses, Yüksek Lisans Tezi, Department of Physics, Western Illinois University.
- Ghoshal, S.K., Sahar, M.R., Dousti, M.R., Arifin, R., Rohani, M., Hamzah, K. (2012). A Model for Enhanced Up-conversion Luminescence in Erbium-doped Tellurite Glass Containing Silver Nanoparticles, *Advanced Materials Research*, 501, 61-65.
- Goel, A., Pascual, M.J., Ferreira, J.M.F. (2010). Stable glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells: Influence of Bi_2O_3 doping, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 6911.
- Gökçe, M. (2018a). Yeşil Lazer Uygulaması İçin Gadolinyum Borogermanat Camlarındaki Tb^{+3} İyonlarının Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8(2), 107-114.

- Gökçe, M. (2019a). Development of Eu^{3+} doped bismuth germanate glasses for red laser applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 505, 272-278.
- Gökçe, M. ve Koçyiğit, D. (2018c). Structural and optical properties of Gd^{3+} doped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ glasses and glass-ceramics, *Materials Research Express*, 6, 025203.
- Gökçe, M. ve Koçyiğit, D. (2019b). Spectroscopic investigations of Dy^{3+} doped borogermanate glasses for laser and wLED applications, *Optical Materials*, 89, 568-575.
- Gökçe, M., Burgaz, G., Gökçe, A.G. (2020). Cerium doped glasses containing reducing agent for enhanced luminescence, *Journal of Luminescence*, 222, 117175.
- Gökçe, M., Koçyiğit, D. (2018b). Optical and luminescence characteristics of Sm^{3+} doped $\text{B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ glasses, *Optical Materials*, 83, 233-240.
- Gökçe, M., Koçyiğit, D., Ertunç, C., Karalı, T. (2016). Comparison of the Dose Distribution Obtained from Dosimetric Systems with Intensity Modulated Radiotherapy Planning System in the Treatment of Prostate Cancer, *AIP Conference Proceedings*, 1722(1), 150002.
- Gökçe, M., Şentürk, U., Koçyiğit, D., Burgaz, G., Şahin, Y., Gökçe, A.G. (2017). Investigation of europium concentration dependence on the luminescent properties of borogermanate glasses, *Journal of Luminescence*, 192, 263-268.
- Gomaa, M.H., Yahia, I.S., Makram, B.M.A., El-Dosokey, A.H. ve Elkatlawy, S. M. (2021). Optical and structural studies of some zinc calcium borate glasses for optoelectronic device applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 9392-9399.
- Gregoriadis, G ve Ryman, B.E. (1972). Lysosomal localization of enzyme-containing liposome injected into rats. *Biochemical Journal*, 128, 142–143.
- Guo, H., Wang, X.F., Chen, J.D., Li, F. (2010). Ultraviolet light induced white light emission in Ag and Eu^{3+} co-doped oxyfluoride glasses, *Optic Express*, 18, 18900-18905.
- Gupta, I., Singh, D., Singh, S., Kumar, P., Bhagwan, S., Kumar, V. (2023). Study of structural and spectroscopic characteristics of novel color tunable yellowish-white Dy^{3+} doped $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ nanophosphors for NUV-based WLEDs, *Journal of Molecular Structure*, 1272, 134199.

- Gupta, I., Singh, S., Kumar, P., Bhagwan, S., Kumar, Devender Singh, V. (2022). Structural, morphological and optoelectronic aspects of $\text{YAlO}_3\text{:Dy}^{3+}$ doped nanocrystalline materials for NUV energized WLEDs, *Current Applied Physics*, 43, 78-89.
- Hameed, A., Balakrishna, A., Srinivas, B., Chandrasekhar, M., Shareefuddin, M., Chary, M.N. (2021). Influence of manganese ions on physical and spectroscopic properties of mixed alkali-alkaline earth oxide borate glasses, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 246, 167810.
- Hao, Q., Qiu, T., Chu, P.K. (2012). Surfaced-enhanced cellular fluorescence imaging, *Progress in Surface Science*, 87, 23-45.
- Haouari, M., Ben Slimen, F., Maaoui, A., Gaumer, N. (2018). Structural and spectroscopic properties of Eu^{3+} doped tellurite glass containing silver nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 743, 586-596.
- He, D., Kang, S., Zhang, L., Chen, L., Ding, Y., Yin, Q., Hu, L. (2017). Research and development of new neodymium laser glasses, *High Power Laser Science and Engineering*, 5.
- He, M., Jia, J., Zhao, J., Qiao, X., Du, J., Fan, X. (2021). Glass-ceramic phosphors for solid state lighting: A review, *Ceramics International*, 47, 2963-2980.
- Hehlen, M.P., Brik, M.G., Kramer, K.W. (2013). 50th anniversary of the Judd–Ofelt theory: An experimentalist's view of the formalism and its application, *Journal of Luminescence*, 136, 221-239.
- Herrmann, A., Othman, H.A., Assadi, A.A., Tiegel, M., Kuhn, S., Rüsse, C. (2015). Spectroscopic properties of cerium-doped aluminosilicate glasses, *Optics Express*, 5, 720-732.
- Hirano, K., Benino, Y., Komatsu, T. (2001). Rare earth doping into optical nonlinear nanocrystalline phase in transparent TeO_2 -based glass-ceramics, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62, 2075-2082.
- Hosogi, Y., Kato, H., Kudo, A. (2008). Visible light response of $\text{AgLi}_{1/3}\text{M}_{2/3}\text{O}_2$ (M=Ti and Sn) synthesized from layered Li_2MO_3 using molten AgNO_3 , *Journal of Materials Chemistry A*, 18, 647-653.
- Hua, C., Shen, L., Pun, E.Y.B., Li, D., Lin, H. (2018). Dy^{3+} doped tellurite glasses containing silver nanoparticles for lighting devices, *Optical Materials*, 78, 72-81.

- Huang, F.E.F., Lei, R. et al. (2019). Enhancing the Er^{3+} : Infrared and mid-infrared emission performance in germanosilicate-zinc glasses, *Journal of Luminescence*, 213, 370-375.
- Imbusch, G.F. and Kopelman, R. (1981). *Laser Spectroscopy of Solids*, Springer-Verlag, Berlin.
- Ivankov, A., Seekamp, J., Bauhofer, W. (2006). Optical properties of Eu^{3+} doped zinc borate glasses, *Journal of Luminescence*, 121, 123-131.
- Jagannath, G., Eraiah, B., Jayanthi, K., Keshri, S.R., Som, S., Vinitha, G., Pramod, A.G. Krishnakanth, K.N., Devarajulu, G., Balaji, S., Venugopal Rao, S., Annapurna, K., Das, S., Allu, A.R. (2020). Influence of gold nanoparticles on the nonlinear optical and photoluminescence properties of Eu_2O_3 doped alkali borate glasses, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22. 2019-2032.
- Jain, P.K., Huang, X. El-Sayed, I.H., El-Sayed, M.A. (2008). Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine, *Accounts of Chemical Research*, 41(12), 1578-1586.
- Jamalaiah, B. C., ve Khan, P. S. (2022). $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ phosphors for lighting applications, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1-12.
- Jenkins, D.R., Beuzekom, D.C., Kollman, G., Wooley, C.B. and Rykowski, R. (2001). Digital imaging colorimeter for fast measurement of chromaticity coordinate and luminance uniformity of displays, *Flat Panel Display Technology and Display Metrology II*, 4295, 176-187.
- Jha, A., Richards, B.D.O., Jose, G., Toney Fernandez, T., Hill, C.J., Lousteau, J., Joshi, P. (2012). Review on structural, thermal, optical and spectroscopic properties of tellurium oxide-based glasses for fiber optic and waveguide applications, *International Materials Reviews*, 57, 357-382.
- Jha, K., Jayasimhadri, M. (2016). Spectroscopic investigation on thermally stable Dy^{3+} doped zinc phosphate glasses for white light emitting diodes, *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 833-840.
- Jiang, F., Sha, S., Li, S., Xu, S., Xu, H., Mei, X., Zhang, Y. (2021). Luminescence and structural properties of Eu^{3+} doped calcium fluoride-bismuth oxide-phosphate glasses, *Ceramics International*, 47, 13776-13782.

- Jiao, Q., Wang, X., Qiu, J., Zhou, D. (2015). Effect of silver ions and clusters on the luminescence properties of Eu-doped borate glasses, *Materials Research Bulletin*, 72, 264-268
- JIMÉNEZ LUGO, J.A. (2009). Optical Properties and Energy Transfer Processes in Silver Nanocomposite Glasses, *Doktora Tezi, Applied Chemistry (Chemistry Of Materials)*, University Of Puerto Rico, Porto Rico.
- Jimenez, J.A. (2103). Influence of Ag nanoparticles on the luminescence dynamics of Dy^{3+} ions in glass: the “plasmonic diluent” effect, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 17587.
- Jørgensen, C.K. (1962). The Nephelauxetic series, *Progress in Inorganic Chemistry*, 4, 73-124.
- Jupri, S.A., Ghoshal, S.K., Omar, M.F., Hamzah, K., Yusof, N.N., Yaacob, S. N.S., Zain, S.K.M, Danmallam, I. M. (2022). Enhanced spectroscopic properties of holmium doped phosphate glass: Role of Ag/TiO₂ nanoparticles embedment, *Journal of Luminescence*, 252, 119380.
- Jupri, S.A., Ghoshal, S.K., Yusof, N.N., Omar, M.F., Hamzah, K., Krishnan, G. (2020). Influence of surface plasmon resonance of Ag nanoparticles on photoluminescence of Ho^{3+} ions in magnesium-zinc-sulfophosphate glass system, *Optics and Laser Technology*, 126, 106134.
- Kalele, S.A., Tiwari, N.R., Gosavi, S.W., Kulkarni, S.K. (2007). Plasmon-assisted photonics at the nanoscale, *Journal of Nanophotonics*, 1, 012501.
- Kamrádek, M., Kašík, I., Aubrecht, J., et al. (2019). Nanoparticle and solution doping for efficient holmium fiber lasers, *IEEE Photonics Journal*, 11(5), 1-10.
- Karmakar, B. (2016a). Chapter 1: Fundamentals of glass and glass nanocomposites. *Glass Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications*, 3-53.
- Karmakar, B., Shasmal, N., Tarafder, A. (2016b). Silver Glass Nanocomposites: Preparation, Properties, and Applications, *Glass Nanocomposites*, 239-264.
- Kashif, I., Abd El-Maboud, A., Ratep, A. (2014). Effect of Nd₂O₃ Addition on Structure and Characterization of Lead Bismuth Borate Glass, *Results in Physics*, 4, 1-5.

- Kashif, I., Ratep, A. (2022). Cool white light emission from Dy^{3+} doped $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-TeO}_2$ glasses: Structural and spectroscopic properties, *Materials Science and Engineering B*, 275, 115488.
- Kassab, L.R.P., de Almeida, R., da Silva, D. M., de Araújo, C. B. (2008). Luminescence of Tb^{3+} doped $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-PbO}$ glasses containing silver nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 104, 093531.
- Kassab, L.R.P., Kumada, D.K., da Silva, D.M., Garcia, J.A.M. (2018). Enhanced infrared-to-visible frequency upconversion in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ glasses with embedded silver nanoparticles, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 498, 395-400.
- Kaur, S., Singh, S.P., Biradar, A.M., Choudhary, A., Sreenivas, K. (2007). Enhanced electro-optical properties in gold nanoparticles doped ferroelectric liquid crystals, *Applied Physics Letters*, 91(2), 023120.
- Kelley, B.K., Mallouk, T. (2005). Optical properties of coupled metallic nanorods for field enhanced spectroscopy, *Physical Review B*, 71, 1-13.
- Kelso, J. (2005). Buildings Energy Databook, U.S. Department of Energy, January revision).
- Keshavamurthy, K., Gurushantha, K., Sayyed, M.I., Almousa, N., Mahaboob Pasha, U., Jagannath, G., Ramesh P. (2022). Silver nanoparticles improved infrared photoluminescence of Nd^{3+} doped sodium borate glasses, *Infrared Physics & Technology*, 127, 104451.
- Keshavamurthy, K., Swetha, B.N., Al-Harbi, F.F. Jagannath, G., Aljawhara, H., Almuqrin, Sayyed, M.I., Ahmed, S.B., Pramod, A.G., Itigi, S., Ramesh, P., Patwari, D.R., Murthy, N.L., Sathish, K.N., Rao, S.V. (2021a). Improved near-infrared nonlinear optical properties of Sm^{3+} containing borate glasses: Effect of silver nanoparticles concentration, *Optical Materials*, 122, 111804.
- Keshavamurthy, K., Swetha, B.N., Sathish, K.N., Pramod, A.G., Kebaili, I., Sayyed, M.I., Itigi, S., Ramesh, P., Hegde, V., Murthy, N.L., Rao, S.V., Jagannath, G. (2021b). Near-infrared nonlinear optical characteristics of silver nanoparticles embedded borate glasses activated with Sm^{3+} ions: Effect of heat treatment, *Infrared Physics & Technology*, 119, 103959.

- Khan, I., Rooh, G., Ullah, I., Srisittipokakun, N., Kothan, S., Alhuthali, A., Shoaib, M., Hussain, A., Kaewkhao, J. (2022). Development of bright orange-reddish color emitting material from Sm^{3+} doped Y_2O_3 based borosilicate glasses for solid state lighting materials, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 578, 121283.
- Kindrat, I.I., Padlyak, B.V., Lisiecki, R., Adamiv, V.T. (2020). Spectroscopic and luminescent properties of the lithium tetraborate glass co-doped with Tm and Ag, *Journal of Luminescence*, 225, 117357.
- Kindrat, I.I., Padlyak, B.V., Lisiecki, R., Adamiv, V.T., Teslyuk, I.M. (2018). Enhancement of the Er^{3+} luminescence in Er–Ag co-doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glasses, *Optical Materials*, 85, 238-245.
- Kindrat, I.I., Padlyak, B.V., Lisiecki, R., Drzewiecki, A., Adamiv, V.T. (2022). Effect of silver co-doping on luminescence of the Pr^{3+} doped lithium tetraborate glass, *Journal of Luminescence*, 241, 118468.
- Kindrat, I.I., Padlyak, B.V., Kukliński, B., Drzewiecki, A., Adamiv, V.T. (2019). Effect of silver co-doping on enhancement of the Sm^{3+} luminescence in lithium tetraborate glass, *Journal of Luminescence*, 213, 290-296.
- Kiwsakunkran, N., Chaiphaksa, W., Chanthima, N., Kim, H.J., Kothan, S., Prasatkhetragarn, A., Kaewkhao, J. (2021). Fabrication of $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses for photonic and scintillation materials applications, *Radiation Physics and Chemistry*, 188, 109639.
- KNOBLAUCH, R. (2021). Tuning Luminescence from Carbon Nanodots: A New Strategy for Antimicrobial Inactivation, Doktora Tezi, Chemistry & Biochemistry, University of Maryland, Baltimore.
- Korgel, B.A. (2013). Materials science: composite for smarter windows, *Nature*, 500(7462): 278-279.
- Kreibig, U. and Vollmer, M. (1995). Optical Properties of Metal Clusters, Springer, Berlin.
- Kumada, D.K., Peixoto, M.S., Gómez-Malagón, L.A., Onmori, R.K., Garcia, J.A.M. and Kassab, L.R.P. (2019). Influence of Silver nanoparticles on Tb^{3+} doped TeO_2 -ZnO glasses covered Silicon solar cell, 34th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro).

- Kumar, K.K., Doddaji, R., Sreedhar, V.B., Lien, N.T.Q. Tuyen, H.V. and Reddy, V.R.M. (2022). Dy³⁺ doped P₂O₅–Al₂O₃–K₂O–CaF₂–LiF glasses: thermal, spectroluminescence and photometric properties, *Bulletin of Materials Science*, 45(43), 1-9.
- Kuusela, L., Veber, A., Boetti, N.G., Petit, L. (2020). Impact of ZnO addition on Er³⁺ near infrared emission, The formation of Ag nanoparticles, and the crystallization of sodium fluorophosphate glass, *Materials*, 13, 527.
- Kuwik, M., Górny, A., Zur, L., Ferrari, M., Righini, G.C., Pisarski, W.A. Pisarska, J. (2019). Influence of the rare earth ions concentration on luminescence properties of barium gallo-germanate glasses for white lighting, *Journal of Luminescence*, 211, 375-381.
- Kuznetsov, A.S., Tikhomirov, V.K., Shestakov, M.V., Moshchalkov, V.V. (2013). Ag nanocluster functionalized glasses for efficient photonic conversion in light sources, solar cells and flexible screen monitors, *Nanoscale*, 5, 10065-10075.
- Lakowicz, J.R. (1999). Principles of Fluorescence Spectroscopy, Second Edition, Springer, New York, Chapter 13.
- Lakowicz, J.R. (2010). Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd ed.; Springer US: New York.
- Lakshminarayana, G., Baki, S.O., Lira, A., Kityk, I.V., Caldiño, U., Kaky, K.M., Mahdi, M.A. (2017a). Structural, thermal and optical investigations of Dy³⁺ doped B₂O₃–WO₃–ZnO–Li₂O–Na₂O glasses for warm white light emitting applications, *Journal of Luminescence*, 186, 283-300.
- Lakshminarayana, G., Kaky, K. M., Baki, S.O., Lira, A., Meza-Rocha, A. N., Falcony, C., Mahdi, M. A. (2018). Nd³⁺ doped heavy metal oxide based multicomponent borate glasses for 1.06 μm solid-state NIR laser and O-band optical amplification applications, *Optical Materials*, 78, 142-159.
- Lakshminarayana, G., Kaky, K.M., Baki, S.O., Lira, A., Nayar, P., Kityk, I.V., Mahdi, M.A. (2017b). Physical, structural, thermal, and optical spectroscopy studies of TeO₂–B₂O₃–MoO₃–ZnO–R₂O (R = Li, Na, and K)/MO (M = Mg, Ca, and Pb) glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, 690, 799-816.

- Lakshminarayana, G., Wagh, A., Lira, A., Kityk, I.V. Lee, D. E., Yoon, J., Park, T. (2020). Dy³⁺: B₂O₃-Al₂O₃-ZnO-Bi₂O₃-BaO-M₂O (M=Li; Na; and K) glasses: Judd–Ofelt analysis and photoluminescence investigation for WLED applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 2481-2496.
- Lan, H., Loiseau, P., Aka G. (2022). Crystal growth and optical spectroscopic properties of Ce³⁺/Dy³⁺ co-doped CaYAlO₄ crystal for yellow laser emission, *Optical Materials*, 133, 112899.
- Langar, A., Bouzidi, C., Elhouichet, H., Ferid, M. (2014). Er-Yb codoped phosphate glasses with improved gain characteristics for an efficient 1.55 μm broadband optical amplifiers, *Journal of Luminescence*, 148, 249.
- Laquatra, J., Potter, G. (2009, November 1) Residential lighting: History, energy efficiency, and health effects. In 2009 Annual Conference of the Housing Education and Research Association. Housing Education and Research Association, Santa Fe, New Mexico.
- Layne, C.B., Lowdermilk, W.H., Weber, M.J. (1977). Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses, *Physical Review B*, 16, 10-20.
- Lei, W., Luo, Z., He, Y., Liu, S., Zhang, P., Liang, H., Lu, A. (2021). Preparation and broadband white emission of Ce³⁺-doped transparent glass-ceramics containing ZnO nanocrystals for WLEDs applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 875, 159979.
- LEPINE, E. (2010). Glasses and glass-ceramics transparent in the infrared range to be used as optical sensors, Doktora Tezi, Departement of Materials Science & Engineering, University of Arizona, USA.
- Li, J., Wei, R., Liu, X., Guo, H. (2012). Enhanced luminescence via energy transfer from Ag⁺ to RE ions (Dy³⁺, Sm³⁺, Tb³⁺) in glasses, *Optical Express*, 20, 10122-10127.
- Li, L., Yang, Y., Zhou, D., Yang, Z., Xu, X., Qiu, J. (2013). Investigation of the role of silver species on spectroscopic features of Sm³⁺ activated sodium–aluminosilicate glasses via Ag⁺-Na⁺ ion exchange, *Journal of Applied Physics*, 113, 193103.
- Lin, H., Chen, D., Yu, Y., Zhang, R., Wang, Y. (2013). Molecular-like Ag clusters sensitized near-infrared down-conversion luminescence in oxyfluoride glasses for broadband spectral modification, *Applied Physics Letters*, 103, 91902.

- Lin, Y.C., Karlsson, M., Bettinelli, M. (2016). Inorganic phosphor materials for lighting, *Topics in Current Chemistry*, 374, 21.
- Link, S. and El-Sayed, M.A. (2003). Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals, *Annual Review of Physical Chemistry*, 54, 331.
- Link, S., El-Sayed M.A. (1999). Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods, *Journal of Physical Chemistry*, B103, 8410-8426.
- Liu, G.L., Long, Y., Choi, Y., Kang, T., Lee, L.P. (2007). Quantized plasmon quenching dips nanospectroscopy via plasmon resonance energy transfer, *Nature Methods*, 4(12), 1015-1017.
- Liu, H. and Fuxi, G. (1986). Luminescence of Cu^+ ions in phosphate glass *Journal of Non-Crystalline Solids*, 80, 447.
- Liu, J., Wang, Q., Sang, X., Hu, H., Li, S., Zhang, D., Liu, C., Wang, Q., Zhang, B., Wang, W. and Song, F. (2021). Modulated Luminescence of Lanthanide Materials by Local Surface Plasmon Resonance Effect, *Nanomaterials*, 11, 1037.
- Liu, M., Hou, D., Wang, Y., Lakshminarayana, G. (2022). Micromechanical properties of Dy^{3+} ion-doped $(\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0, 1/3, 1/2$) single crystals by indentation and scratch tests, *Ceramics International*, in press.
- Liu, Q. (2020) Studies of optical properties of lanthanide upconversion nanoparticles for emerging applications Doktora Tezi, Theoretical Chemistry and Biology School of Engineering Sciences in Chemistry, Biotechnology and Health Royal Institute of Technology, Sweden.
- Liu, X., Zhou, H.Y., Hu, Z.W., Chen, X.P., Shi, Y., Zou, J., Li, J. (2019). Transparent Ce:Gd YAG ceramic color converters for high-brightness white LEDs and LDs, *Optical Materials*, 88, 97-102.
- Liu, Z., Qiu, K., Tang, Q., Wu, Y., Wang, J. (2019). Synthesis of $\text{Ag}^+/\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ with luminescence and antibacterial properties, *Advanced Powder Technology*, 30(1), 23-29.
- Llordés, A., Garcia, G., Gazquez, J., et al. (2013). Tunable near-infrared and visible-light transmittance in nanocrystal-in-glass composites, *Nature*, 500(7462), 323-326.

- Loos, S., Steudel, F., Ahrens, B., Schweizer, S. (2017). Temperature-dependent luminescence and energy transfer properties of Tb³⁺ and Eu³⁺ doped barium borate glasses, *Journal of Luminescence*, 181,31-35.
- Luciana, R.P., Kassab, R.A., Davinson, M.S., and Cid, B.A. (2008). Luminescence of Tb³⁺ doped TeO₂–ZnO–Na₂O–PbO glasses containing silver nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 104, 093531-093534.
- Luewarasirikul, N., Kim, H.J., Meejitpaisan, P., Kaewkhao, J. (2017). White light emission of dysprosium doped lanthanum calcium phosphate oxide and oxyfluoride glasses, *Optical Materials*, 66, 559-566.
- Luo, H., Hu, X., Liu, W., Zhang, Y., Lu, A., Hao, X. (2014). Compositional dependence of properties of Gd₂O₃–SiO₂–B₂O₃ glasses with high Gd₂O₃ concentration, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 389, 86-92.
- Lykhach, Y., Staudt, T., Tsud, N., et al. (2011). Enhanced reactivity of Pt nanoparticles supported on ceria thin films during ethylene dehydrogenation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(1), 253-261.
- Ma, C., Wang, Y., Zhang, J., Hu, Y., Zhai, Z., Wu, J., Zhou, W., Lv, X. (2021). Photoluminescence and optical temperature sensing properties of Dy³⁺ doped Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ multifunctional ferroelectric ceramics, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 254, 119636.
- MA, L. (2011). The Synthesis, Optical Properties and Biological Applications of Mn²⁺, Cu²⁺ And Ag⁺ Doped Zns Nanoparticles, Doktora Tezi, The University of Texas at Arlington, USA.
- Ma, R., Qian, J., Cui, S., Qiao, X., Wang, F., Fan, X. (2014). Enhancing NIR emission of Yb³⁺ by silver nanoclusters in oxyfluoride glass, *Journal of Luminescence*, 152, 222-225.
- Ma, T., Leia, F., Chen, H., Yin, L., Zhou, J., Liu, J., Sund, H., Shi, Y., Chen, L., Xie, J., Zhang, L., Fan, L. (2019). Novel bifunctional YAG:Ce³⁺ based phosphor-in-glasses for WLEDs by Eu²⁺ enhancement, *Optical Materials*, 95, 109226.
- Ma, Y., Zhao, G., Guo, Y., Hou, J., Liu, Y., Zhou, Y., Zou, J., Fang, Y. (2020). Structural characterization and photoluminescence properties of B₂O₃–Bi₂O₃–SiO₂ glass containing Dy³⁺ ions, *Journal of Luminescence*, 227, 117591.

- Machado, T.M. Falci, R. F. Andrade, G.F.S., Bell, M.J.V., da Silva, M.A.P. (2021). Surface-Enhanced Fluorescence of Erbium Ions on Copper Nanoparticles Containing Tellurite Glasses, *Plasmonics*, 16, 139-145.
- Maheshwari, K., Rao, A.S. (2022). Photoluminescence downshifting studies of thermally stable Dy³⁺ ions doped phosphate glasses for photonic device applications, *Optical Materials*, 129, 112518.
- Mahraz, Z.A.S., Sahar, M.R., Ghoshal, S.K. (2015). Enhanced luminescence from silver nanoparticles integrated Er³⁺ doped boro-tellurite glasses: Impact of annealing temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 1102-1109.
- Maier, S.A., Atwater, H.A. (2005). Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures, *Journal of Applied Physics*, 98, 011101-01110110.
- Mallick, S., Sharma, S., Banerjee, M., Ghosh, S.S., Chattopadhyay, A., Paul, A. (2012). Iodine-Stabilized Cu Nanoparticle Chitosan Composite for Antibacterial Applications, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 1313-1323.
- Mallur, S.B. Ooi, H.G., Ferrell, S.K., Babu, P.K. (2017). Effect of metal and semiconducting nanoparticles on the optical properties of Dy³⁺ ions in lead borate glasses, *Materials Research Bulletin*, 92, 52-64.
- Malta, O.L., Santa-Cruz, P.A., De Sá, G.F., Auzel, F. (1985). Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in Eu³⁺ doped materials, *Journal of Luminescence*, 33, 261-272.
- Mangin, S., Gottwald, M., Lambert, C.H., et al. (2014). Engineered materials for all-optical helicity-dependent magnetic switching, *Nature Materials*, 13(3), 286-292.
- Manjeet, Kumar, A., Anu, Ravina, Deopa, N., Kumar, A., Chahal, R.P., Dahiya, S., Punia, R., Rao, A.S. (2022). Structural, thermal, optical and luminescence properties of Dy³⁺ ions doped Zinc Potassium Alumino Borate glasses for optoelectronics applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 588, 121613.
- Mariselvam, K., Arun Kumar, R. (2016). Borate Glasses for Luminescence Applications—Potential Materials for White LEDs and Laser Sources, *Universal Journal of Chemistry*, 4(2), 55-64.

- Mariselvam, K., Liu J. (2021). Green emission and laser properties of Ho^{3+} doped titanate lead borate (TLB) glasses for colour display applications, *Journal of Solid State Chemistry* 293, 121793.
- Marzouk, M.A., Abo-Naf, S.M. (2019). Structure characterization and photoluminescence of sol-gel synthesized Ag-Dy-codoped silica phosphor, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 505, 292-300.
- Mattos, G.R.S., Bordon, C.D.S., Gomez-Malagon, L.A., Gunji, R.M., Kassab, L.R.P. (2021). Performance improvement of Si solar cell via down-conversion and plasmonic processes using Eu^{3+} doped $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$ glasses with silver nanoparticles as cover layer, *Journal of Luminescence*, 238, 118271.
- Mawlud, S.Q., Ameen, M.M., Sahar, R.M., Ahmed, K.F. (2017). Plasmon-enhanced luminescence of samarium doped sodium tellurite glasses embedded with gold nanoparticles: Judd-Ofelt parameter, *Journal of Luminescence*, 190, 468-475.
- McCamy, C.S. (1992). Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates, *Color Research & Application*, 17, 142-144.
- Meijerink, A., van Heek, M.M.E. and Blasse, G. (1993). Luminescence of Ag^+ in crystalline and glassy SrB_4O_7 , *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 54 901-906.
- Meng, S., Zhao, G., Hou, J., et al. (2020). High performance of near infrared emission for S-band amplifier from Tm^{3+} doped bismuth glass incorporated with Ag nanoparticles, *Journal of Luminescence*, 224, 117313.
- MINGZHEN, Y. (2011) Synthesis and characterization of lanthanide-based nanomaterials for radiation detection and biomedical applications Doktora Tezi, Faculty of the Graduate School of The University of Texas, Arlington.
- Mishra, H., Mali, B.L., Karolin, J., Dragan, A.I., Geddes, C.D. (2013). Experimental and theoretical study of the distance dependence of metal-enhanced fluorescence, phosphorescence and delayed fluorescence in a single system, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15, 19538-19544.
- Mitra, A., De, G. (2016). Chapter 6: Sol-gel synthesis of metal nanoparticle incorporated oxide films on glass. *Glass Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications*, 145-163.

- Miyakawa, T. and Dexter, D.L. (1970). Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids, *Physical Review B*, 1, 2961.
- Mody, V.V., Siwale, R., Singh, A., Mody H.R. (2010). Introduction to metallic nanoparticles. *Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences*, 2(4), 282-289.
- Mohd Saidi, M.S.A., Ghoshal, S.K., Arifin, R., Roslan, M.K., Muhammad, R., Shamsuri, W.N.W., Abdullah, M., Shaharin, M.S. (2018). Spectroscopic properties of Dy³⁺ doped tellurite glass with Ag/TiO₂ nanoparticles inclusion: Judd-Ofelt analysis, *Journal of Alloys and Compounds*, 754, 171-183.
- Mohd Saidi, M.S.A., Ghoshal, S.K., Hamzah, K., Arifin, R., Omar, M.F., Roslan, M.K., Sazali, E.S. (2018). Visible light emission from Dy³⁺ doped tellurite glass: Role of silver and titania nanoparticles co-embedding, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 502, 198-209.
- Monisha, M., Mazumder, N., Melanthota, S.K., Padasale, B., Almuqrin, A.H., Sayyed, M.I., Karunakara, N., Kamath, S.D. (2022). Enhancement of dysprosium oxide doped zinc alumino borosilicate glasses in thermal, optical and luminescence domain for solid state lighting application, *Optical Materials*, 128, 112447.
- Moustafa, S.Y., Sahar, M.R., Ghoshal S.K. (2017). Spectroscopic attributes of Er³⁺ ions in antimony phosphate glass incorporated with Ag nanoparticles: Judd-Ofelt analysis, *Journal of Alloys and Compounds*, 712, 781-794.
- Mukamil, S., Shahid, N., Sarumaha, C., Khattak, S.A., Wabaidur, S.M., Islam, M.A. Kothan, S., Shoaib, M., Khan, I., Ullah, I., Kaewkhao, J., Rooh, G. (2022). Spectroscopic investigation of dysprosium doped bismuth-borate glasses for white light application, *Optical Materials*, 127, 112291.
- Naranjo, L.P., de Araújo, C.B. (2018). Enhanced blue photoluminescence of B₂O₃-CaF₂ glass-ceramics containing silver nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 749, 40-43.
- Naresh, V., Buddhudu, S. (2013). Energy transfer based enhanced red emission intensity from (Eu³⁺, Tb³⁺): IFBCd optical glasses, *Journal of Luminescence*, 137, 15-21.

- Nikonorov, N.V., Sidorov, A.I. and Tsekhomskii, V.A. (2010). Silver nanoparticles in oxide glasses: technologies and properties, *Silver Nanoparticles*, Intech Publishing, 177-198.
- Ohko, Y., Tatsuma, T., Fujii, T., et al. (2003). Multicolour photochromism of TiO₂ films loaded with silver nanoparticles, *Nature Materials*, 2(1), 29-31.
- OLUMOROTI, A.T. (2013). Effect of silver nanoparticles on the fluorescence of Pb²⁺ and compositional dependence of Sm³⁺ fluorescence in borate glasses, Yüksek Lisans Tezi, Department of Physics, Western Illinois University, USA.
- OOI, H.G. (2016). Optical properties of Dy doped lead and bismuth borate glasses effect of glass composition, metal and semiconducting nanoparticles, Yüksek Lisans Tezi, Department of Physics, Western Illinois University, USA.
- OWENS, A.B. (2020). Compositional dependence of borate glasses for white light emission studies, Yüksek Lisans Tezi, Master of Science in the Department of Physics, Alabama A&M University, USA.
- Padlyak, B.V., Drzewiecki, A., Padlyak, T.B., Adamiv, V.T., Teslyuk, I.M. (2018). Resonant excited UV luminescence of the Gd³⁺ centres in borate glasses, codoped with Gd and Ag, *Optical Materials*, 79, 302-309.
- Pan, Z., Ueda, A., Aga Jr., Burger, R.A., Mu, R., Morgan, S.H. (2010). Spectroscopic studies of Er³⁺ doped Ge-Ga-S glass containing silver nanoparticles, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 1097-1101.
- Pathak, T.K., Viljoen, B., Swart, H.C. and Kroon, R.E. (2019). Luminescence and biological properties of Ag doped Dy:(ZnO–Li₂O–Na₂O–P₂O₅) glass, *Advances in Applied Ceramics*, 119(3), 144-149.
- Patwari D, R. and Eraiah, B. (2019). Optical and Plasmonic Properties of Er³⁺ and Silver Co-doped Borate Nano-composite Glasses, *Materials Research Express*, 6, 116218.
- Paul, A. (1982). Chemistry of Glasses, New York; Chapman and Hall.
- Pawar, P.P., Munishwar, S.R., Gautam, S., Gedam, R.S. (2017). Physical, thermal, structural and optical properties of Dy³⁺ doped lithium alumino-borate glasses for bright W-LED, *Journal of Luminescence*, 183, 79-88.

- Pawar, P.P., Munishwar, S.R., Gedam, R.S. (2016). Physical and optical properties of Dy³⁺/Pr³⁺ co-doped lithium borate glasses for W-LED, *Journal of Alloys and Compounds*, 660, 347-355.
- Pawar, P.P., Munishwar, S.R., Gedam, R.S. (2017). Intense white light luminescent Dy³⁺ doped lithium borate glasses for W-LED: a correlation between physical, thermal, structural and optical properties, *Solid State Science*, 64, 41-50.
- Pawlik, N., Szpikowska-Sroka, B., Goryczka, T., Pisarska, J. and Pisarski, W.A. (2021). Structural and Photoluminescence Investigations of Tb³⁺/Eu³⁺ Co-Doped Silicate Sol-Gel Glass-Ceramics Containing CaF₂ Nanocrystals, *Materials*, 14, 754.
- Pillonnet, A., Berthelot, A., Pereira, A., Benamara, O., Derom, S., Colas des Francs, G., Jurduc, A.M. (2012). Coupling distance between Eu³⁺ emitters and Ag nanoparticles, *Applied Physics Letters*, 100, 153115.
- Prasad, P.N. (2004). Nanophotonics, Wiley, New Jersey, 129-151.
- Qi, J., Xu, T., Wu, Y., Shen, X., Dai, S., Xu, J.Y. (2013). Ag nanoparticles enhanced near-IR emission from Er³⁺ ions doped glasses, *Optical Materials*, 35, 2502.
- Qi, J., Xu, Y., Huang, F., Chen, L., Han, Y., Xue, B., Zhang, S., Xu, T., and Dai, S. (2014). Photoluminescence of Ag Nanoparticles and Tm³⁺ Ions in the Bismuth Germanate Glasses for the Blue Light-Excited W-LED, *Journal of the American Ceramic Society*, 97(5), 1471-1474.
- Rahman, A., Mariotto, G., Cattaruzza, E., Trave, E., Gonella, F., Quaranta, A. (2021). Thermal annealing and laser induced structural rearrangement and silver state modification in Ag⁺-Na⁺ ion-exchanged silicate glasses studied by Raman spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 552, 120455.
- Rajagukguk, J., Yuliantini, L., Fitrilawati, Djamal, M., Kaewkhao, J. (2020). Investigation of Dy³⁺ Ion Doped Borate Glasses and Their Potential for WLED and Laser Application, *Journal of Engineering Technology*, 52(6), 891-906.
- Rajaramakrishna, R., Karuthedath, S., Anavekar, R.V., Jain, H. (2012). Nonlinear optical studies of lead lanthanum borate glass doped with Au nanoparticles, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358, 1667-1672.

- Rajaramakrishna, R., Ruangtaweep, Y., Sangwaranatee, N., Kaewkhao, J. (2019). 1.5 μm luminescence enhancement of Er^{3+} by local field surface plasmon resonance of Ag nanoparticles in silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 521, 119522.
- Rajyasree, C., Vinaya Teja, P. M., Murthy, K.V.R., Krishna Rao, D. (2011). Optical and other spectroscopic studies of lead, zinc bismuth borate glasses doped with CuO, *Physica B*, 406, 4366-4372.
- Raman, T.R., Ratnakaram. Y.C. (2020). Concentration dependent Dy^{3+} activated LiPbB_5O_9 phosphor: Structure and luminescence studies for white LED applications, *Optical Materials*, 99, 109515.
- Rao, G.V., Shashikala, H. (2014). Structural, optical and mechanical properties of ternary $\text{CaO-CaF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses, *Journal of Advanced Ceramics*, 3, 109-116.
- Rao, M.V., Shanmugavelu, B., Kumar, V.V.R.K. (2017). Optical absorption and photoluminescence studies of Dy^{3+} doped alkaline earth bismuth borate glasses, *Journal of Luminescence*, 181, 291-298.
- Rao, P.R., Venkatramaiah, N., Gandhi, Y., Kumar, V.R., Kityk, I.V., Veeraiah, N. (2012). Role of modifier oxide in emission spectra and kinetics of Er–Ho codoped $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MO-P}_2\text{O}_5$ glasses, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 86, 472-480.
- Rao, V.R., Doddaji, R., Pecharapa, W., Kaewkhao, J., Depuru, S.R., Jayasankar, C.K. (2020). Photoluminescence and energy transfer studies in Ce^{3+} and Sm^{3+} activated $\text{P}_2\text{O}_5\text{+K}_2\text{O+Al}_2\text{O}_3\text{+BaF}_2\text{+NaF}_2$ glasses for solid state lighting, *Optical Materials*, 99, 109576.
- Reisfeld, R. (1980). Radiationless Processes, Plenum Press, New York.
- Reisfeld, R., Jørgensen, C.K. (1987). Excited state phenomena in vitreous materials, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 9, 1-90.
- Ren, L. J., Lei, X.H., Du, X.Q., Jin, L., Chen, W.M., Feng, Y.A. (2013). Effect of Eu_2O_3 concentration on luminescent properties of Ce/Tb/Eu co-doped calcium borosilicate glass for white LED, *Journal of Luminescence*, 142 150–154.
- Ricard, D., Roussignol, P., Flytzanis, C. (1985). Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids, *Journal of Optics Letter*, 10, 511.

- RIJAL, S. (2017). Effect of Host Glass and Semiconducting Nanoarticles on The Optical Properties of Rare Earth Ions in Lead/Bismuth Telluroborate Glasses, Department of Physics, Western Illinois University, USA.
- Rivera, F.F.V.A.G. and Jr, E.M. (2012), Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions. *Plasmonics: principles and applications*. IntechOpen.283-285.
- Rivera, V.A.G., Osorio, S.P.A., Ledemi, Y., Manzani, D., Messaddeq, Y., Nunes, L.A.O., Marega Jr, E. (2010). Localized surface plasmon resonance interaction with Er^{3+} doped tellurite glass, *Optical Express*, 18, 25321.
- Rotello, V. (2004). *Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- Ruppin, R. (1982). Decay of an Excited Molecule near a Small Metal Sphere, *The Journal of Chemical Physics*, 76(4), 1681-1684.
- Saad, M., Elhouichet, H. (2019). Good optical performances of $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}/\text{Ag}$ nanoparticles co-doped phosphate glasses induced by plasmonic effects, *Journal of Alloys and Compounds*, 806, 1403.
- Saad, M., Stambouli, W., Mohamed, S. A., Elhouichet, H. (2017). Ag nanoparticles induced luminescence enhancement of Eu^{3+} doped phosphate glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, 705, 550-558.
- Saddeek, Y.B., Aly, K., Abbady, G., Afify, N., Shaaban, K.S., Dahshan, A. (2016). Optical and structural evaluation of bismuth alumina-borate glasses doped with different amounts of (Y_2O_3), *Journal of Non-Crystalline Solids*, 454, 13-18.
- Sahar, M.R. ve Ghoshal, S.K. (2014). Spectroscopic enhancement in nanoparticles embedded glasses, *AIP Conference Proceedings*, 1617, 12-15.
- Sailaja, P., Mahamuda, S., Talewar, R.A., Swapna, K., Rao, A.S. (2019). Spectroscopic investigations of dysprosium ions doped oxy chloro boro tellurite glasses for visible photonic device applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 789, 744-754.
- Sasikala, T., Moorthy, L.R., Babu, A.M., Rao, T.S. (2013). Effect of co-doping Tm^{3+} ions on the emission properties of Dy^{3+} ions in tellurite glasses, *Journal of Solid State Chemistry*, 203, 55-59.

- Sayyed, M.I., Almousa, N.M., Keshavamurthy, K., Jagannath, G. (2022). Enhanced Er^{3+} photoluminescence in sodium borate glasses containing silver nanoparticles for photonic functionalities, *Optical Materials*, 134, 113194.
- Selvan, S.T., Hayakawa, T., Nogami, M. (1999). Remarkable Influence of Silver Islands on the Enhancement of Fluorescence from Eu^{3+} Ion-Doped Silica Gels, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 7064-7068.
- Seshadri, M., Bell, M.J.V., Anjos, V., Messaddeq, Y. (2020). Influence of silver ions in Eu^{3+} doped glass for efficient reddish orange and white light generation, *Journal of Alloys and Compounds*, 838, 155548.
- Seshadri, M., Ratnakaram, Y.C., Hemantha Kumar, G.N., Rao, J.L. (2011). Optical absorption and photoluminescence properties of different Eu^{3+} doped phosphate glasses, *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 52, 31-37.
- Sgibnev, Y.M., Nikonorov, N.V., Ignatiev, A.I. (2017). High efficient luminescence of silver clusters in ion-exchanged antimony doped photo-thermo-refractive glasses: influence of antimony content and heat treatment parameters, *Journal of Luminescence*, 188, 172-179.
- SHALABI, M.S. (2020). Development of core-shell metallic nanoparticles for optoelectronics, Doktora Tezi, Department of Chemistry, Queen's University Kingston, Ontario, Canada.
- Shamshad, L., Rooh, G., Kirdsiri, K., Srisittipokakun, N., Kim, H.J., Kaewkhao, J. (2016). Development of $\text{Li}_2\text{O-SrO-GdF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ oxyfluoride glass for white light LED application, *Journal of Molecular Structure*, 1125, 601-608.
- Shang, L., Bian, T., Zhang, B., et al. (2014). Graphene-supported ultrafine metal nanoparticles encapsulated by mesoporous silica: robust catalysts for oxidation and reduction reactions. *Angewandte, Chemie International Edition*, 53(1), 250-254.
- Shao, C., Zhang, L., Zhou, T., Gao, P., Kang, J., Sun, B., Hou, C., Li, Y., Yao, Q., Wu, J., Chen, H. (2019). Tunable blue/yellow emission in high-power white LED devices packaged with $\text{Ce}:(\text{Y}, \text{Gd})\text{Ag}$ transparent ceramics, *Ceramics International*, 45, 14420-14425.

- Sharma, R., Rao, A.S. (2018). Photoluminescence investigations on Dy³⁺ ions doped Zinc Lead Tungsten Tellurite glasses for optoelectronic devices, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 495, 85-94.
- Shasmal, N., Karmakar, B. (2017). Tunable and Au-enhanced yellow emission in Dy³⁺/Au co-doped antimony oxide glass nanocomposites, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 463, 40-49.
- Shasmal, N., Karmakar, B. (2020). Enhancement of photoluminescence in white light emitting glasses by localized surface plasmons of Ag and Au nanoparticles, *Chemical Physics Letters*, 754, 137713.
- Shelby, J. E. (2005). Introduction to Glass Science and Technology. New York State Collage of Ceramics at Alfred University School of Engineering, 291, ABD.
- Shen, L.F., Chen, B.J., Pun, E.Y.B., Lin, H. (2015). Sm³⁺ Doped Alkaline Earth Borate Glasses as UV-Visible Photon Conversion Layer for Solar Cells, *Journal of Luminescence*, 160, 138-144.
- Sheoran, M., Sehrawat, P., Kumari, N., Malik, R.K. (2021). Structural and Optoelectronic Analysis of Ba₅Zn₄Gd₈O₂₁:Er³⁺ Nanomaterials Emitting Green Light for Modern Lighting Applications, *Journal of Electronic Materials*, 50, 6270-6282.
- Shoaib, M., Rajaramakrishna, R., Rooh, G., Chanthima, N., Kim, H.J., Saiyasombat, C., Botta, R., Nuntawong, N., Kothan, S., Kaewkhao, J. (2020). Structural and luminescence study of Dy³⁺ doped phosphate glasses for solid state lighting applications, *Optical Materials*, 109, 110322.
- Simo, A., Polte, J., Pfänder, N., Vainio, U., Emmerling, F. and Rademann, K. (2012). Formation Mechanism of Silver Nanoparticles Stabilized in Glassy Matrices, *Journal of American Chemical Society*, 134, 18824-18833.
- Singha, G.P., Singh, J., Kaur, P., Singh, T., Kaur, R., Kaur, S., Singh, D.P. (2021). Impact of TiO₂ on radiation shielding competencies and structural, physical and optical properties of CeO₂-PbO-B₂O₃ glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, 885, 160939.
- Smetanina, E.O., Chimier, B., Petit, Y., Royon, A., Cardinal, T., Canioni, L., Duchateau, G. (2017). Laser writing of nonlinear optical properties in silver-doped phosphate glass, *Optics Letters*, 42, 1688-1691.

- Smith, J. (2009). Calculating color temperature and illuminance using the TAOS TCS3414CS digital color sensor. Designer's Notebook, 1-7.
- Soltani, I., Hraiech, S., Horchani-Naifer, K., Elhouichet, H., Gelloz, B., Ferid, M. (2016a). Growth of silver nanoparticles stimulate spectroscopic properties of Er^{3+} doped phosphate glasses: Heat treatment effect, *Journal of Alloys and Compounds*, 686, 556-563.
- Soltani, I., Hraiecha, S., Horchani-Naifer, K., Massera, J., Petit, L., Férid M. (2016b). Thermal, structural and optical properties of Er^{3+} doped phosphate glasses containing silver nanoparticles, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 438, 67-73.
- Som, T. and Karmakar, B. (2011a). Nano silver: antimony glass hybrid nanocomposites and their enhanced fluorescence application, *Solid State Sciences*, 13(5), 887-895.
- Som, T., Karmakar, B. (2011b). Plasmonic AuAg bimetallic alloy nanoparticles enhanced photoluminescence upconversion of Er^{3+} ions in antimony glass hybrid nanocomposites, *Journal of Modern Optics*, 58, 1012-1023.
- Stehle, C., Vira, C., Hogan, D., Feller, S., Affatigato, M. (1998). Optical and physical properties of bismuth borate glasses related to structure, *Physics and Chemistry of Glasses*. 39, 83.
- Stepanov, A.L. (2010). Linear and nonlinear optical properties of silver nanoparticles synthesized in dielectrics by ion implantation and laser annealing, David Pozo Perez (Ed.), *Silver Nanoparticles*, Intech Publishing, 93-120.
- Sun, L., Liu, E., Fan, J., Hu, S., Wan, J., Li, J., Li, H., Hu, Y. (2015). Fabrication and luminescence properties of Tb^{3+} and Tb^{3+}/Ag doped CaF_2 microcubes, *Journal of Luminescence*, 166, 361-365.
- Sun, X.Y., Wu, S., Liu, X., Gao, P., Huang, S.M. (2013) Intensive white light emission from Dy^{3+} doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 368, 51-54.
- Sundari, S.S., Marimuthu, K., Sivraman, M., Babu, S.S. (2010). Composition dependent structural and optical properties of Sm^{3+} doped sodium borate and sodium fluoroborate glasses, *Journal of Luminescence*, 130, 1313-1319.
- Surendra Babu, S., Babu, P., Jayasankar, C.K., Sievers, W., Troster, T., Wortmann, G. (2007). Optical absorption and photoluminescence studies of Eu^{3+} doped phosphate and fluorophosphate glasses, *Journal of Luminescence*, 126, 109-120.

- Swetha, B.N., Devarajulu, G., Keshavamurthy, K., Jagannath, G., Deepa, H.R. (2021). Enhanced 1.53 μm emission of Er^{3+} in nano-Ag embedded sodium-boro-lanthanate glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, 856, 158212.
- Swetha, B.N., Keshavamurthy, K. (2020). Impact of thermal annealing time on luminescence properties of Eu^{3+} ions in silver nanoparticles embedded lanthanum sodium borate glasses, *Applied Surface Science*, 525, 146505.
- Swetha, B.N., Keshavamurthy, K., Jagannath, G., Gurushantha, K., Aloraini, D.A., Almuqrin, A.H., Sayyed, M.I., Pramod, A.G., Devarajulu, G. (2022a). Effect of heat treatment on photoluminescence attributes of Sm^{3+} doped $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ glasses embedded with silver nanoparticles, *Applied Physics A*, 128, 679.
- Swetha, B.N., Keshavamurthy, K., Pramod, A.G., Devarajulu, G., Roopa, K.P. Rajeshree Patwari, D., Kebaili, I., ben Ahmed, S., Sayyed, M.I., Khan, S., Ramesh, P., Sathish, K.N., Fatima, N., Annapurna, K., Jagannath, G. (2022b). Improved photoluminescence and spectroscopic features of Sm^{3+} doped alkali borate glasses by embedding silver nanoparticles, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 579, 121371.
- Taguchi, T. (2008). Present Status of Energy Saving Technologies and Future Prospect in White LED Lighting, *Transactions on Electrical and Electronic Engineering IEEJ Trans*, 3, 21-26.
- Takebuchi, Y., Koshimizu, M., Kato, T., Nakauchi, D., Kawaguchi, N., Yanagida, T. (2022). Effect of Tm doping on photoluminescence, scintillation, and thermally stimulated luminescence properties of MgAl_2O_4 single crystals, *Journal of Luminescence*, 251, 119247.
- Tanabe, S., Ohyagi, T., Soga, N., Hanada, T. (1992). Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er^{3+} ions in alkali borate glasses, *Physical Review B*, 46, 3305-3310.
- Tanner, P.A., Zhou, L., Duan, C. and Wong, K. L. (2018). Misconceptions in electronic energy transfer: bridging the gap between chemistry and physics, *Chemical Society Reviews*, 47, 5234.
- Tao, A.R., Ceperley, D.P., Sinsermsuksakul, P., Neureuther, A.R., Yang, P. (2008). Self-Organized Silver Nanoparticles for Three-Dimensional Plasmonic Crystals, *Nano Letters*, 8, 4033-4038.

- Tauc, J. (1974). Amorphous and Liquid Semiconductors. Plenum: London, 175.
- Teresa, P.E., Divina, R., Naseer, K.A., Marimuthu, K. (2022). Study on the luminescence behavior of Dy³⁺ ions activated, modifier dependent alkali boro-tellurite glasses for white LED application, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 259, 169024.
- Tikhomirov, V.K., Jha, A., Perakis, A., Sarantopoulou, E., Naftaly, M., Krasteva, V., Li, R., Seddon, A.B. (1999). An interpretation of the Boson peak in rare-earth ion doped glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 256(257), 89-94.
- Tikhomirov, V.K., Vosch, T., Fron, E., Rodriguez, V.D., Velazquez, J.J., Kirilenko, D., Van Tendeloo, G., Hofkens, J., Van der Auweraer, M., Moshchalkov, V.V. (2012). Luminescence of oxyfluoride glasses co-doped with Ag nanoclusters and Yb³⁺ ions, *RSC Advances*, 2, 1496-1501.
- Tilley, R.J.D. (2011). Colour and the Optical Properties of Materials: An Exploration of the Relationship Between Light, the Optical Properties of Materials and Colour, Part: Luminescence, Second Edition, John Wiley & Sons.
- Valeur, B., and Berberan-Santos, M.N. (2011). A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory, *Journal of American Chemical Society*, 88, 731-738.
- Vařák, P., Nekvindová, P., Vytykáčová, S., et al. (2021). Near-infrared photoluminescence enhancement and radiative energy transfer in RE-doped zinc-silicate glass (RE = Ho, Er, Tm) after silver ion exchange, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 557, 120580.
- Venugopal, A.R., Rajaramakrishna, R., Rajashekara, K.M., Rajaguguk, J., Ayachit, N.H., Kothan, S., Kaewkhao, J. (2021). Dy³⁺ doped B₂O₃-Li₂O-CaO- CaF₂ glass for efficient white light emitting sources, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 554, 120604.
- Vij, D.R. (1998). Luminescence of Solids, Springer.
- Vijayakumar, R., Marimuthu, K. (2016). Luminescence studies on Ag nanoparticles embedded Eu³⁺ doped boro-phosphate glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, 665, 294-303.

- Vijayakumar, R., Nagaraj, R., Suthanthirakumar, P., Karthikeyan, P., Marimuthu, K. (2018). Silver (Ag) nanoparticles enhanced luminescence properties of Dy³⁺ ions in borotellurite glasses for white light applications, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 204, 537-547.
- Vinnichenko, M. Y., Makhov, I.S., Ustimenko, R.V., Sargsian, T.A., Sarkisyan, H.A., Hayrapetyan, D.B., Firsov, D.A. (2022). Doping effect on the light absorption and photoluminescence of Ge/Si quantum dots in the infrared spectral range, *Micro and Nanostructures*, 169, 207339.
- Vogel, W. (1994). Glass Chemistry. Berlin: Springer-Verlag.
- Wang, L., Zhang, J., Xu, L., Bao, S., Wang, Y., Liu, J., Liang, X., Xiang, W. (2023). Ce: GdYAG phosphor-in-glass: An innovative yellow-emitting color converter for solid-state laser lighting, *Journal of Materials Science & Technology*, 134, 42-49.
- Warren, B.E. (1940). X-ray diffraction study of the structure of glass, *Chemical Reviews*, 26(2), 237-255.
- Wei, R., Li, J., Gao, J., Guo, H. (2012). Enhancement of Eu³⁺ luminescence by Ag species (Ag NPs, ML-Ag, Ag⁺) in oxyfluoride glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, 95, 3380-3382.
- Weisbuch, C. (2019). On the search for efficient solid state light emitters: Past, present, future, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 9(1), 016022.
- Widagdo, S. (2006). Incandescent Light Bulb: Product Design and Innovation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 8231-8233.
- Will, G. (2006). Powder Diffraction: The Rietveld Method and The Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data. Almany: Springer.
- Wu, Y., Shen, X., Dai, S., Xu, Y., Chen, F., Lin, C., Nie, Q., Xu, T. (2011). Silver Nanoparticles Enhanced Upconversion Luminescence in Er³⁺/Yb³⁺ Co-doped Bismuth-Germanate Glasses, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 25040.
- Wullen, L.V., Warmuth, W.M. (1993). 11B MAS NMR spectroscopy for characterizing the structure of glasses, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2, 279-284.

- Xia, L.Z., Zhang, Y., Shen, X.J., Huang, B., And Zhou, Y.X. (2021). Ag NPs induced near-infrared emission enhancement of $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ codoped tellurite glass, *Optoelectronics Letters*, 17(2), 0081-0082.
- Xiang, W., Gao, H., Ma, L., et al. (2015). Valence state control and third order nonlinear optical properties of copper embedded in sodium borosilicate glass, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(19), 10162-10168.
- Xiao, M., Lai, W., Hao, Z., Yi, L., Sun, C., Han, Y., Bing, X., Jian, W., Li, H. (2016). Study on efficiency droop in InGaN/GaN light-emitting diodes based on differential carrier lifetime analysis, *Applied Physics Letters*, 108, 71101-71508.
- Yadav, A. K. and Singh, P. (2015a). A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy, *RSC Advances*, 5, 67583.
- Yadav, A.K. and Gautam, C.R. (2014). A review on crystallization behaviour of perovskite glass ceramics, *Advances in Applied Ceramics*, 113, 193.
- Yadav, A.K. and Gautam, C.R. (2015b). Synthesis, structural and optical studies of barium strontium titanate borosilicate glasses doped with ferric oxide, *Spectroscopy Letters*, 2015, 48, 514.
- Yang, M.H., Qu, F.L., Lu, Y.S., Shen, G.L., Yu, R.Q. (2008). In situ chemical reductive growth of platinum nanoparticles on glass slide for the mass fabrication of biosensors, *Talanta*, 74, 831-835.
- Ye, G., Fang, L., Zhou, X., Xia, H., Song, H., Chen, B. (2022). Original KGd_2F_7 nanocrystals in fluoro-oxide glass ceramics by $\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ co-doped for white light emission, *Journal of Alloys and Compounds*, 912, 165126.
- Ye, S., Guo, Z., Wang, H., Li, S., Liu, T., Wang D. (2016). Evolution of Ag species and molecular-like Ag cluster sensitized Eu^{3+} emission in oxyfluoride glass for tunable light emitting, *Journal of Alloys and Compounds*, 685, 891-895.
- Yen, W.M. (1984). Coherence and Energy Transfer in Glasses, Plenum Press, New York.
- Yu, C., Yang, Z., Qiu, J., Song, Z., Dacheng, Z. (2018a). Enhanced photoluminescence property and mechanism of Eu^{3+} doped tellurite glasses by the silver and gold nanoparticles, *Journal of American Ceramic Society*, 101, 612-623.

- Yu, C., Yang, Z., Zhao, J., Zhu, J., Huang, A., Qiu, J., Song, Z., Zhou, D. (2018b). Luminescence enhancement and white light generation of Eu^{3+} and Dy^{3+} single-doped and co-doped tellurite glasses by Ag nanoparticles based on Ag^+ - Na^+ ion-exchange, *Journal of Alloys and Compounds*, 748, 717-729.
- Yuan, Q., Duan, H.H., Li, L.L., et al. (2010). Homogeneously dispersed ceria nanocatalyst stabilized with ordered mesoporous alumina, *Advanced Materials*, 22(13), 1475-1478.
- Yusof, N.N., Hashim, S., Azlan, M.N., Iskandar, S.M., Zaid, M.H.M. Hisam, R. Nazrin, S.N. (2023). Altering coupled mode of surface plasmon resonance mediated by silver and gold nanoparticles through heat treatment: Judd ofelt, racah and NIR-luminescence of neodymium doped magnesium–zinc-sulfophosphate glass, *Journal of Luminescence*, 253, 119450.
- Yusof, N.N., Hashim, S., Ghoshal, S.K., Azlan, M.N., Zaid, M.H.M., Boukhris, I. Kebaili, I. (2022). Spectrographic analysis of zinc-sulfate-magnesium-phosphate glass containing neodymium ions: Impact of silver-gold nanoparticles plasmonic coupling, *Journal of Luminescence*, 242, 118571.
- Yusoff, N., Sahar, M. (2015a). Effect of silver nanoparticles incorporated with samarium doped magnesium tellurite glasses, *Physica B*, 456, 191-196.
- Yusoff, N.M., Sahar, M.R., Ghoshal S.K. (2015b). Sm^{3+} Ag NPs assisted modification in absorption features of magnesium tellurite glass, *Journal of Molecular Structure*, 1079, 167-172.
- Zaman, F., Khan, I., Khattak, S.A., Kaewkhao, J., Ataullah, Shoaib, M., Shaha, A., Rooh, G. (2019). Investigation of luminescence and lasing properties of Dy^{3+} doped-borate glasses for white light generation, *Solid State Sciences*, 90, 68-75.
- Zamana, F., Rooh, G., Chanthima, N., Khan, S.U., Kim, H.J., Kothan, S., Chanlek, N., Arshad, M., Kaewkhao, J. (2021). Investigation of spectroscopic and photoluminescence properties of Erbium doped phosphate (P_2O_5 - K_2O_3 - Al_2O_3) glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, 893, 162215.
- Zhang, K., Gao, Y., Pinho, B., Hoye, R.L.Z., Stranks, S.D., Torrente-Murciano, L. (2023). The importance of transport phenomena on the flow synthesis of monodispersed sharp blue-emitting perovskite CsPbBr_3 nanoplatelets, *Chemical Engineering Journal*, 451, 138752.

- Zhang, R., Lin, H., Yu, Y.L., Chen, D.Q., Xu, J., Wang, Y.S. (2014). A new-generation color converter for high-power white LED: transparent Ce^{3+} : YAG phosphor-in-glass, *Laser Photonics Reviews*, 8, 158-164.
- Zhang, W., Lin, J., Cheng, M., Zhang, S., Jia, Y., Zhao, J. (2015). Radiative transition, local field enhancement and energy transfer microcosmic mechanism of tellurite glasses containing Er^{3+} , Yb^{3+} ions and Ag nanoparticles, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 159, 39-52.
- Zheng, H., Gao, D., Fu, Z., Wang, E., Lei, Y., Tuan, Y. (2011). Fluorescence enhancement of Ln^{3+} doped nanoparticles, *J. Lumin.* 131, 423-428.
- Zhong, J., Xiang, W., Chen, Z. (2013). Microstructures and third order optical nonlinearities of Cu_2In nanoparticles in glass matrix, *Journal of Alloys and Compounds*, 572, 137-144.
- Zhong, J., Xiang, W., Zhao, H., Zhao, W., Chen, G., Liang, X. (2012). Synthesis, characterization, and third-order nonlinear optical properties of copper quantum dots embedded in sodium borosilicate glass, *Journal of Alloys and Compounds*, 537, 269-274.
- Zhou, R., Calahoo, C., Ding, Y. and Wondraczek, L. (2021). Role of Ag^+ Ions in Determining Ce^{3+} Optical Properties in Fluorophosphate and Sulfophosphate Glasses, *ACS Omega*, 6, 30093-30107.
- Ziegler, K.J., Christopher Doty, R., Johnston, K.P., Korgel, B.A. (2001). Synthesis of Organic Monolayer-Stabilized Copper Nanocrystals in Supercritical Water, *Journal of the American Chemical Society*, 123, 7797-7803.

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİLİMSEL ETİK BEYANI

“NANOTEKNOLOJİK UYGULAMALAR İÇİN NANOPARÇACIK VE NADİR TOPRAK İYONU KATKILI BOR TABANLI CAMLAR” başlıklı Doktora tezindeki bütün bilgileri etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yaptığımı bildiririm. İfade ettiklerimin aksi ortaya çıktığında ise her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Deniz KOÇYİĞİT

../.. /20..

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Soyadı, Adı : KOÇYİĞİT Deniz

Uyruk : T.C.

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet tarihi
Doktora	Aydın Adnan Menderes Üniversitesi	2022
Y. Lisans	Aydın Adnan Menderes Üniversitesi	2015
Öğretmenlik Pedagojik Formasyon	Aydın Adnan Menderes Üniversitesi	2014
Lisans	Süleyman Demirel Üniversitesi	2012

BURSLAR ve ÖDÜLLER

TÜBİTAK BİDEB 2224-A Yurt Dışı Bilimsel Etkinliklere Katılma Desteği (2022),

TÜBİTAK BİDEB 2211-C “Mikro/Nano/Opto-Elektromekanik Sistemler, İleri Fonksiyonel Malzeme ve Enerjik Malzeme Teknolojileri” Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı Bursiyeri (2019-2022),

YÖK 100/2000 “Mikro-Nanoteknoloji” Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı Bursiyeri (2018-2022),

KYK Başbakanlık Doktora Programı Bursiyeri (2015-2019),

TÜBİTAK BİDEB 2224-B Yurt İçi Bilimsel Etkinliklere Katılım Desteği (2018)

TÜBİTAK 3501-Kariyer Projesi “Nadir Toprak İyonu Katkılı Bizmutgermanat ve Borogermanat Camlarının Sentezi ve Sintilasyon Özelliklerinin Araştırılması” Bursiyeri (2014-2017),

KYK Başbakanlık Yüksek Lisans Programı Bursiyeri (2012-2014),

Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Birinci Öğretim Bölüm Birinciliği (2012)

Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Üstün Başarılı Öğrenci Belgesi (2012)

KYK Başbakanlık Lisans Programı Bursiyeri (2008-2012)

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer/Kurum	Unvan
2020-Devam ediyor	Pamukkale Üniversitesi Denizli Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Tıbbi Görüntüleme Teknikleri Programı	Öğretim Görevlisi
2022- Devam ediyor	Pamukkale Üniversitesi Denizli Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Tıbbi Görüntüleme Teknikleri Programı	Program Başkanı
2021-Devam ediyor	Pamukkale Üniversitesi Denizli Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu	Müdür Yardımcısı
2021-Devam ediyor	Pamukkale Üniversitesi Denizli Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu	Yüksekokul Kurul Üyesi
2021-Devam ediyor	Pamukkale Üniversitesi Denizli Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu	Yüksekokul Yönetim Kurulu Üyesi
2019-2019	Ankara Yüksek İhtisas Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu	Öğretim Görevlisi

AKADEMİK YAYINLAR

1. MAKALELER

- D Koçyiğit**, M Gökçe, AG Gökçe, “Luminescence characteristics of Dy³⁺ doped sodium alumina borate glass: Role of silver”, Journal of Physics D: Applied Physics, revision.
- T Sarı, H Parlak Sert, H. Demirhan, **D. Koçyiğit**, T Y Kebapçı ve M H Öztürk, “Bir Meslek Yüksekokulunda Pandemi Sürecinde Uzaktan Eğitimin Değerlendirilmesi”, Journal of Health Services and Education, 2636-8285, 6, 1, 10-16 (2022).
- M Gökçe, **D Koçyiğit**, “Spectroscopic investigations of Dy³⁺ doped borogermanate glasses for laser and wLED applications”, Optical Materials, 89, 568-575 (2019).
- M Gökçe, **D Koçyiğit**, “Structural and optical properties of Gd³⁺ doped Bi₂O₃-GeO₂ glasses and glass-ceramics”, Materials Research Express, 6 (2), 025203 (2018).
- M Gökçe, **D Koçyiğit**, “Optical and luminescence characteristics of Sm³⁺ doped B₂O₃-GeO₂-Gd₂O₃ glasses”, Optical Materials, 83, 233 (2018).
- M Gökçe, U Şentürk, **D Koçyiğit**, G Burgaz, Y Şahin, AG Gökçe, “Investigation of europium concentration dependence on the luminescent properties of borogermanate glasses”, Journal of Luminescence, 192, 263 (2017).
- M Gökçe, **D Koçyiğit**, C Ertunç, T Karalı, “Comparison of the Dose Distribution Obtained from Dosimetric Systems with Intensity Modulated Radiotherapy Planning System in the Treatment of Prostate Cancer”, AIP Conference Proceedings, 1722(1), 150002, (2016).

2. PROJELER

- “Nadir toprak iyonu katkılı germanat cam malzemelerin X-ışını uyarımlı lüminesans özellikleri” Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: FEF-21008, Araştırmacı, 2021-devam ediyor.
- “Bor tabanlı camların radyolüminesans karakteristiklerinin medikal uygulamalar için araştırılması” Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: FEF-21007, Araştırmacı, 2021-devam ediyor.
- “Nanoteknolojik uygulamalar için nanoparçacık ve nadir toprak iyonu katkılı camlar”, Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: FEF-18026, Araştırmacı, 2018-2022.

"Katkılı ve Katkısız Bizmut Germanat (BGO) Cam-Seramiklerinin Fotolüminesans (PL) Özelliklerinin Araştırılması", Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: FEF-15037, Araştırmacı, 2015-2018.

"Nadir Toprak İyonu Katkılı Bizmutgermanat ve Borogermanat Camlarının Sentezi ve Sintilasyon Özelliklerinin Araştırılması", TÜBİTAK, Kariyer Projesi, Proje No: 114M477, Araştırmacı, Bursiyer, 2014-2017.

"Prostat Kanseri Tedavisinde Yoğunluk Ayarlı Radyoterapi Planlamaları ile Dozimetrik Sistemlerden Elde Edilen Doz Dağılımlarının Karşılaştırılması", Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: FEF-15017, Araştırmacı, 2014-2015.

3. BİLDİRİLER

A) Uluslararası Kongrelerde Sunulan Bildiriler

D Koçyiğit, M Gökçe & A G Gökçe, "Effect of silver (Ag) nanoparticles on the luminescence properties of Dy³⁺ ions in borate glasses for solid state lighting applications", The 6th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices and The 5th International Workshop of Persistent and Photostimulable Phosphors, 28 Ağustos-02 Eylül 2022, Belgrad-SIRBİSTAN.

M Gökçe, **D Koçyiğit** & A G Gökçe, "Optical properties of Sm³⁺ ions doped bismuth germanate glasses for photonic applications", The 6th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices and The 5th International Workshop of Persistent and Photostimulable Phosphors, 28 Ağustos-02 Eylül 2022, Belgrad-SIRBİSTAN.

D Koçyiğit, M Gökçe, A Güngör, A G Gökçe "Dysprosium and Silver Nanoparticles Doped Borate Glasses", Şişecam International Glass Conference combined with 34. Şişecam Glass Symposium, 21-22 Kasım 2019, İstanbul-TÜRKİYE.

D Koçyiğit, A Güngör, M Gökçe, A G Gökçe "Judd-Ofelt analysis and luminescence properties of dysprosium doped glasses", Türk Fizik Derneği 35. Uluslararası Fizik Kongresi, 4-8 Eylül 2019, Bodrum-Muğla-TÜRKİYE.

D Koçyiğit, M Gökçe, A G Gökçe "Structural properties of gadolinium ion doped bismuth germanate glasses and glass ceramics", Türk Fizik Derneği 34. Uluslararası Fizik Kongresi, 5-9 Eylül 2018, Bodrum-Muğla-TÜRKİYE.

- D Koçyiğit**, M Gökçe, G Burgaz, A G Gökçe “Samarium doped B_2O_3 - GeO_2 - Gd_2O_3 glasses: Structural, optical and photoluminescence characteristics”, 2017 ICG Annual Meeting & 32nd Şişecam Glass Symposium, 22-25 Ekim 2017, İstanbul-TÜRKİYE.
- D Koçyiğit**, M Gökçe, G Burgaz, U Şentürk, Y Şahin, A G Gökçe “Europium Doped Borogermanate Glasses”, Türk Fizik Derneği 33. Uluslararası Fizik Kongresi, 6-10 Eylül 2017, Bodrum-Muğla-TÜRKİYE.
- M Gökçe, G Burgaz, **D Koçyiğit**, U Şentürk, Y Şahin, A G Gökçe “Luminescent Properties of Cerium Doped Borogermanate Glasses”, Türk Fizik Derneği 33. Uluslararası Fizik Kongresi, 6-10 Eylül 2017, Bodrum-Muğla-TÜRKİYE.
- D Koçyiğit**, M Gökçe, G Burgaz, U Şentürk, Y Şahin, A G Gökçe “Luminescent properties of Tb^{+3} doped borogermanate scintillating glasses”, Türk Fizik Derneği 32. Uluslararası Fizik Kongresi, 6-9 Eylül 2016, Bodrum-Muğla-TÜRKİYE.
- M Gökçe, G Burgaz, **D Koçyiğit**, U Şentürk, Y Şahin, AG Gökçe “Investigation of photoluminescence behaviour of Nd^{+3} doped borogermanate scintillating glasses”, Türk Fizik Derneği 32. Uluslararası Fizik Kongresi, 6-9 Eylül 2016, Bodrum-Muğla-TÜRKİYE.
- D Koçyiğit**, M Gökçe, C Ertunç, T Karalı “Comparison of the dose distribution obtained from dosimetric systems with intensity modulated radiotherapy planning system in the treatment of prostate cancer”, 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union, 24-27 Ağustos 2015, İstanbul-TÜRKİYE.

B) Ulusal Kongrelerde Sunulan Bildiriler

- D Koçyiğit**, B S Kılıç, A Köksal, Ö F Karaca, M H Öztürk, P İli, “Pozitif Bilimde Bir Milli Şair”, Sözlü Bildiri, İstiklal Marşı ve Mehmet Akif Ersoy Sempozyumu, 4-5 Kasım 2021, Denizli-TÜRKİYE.
- D Koçyiğit**, M Gökçe, A G Gökçe “Katıhal Aydınlatma Uygulamaları İçin Nadir Toprak İyonu Katkılı Camlar”, Şişecam 33. Cam Sempozyumu, 2 Kasım 2018, İstanbul-TÜRKİYE.
- D Koçyiğit**, M Gökçe, “Nanoparçacık ve Nadir Toprak İyonu Katkılı Cam Sistemleri”, Adım Fizik Günleri VII, 23-25 Mayıs 2018, Aydın-TÜRKİYE.
- D Koçyiğit**, M Gökçe “Borogermanat Camlarının Optik Özellikleri”, Adım Fizik Günleri VI, 19-21 Temmuz 2017, Balıkesir-TÜRKİYE.

D Koçyiğit, G Burgaz, M Gökçe “Sintilasyon Camları”, IV. İzmir Genç Fizikçiler Kongresi (GEFİK), 12-14 Ekim 2016, İzmir-TÜRKİYE.

