

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
2021-YL-011

**Eu⁺³ KATKILI BORAT CAMLARININ OPTİK VE
LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN FOTONİK
UYGULAMALAR AÇISINDAN ARAŞTIRILMASI**

Atılay GÜNGÖR

Tez Danışmanı:
Doç. Dr. Aytaç Gürhan GÖKÇE

AYDIN

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Atılay GÜNGÖR tarafından hazırlanan “Eu⁺³ Katkılı Borat Camlarının Optik Ve Lüminesans Özelliklerinin Fotonik Uygulamalar Açısından Araştırılması” başlıklı tez, 21/01/2021 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan: Prof. Dr. Ethem AKTÜRK	Aydın Adnan Menderes Üniversitesi	
Üye : Doç. Dr. Aytaç Gürhan GÖKÇE	Aydın Adnan Menderes Üniversitesi	
Üye : Doç. Dr. Resul SEVİNÇEK	Dokuz Eylül Üniversitesi	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans tezi, Enstitü Yönetim KurulununSayılı kararıyla tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Gönül AYDIN
Enstitü Müdürü

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

21/01/2021

Atılay GÜNGÖR

ÖZET

Eu³⁺ KATKILI BORAT CAMLARININ OPTİK VE LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN FOTONİK UYGULAMALAR AÇISINDAN ARAŞTIRILMASI

Atılay GÜNGÖR

Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Aytaç Gürhan GÖKÇE
2021, 62 sayfa

Günümüzde katıhal lazerler, optik dedektörler, ışık yayan diyotlar (LED), renkli ekranlar, güneş pilleri gibi önemli uygulama alanlarına sahip nadir toprak iyonları katkı cam malzemelerin tasarımı ve geliştirilmesi büyük önem kazanmıştır. İlerleyen fotonik teknolojisi ile bu alanların ihtiyaç duyduğu optimum özelliklere sahip malzemeler ve bunların yapısal, optik ve lüminesans özellikleri üzerine araştırmalar giderek artmaktadır. Nadir toprak iyonu katkı cam malzemeler arasında evropiyum katkı olanlar, yalın enerji seviyeleri, dar yayılma bandları, duyarlı kırmızı renkteki yayımlanmaları ve uzun bozunma zamanları gibi özellikleri nedeniyle optik aygıtlar için en uygun malzemelerdendir. Oksit cam ailesinde yer alan ve güçlü cam yapıcı özelliği başta olmak üzere, üretimindeki kolaylık, yüksek geçirgenlik ve yüksek miktarda nadir toprak iyonu katkısının yapılabilmesi gibi özelliklerinden dolayı öne çıkan borat (B_2O_3) camları, bu çalışmada ana cam matrisi olarak seçilmiştir. Bi_2O_3 , Al_2O_3 ve Li_2O eklenerek elde edilen $(65-x)B_2O_3-10Bi_2O_3-15Li_2O-10Al_2O_3-xEu_2O_3$ (% mol) kompozisyonuna sahip malzemeler eritme-tavlama yöntemiyle sentezlenmiştir. Malzemelerin yapısal, optik ve lüminesans özellikleri X-ışını toz kırınımı, Fourier dönüşümlü kızılötesi, soğurma, geçirgenlik, fotolüminesans, bozunma zamanı ve renk koordinat ölçümleri ile belirlenmiştir. Geçiş olasılıkları, bozunma zamanları, dallanma oranı ve yayılma tesir kesiti gibi önemli ışım özellikleri Judd-Ofelt teorisi ışığında hesaplanmıştır. Örneklerin kırmızı LED ve kırmızı lazerler gibi fotonik uygulamalarda kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Borat camları, evropiyum, fotolüminesans, Judd-Ofelt, fotonik.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF OPTICAL AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF Eu^{3+} DOPED BORATE GLASSES FOR PHOTONIC APPLICATIONS

Atılay GÜNGÖR

M.Sc. Thesis, Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Aytaç Gürhan GÖKÇE

2021, 62 pages

Nowadays the design and development of rare earth ion doped glass materials have come into prominence due to important application areas such as solid-state lasers, optic detectors, light emitting diodes (LED), color displays, solar cells. Research focus on the materials which have required optimum structural, optical and luminescence features for the advancing photonics technologies have been gradually increase. Among the rare earth ions doped glasses europium doped ones are the most suitable materials for optical devices due to their simple energy level structure, narrow emission band, sensitive red emission and longer decay times. In this study, borate (B_2O_3) glasses which are member of oxide glass family were chosen as host matrix depending on their strong glass forming ability, ease of shaping, high transparency, and high rare earth ion solution capacity. With the addition of Bi_2O_3 , Al_2O_3 and Li_2O the glass materials with composition of $(65-x)\text{B}_2\text{O}_3-10\text{Bi}_2\text{O}_3-15\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Eu}_2\text{O}_3$ (% mol) have been synthesized by melt quenching method. The structural, optical and luminescence properties of studied materials were determined by X-ray diffraction, Fourier Transformed Infrared, absorption, transmission, photoluminescence, decay time and color coordinate measurements. Based on Judd-Ofelt theory, radiative properties including transition probabilities, radiative decay times, branching ratio and emission cross section were calculated. The utility of the titled materials in photonics application such as red LED and red lasers was investigated.

Key Words: Borate glasses, europium, photoluminescence, Judd-Ofelt, photonics.

ÖNSÖZ

Öncelikle yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi, tecrübe ve çok değerli zamanlarımı esirgemeyen danışman öğretmenim Doç. Dr. Aytaç Gürhan GÖKÇE'ye, yüksek lisans eğitimime başlamama vesile olan, eğitimim boyunca her türlü desteğini ve özverisini bağışlayan Doç. Dr. Melis GÖKÇE'ye saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana yol gösterici olan Lüminesans Araştırma Grubu'ndan Öğretim Görevlisi Deniz KOÇYİĞİT'e teşekkürlerimi sunarım.

Eğitimim için imkân sağlayan Prof. Dr. Halil KIRNAK'a saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarına katkı sağlayan Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Fizik Bölümü'ne, çalışmalarımındaki bazı analizleri gerçekleştiren Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretim Ve Uygulama Merkezi ile Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamında, FEF-19002 proje numarası ve "Eu⁺³ Katkılı Borat Camlarının Optik ve Lüminesans Özelliklerinin Fotonik Uygulamalar Açısından Araştırılması" proje adıyla desteklenmiştir.

Üzerimde sonsuz emekleri olan annem ve babam ile yoğun geçen bu dönemde ve her zaman yanımda olan eşim Sevinç GÜNGÖR'e çok teşekkür ederim.

Ve, ileride çok daha erken yaşlarda bu eğitimlerini almalarını umut ettiğim canım çocuklarım Ata ve Nehir'e çalışmamı armağan ediyorum.

Atılay GÜNGÖR

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
ÖNSÖZ.....	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
1 . GİRİŞ.....	1
2 . KAYNAK ÖZETLERİ.....	6
3 . MATERYAL VE YÖNTEM.....	12
3.1 . Sentez.....	12
3.2 . Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi.....	14
3.3 . Yapısal Analizler.....	16
3.3.1 . X-Işını Toz Kırınımı.....	16
3.3.2 . Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi.....	16
3.4 . Optik Analizler.....	18
3.4.1 . Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi.....	18
3.4.2 . Fotoluminesans Spektroskopisi.....	20
3.4.3 . Lüminesans Bozunma Analizi.....	23
3.4.4 . Renk Koordinatları ve İlişkili Renk Sıcaklığı.....	24

3.5 . Teorik Hesaplamalar	25
3.5.1 . Judd-Offelt Analizi ve Işıma Parametreleri.....	25
3.5.2 . Fonon Yan Band	27
3.5.3 . Bağ Parametresi	28
4 . BULGULAR VE TARTIŞMA.....	29
4.1 . Fiziksel Özellikler.....	29
4.2 . Yapısal Analizler	30
4.2.1 . XRD Analizleri	30
4.2.2 . FTIR Analizleri	31
4.3 . Optik Analizler.....	37
4.3.1 . UV-VIS Spektroskopisi	37
4.3.2 . PL Spektroskopisi.....	39
4.3.3 . Judd- Ofelt Analizi ve Işıma Parametreleri.....	46
5 . SONUÇ.....	50
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ	62

SİMGELER DİZİNİ

ρ	: Yoğunluk
λ	: Dalgaboyu
α	: Soğurma katsayısı
ν	: Frekans
τ	: Bozunma zamanı
Ω_j	: Judd-Ofelt parametreleri
β_R	: Dallanma oranı
$\Delta\lambda_{eff}$: Etkin band genişliği
σ_e	: Yayınlanma tesir kesiti
$\sigma_e \times \Delta\lambda_{eff}$: Optik kazanç band genişliği
$\sigma_e \times \tau_R$: Optik kazanç
η	: Kuantum verimi
β	: Elektron bulutu genişleme (nephelauxetic) parametresi
δ	: Bağ parametresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1 Oksit tozlar.	12
Şekil 3.2 Hassas terazi (a), agat havan (b) ve alümina kroze (c).	13
Şekil 3.3 Yüksek sıcaklık fırını (a) ve tavlama fırını (b).	13
Şekil 3.4 Zımparalama ve parlatma cihazı ile zımparalar.	14
Şekil 3.5 Hassas terazi (yoğunluk ölçme aparatları ile).	15
Şekil 3.6 FTIR spektrometresinin şematik gösterimi.	17
Şekil 3.7 UV-Vis spektrometresi (a) ve spektrometrenin şematik gösterimi (b). ..	19
Şekil 3.8 PL spektrometresinin şematik gösterimi.	21
Şekil 3.9 Yayınlanma (a) ve uyarma (b) mekanizmalarını gösteren enerji diyagramları ile bunlara karşılık gelen yayınlanma (c) ve uyarma (d) spektrumları.	22
Şekil 3.10 PL spektrometresi.	23
Şekil 3.11 CIE 1931 renk tanımlama sistemi.	24
Şekil 4.1 BBAL1Eu camının XRD analizi.	30
Şekil 4.2 BBALxEu ve BAL4Eu örneklerine ait IR spektrumları.	31
Şekil 4.3 Sentezlenen camlara ait ayrıştırma yapılmış spektrumlar.	34
Şekil 4.4 N_4 oranının Eu^{+3} konsantrasyonu ile değişimi.	37
Şekil 4.5 BBALxEu camlarının soğurma spektrumları.	38
Şekil 4.6 BBALxEu camlarına ait uyarma spektrumları.	40
Şekil 4.7 BBAL4Eu camına ait fonon yan bandı spektrumu.	41

Şekil 4.8 BBALxEu camlarına ait yayınlanma spektrumu.	43
Şekil 4.9 BBALxEu camlarının bozunma eğrileri	44
Şekil 4.10 Sentezlenen camların CIE renk koordinat diyagramı	45
Şekil 4.11 Camların CIE koordinatları.....	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Sentezlenen camların fiziksel nicelikleri: nadir toprak iyonu konsantrasyonu, molekül ağırlık, yoğunluk, molar hacim ve kırılma indisi.	29
Çizelge 4.2 Bandlara ait merkez ve alan değerleri	35
Çizelge 4.3 Camlara ait doğrudan ve dolaylı optik band aralığı değerleri.	38
Çizelge 4.4 Bandların enerjileri, ortalama elektron bulutu genişleme (nephelauxetic) parametreleri ve bağ parametreleri.	39
Çizelge 4.5 BBAL4Eu camı için fonon enerjisi, elektron-fonon eşleşme sabiti, taban cama bağlı parametre ve görelî çoklu fonon durulma oranları.	42
Çizelge 4.6 Işımalı ve deneysel bozunma zamanları ile kuantum verimleri.	44
Çizelge 4.7 Asimetrik oran ve Judd-Ofelt parametreleri.	47
Çizelge 4.8 Işıma parametreleri; ışmalı geçiş olasılığı, hesaplanan dallanma oranı, deneysel dallanma oranı, etkili band genişliği, yayınlanma tesir kesiti, optik kazanç band genişliği ve optik kazanç.	48

1. GİRİŞ

Fotonik, elektronik bilimindeki elektronların yerini fotonların aldığı, bu doğrultuda bilgiyi üretmek, aktarmak ve işlemek için fotonların kullanıldığı bir bilim alanıdır. Bu işlemlerde elektronlar yerine fotonların tercih edilmesinin sebebi, fotonlar ile daha fazla verinin depolanabilmesi ve fotonların madde ile etkileşiminin pikosaniyeden daha kısa sürede gerçekleşmesiyle bilginin daha hızlı işlenebilmesi, aktarımın da aynı şekilde elektronlardan çok daha hızlı olmasıdır [1]. Fotonik, bu sebeple birçok teknolojik alanda öne çıkmaktadır. Bilgi ve iletişim teknolojisi, güneş pilleri, nano ölçekli karakterizasyon, ziraat, sanat, sağlık ve aydınlatma söz konusu teknolojik alanlardan bazılarıdır [2].

Bahsi geçen teknolojik alanlardan aydınlatma, tarih boyunca insanoğlunun yaşamında hep önemli bir yer teşkil etmiştir. Bu sebeple insanoğlu güneş ışığının yerine alternatif aydınlatma kaynakları arayışında olmuştur. Söz konusu alternatif kaynaklar 500.000 yıl önce ateşin bulunması ile başlayıp gaz lambaları ile devam etmiştir. Bilim ve teknolojideki gelişmeler ile daha farklı aydınlatma kaynakları elde edilmeye başlanmıştır. 1879 yılında Edison'un akkor lambayı keşfi, elektrik enerjisinden görünür ışığın elde edilmesinin başlangıcıdır. Bunun ikinci aşaması ise 1937 yılında floresan lambanın icadı ile olmuştur. Akkor lambalar 15-25 lm/W değerinde etkinlik faktörüne, 1000 saat ömre ve elektriğin sadece %5'ini ışığa dönüştürebilme kapasitesine sahip iken floresan lambaların 60-100 lm/W değerinde etkinlik faktörüne, yaklaşık 10000 saat ömre ve elektriğin %20'sini ışığa dönüştürebilme kapasitesine sahip olması, aydınlatma alanındaki gelişimin ilk iki aşamasındaki farkı göstermektedir [3].

20. yüzyılın sanayi devrimleri sonucu çevresel kirlilikler artmış, enerji tasarrufu ve verimliliği de önemli hale gelmiştir. Her ne kadar insanoğlunun yaşamını değiştirmiş olsalar da, akkor lambaların ve floresan lambaların cıva, sülfür oksit, azot oksit ve karbondioksit gibi çevre kirliliğine sebep olan maddeler içermesi, ömürlerinin kısa ve verimlerinin düşük olması aydınlatma teknolojisindeki yeni gelişmelerin sebepleri olmuştur [3].

Elektrik enerjisini yarıiletken malzemeler ve aygıtlar kullanarak ışığa dönüştüren yeni nesil teknoloji olarak bilinen katıhal aydınlatma, akkor ve floresan lambalar

gibi yukarıda sözü edilen zehirli maddeleri ihtiva etmedikleri için doğa dostu bir kaynaktır. 50000 saatlik uzun bir ömre sahip olması da atık miktarını azaltır ve çevre kirliliğini önler. Ayrıca harcanan elektriğin çok büyük kısmını ışığa dönüştürebilmeleri sayesinde enerji verimlilikleri yüksektir. Bu da enerjide büyük bir tasarruf anlamına gelmektedir. Katıhal aydınlatma böylece çevre kirliliği, enerjide verimlilik ve enerji tasarrufu gibi çağımızın en önemli problemlerine çözüm üreten, aydınlatma endüstrisinin devrim niteliğindeki üçüncü aşamasıdır [3].

Katıhal aydınlatmada spektral güç dağılımı, renk oluşumu ve sıcaklığı, polarizasyon ile yayınlanma spektrumu kontrol edilebilmekte ve ayarlanabilmektedir. Katıhal aydınlatma bu yönüyle akıllı teknoloji olarak nitelendirilir. Akıllı teknoloji olması sebebiyle katıhal aydınlatma genel aydınlatma teknolojisinin yanı sıra fiberoptik malzemeler, dijital ekranlar, ulaşım, tarım, yüksek enerji endüstrisi, ölçme bilimi, savunma sanayisi ve sağlık sektörü gibi çok geniş uygulama alanına sahiptir [3,4].

Işık yayan diyotlar (LED) ve organik ışık yayan diyotlar (OLED) birer katıhal aydınlatma cihazlarıdır. LED'ler, içinden elektrik akımı geçtiğinde dar spektrumlu ışık üretirler. Yapılarında periyodik cetvelin III-V grubu yarıiletken malzemeleri veya inorganik lüminesans malzemeleri bulunur. İlk kez Holonyak ve Bevacqua tarafından 1962 yılında patentlenmiştir. LED'ler o dönem için sadece kızılötesi (IR) bandında ışık yayınlarken günümüzde morötesi (UV) bandından IR bandına kadar değişebilen dalgaboylarında ışın yayabilmektedirler [3]. Ticari beyaz-LED üretiminde 2 yaklaşım vardır. Bunlardan ilki InGaN mavi LED'i sarı ışık yayınlayan fosforla kaplamadır. Yaygın kullanıma ve yüksek lüminesans verimine karşın renk ayarlama indisinin düşük olması (CRI <80) ve ilişkili renk sıcaklık değerinin yüksek olması (CCT >6000K) bu yöntemin dezavantajlarından. Diğer bir yaklaşım ise iki ya da üç farklı fosforu kapsülleyerek mavi LED ile uyarmaktır. Bu yöntemle çok yüksek CRI değerlerine ulaşılsa da bu yöntemin dezavantajı hazırlanma koşullarının zorluğu ve yayınlanan rengin kararlılığının düşük olmasıdır. Sonuç olarak, her iki yöntemde de toz fosforları LED çipin üzerine sabitlemek için bir materyal (epoksi reçine) kullanılmakta ve bu, malzemede yüksek sıcaklık ve uzun zaman UV radyasyonuna maruz kalınması durumlarında LED çipin ömrünü kısaltmaktadır. Nadir toprak iyonu katkılı cam malzemelerin LED olarak kullanımında epoksi reçineye ihtiyaç duymamaları bunları toz fosfora iyi bir alternatif hale getirir. Ancak camların görece düşük olan lüminesans kuantum verimlerinin iyileştirilmesi gerekmektedir.

Klasik ışık kaynaklarından farklı özelliklere sahip ışınlar yayınlayan lazerler, bir başka önemli katihal aydınlatma uygulamasıdır. Lazerler, uyarılabilen ve uyarıldığında yayın yapabilen “aktif ortam”, aktif ortama enerji temin eden “uyarma mekanizması”, iyi düzeyde yansıtıcı özelliği olan “yansıtıcı ayna” ve ışığın içinden geçmesine izin veren “yarı saydam ayna” olmak üzere dört bileşenden oluşmaktadır. Lazerlerden çıkan ışık, yüksek genlikli, dar (yani yoğun), oldukça düz, aynı fazlı, paralel, tek renkli ve güçlü bir ışın demeti halindedir. Lazerler fiber optik kablolar, demir ve çelik gibi birçok malzemenin kesilme, delme ve kaynak işlemleri, holografi ve ölçü bilimi, haberleşme, yüksek hız fotoğrafçılığı ve sağlık sektörü gibi birçok uygulama alanına sahiptir [5,6].

Camlar, yapılarında metaloksit ve nadir toprak iyonlarını bolca çözebilme yetenekleri sayesinde katihal aydınlatmada aktif ortam olarak kullanılırlar. Camların optik ve lüminesans özelliklerini geliştirmek, kalite ve maliyette optimum değerde cam elde etmek amacıyla malzemelerin bilinen özelliklerinden yola çıkılarak farklı amaçlara yönelik çok çeşitli camlar sentezlenmektedir.

Cam malzemelerin çeşitli sentezlenme yöntemleri vardır. Sıvı içerisinde dağılmış nanoboyutlu katı parçacıkların olduğu fazdan (sol) kümelenmesi sonucunda sıvı içerisinde üç boyutlu ve sürekli bir ağ yapısı olduğu faza (jel) geçiş olarak tanımlanabilen sol-jel yöntemi bu yöntemlerden bir tanesidir. Ekonomik ve düşük sıcaklıkta uygulanabilen bir yöntem olmasına karşın çok aşamalı ve zaman alıcı olması, amorf yapıda malzeme üretimine kısıtlı imkân vermesi nedeniyle sol-jel yöntemi daha az tercih edilen sentezleme yöntemidir. Cam yapıcı malzemelerin homojen olarak karıştırılması, eritilmesi ve daha sonra oda sıcaklığında termal strese maruz kalmaması için cam geçiş sıcaklığının altında tavlama aşamalarından oluşan eritme-tavlama yöntemi, aşamalarının az olması, amorf yapıda malzeme üretimine imkân vermesi gibi nedenlerden dolayı çok tercih edilen yöntemlerden biridir.

Teknolojide ve bilimsel çalışmalarda kullanılmak üzere sentezlenecek camlardan en iyi sonuçların elde edilebilmesi için malzeme seçimi çok önemlidir. İstenilen amaçlara uygun optik ve lüminesans özellikler taşıyan camlar elde edebilmek için çeşitli cam yapıcı malzemeler ile sentezlenmiş birçok cam vardır. Bunlardan oksit camlar, kimyasal olarak kararlı malzemelerdir. Silikat (SiO_2), germanat (GeO_2),

tellürit (TeO_2) ve fosfat (P_2O_5) gibi malzemelerin bulunduğu oksit tabanlı cam grubunda yer alan borat (B_2O_3) camları, cam oluşturma kabiliyeti başta olmak üzere, nadir toprak iyonu çözücü kapasitesinin ve ısı kararlılığının yüksek olması, erime sıcaklığının düşük olması gibi üstün özelliklere sahiptir [7,8]. Malzeme seçiminde önemli olan bir başka husus, çalışmaların maliyetini ve sürdürülebilirliğini doğrudan etkileyen, malzemelere ulaşılabilirlik ve kaynakların bolluğudur. Malzeme seçimindeki etkenler bu açıdan değerlendirildiğinde bor tabanlı camlar avantajlıdır. Çünkü bor mineralleri doğada bol miktarda bulunur. Hatta doğada bulunan 230 çeşit bor mineralinin birçoğu ülkemizde de bulunmaktadır. Dünya bor rezervinin %73,4'ü ülkemizde olup endüstriyel açıdan en önemli bor bileşiklerinden olan kolemanitin en büyük rezervi de ülkemizedir [9]. Doğada ve hatta ülkemizde bolca bulunmasından dolayı bu çalışmada bor tabanlı camlar sentezlenmiştir.

Bahsedilen üstün özellikleri sebebiyle sentezlenecek borat camının kimyasal ve termal kararlılığını, dayanıklılığını, nadir toprak çözme kapasitesini ve lüminesans verimliliğini artırmak, fonon enerjisini düşürmek amacıyla belirli oranlarda bizmut oksit (Bi_2O_3), alüminyum oksit (Al_2O_3), lityum oksit (Li_2O) eklenerek bizmutborat taban camı sentezlenmiştir.

Nadir toprak iyonları, birden fazla uyarılma seviyeleri, optik uyarmaya elverişli yapıları, uzun ömür süreleri, UV ve yakın kızılötesi (NIR) spektral bölgelerdeki şiddetli soğurma ve yayınlanma bandları gibi özellikleri sebebiyle çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanılan camlara katılanmaktadır. Nadir toprak iyonları arasında yer alan Eu^{+3} iyonları keskin yayınlanma bandları, monokromatik ışığı, daha uzun bozunma zamanı, basit enerji seviyeleri ile lüminesans çalışmalarında ilgiyi üzerlerine çekmektedirler. Bu sebeple Eu^{+3} iyonlarının katıldıkları cam kompozisyonlarında yaptıkları etkiler büyük merak uyandırmaktadır [10,11,12]. Basit enerji seviyeleri ve $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ elektronik geçişlerinin yerel çevreye hassas olmasından dolayı katıldıkları camlardaki bağ yapıları hakkında önemli bilgiler sağlar. Ayrıca, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ enerji seviyeleri arasındaki büyük enerji farkı sayesinde yüksek kuantum verimine sahiptirler. Yüksek kuantum verimi ile katıldıkları camlarda kırmızı bölgede güçlü yayınlanma ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ geçişi) elde edilir. Bu güçlü yayınlanma, Eu^{+3} iyonlarını kırmızı lazerlerde ve kırmızı LED'lerde vazgeçilmez kılmaktadır. Eu^{+3} iyonları, bahsedilen tüm bu sıra dışı özellikleri göz önüne alınarak kırmızı lazerler ve kırmızı LED'lerin yanı sıra diğer katıhal lazerlerde,

katıhal aydınlatmalarda, plazma ekran panellerinde ve geliştirilmekte olan yeni optik cihazlarda sıkça kullanılmaktadır [10, 11,12,13,14,].

Bu tez çalışmasında, çeşitli konsantrasyonlarda Eu^{+3} nadir toprak iyonu ile katkılanmış bizmutborat camları sentezlenmiştir. Sentezlenen camların yapısal, optik ve lüminesans özellikleri X-ışını toz kırınımı (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR), soğurma, geçirgenlik, fotolüminesans (PL), bozunma zamanı ve renk koordinat ölçümleri kullanılarak belirlenmiştir. Geçiş olasılıkları (A), ışın bozunma süreleri (τ_R), dallanma oranı (β_R) ve yayılma tesir kesiti (σ_p^E) gibi önemli ışın özellikleri Judd-Ofelt teorisi ışığında hesaplanmıştır. Sentezlenen malzemelerin kırmızı LED ve kırmızı lazerler gibi fotonik uygulamalarda kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Doğada kendiliğinden oluşabildiği gibi yüzyıllardır insan eliyle de yapılabilen camlar günlük hayatımızın büyük bir kesiminde bulunmaktadır. Miktarları arasında belirli oranlar bulunan çeşitli malzemeler ile elde edilen camlar, günlük hayatımızın yanı sıra teknolojik hayatta da önemli bir bileşendir. Camlar, inorganik maddelerin belirli oranlarda karıştırılarak yüksek sıcaklıklarda eritilip soğutulmasıyla oluşan, viskozitesi yüksek, şeffaf ve amorf (düzensiz) yapıdaki malzemelerdir. Erime sıcaklığı üzerine çıkartılmış malzemenin soğutulma işleminin, kristallenme olmaması ve amorf yapının oluşabilmesi için hızlı olması büyük önem teşkil etmektedir [15]. Farklı elementlerin birleşimi ile çok çeşitli camlar elde edilmiştir. Örneğin organik camlar, karbon-karbon zincirlerinden oluşmaktadır. Bir başka cam grubu olarak nitelendirebileceğimiz halid camlara örnek olarak, silikat camlarına benzerliği ile bilinen berilyum florür tabanlı camlar, suda kolayca çözünen ve pratikte kullanımı çok az olan çinko klorür tabanlı camlar ve yüksek iyonik yapıdaki florozirkonat camları verilebilir. Periyodik cetvelin VIA grubunda yer alan ve kalkojenit olarak isimlendirilen elementlerden sülfür (S), selenyum (Se) ve tellür (Te) ile oluşturulan camlar kalkojenit camlardır. Kalkojenit camlara IVA grubundaki silisyum (Si), germanyum (Ge) ve kalay (Sn) ile VA grubundaki fosfor (P), arsenik (As), antimon (Sb) ve bismut (Bi) katkılanabilmektedir. Kalkojenit camlar eğer halid içeriyorsa kalkohalid camlar olarak isimlendirilir. Metal ve metaloid (P, Si, Ge ve B) atomlarından oluşan amorf yapı da cam çeşitlerine örnektir. Burada sıvı haldeki metal-metaloid alaşımının soğuma sürecinde metaloid atomları, kristalleşmeyi önleyerek camın temel unsuru olan amorf yapının oluşmasını sağlar. Bu tür camlar sadece ince şeritler ve filmler şeklinde elde edilebilir [15].

Camları oksit ve oksit olmayan camlar olarak kategorize ettiğimizde; yapılarında inorganik esas madde olarak sülfürler, tuzlar, karbonatlar ile bazı metalik bileşikler bulunan oksit olmayan camlar, kimi teknolojilerde kullanılıyor olsalar da kristalleşmeye yatkınlık, ısıya ve neme karşı hassaslık, görünür bölgede opaklık gibi dezavantajlı özelliklere sahiptirler. Mühendislikte ve optik araştırmalarda oksit olmayan camlara kıyasla çok daha fazla tercih edilen oksit tabanlı camlara örnek, silikat, fosfat, tellürit, germanat ve borat camlarıdır. Oksit tabanlı bu camlar, nadir toprak çözme kapasitelerinin, kimyasal dayanıklılıklarının ve termal kararlılıklarının yüksek olması gibi özellikleri sayesinde fotonik uygulamalarda ve

endüstride sıklıkla kullanılmaktadır [16,17]. Silikat camları, yapılarının nadir toprak elementlerinin katkılanmalarına elverişli olmaları sebebiyle, başta fiber optik lazerler ile yükselteçler olmak üzere çok geniş bir alanda kullanılmaktadır [17]. Yüksek termal genleşme katsayısı, düşük erime sıcaklığı ve yüksek UV geçirgenliği gibi özellikler, fosfat camlarının dikkat çeken özellikleri arasında sayılabilir [18]. Tellürit camlara üç değerlikli nadir toprak iyonları katkıldığında görülen düşük erime sıcaklığı (~ 800 °C), yavaş kristalleşme oranı, geniş spektral bir bölgede (0.3-6.0 μm) şeffaflık, mekanik ve kimyasal dayanıklılık, yüksek kırılma indisleri gibi karakteristik özellikleri sayesinde verimli bir lüminesans elde edilebilmektedir [19]. Ancak TeO_2 , camlarda ana madde olarak bulunsa dahi tek başına cam yapıcı özelliği olmadığından ağır metal, alkali oksit veya halojenür gibi ikinci bir bileşenin eklenmesi ile cam yapıcılık formu kazandırılabilir [20,21,22,23]. Optik uygulamalarda yüksek lüminesans verimi sağlayan düşük fonon enerjisi, germanat camlarının önemli özelliklerindedir [24]. Ayrıca germanat camları, atomik çaplarının nispeten büyük olmasından dolayı IR bölgesi ışınları için iyi bir geçirgenliğe sahiptir [25]. Bu oksit tabanlı camların her birinin ayrı ayrı sahip olduğu bu özelliklerin birçoğuna sahip olan, bilimsel çalışmalarda ve teknolojik uygulamalarda beklentileri üst seviyede karşılayarak çokça tercih edilen camlar borat camlarıdır. Örneğin, silikatlar cam yapıcı olarak çokça kullanılmakta ise de borat camları daha üstün cam yapıcı olarak bilinmektedirler [26]. Yüksek şeffaflık ve kimyasal dayanıklılık ile termal kararlılık gibi istenen birçok özelliğe sahiptirler. Nadir toprak iyonlarını çözme kapasitelerinin yüksek olmasının yanı sıra fotonik uygulamalar açısından önem arz eden optimum optik band genişlikleri, korozyon dirençleri, yüksek yoğunlukları, iyi IR iletimleri ve yüksek mekanik kararlılıkları gibi avantajları da vardır. Bununla birlikte yüksek fonon enerjisine (~ 1300 cm^{-1}) sahip olmaları ise borat camlarının dezavantajıdır. Fotonik uygulamalar açısından istenmeyen bu durum, ışımalı geçişlerin baskılanmasına, ışımalı olmayan geçişlerin artmasına ve böylece kuantum veriminin düşmesine neden olur. Bu sorunun üstesinden camlar ağır metal oksitler eklemek suretiyle fonon enerjileri düşürülerek gelinir. Ayrıca borat camları, neme dayanıklılığı ve kararlılığı daha yüksek bir yapıya dönüşüp silikatlara ve fosfatlara oranla daha yoğun lüminesans çıktısı verebilir [27].

PL, malzemenin bir foton soğurarak bir elektronun daha yüksek uyarılmış elektronik seviyeye uyarılması ve ardından elektronun daha düşük enerji seviyesine

inerken bir foton yayınlaması olayıdır. Nadir toprak içeren kompozisyonlar PL'in en iyi gözlemlendiği malzemelerdir. Çeşitli nadir toprak iyonlarının farklı cam kompozisyonlarına katılınması ile fiziksel ve optik özellikleri birbirinden farklı malzemeler elde edilir. Bunlar cep telefonu ve bilgisayar gibi cihazların ekran ve sabit disklerinden, tıp alanında kullanılan birçok cihaza, yüksek enerji teknolojilerinden, savunma sanayisine kadar geniş uygulama alanı bulunmaktadır [7].

Nadir topraklar, 21 atom numaralı skandiyum, 39 atom numaralı itriyum ile periyodik cetvelde 57 atom numaralı lantanyumla 71 atom numaralı lütesyum arasındaki elementler olup lantanitler olarak da bilinmektedirler. Nadir toprak iyonları hafif ve ağır olmak üzere iki grupta ele alınmaktadır. Lantan (La), seryum (Ce), praseodim (Pr), neodimyum (Nd), prometyum (Pm) ve samaryum (Sm) hafif nadir toprak iyonları grubunda yer alırken itriyum (Y), evropiyum (Eu), gadolinyum (Gd), terbiyum (Tb), disprozyum (Dy), holmiyum (Ho), erbyium (Er), tulyum (Tm), iterbiyum (Yb) ve lutesyum (Lu) ağır nadir toprak iyonları grubunda yer alır. Nadir toprak iyonları, 4f enerji seviyeleri tam dolu olmayan bir elektronik yapıya sahiptir. Bazıları +2 değerlik alabiliyorsa da genellikle en kararlı oldukları durum olan +3 değerliğinde bulunurlar. Nadir toprak iyonları birden fazla uyarılma seviyeleri, optik uyarılmaya elverişli yapıları, uzun ömür süreleri, UV ve NIR spektral bölgelerdeki şiddetli yayınlanmalarından dolayı optik çalışmalar için sentezlenen cam sistemlerine katılanmaktadır [10,12,16].

Yapılan birçok bilimsel çalışmada nadir topraklar farklı cam kompozisyonlarına katılmış ve çok farklı sonuçlar gözlemlenmiştir. 1961 yılında üretilen Nd^{+3} iyonu katkılı camlar ilk katıhal lazerlerinden biri olmuştur [28]. Entegre optik cam lazeri ilk kez 1974 yılında aynı malzeme grubu kullanılarak geliştirilmiştir [29]. Nd^{+3} iyonu katkılı camlarda ayrıca IR bölgesinden görünür bölgeye yüksek enerjiye dönüşüm (up conversion) lüminesansı gözlemlenir [30]. İletişimin optik iletişim ile sağlanmaya başlaması nadir toprak iyonu katkılı camlar ile ilgili çalışmaların yoğunlaşmasını sağlamıştır. Er^{+3} iyonu katkılı camlar, fiber optik iletişim sistemlerinin geliştiği 1980'lerin sonunda, üzerinde yoğun bir şekilde çalışılan bir malzeme grubu olmuştur [7]. Sm^{+3} iyonları mükemmel kırmızımsı turuncu lüminesans yayınlamaya sahip olmaları sonucu bu iyonla katkılı camlar katıhal aydınlatma ve renkli ekranlarda kullanılmalarının yanı sıra medikal görüntüleme, yüksek yoğunluklu optik depolama, sıcaklık sensörleri ve denizaltı iletişimi gibi farklı kullanım alanlarına da sahiptir [31,32]. Ce^{+3} katkılı camlar hızlı

cevap, düşük maliyet ve kolay şekil alabilme gibi özelliklerinden dolayı tıbbi görüntüleme, güvenlik, yüksek enerji ve nükleer fizik sintilatörleri için geliştirilmekte olan malzemelerdir [7]. Dy^{+3} iyonu katkılanarak, sarı ve mavi yayınlanmalarının uygun kombinasyonu ile beyaz ışık elde edilebilir. Beyaz ışık yayan diyotlarda (W-LED), lambalarda, ekranlarda, sarı lazerlerde ve x-ışını sintilatörlerinde Dy^{+3} iyonları kullanılmaktadır [33]. Gd^{+3} iyonları lüminesans verimliliğini arttırdığı gibi günümüzde cilt hastalıklarının tedavisi için fototerapi lambalarına entegre edilecek uygun UV ışık kaynaklarında kullanılmaktadır [34]. En şiddetli mavi yayınlanma gösteren Tm^{+3} iyonu katkılı camların lazer ortamı, fiber optik yükseltici, medikal lazerler, W-LED ve yüksek enerjiye dönüştürücü gibi birçok uygulama alanı vardır [35,36].

Basit enerji seviye diyagramları, keskin yayınlanma bandları, monokromatik ışık ve uzun ömür süresi nadir toprak iyonları arasında yer alan Eu^{+3} iyonlarının karakteristik özelliklerindedir. Eu^{+3} iyonu katkılanmış camlar ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ geçişinden kaynaklanan ve kırmızı bölgede yer alan şiddetli yayınlanma verirler. Bu güçlü kırmızı yayınlanma Eu^{+3} iyonlarını diğer nadir toprak iyonlarından ayırarak bu iyonun cam malzemelere katkılanarak başta kırmızı lazerler olmak üzere kırmızı LED'ler, dijital ekranlar ve tıbbi cihazlar gibi birçok uygulamada kullanılmasına yol açmıştır [11,12].

Birçok çalışmada, Eu^{+3} iyonları farklı cam gruplarına katkılanarak malzemenin yapısal, mekanik, elektrik, termal ve lüminesans özellikleri incelenmiştir. Eu^{+3} iyonu katkılanmış çinko silikat camlarının yapısal ve optik incelemeleri sonucunda gözlemlenen kırmızı yayınlanmanın, söz konusu camların W-LED'ler ve plazma ekranları gibi birçok optik uygulamada kullanılabileceğini göstermiştir [37]. Kalay florofosfat camlarına katkılanarak yapılan bir çalışmada, Sn^{+2} aktivasyon merkezleri ve Eu^{+3} iyonlarının yayınlanmaları birlikte ele alındığında yayınlanma ışığının, uyarma dalgaboyunun ayarlanması ile soğuk beyazdan sıcak beyaza dönüşebildiği bulunmuştur [38]. Bir başka çalışmada Eu^{+3} iyonu katkılanmış bizmut fosfat camlarının kırmızı ekran uygulamaları için iyi bir potansiyeli olduğu sonucuna varılmıştır [39]. Bileşiminde gadolinyum iyonu içeren borogermanat [40] ve oksiflorür silikat [41] camlarına Eu^{+3} iyonları katkılanması sonucu, Gd^{+3} iyonlarından Eu^{+3} iyonlarına enerji geçişi gözlemlenmiş ve bu durumun Eu^{+3} iyonlarının lüminesans şiddetini arttırdığı bulunmuştur. Eu^{+3} iyonu katkılanmış

tellürit camlarının termal ve mekanik özelliklerinin yanı sıra lüminesans şiddetinin ve bozunma zamanının sıcaklık ile nasıl değiştiği incelenmiştir [42]. Eu^{+3} iyonları katkılanmış bir başka tellürit tabanlı cam çalışmasında, bu camların hem iyi bir lazer malzemesi hem de elektrolüminesans uygulamalarında ciddi bir potansiyel olduğu görülmüştür [43]. Eu^{+3} iyonlarının germanat camlarına katkılanmış çalışmalar da mevcuttur. Bizmut germanat cama katkılanarak sentezlenmiş cam örneklerinin spektroskopik incelemelerinde, UV dalgaboyundaki uyarılarda Eu^{+3} iyonunun konsantrasyonu arttıkça şiddetlenen kırmızı yayınlanma görülmüştür. Kuantum verimi, ışımalı geçiş olasılığı, yayınlanma tesir kesit ve dallanma oranı gibi lazer özelliğini belirleyen parametreler için elde edilen yüksek değerler bu camların lazer uygulamalarında kullanılabileceğini göstermiştir [10].

Birçok cam grubuna katkılanan Eu^{+3} iyonları, rezerv miktarının bol olması ile birlikte cam yapıcılık, yüksek nadir toprak iyon çözücü kapasitesi, düşük erime sıcaklığı, yüksek ısı kararlılığı ve geçirgenliği gibi üstün yapısal ve fiziksel özelliklere sahip borat camlarına da katkılanmaktadır. Borat tabanlı camların bazı dezavantajlı özellikleri de vardır. Bunların başında ışımalı yayınlanmayı engelleyip ışımsız geçişlere yol açan, bu sebeple de kuantum veriminin ve lüminesans şiddetinin düşmesine neden olan yüksek fonon enerjisine sahip olmaları gelir [44]. Yüksek fonon enerjisi ağır metal iyonların eklenmesiyle düşürülebilmektedir. Sentezlenecek borat cama Bi_2O_3 eklenerek fonon enerjisi düşürülmüş, böylece kuantum verimi ve lüminesans şiddeti de artırılmıştır [13,44]. Ayrıca bizmut eklenmesi, borat camlarının kimyasal kararlılığının da artmasını sağlamıştır. Bizmut ayrıca camlarda yüksek yoğunlukta ise cam yapıcı, düşük yoğunlukta ise cam düzenleyici görevi görebilir [14]. Bununla birlikte, Li_2O 'ın camlarda termal kararlılığı artırdığı ve fonon enerjisini indirgediği bulunmuştur [45,46]. Borat camlarına düşük konsantrasyonda Li_2O eklenmesi ile kristallenme riski azaltılırken PL kuantum verimi artırılabilir [47]. Fosfat camları kadar olmasa da düşük erime sıcaklığına sahip olan borat camlarına Li_2O eklenerek daha düşük sıcaklıkta erimesi sağlanmıştır. Ancak bu durum cam yapısındaki bağların gücünü zayıflatır ve viskoziteyi azaltır. Li_2O 'ın etkisiyle azalan bağ gücünü ve viskoziteyi arttırmak için Al_2O_3 eklenmesi lityum borat cam sistemlerinde aynı zamanda dayanıklılığı ve kimyasal kararlılığı arttırmış, lüminesansı iyileştirmiş, daha fazla nadir toprak iyonu çözülmesini sağlamış ve higroskopikliği azaltmıştır [48,49].

Yapılan literatür çalışması neticesinde elde edilen bilgiler ışığında, borat camları tercih edilmiştir. Borat camlarının yapısal ve optik bazı özelliklerinin iyileştirilmesi

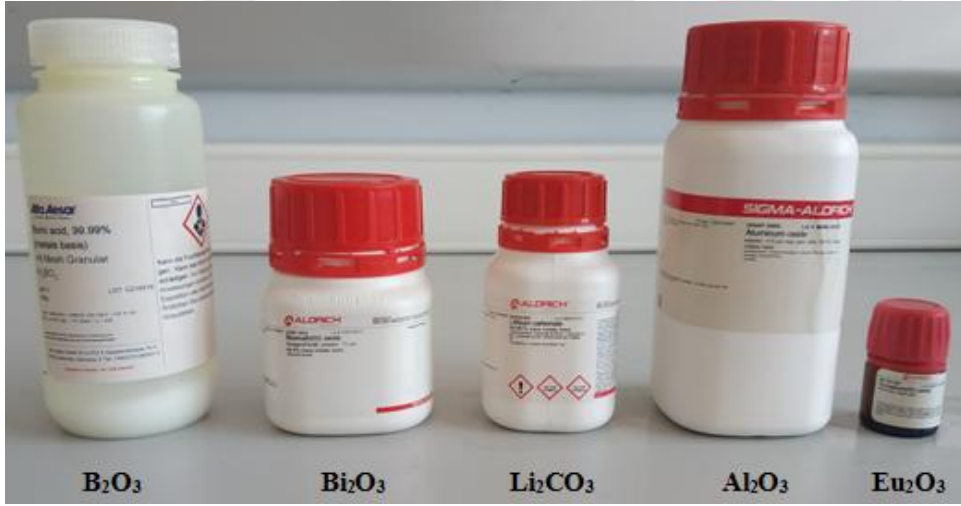
ve sözü edilen dezavantajlarının giderilmesi amacıyla bu camlara Bi_2O_3 , Li_2O ve Al_2O_3 eklenmiştir. Kırmızı lazerler ve kırmızı LED'ler ile birçok katıhal uygulamasında avantaj sağlayan keskin ve ayrık bandlar ile kırmızı bölgedeki şiddetli yayınlanmalara sahip olmasından ötürü Eu^{+3} iyonları söz konusu bizmutborat camlarına değişik konsantrasyonlarda katkılanmıştır. Sentezlenen camların fotonik uygulamalarda kullanılabilirliğini belirlemek üzere yapısal, optik ve lüminesans karakteristikleri ile birlikte Judd-Ofelt teorisi kullanılarak lazer özellikleri araştırılmıştır.

Sentezlenen materyaller ve uygulanan yöntemler izleyen bölümde ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Sentez

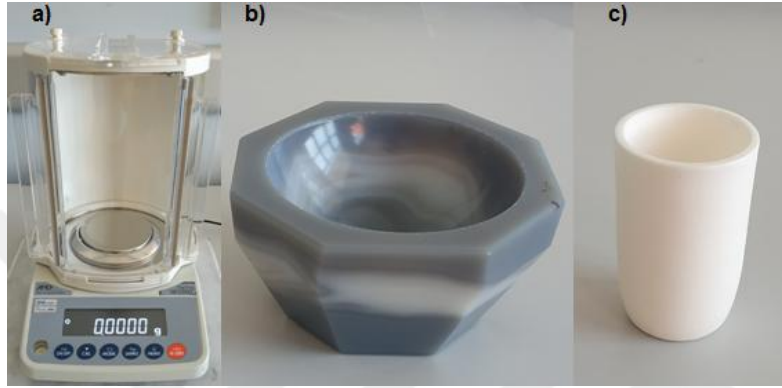
Cam malzemeler eritme-tavlama yöntemi ile B_2O_3 (%99.99), Bi_2O_3 (%99.9), Li_2CO_3 (%99.997), Al_2O_3 (%99.5), ve Eu_2O_3 (%99.9) oksit tozları (Şekil 3.1) kullanılarak $(65-x)B_2O_3-10Bi_2O_3-15Li_2O-10Al_2O_3-xEu_2O_3$ (% mol) kompozisyonunda Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Fizik Bölümü Lüminesans Laboratuvarı'nda sentezlenmiştir.



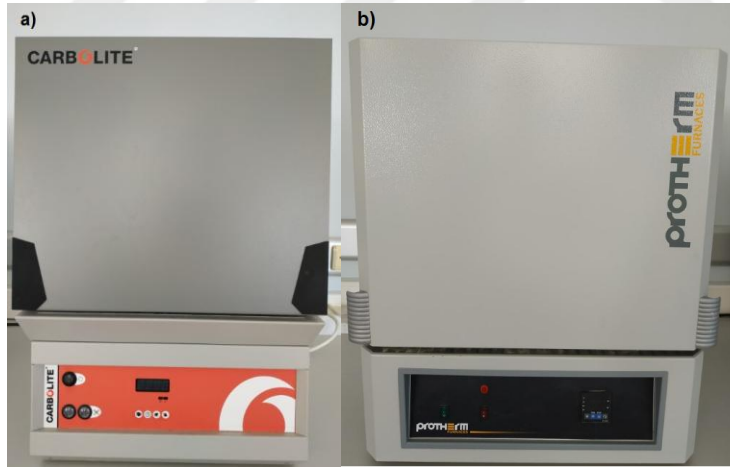
Şekil 3.1 Oksit tozlar.

İlk olarak $x=0$ için taban cam sentezlenmiş daha sonra $x=1, 2, 4, 6$ değerlerinde Eu_2O_3 katkılı camlar sentezlenmiş ve Eu_2O_3 katkı oranlarına göre BBAL, BBAL1Eu, BBAL2Eu, BBAL4Eu ve BBAL6Eu olarak isimlendirilmiştir. Ayrıca bizmut içermeyen $71B_2O_3-15Li_2O-10Al_2O_3-4Eu_2O_3$ kompozisyonundaki cam BAL4Eu olarak isimlendirilmiştir.

Şekil 3.2'de görülen 10^{-4} hassasiyetteki AND marka HR-250AZ model hassas terazi kullanılarak, toplamda yaklaşık 10 g olarak hazırlanan oksit tozlar, agat havan içerisinde homojenliğin sağlanması için karıştırılmış, daha sonra alümina kroze içerisinde oda sıcaklığından itibaren $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlanan Şekil 3.3.a'da görülen Carbolite marka yüksek sıcaklık fırınına koyulmuş ve 40 dk bu sıcaklıkta tutulmuştur.

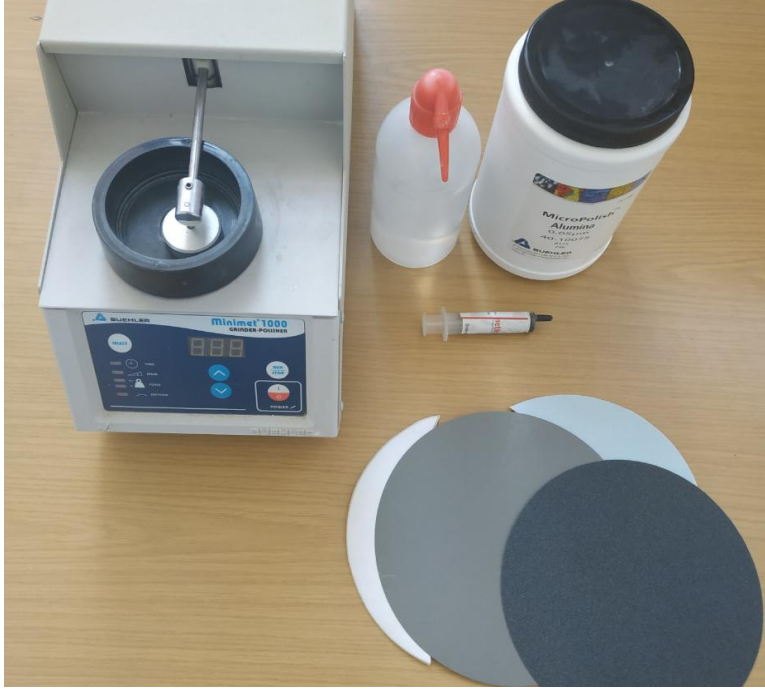


Şekil 3.2 Hassas terazi (a), agat havan (b) ve alümina kroze (c).



Şekil 3.3 Yüksek sıcaklık fırını (a) ve tavlama fırını (b).

Malzeme yüksek sıcaklık fırından alınarak, tavlama işlemine tabi tutulmak üzere 425 °C'ye kadar ısıtılmış Şekil 3.3.b'te görülen Protherm marka kül fırını içerisindeki çelik kaba döküm işlemi yapılmıştır. Daha sonra oluşabilecek termal strese karşı 425 °C sıcaklıkta fırın içerisinde 5 saat tavlama işlemine bırakılmıştır. 5 saatlik sürenin bitiminde fırın kapatılmış, malzemenin oda sıcaklığına gelmesi için fırının içerisinde beklemeye bırakılmıştır. Sentezlenen camlar optik ölçümler için Şekil 3.4'teki Buehler Minimet1000 marka cihaz kullanılarak zımparalama ve parlatma işlemlerine tabii tutulmuştur.



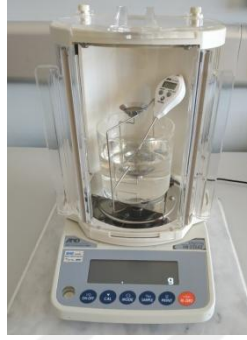
Şekil 3.4 Zımparalama ve parlatma cihazı ile zımparalar.

3.2. Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi

Sentezlenen camların birim hacim başına kütlelerini ifade eden yoğunlukları (ρ);

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

Arşimet bağıntısını esas alarak da çalışan AND marka HR-250AZ model hassas terazinin yoğunluk ölçme aparatları ve saf su kullanılarak (Şekil 3.5) ölçülmüştür. Bağıntıdaki ρ_h ve ρ_s sırasıyla havanın ve suyun yoğunluğunu, M_h ve M_s ise camın sırasıyla havadaki ve sudaki kütlelerini ifade etmektedir.



Şekil 3.5 Hassas terazi (yoğunluk ölçme aparatları ile).

Her bir örnek için 10 kez ölçüm yapılmış, sonuçların ortalaması yoğunluk ölçümünün sonucu olarak kaydedilmiştir. Aynı zamanda ölçümlere ait standart sapmalar da (s);

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

ifadesi yardımıyla hesaplanmıştır. Burada, x_i i'nci ölçümdeki değeri, x_{ort} ölçümlerin aritmetik ortalamasını ve n ise ölçüm sayısını temsil etmektedir.

Camların kırılma indisleri Schmidt and Haensch marka Abbe refraktometresi ile 589 nm (sodyum lamba) ışık kaynağı kullanılarak ölçülmüştür.

M örnekler için molekül ağırlığı, ρ yoğunluğu ve x nadir toprak iyonlarının yüzde mol oranı olmak üzere nadir toprak iyonu konsantrasyonu (N);

$$N = \frac{N_A \rho x}{M} \quad (3)$$

bağıntısı ile, molar hacim (V_M) ise;

$$V_M = \frac{M}{\rho} \quad (4)$$

bağıntısı ile hesaplanmıştır.

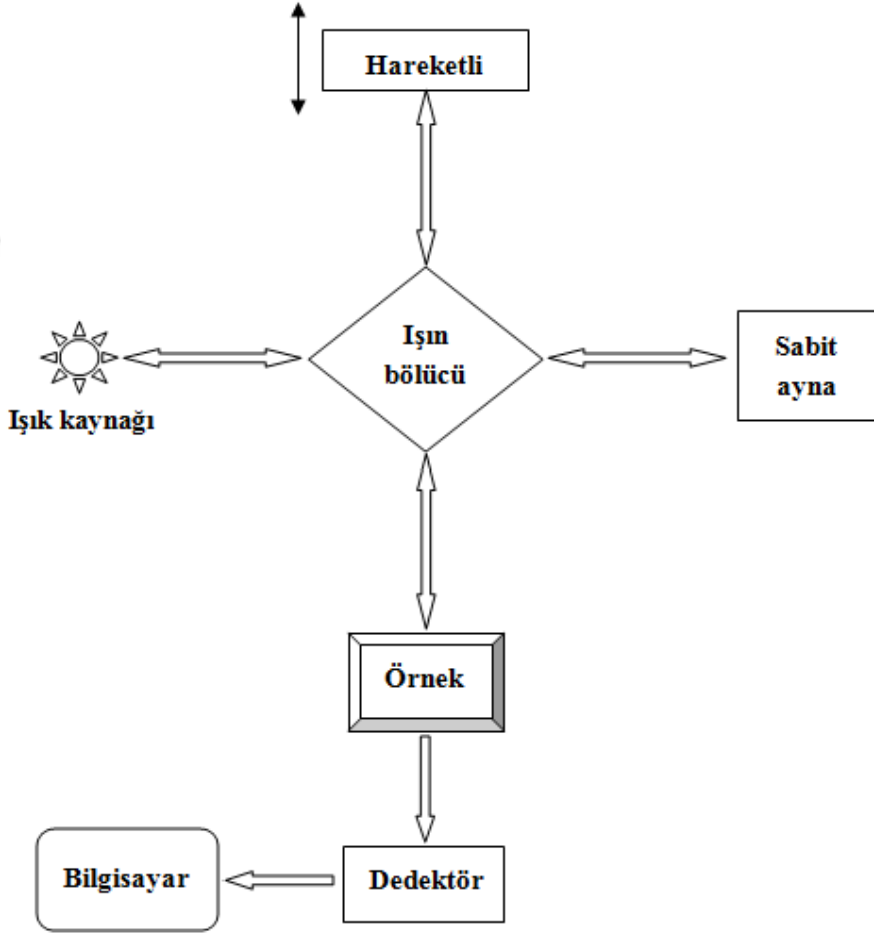
3.3. Yapısal Analizler

3.3.1. X-Işını Toz Kırınımı

Sentezlenen malzemelerin amorf yapıda olduğunu kontrol etmek üzere XRD yönteminden faydalanılmaktadır. Malzemeye gönderilen X-ışınları farklı açılarda ve farklı şiddetlerde saçılırlar. Elde edilen bu kırınım desenlerinde herhangi keskin bir bandın gözlenmemesi yapının amorf olduğunu doğrulamış olur. Düşük dalgaboyuna ve yüksek enerjiye sahip olan X-ışınları katı bir malzeme üzerine düşürüldüğünde malzeme içerisindeki elektronlar bu ışın demetini her yöne saçılmaya uğratar. Malzemedeki atomlar arası uzaklık ile aynı mertebedeki dalgaboyuna sahip X-ışınları kullanıldığında Bragg koşulunu ($n\lambda=2d\sin\theta$) sağlayan ışınlar birbirini güçlendirerek yapıcı girişim oluştururlar. Oluşan girişim deseninde elde edilecek tek geniş band, sentezlenen cam malzemenin amorf yapıda olduğunu, herhangi bir kristallelenme olmadığını gösterir. BBAL1Eu örneğinin XRD analizleri Thermo Scientific ARL X'TRA XRD cihazı ile hizmet alımı olarak gerçekleştirilmiştir. Kırınım deneyi $2\theta=5-90^\circ$ aralığında Cu-K α ışınları kullanılarak oda sıcaklığında $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ tarama hızı ile elde edilmiştir.

3.3.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Atomlar veya moleküller arası bağlarda var olan ve bunları tanımlamaya yarayan titreşimler, moleküllerin üzerlerine uygulanan elektromanyetik dalgaları soğurma sonucu değişime uğrar. Bu değişim, titreşim frekansına eşit frekansta bir fotonun soğurulması ile gerçekleşir. Bu sayede titreşimlerden yola çıkılarak bağlar tespit edilir ve moleküller tanımlanır. Molekülleri tanımlamak için, örnek üzerine gönderilen $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyları arasındaki yakın kızılötesi bölgeye ait ışınların, örnek tarafından soğurulması sonucu titreşimlerindeki değişimi inceleyen spektroskopiye FTIR spektroskopisi denir. Şematik gösterimi Şekil 3.6'da gösterilen FTIR spektrometresi, ışık kaynağı, ışın bölücü, sabit ve hareketli aynalar, dedektör ile bilgisayardan oluşmaktadır.



Şekil 3.6 FTIR spektrometresinin şematik gösterimi.

Kaynaktan çıkan ışın, ışın bölücüde ikiye bölünerek, iki ayrı ışın olarak sabit ve hareketli aynalara ulaşır. Bu aynalardan yansıyan ışınlar tekrar ışın bölücü oradan da malzemeye ve son olarak da dedektöre gelir. Hareketli aynadan gelen ışınlar ile sabit aynadan gelen ışınların kat ettikleri yollar arası mesafelerin değişik durumları için, yapıcı ve yıkıcı sonuçlar ile yapıcı ve yıkıcı etkilerin birlikte görüldüğü farklı şiddetteki sonuçlar gözlenir. Bu mesafelerin eşit olması durumu ile ışığın dalgaboyunun (λ) tam katları ($n\lambda$, $n=1,2,3,\dots$) veya ışığın dalgaboyunun yarım katları ($n\lambda/2$, $n=1,2,3,\dots$) kadar farklı olması durumunda yapıcı, dalgaboyunun çeyrek katı kadar ($n\lambda/4$, $n=1,2,3,\dots$) farklı olması durumunda ise yıkıcı girişimler görülür. Diğer durumlar için ise bu iki şiddet arasında sonuçlar elde edilir. Elde

edilen bu sonuçlar sinyal formatında olup interferogram olarak isimlendirilir. İnterferogramlar farklı şiddette, farklı dalgalıboylarında çok karmaşık sinyallerdir. Bu karmaşık sinyallerden frekans-şiddet spektrumu elde etmek için dedektörden sonra bilgisayarda Fourier Dönüşümü uygulanır [5].

Sentezlenen camların FTIR analizleri, Bruker Vertex 70v FTIR spektrometresi ile azaltılmış toplam yansıma (ATR) modunda 400-4000 cm^{-1} aralığında hizmet alımı olarak gerçekleştirilmiştir.

3.4. Optik Analizler

3.4.1. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi

Ultraviyole ve Görünür (UV-Vis) bölge soğurma spektroskopisi, ışın demetinin bir örnekten geçtikten sonra azalmasının veya örnekten ne kadarının geçtiğinin ölçülmesidir. Şekil 3.7.a'da gösterilen spektrofotometrede ışık kaynağı olarak UV bölge için (200-400 nm) döteryum lamba, görünür bölge için (400-800 nm) tungsten lamba kullanılmaktadır. Soğurma spektroskopisinde monokromatörler ışık kaynağından gelen ışığı tek dalgalıboylu demetlere ayırır. Her bir dalgalıboyludaki ışın demeti eşit şiddette ikiye ayrılır. Birinci kısım örnek üzerine düşürülmeden bilgisayara aktarılır. Bu ışın demetinin şiddeti I_0 olarak isimlendirilir. İkinci kısım ise örnek üzerine düşürülür. Örnek üzerine düşürülen ışın şiddeti belirli dalgalıboylu soğurulmaya uğrayarak daha az şiddetteki ışın demeti dedektöre, ardından bilgisayara aktarılır. Bu ışın demeti şiddeti ise I olarak isimlendirilir. Spektrometrenin basit bir şematik gösterimi Şekil 3.7.b'de verilmiştir. Burada elde edilen I_0 ve I değerleri ile optik yoğunluk (OD) değeri;

$$OD = \log \frac{I_0}{I} \quad (5)$$

bağıntısıyla hesaplanır. x örneğin kalınlığı olmak üzere soğurma katsayısı (α);

$$\alpha = \frac{OD}{x \log e} = \frac{2,303(OD)}{x} \quad (6)$$

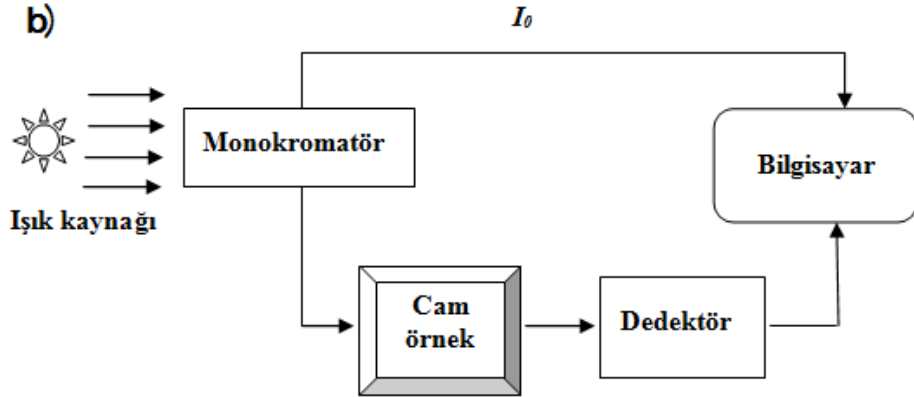
ile verilir. Ayrıca, spektrumdan elde edilen soğurma katsayısı (α) ile geçen ışın şiddeti (I);

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (7)$$

bağıntısıyla da bulunabilir. Ayrıca geçirgenlik ve soğurma değerleri;

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-OD} \text{ ve } A = 1 - \frac{I}{I_0} = 1 - 10^{-OD} \quad (8,9)$$

bağıntılarıyla hesaplanabilir [5].



Şekil 3.7 UV-Vis spektrometresi (a) ve spektrometrenin şematik gösterimi (b).

Amorf malzemelerin soğurma katsayısı, yüksek soğurma bölgesinde, gelen ışığın enerjisi ile aşağıdaki bağıntı yardımıyla ilişkilendirilebilir:

$$ahv = B(hv - E_g)^m \quad (10)$$

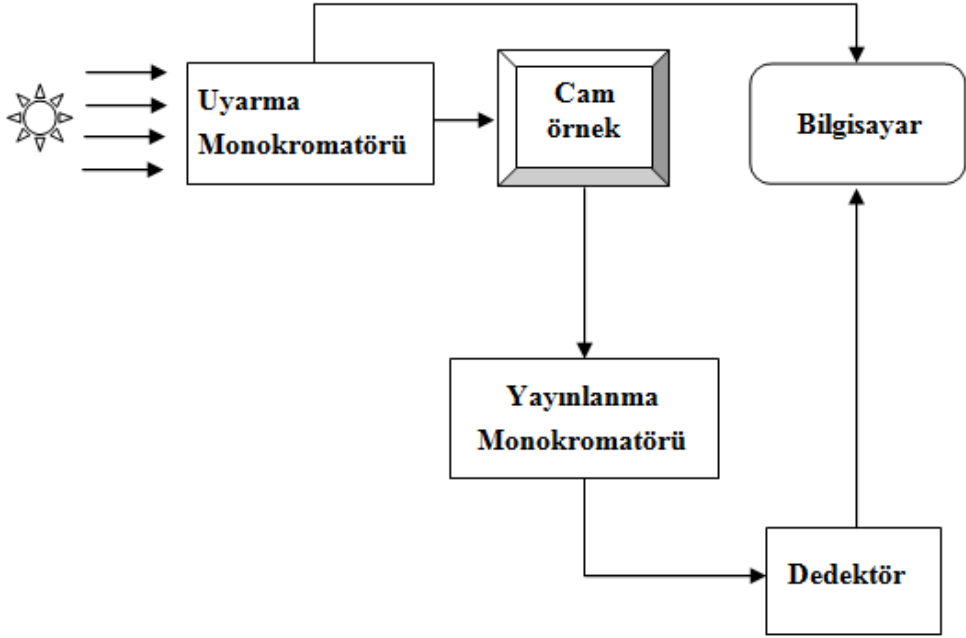
Burada, E_g optik band aralığını ve B band kuyruk parametresini göstermektedir. m ise 2, 3, 1/2, 1/3 değerlerini alabilen birimsiz bir sabittir ve bunlar, sırasıyla, dolaylı izinli, dolaylı yasaklı, doğrudan izinli ve doğrudan yasaklı geçişlere karşılık gelmektedir. Pek çok amorf ve cam malzemenin optik band aralıkları dolaylı ya da doğrudan izinli geçişlere sahip olduğu için $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ ve $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ grafiklerinin doğrusal kısmının ekstrapolasyonundan E_g değerleri elde edilir [10].

Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Fizik Bölümü Lüminesans Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Lamda 25 UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak sentezlenen örnekler için soğurma ve geçirgenlik spektrumları elde edilmiş, geçirgenlik ve soğurma değerleri, soğurma katsayısı (α) ve optik band aralığı enerjisi (E_g) hesaplanmıştır.

3.4.2. Fotolüminesans Spektroskopisi

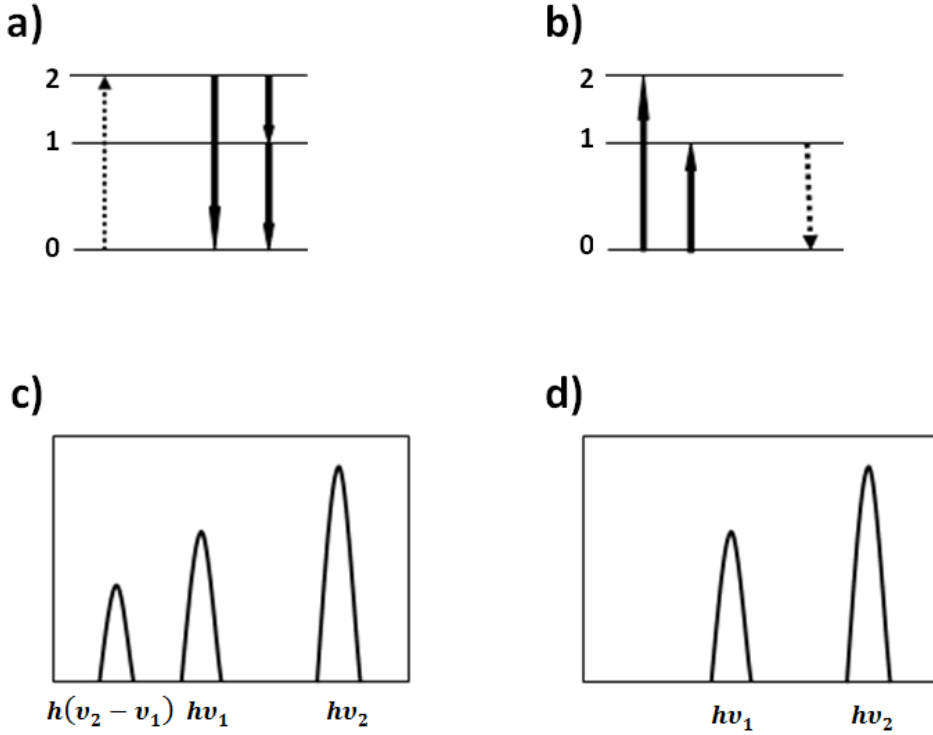
Fotonlar ile uyarılan elektronların düşük enerji düzeylerine yaptıkları ışımaları geçişler PL spektroskopisi olarak isimlendirilir. Şekil 3.8'de PL spektrometresinin basit bir şematik gösterimi verilmiştir.

Işık kaynağından çıkan fotonlar uyarı monokromatörüne gelerek tek dalga boylu ışınlar ayrılır. Monokromatörden çıkan tek dalga boylu ışınlar örnek üzerine gelir. Örneğin yapısında bulunan elektronlar, bazı dalga boylarındaki fotonları soğurarak uyarılırlar ve üst enerji seviyelerine çıkarlar. Ancak uyarılmış seviyede uzun süre duramayan elektronlar düşük enerji düzeylerine dönmek ister. Bu dönüş esnasında belirli dalga boylarında ışımaya yaparlar. Bu ışımalar kaynağından kaynaklı ışınlar da yayınlanma monokromatörüne gelir. Monokromatörde dalga boylarına ayrılan ışınlar bilgisayara aktarılır.



Şekil 3.8 PL spektrometresinin şematik gösterimi.

PL spektrofotometresi ile yayınlanma spektrumu ve uyarma spektrumu olmak üzere iki tür spektrum elde edilebilir. Yayınlanma spektrumunda, belirli bir dalgaboyu ile uyarılan malzemede meydana gelen yayınlanmaların, yayınlanma monokromatörü ile taranarak dalgaboyları elde edilir. Uyarma spektrumunda ise, belirli dalgaboyundaki yayınlanma sabit tutularak, bu yayınlanmayı gerçekleştiren uyarma dalgaboyları uyarma monokromatörü ile taranarak elde edilir.



Şekil 3.9 Yayınlanma (a) ve uyarma (b) mekanizmalarını gösteren enerji diyagramları ile bunlara karşılık gelen yayınlanma (c) ve uyarma (d) spektrumları.

Şekil 3.9.a'daki noktali ok, malzemedeeki atomların elektronlarının belirli bir dalgaboylu ışık ile uyarılarak, elektronların ikinci enerji düzeyine (2) çıkmasını göstermektedir. Kalın oklar ise, ikinci enerji düzeyine uyarılan elektronların bazılarının ikinci enerji düzeyinden temel enerji düzeyine (0), bazılarının ise ikinci enerji düzeyinden birinci enerji düzeyine oradan temel enerji düzeyine dönerken yaptıkları ışınmaları temsil etmektedir. Kısaca kalın oklar, uyarılma sonrası oluşan yayınlanma mekanizmasını göstermektedir [5].

Şekilde 3.9.b'de ise tersine bir durum gözlenmektedir. Noktalı ok birinci enerji düzeyinden (1) temel enerji düzeyine dönüşteki yayınlanmayı göstermektedir. Kalın oklar ise, bu yayınlanmanın bazılarının ikinci enerji düzeyine uyarılmış elektronlarla, bazılarının ise birinci enerji düzeyine uyarılmış elektronlar ile gerçekleştiğini göstermektedir. Yani buradaki noktali oklar, belirli bir yayınlanmaya sebep olabilecek uyarma mekanizmasını göstermektedir [5]. Yayınlanma ve uyarma mekanizmalarına karşılık gelen spektrumlar ise Şekil 3.9.c ve 3.9.d'de görülmektedir.

PL spektroskopisi yöntemiyle malzemelerin uyarma ve yayınlanma dalgaboyları elde edilerek malzemelerin karakteristik özellikleri belirlenebildiği gibi elde edilen spektrumlar ile maddelerin bilinen spektrumlarının karşılaştırılması yapılarak incelenen malzemenin yapısı belirlenebilir.



Şekil 3.10 PL spektrometresi.

Sentezlenen camların uyarma ve yayınlanma PL analizleri, Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Fizik Bölümü Lüminesans Laboratuvarı'nda bulunan Horiba Jobin Yvon marka FluoroMax-4 model spektrofotometre cihazı (Şekil 3.10) ile yapılmıştır.

3.4.3. Lüminesans Bozunma Analizi

PL spektroskopisinde belirlenen dalgaboyu ile uyarılan malzemenin PL şiddetinin zamana göre değişiminin incelenmesine zaman çözümlemeli PL spektroskopisi denir. Bir başka deyişle, malzemenin PL şiddetinin bozunma zamanının (decay time) belirlenmesidir. Biyofizik, biyomedikal, malzeme fiziği ve yarıiletkenler gibi birçok uygulama alanında zaman çözümlemeli PL kullanılmaktadır [7]. Spektrum, zamana bağlı olarak PL bozunma şiddetinin kaydedilmesi ile elde edilir. Bu eğri, üstel fonksiyona $[A_i \exp(-t/\tau_i), i = 1,2,3]$ fit edilir. En iyi fit için elde edilen A_i ve τ_i değerleri kullanılarak bozunma zamanı (τ);

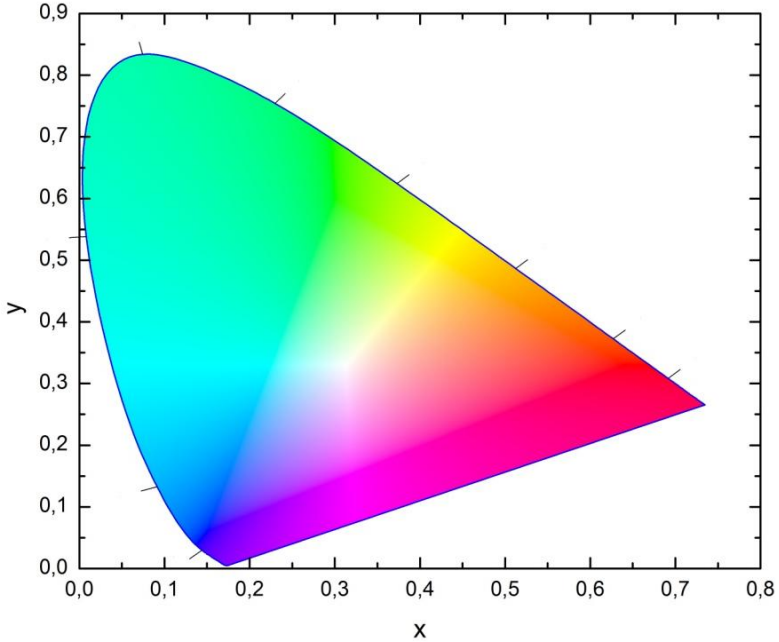
$$\tau = \frac{\int tI(t)dt}{\int I(t)dt} = \frac{A_1(\tau_1)^2 + A_2(\tau_2)^2 + A_3(\tau_3)^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + A_3\tau_3} \quad (11)$$

bağıntısıyla hesaplanır [50]. Lüminesans bozunma analizleri Zaman Korelasyonlu Tek Foton Sayımı (TCSPC) sistemi (Edinburgh Instruments) cihazı ile hizmet alımı olarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde uyarma kaynağı olarak mikro saniye flaş lamba kullanılmıştır.

3.4.4. Renk Koordinatları ve İlişkili Renk Sıcaklığı

İnsan gözü belirli dalgaboyundaki elektromanyetik dalgaları görebilmektedir. Bu dalgaboyu aralığına görünür bölge denir. Elektromanyetik spektruma ait bu bölgede farklı dalgaboylarına karşılık gelen mavi, yeşil ve kırmızı renkler mevcuttur. Bu renklerin yanında ara renklerin de varlığı söz konusudur. İşte bu noktada Uluslararası Aydınlatma Komisyonu'nun (Commission Internationale de l'Eclairage, CIE) 1931 yılında geliştirdiği renk tanımlama sistemi (Şekil 3.11) ile renkler hassas bir şekilde matematiksel olarak tanımlanabilir.

CIE 1931



Şekil 3.11 CIE 1931 renk tanımlama sistemi.

n ters eğim çizgisi, x_e ve y_e merkezler olmak üzere herhangi bir renk, McCamy bağıntısı kullanılarak ilişkili renk sıcaklığı (CCT) değeri cinsinden belirlenmiştir [33].

$$n = \frac{x - x_e}{y - y_e} \quad (12)$$

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823.3n + 5520.33 \quad (13)$$

3.5. Teorik Hesaplamalar

3.5.1. Judd-Ofelt Analizi ve Işıma Parametreleri

1950'li yılların sonu ile 1960'lı yılların başlarında, nadir toprak elementlerine ait spektrumlar üzerine, birbirlerinden habersiz olarak çalışan B.R. Judd ve G.S. Ofelt isimli iki bilim insanının çalışmaları aynı sonuca varmış ve 1962 yılında Judd-Ofelt Teorisi olarak bilinmeye başlamıştır [51]. Yayınlanma spektrumundan elde edilen Judd-Ofelt parametreleri Ω_λ ($\lambda = 2,4,6$) kullanılarak geçiş olasılıkları (A), dallanma oranı (β_R), yayınlanma tesir kesiti (σ_e), bozunma zamanı (τ_R) ve asimetrik oran (R/O) gibi malzemeye ait birçok ışımaya parametresi hesaplanabilir. Bulunan bu değerler ışığında, nadir toprakların cam matris içindeki koordinasyonu ve bağ tipi hakkında bilgiler edinilebilmektedir [10].

S geçişlere ait yayınlanmaların alan şiddetleri, ν ilgili dalga sayıları, e elemanter yük, n kırılma indisi, $\langle {}^5D_0 | U^{(\lambda)} | {}^7F_J \rangle$ matris elemanları, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ geçişine ait manyetik dipol çizgi şiddeti S_{MD} olmak üzere Judd-Ofelt parametreleri (Ω_J);

$$\Omega_J = \frac{S[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J]}{S[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1]} \left(\frac{\nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1]}{\nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J]} \right)^3 \left(\frac{S_{MD}}{e^2} \right) \left[\frac{9n^2}{(n^2 + 2)^2} \right] \left[\langle {}^5D_0 | U^{(\lambda)} | {}^7F_J \rangle^2 \right]^{-1} \quad (14)$$

ifadesi ile hesaplanmıştır. Burada, matris elemanları Eu^{+3} iyonlarının kimyasal çevresine bağlı olmayan değerlerdir. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0,1,2,3,4,5,6$) geçişlerinin her bir ışımalı geçiş olasılıklarının toplamı (A_R);

$$A_R({}^5D_0) = \sum_{J=0}^6 A({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J) \quad (15)$$

bağıntısı ile bulunmuştur. h Planck sabiti, $(2J+1)$ başlangıç durumunun dejenereliği, S_{ED} ve S_{MD} , sırasıyla, elektrik ve manyetik dipol çizgi şiddeti olmak üzere her bir geçişe ait ışımalı geçiş olasılığı (A);

$$A(^5D_0 \rightarrow ^7F_J) = \frac{64\pi^4}{3h(2J+1)} [\nu(^5D_0 \rightarrow ^7F_J)]^3 \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ED} + n^3 S_{MD} \right] \quad (16)$$

ifadesi ile hesaplanmıştır [10]. İfadedeki $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ geçişlerinden $J = 0,3,5$ değerlerine karşılık gelenler elektrik ve manyetik dipol mekanizma kaynaklı olup çok düşük şiddete sahip olmalarından dolayı ihmal edilebilir geçişlerdir. $J = 1$ değerine karşılık gelen geçiş sadece manyetik dipol kaynaklı olup manyetik dipol çizgi şiddeti (S_{MD}) değeri literatürde [52] yer almaktadır. $J = 6$ değerine karşılık gelen ve yakın IR bölgede görülen $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ geçişi BBALxEu camlarında gözlemlenmediğinden Ω_6 değeri hesaplanamamıştır. $J = 2,4$ değerlerine karşılık gelenler ise elektrik dipol katkılı olup elektrik dipol çizgi şiddeti (S_{ED});

$$S_{ED} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle ^5D_0 | U^{(\lambda)} | ^7F_J \rangle^2 \quad (17)$$

bağıntısı ile hesaplanmıştır. Ayrıca, ışımalı bozunma zamanı (τ_R);

$$\tau_R = \frac{1}{A_R} \quad (18)$$

bağıntısında görüldüğü üzere ışımalı geçiş olasılıklarının toplamının tersi alınarak hesaplanmıştır. Her bir geçişe ait dallanma oranı (β_R) ise, her bir geçişe ait ışımalı geçiş olasılığının toplam ışımalı geçiş olasılığına oranını ifade eden;

$$\beta_R(^5D_0 \rightarrow ^7F_J) = \frac{A(^5D_0 \rightarrow ^7F_J)}{A_R(^5D_0)} \quad (19)$$

bağıntısı ile belirlenmiştir. λ_p yayınlanma bandının dalgaboyu ve $\Delta\lambda_{eff}$ geçişin etkin band genişliği olmak üzere yayınlanma tesir kesidi (σ_e);

$$\sigma_e = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} A(^5D_0 \rightarrow ^7F_J) \quad (20)$$

ifadesiyle hesaplanmıştır. $I(\lambda)$ yayınlanma bandının alan şiddeti ve I_{max} yayınlanma bandının maksimum şiddeti olmak üzere yayınlanma tesir kesidi ifadesinde yer alan geçişin etkin band genişliği ($\Delta\lambda_{eff}$);

$$\Delta\lambda_{eff} = \frac{1}{I_{max}} \int I(\lambda) d\lambda \quad (21)$$

formülü kullanılarak elde edilmiştir. Bunların yanı sıra optik kazanç band genişliği ($\sigma_e \times \Delta\lambda_{eff}$) ve optik kazanç ($\sigma_e \times \tau_R$) değerleri de belirlenmiştir.

Ayrıca deneysel olarak elde edilen bozunma zamanı (τ_{exp}) ile hesaplanan bozunma zamanı (τ_R) değerleri, Eu^{+3} iyonları arasındaki ışmasız geçişlerden dolayı farklı olup, bunların oranı kuantum verimi ($\eta = \tau_{exp}/\tau_R$) olarak ifade edilir [10].

3.5.2. Fonon Yan Band

Fonon yan band (PSB) spektroskopisi uyarma spektroskopisinden elde edilen, cam matrisin fonon enerjisinin, elektron-fonon birleşme gücünün ve çoklu fonon durulma oranının hesaplanmasında kullanılan bir yöntemdir. Cam matrisin fonon enerjisi ($\hbar\omega$), Eu^{+3} iyonlarının örgü titreşimlerinde PSB ile sıfır fonon çizgisi (ZPL) olarak da bilinen salt elektronik bandı (PEB) [${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$] arasındaki enerji farkıdır. Elektron fonon eşleşme sabiti (g);

$$g = \int \frac{I_{PSB} d\lambda}{I_{PEB} d\lambda} \quad (22)$$

ifadesinde görüldüğü üzere PSB'nin alanının PEB alanına oranı alınarak bulunmuştur. Çoklu fonon durulması (W_{mp});

$$W_{mp} = W_0 \exp(-\alpha \Delta E) \quad (23)$$

bağıntısıyla elde edilmiştir. Buradaki W_0 değeri, enerji band aralığının sıfır olduğu duruma karşılık gelen bozunma oranıdır. Ayrıca W_{mp}/W_0 değeri görece çoklu fonon durulma oranı olarak isimlendirilir. Bağıntıda yer alan α ve W_0 değerleri verilen taban cama ait birer sabit olup nadir toprakların elektronik yapısından bağımsızdır. α değeri şöyle verilir:

$$\alpha = \frac{1}{\hbar\omega} \left[\ln \left(\frac{p}{g(n+1)} \right) - 1 \right] \quad (24)$$

Burada seviyeler arası enerji aralıklarını (ΔE) birleşerek geçen fononların sayısını temsil eden p değeri;

$$p = \frac{\Delta E}{\hbar\omega} \quad (25)$$

bağıntısıyla elde edilmiştir. Fonon popülasyonunu temsil eden n değeri Planck dağılım fonksiyonu ile;

$$n = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1} \quad (26)$$

bulunmuştur [10].

3.5.3. Bağ Parametresi

Nadir toprak iyonunun cam malzemede görülen soğrulma geçişine ait enerjinin (ν_c) su iyonunda görülen geçişe ait enerjiye (ν_a) oranı soğurma spektrumlarında elektron bulutu genişleme (nephelauxetic) parametresi ($\beta = \nu_c/\nu_a$) olarak adlandırılır. Bu oran kısmen dolu olan f kabuklarının genişlemesinden kaynaklanır. Nadir toprak iyonlarının oksijenler ile yaptığı bağların kovalentliğini belirleyen bağ parametresi (δ), elektron bulutu genişleme etkisine dayanarak;

$$\delta = \frac{1-\beta'}{\beta'} \times 100 \quad (27)$$







bağıntısı ile hesaplanır. N soğurma spektrumundaki geçiş sayısı olmak üzere β' ise $\beta' = \sum \frac{\beta}{N}$ ile hesaplanır. δ değerinin pozitif olması nadir toprak iyonu-oksijen bağının kovalent karakterde, negatif olması ise iyonik karakterde (düşük kovalentlikte) olduğunu gösterir. Kovalentlik arttıkça oksijen ile 4f orbitallerinin üst üste binmesi artar, bundan dolayı bazı çok hassas (hypersensitive) geçişler daha uzun dalgaboyuna bir başka deyişle daha düşük enerjiye kayar [50].

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Fiziksel Özellikler

Sentezlenen camların gün ışığında çekilen fotoğrafları, nadir toprak iyonu konsantrasyonları, molekül ağırlıkları, yoğunlukları, molar hacimleri ve kırılma indisleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Görüldüğü üzere camların tümü saydam ve homojen olup, çatlak ve kabarcık içermemektedir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen camların fiziksel nicelikleri: nadir toprak iyonu konsantrasyonu (N , $\times 10^{20}$ iyon/ cm^3), molekül ağırlık (M , g/mol), yoğunluk (ρ , g/ cm^3), molar hacim (V_M) ve kırılma indisi (n).

	Fotoğraf	N	M	ρ	V_M	n
<u>BBAL</u>		-	106,53	3,42±0,02	31,17	1,655
<u>BBAL1Eu</u>		1,97	109,35	3,58±0,02	30,54	1,654
<u>BBAL2Eu</u>		3,88	112,17	3,61±0,02	31,06	1,655
<u>BBAL4Eu</u>		7,45	117,82	3,64±0,02	32,35	1,656
<u>BBAL6Eu</u>		10,80	123,47	3,69±0,02	33,47	1,655
<u>BAL4Eu</u>		7,84	78,19	2,55±0,02	30,721	1,546

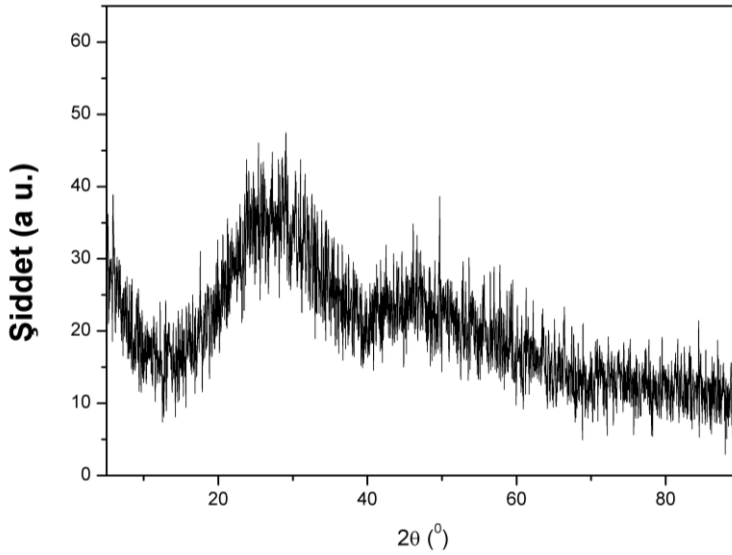
Bizmut içermeyen (BAL4Eu) örnek renksiz ve en düşük yoğunluğa sahipken bizmut içeren camların rengi kahverengiye dönmüş ve taban camdan (BBAL) itibaren Eu^{+3} iyonu katkısının artması ile de yoğunluğun doğrusal olarak arttığı bulunmuştur. Bu artış Eu_2O_3 'ün molekül ağırlığının (351,926 g/mol), yerine katkılındığı B_2O_3 'ün molekül ağırlığından (69,63 g/mol) daha fazla olması ve ağırlık

yapıcının koordinasyon sayısındaki değişimle ilişkilendirilebilir. Genel olarak örneklerin yoğunluğunun, molekül ağırlıkları ile doğru, molar hacimleri ile ters orantılı olması beklenmektedir. Ancak, BBAL örneklerinde bu durum, diğer bazı cam sistemlerinde [53,54] gözlemlendiği gibi farklılık göstermektedir. Eu^{+3} miktarı ile meydana gelen molar hacimdeki artış cam yapıcısındaki yapısal değişiklikler ile açıklanabilir. Bu olası yapısal değişiklikler FTIR analizleri ile ayrıntılı olarak incelenmiştir. Evropiyumun eklenmesiyle meydana gelen molar hacimdeki artma cam yapısının daha az kompakt hale geldiğini göstermektedir. Ayrıca Eu^{+3} iyonu katkısının kırılma indisinde önemli bir değişikliğe neden olmadığı görülmektedir.

4.2. Yapısal Analizler

4.2.1. XRD Analizleri

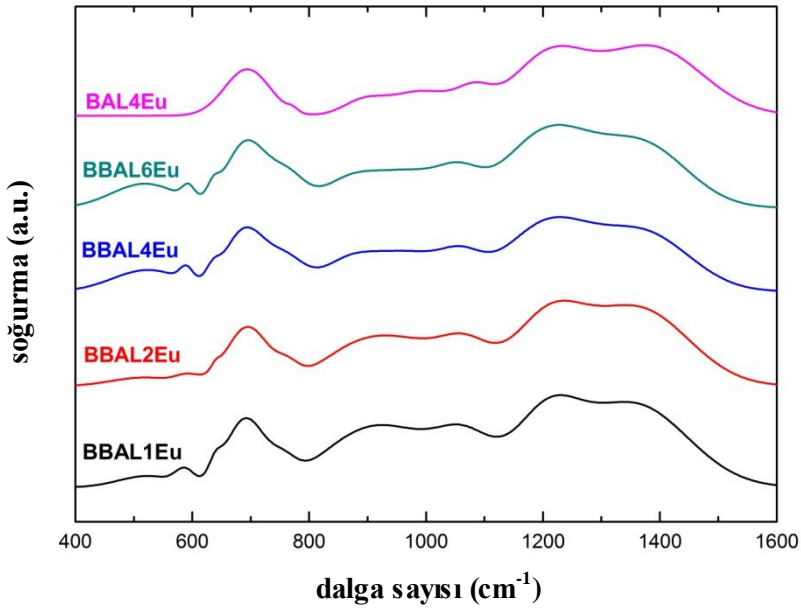
BBAL1Eu camı için eritme ve tavlama işlemleri sırasına herhangi bir kristalleşme olup olmadığını belirlemek üzere XRD analizi yapılmış, x-ışını kırınım desenlerinde düşük açılarda geniş saçılmaların yanı sıra $2\theta=30^\circ$ ve $2\theta=50^\circ$ civarında iki geniş pik görülmekle birlikte kristal fazını gösteren herhangi bir pik bulunmamaktadır (Şekil 4.1). Böylece sentez işlemi sonucuna kristalleşme olmadığı sonucuna varılmış, elde edilen camın amorf yapısı doğrulanmıştır.



Şekil 4.1BBAL1Eu camının XRD analizi.

4.2.2. FTIR Analizleri

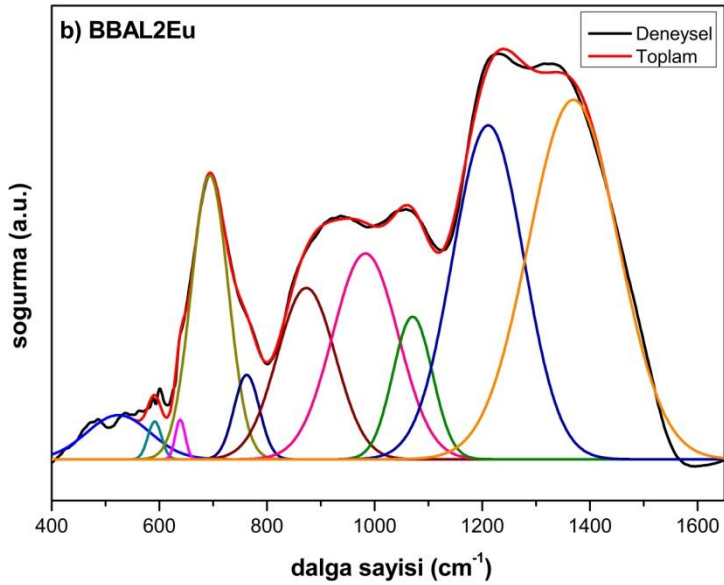
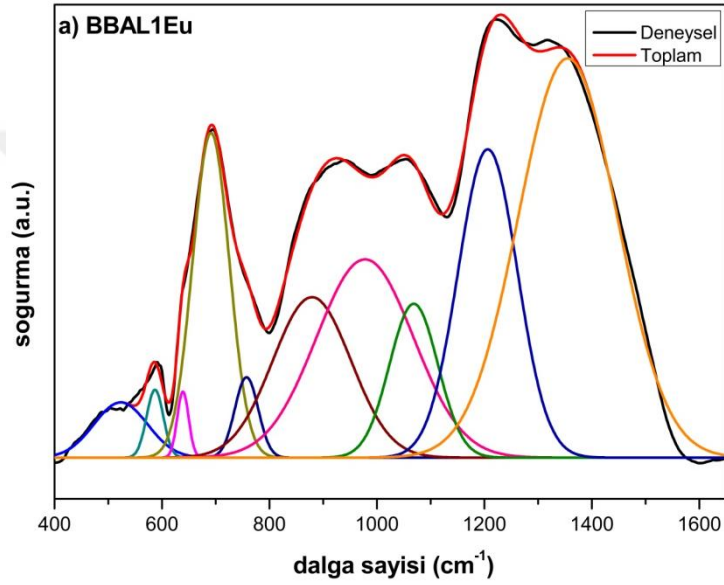
Hazırlanan malzemelerin yapısal analizleri IR spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. IR spektroskopisi ile malzemenin yapısal birimlerinin titreşimleri hakkında bilgiler elde edilmiştir. Ancak yapısal birimlerden elde edilen bu titreşimlerin komşu yapılardan kaynaklı titreşimlerden bağımsız olduğu varsayılmıştır [55]. Şekil 4.2’de görüldüğü üzere, bizmut borat camlarının aktif olduğu $400-1600\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgede, örneklerde bulunan yapısal birimlere ait karakteristik titreşim bandları her bir camda ayrı ayrı gözlemlenmiştir.

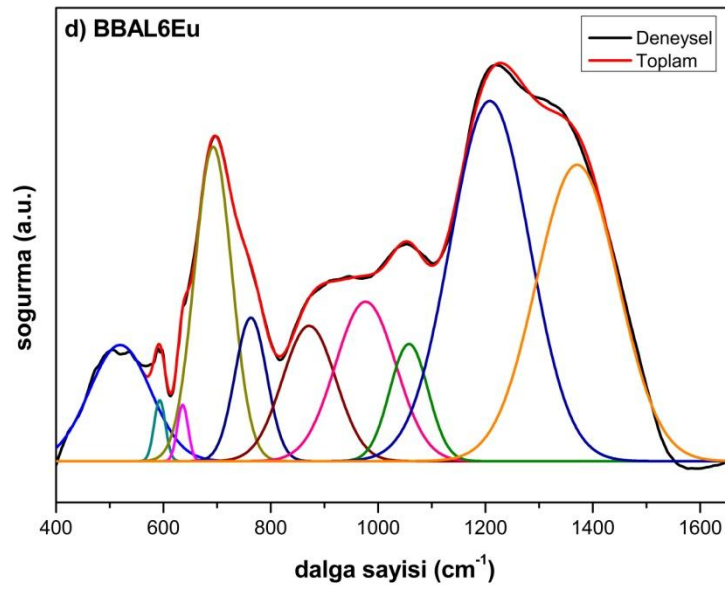
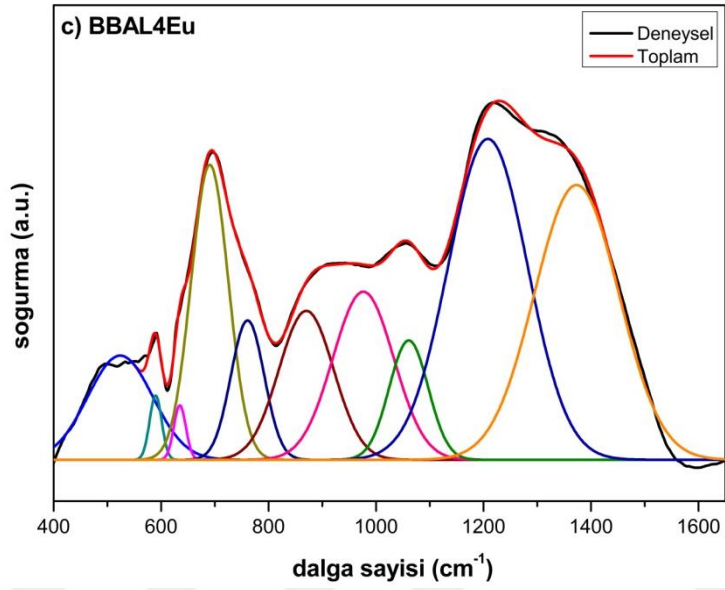


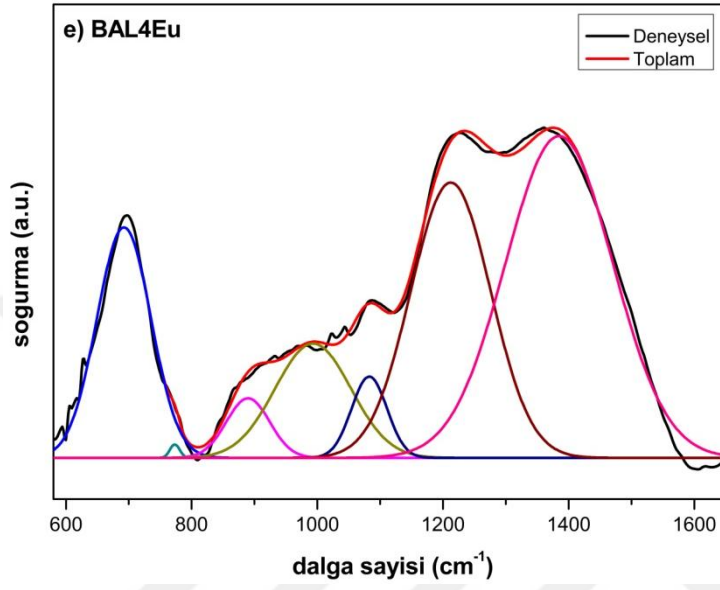
Şekil 4.2 BBALxEu ve BAL4Eu örneklerine ait IR spektrumları.

Spektrum, borat birimlerine ait 3 farklı titreşimden oluşmuştur. Bunlar; $600-800\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki çeşitli borat kısımlarına ait bükülme titreşimleri, $800-1150\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki $[\text{BO}_4]$ birimlerine ait B-O gerilme titreşimleri ve $1150-1600\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki $[\text{BO}_3]$ birimlerine ait B-O gerilme titreşimleridir [56]. Spektrum geniş ve asimetrik bandlardan oluşmuştur. Bu durumun çeşitli borat kısımlarına ait titreşim bandlarının üst üste binmesinden kaynaklandığı düşünülmüş ve spektrumlara pik ayrıştırma yöntemi uygulanarak bandlar ortaya çıkarılmıştır. Ayrıştırma işlemi için PeakFit (v4.12) programı kullanılmıştır. Her bir titreşim bandı Gaussian pik şekli ile temsil edilerek bandların merkez ve alanları

hesaplanmıştır. Sentezlenen camlara ait Şekil 4.3'de ayrıştırma yapılmış spektrumlar, Çizelge 4.2'de ise bulunan bandlara ait merkez ve alan bilgileri verilmiştir.







Şekil 4.3 Sentezlenen camlara ait ayrıştırma yapılmış spektrumlar.
a) BBAL1Eu b) BBAL2Eu c) BBAL4Eu d) BBAL6Eu
e) BAL4Eu

Çizelge 4.2. Bandlara ait merkez ve alan değerleri

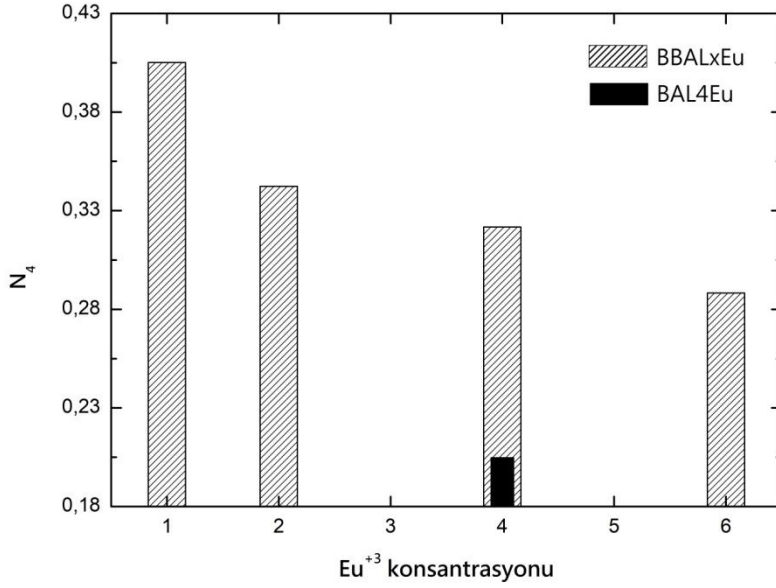
BBAL1Eu		BBAL2Eu		BBAL4Eu		BBAL6Eu		BAL4Eu		Açıklama
Merkez	Alan	Merkez	Alan	Merkez	Alan	Merkez	Alan	Merkez	Alan	
524	2,5	524	2,7	524	7,0	519	7,1	-	-	[BiO ₆] birimlerinin Bi-O bükülme titreşimleri
587	1,0	591	0,5	590	0,8	593	0,7	-	-	[BiO ₆] birimlerinin Bi-O gerilme titreşimleri.
639	0,7	639	0,4	635	0,7	636	0,6	-	-	[BiO ₃] birimlerindeki iki katlı dejenere gerilme titreşimleri.
691	10,3	694	10,4	690	11,5	693	11,9	691	15,6	[BO ₃] ve [BO ₄] gruplarını içeren B-O-B bağlarının bükülme titreşimleri.
757	1,6	762	2,1	761	4,9	763	4,6	774	0,1	[AlO ₄] birimlerindeki Al-O gerilme titreşimleri.
879	10,9	873	9,8	870	8,6	871	7,3	888	3,1	[BO ₄] birimlerindeki tri-, tetra- ve penta-borat gruplarının B-O gerilme titreşimleri.
978	16,7	983	13,3	976	10,7	977	9,8	993	10,6	[BO ₄] birimlerindeki di-borat gruplarının B-O gerilme titreşimleri.
1068	6,5	1071	5,6	1061	4,9	1057	4,5	1084	3,5	[BO ₄] birimlerindeki tri-, tetra- ve penta-borat gruplarının B-O gerilme titreşimleri.
1206	15,8	1211	23,4	1208	26,7	1208	28,9	1210	23,9	[BO ₃] birimlerindeki pyro- ve ortho-borat gruplarının B-O' asimetrik gerilme titreşimleri.
1355	34,1	1369	31,7	1373	24,3	1371	24,5	1382	43,1	[BO ₃] birimlerindeki farklı borat gruplarının B-O' gerilme titreşimleri.

Pik ayrıştırma sonucunda BBALxEu örneklerine ait spektrumlarında ~ 520 ve ~ 590 cm^{-1} 'de görülen bandların $[\text{BiO}_6]$ birimlerinin, sırasıyla, Bi-O bükülme [57,58,59] ve gerilme [57,59] titreşimlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. ~ 635 cm^{-1} civarında belirlenen bandın $[\text{BiO}_3]$ birimlerindeki iki katlı dejenere gerilme titreşimlerine ait olduğu bulunmuştur [60]. $[\text{BO}_3]$ ve $[\text{BO}_4]$ gruplarını içeren B-O-B bağlarının bükülme titreşimleri ise ~ 690 cm^{-1} 'de görülmüştür [60]. Bununla birlikte ~ 760 cm^{-1} 'deki bandın $[\text{AlO}_4]$ birimlerindeki Al-O gerilme titreşimlerine ait olduğu belirlenmiştir [58]. $[\text{BO}_4]$ birimlerine ait ~ 870 [57,59], 970 [57,59] ve 1060 [57,58,60] cm^{-1} 'de görülen bandlar di-, tri-, tetra- ve penta-borat gruplarının B-O gerilme titreşimlerini belirtmektedir. Son olarak, ~ 1200 ve 1370 cm^{-1} 'deki bandlar $[\text{BO}_3]$ birimlerindeki pyro- ve ortho-borat gruplarının B-O⁻ asimetrik gerilme [58,60] ve farklı borat gruplarının B-O⁻ gerilme [58] titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Eu_2O_3 katkısı ile meydana gelen yapısal değişiklikler $[\text{BO}_3]$ ve $[\text{BO}_4]$ borat birimlerinin birbirlerine göre oranlarının değişimlerine dayanarak analiz edilmiştir [60]. $[\text{BO}_3]$ ve $[\text{BO}_4]$ borat birimlerine ait bandların alanları, sırasıyla, A_3 ve A_4 olmak üzere, $[\text{BO}_4]$ 'lerin, $[\text{BO}_3]$ ve $[\text{BO}_4]$ 'lerin toplamına oranı olarak tanımlanan N_4 ;

$$N_4 = \frac{A_4}{(A_3 + A_4)} \quad (28)$$

bağıntısı yardımıyla hesaplanır. Şekil 4.4'te görüldüğü üzere, N_4 oranı örneklerdeki Eu^{+3} miktarı ile azalmaktadır. BO_4 oranındaki bu azalmanın sebebi, $[\text{BO}_4]$ birimlerinin $[\text{BO}_3]$ 'e dönüşmesinden ileri gelen ve molar hacimdeki değişimlerin de sebebi olduğu düşünülen yapısal değişikliklerdir. Sonuç olarak, incelenen BBALxEu cam sistemlerinde, dört koordinasyona sahip borat birimleri yerine NBO içeren üç koordinasyonluların tercih edildiği IR analizlerine dayanarak söylenebilir. BBAL4Eu ile karşılaştırıldığında, bizmut içermeyen BAL4Eu örneğinde $400-600$ cm^{-1} arasındaki bizmuta ait titreşim bandları gözlenmemekle birlikte 690 ve 1210 cm^{-1} 'de yer alan bandlar dışındaki diğer titreşim bandlarının merkezlerinin yüksek enerji bölgesine kaydığı Çizelge 4.2'de görülmektedir. Bu örneklerin N_4 oranları karşılaştırıldığında (BBAL4Eu için $\sim 0,32$ ve BAL4Eu için $\sim 0,20$) Bi_2O_3 ile birlikte $[\text{BO}_4]$ birimlerinin arttığı ve böylece cam yapısının daha kararlı hale geldiği söylenebilir.

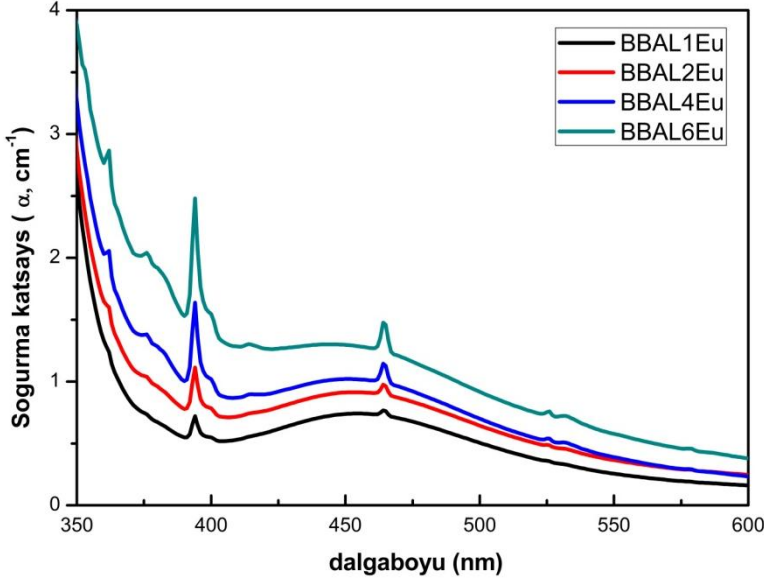


Şekil 4.4 N₄ oranının Eu⁺³ konsantrasyonu ile değişimi

4.3. Optik Analizler

4.3.1. UV-VIS Spektroskopisi

Sentezlenen camların UV-Vis spektroskopisi ile soğurma spektrumları incelenmiştir. BBALxEu camlarının 600-900 nm bölgesinde yaklaşık %75 civarında lineer geçirgenliğe sahip oldukları bulunmuştur. Camların 350-600 nm aralığındaki soğurma spektrumları Şekil 4.5’de gösterilmiştir. Soğurma spektrumlarındaki 361, 376, 393, 413, 464, 525 ve 578 nm’lerde yer alan pikler Eu⁺³ iyonunun sırasıyla ⁷F₀ taban seviyesinden ⁵D₄, ⁵G₄, ⁵L₆, ⁵D₃, ⁵D₂, ⁵D₁ ve ⁵D₀ bandlarıdır. ⁷F₀ → ⁵D₄, ⁷F₀ → ⁵G₄ ve ⁷F₀ → ⁵D₃ geçişlerine ait olan soğurma bandları zayıf şiddettedirler. Ayrıca yüksek Eu⁺³ konsantrasyona sahip örnekler için 532 nm’de düşük şiddetli, spin yasaklı ⁷F₁ → ⁵D₁ geçişi gözlenmektedir [10]. Soğurma bandları içerisinde en belirgin olan, 393 nm’de görülen ⁷F₀ → ⁵L₆ geçiştir.



Şekil 4.5 BBA LxEu camlarının soğurma spektrumları.

Sentezlenen camların soğurma spektrumlarından elde edilen doğrudan (E_g^d) ve dolaylı (E_g^i) optik band aralığı değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde sentezlenen camlarda Eu^{+3} iyon konsantrasyonu arttıkça cam matrisinde meydana gelen yapısal değişiklikler nedeniyle optik band aralığı değerlerinin azaldığı görülmektedir. Daha çok Eu^{+3} iyonunun ilave edilmesi daha çok NBO üreterek optik band aralığının içinde ve değerlik bandının maksimumuna yakın bölgelerde yerleşmiş tuzak seviyeleri yaratır. Yerleşmiş elektronik seviyelerin yük yoğunlukları genellikle NBO’ya ya da diğer tuzaklara kadar uzanırlar. Böylece, NBO sayısındaki artış değerlik band maksimumunun daha yüksek enerjilere kaymasına yol açarak optik band aralığının daralmasına sebep olur. Buna neden olan cam matrisindeki yapısal değişiklikler molar hacim ve FTIR analizi sonuçları ile de örtüşmektedir.

Çizelge 4.3 Camlara ait doğrudan (E_g^d) ve dolaylı (E_g^i) optik band aralığı değerleri.

	E_g^d	E_g^i
BBAL1Eu	3,26	3,48
BBAL2Eu	3,20	3,46
BBAL4Eu	3,16	3,46
BBAL6Eu	2,96	3,38

Ayrıca soğurma spektrumlarından, her bir geçiş için elektron bulutu genişleme (nephelauxetic) ve bağ parametreleri hesaplanarak Çizelge 4.4'te gösterilmiştir. δ değerinin pozitif olması nadir toprak iyonu-oksijen bağının kovalent karakterde olduğunu göstermektedir. Benzer kovalent karakter, Eu^{+3} katkılı bizmutgermanat [10], borosilikat [62], tellüroborat [63], alüminoborotellürit [64] ve borofosfat [65] cam sistemlerinde gözlenmiştir.

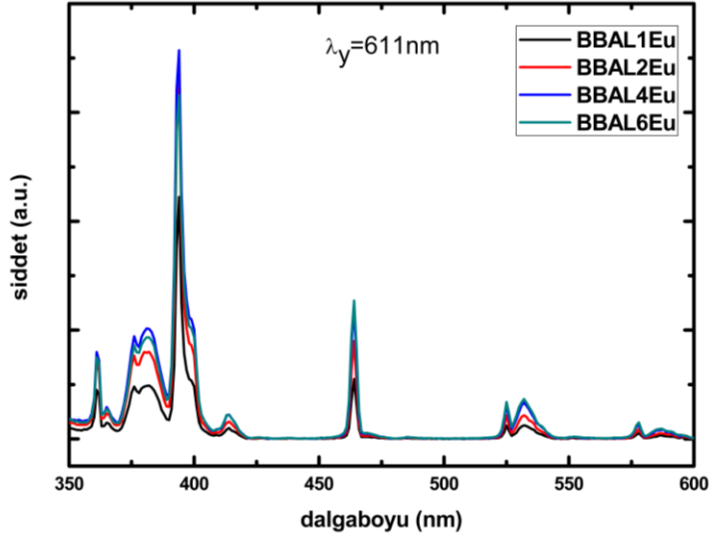
Çizelge 4.4 Bandların enerjileri (cm^{-1}), ortalama elektron bulutu genişleme (nephelauxetic) parametreleri (β') ve bağ parametreleri (δ).

${}^7\text{F}_0 \rightarrow$	BBAL1Eu	BBAL2Eu	BBAL4Eu	BBAL6Eu	ν_a [66]
${}^5\text{D}_4$	362	362	362	362	27670
${}^5\text{G}_4$	376	376	376	376	26620
${}^5\text{L}_6$	394	394	394	394	25400
${}^5\text{D}_3$	415	415	415	414	24408
${}^5\text{D}_2$	464	464	464	464	21519
${}^5\text{D}_1$	525	525	525	526	19028
${}^5\text{D}_0$	578	578	578	578	17277
β'	0,9982	0,9982	0,9983	0,9983	
δ	0,1792	0,1778	0,1754	0,1685	

4.3.2. PL Spektroskopisi

4.3.2.1. Uyarma Spektrumu ve Fonon Yan Band Analizi

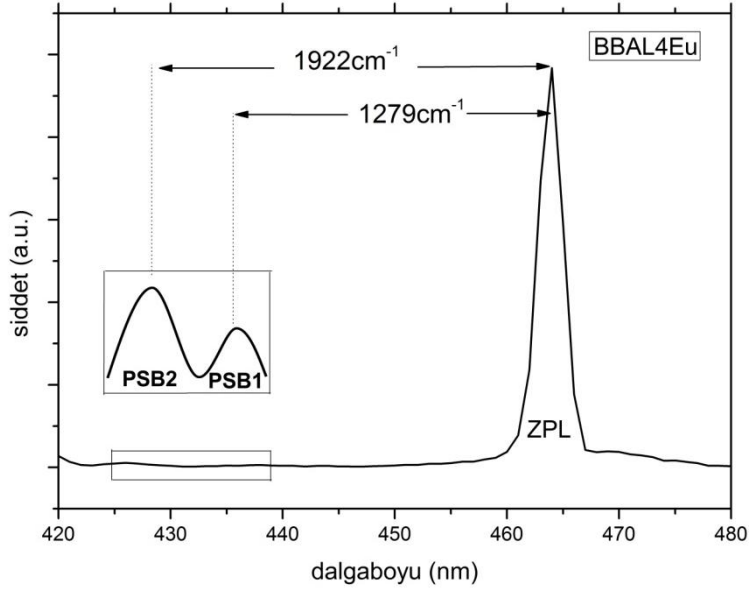
BBALxEu camlarına ait uyarma spektrumları, dalgaboyu $\lambda_y = 611 \text{ nm}$ olan yayınlanma esas alınarak elde edilerek Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Spektrumlarda Eu^{+3} iyonlarının 4f yasaklı geçişlerine ait keskin ve şiddetli bandlar görülmüştür. Bu bandlar, ${}^7\text{F}_0$ taban düzeyinden ${}^5\text{D}_4$ (361 nm), ${}^5\text{G}_4$ (381 nm), ${}^5\text{L}_6$ (393 nm), ${}^5\text{D}_3$ (413 nm), ${}^5\text{D}_2$ (463 nm), ${}^5\text{D}_1$ (532 nm) ve ${}^5\text{D}_0$ (577 nm) uyarılmış düzeylerine olan geçişlerdir. Tüm örnekler için en şiddetli band 393 nm'de görülen ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ geçişine ait olmaktadır. Ayrıca spektrumda da görüldüğü üzere, Eu^{+3} iyonlarının konsantrasyonunun artması ile PL bandlarının şiddeti BBAL4Eu'ya kadar artmış, sonra azalmıştır.



Şekil 4.6 BBALxEu camlarına ait uyarma spektrumları.

Nadir toprak iyonu katkılanarak sentezlenen camların teknolojide verimli bir şekilde kullanılabilmesi, nadir toprak iyonu katkılanmamış taban camın fonon enerjisinin düşüklüğüne bağlıdır [67]. Bir başka deyişle, çoklu fonon durulması yoluyla ışısız bozunma oranının düşük olması, fonon enerjisi ve elektron-fonon eşleşme şiddeti ile doğru orantılıdır [10]. Her ne kadar borat camları birçok avantaja sahip olsa da görece olarak yüksek fonon enerjilerine sahip olmaları, bunları Er^{+3} , Tm^{+3} ve Ho^{+3} gibi nadir toprak iyonları kullanılarak elde edilen IR yayınlama ve görünür bölgeye üst enerji dönüşümü gibi optik uygulamalarda elverişsiz hale getirir. Ancak Eu^{+3} iyonu katkılı borat camlarında bu yüksek fonon enerjisi, görünür bölgedeki yayınlama için çok önem arz eden durulmayı hızlandırıp bir avantaja dönüşür. Eu^{+3} iyonlarının çoklu fonon durulmaları yoğunluklu olarak $^5\text{D}_j$ ($j=0,1,2,3$) seviyeleri arasındaki geçişlerde, ışımalı yayınlamalar ise $^5\text{D}_0$ uyarılmış seviyesinden $^7\text{F}_j$ ($j=0,1,2,3,4,5,6$) alt seviye geçişlerinde görülür. Yüksek fonon enerjisi ve yüksek fonon durulma oranı, uyarılmış Eu^{+3} iyonlarının, ömür süresi görece olarak daha yüksek olan $^5\text{D}_0$ taban seviyesinin popülasyonunun hızlı bir şekilde artmasına yol açar. $^5\text{D}_0$ seviyesindeki Eu^{+3} iyonları $^7\text{F}_j$ seviyelerine ışımalı geçişler yaparlar. Böylece diğer $^5\text{D}_j$ seviyelerinden olan yayınlamalar ihmal edilebilir ve daha üstün kırmızı yayınlama meydana gelir.

Sentezlenen BBAL4Eu camına ait uyarma spektrumundan elde edilen PSB Şekil 4.7’de gösterilmiştir. 464 nm’de yer alan PEB’ın daha düşük dalgaboyu tarafında, PSB1 ve PSB2 olarak isimlendirilen iki adet PSB gözlemlenmiş olup daha iyi görülebilmeleri için büyütülerek şekle eklenmiştir.



Şekil 4.7 BBAL4Eu camına ait fonon yan bandı spektrumu.

5D_1 ile 5D_0 enerji seviyeleri arasındaki fark 1746 cm^{-1} , 5D_2 ile 5D_1 enerji seviyeleri arasındaki fark 2504 cm^{-1} ve 5D_3 ile 5D_2 enerji seviyeleri arasındaki fark ise 2602 cm^{-1} olarak ölçülmüştür. 5D_1 ile 5D_0 enerji seviyeleri arasında çoklu fonon durulma süreçleri ile köprülemek için iki fonon gereklidir. Çoklu fonon durulma süreçlerinden dolayı daha fazla fononun varlığı ışımsız bozunma olasılığını azaltır. BBAL4Eu camına ait PSB spektrumundan Eu^{+3} iyonları ile eşleşen fonon enerjisi 1279 ve 1922 cm^{-1} olarak bulunmuştur. 1279 cm^{-1} 'de bulunan PSB, IR spektrumunda yer alan $[\text{BO}_3]$ birimlerindeki pyro ve ortho borat gruplarının B-O asimetrik gerilme titreşimlerinin fonon kiplerine karşılık gelmektedir. BBAL4Eu örneğine ait fonon enerjisi ($\hbar\omega$), elektron-fonon eşleşme sabiti (g), taban cama bağlı parametre ($\alpha, \times 10^{-3}$) ve görelî çoklu fonon durulma oranları (W_{mp}/W_0) (22), (23), (24), (25) ve (26) bağıntıları yardımıyla hesaplanmış ve Çizelge 4.5'te verilmiştir. Daha küçük fonon enerjisi ve elektron-fonon eşleşme sabiti, çoklu

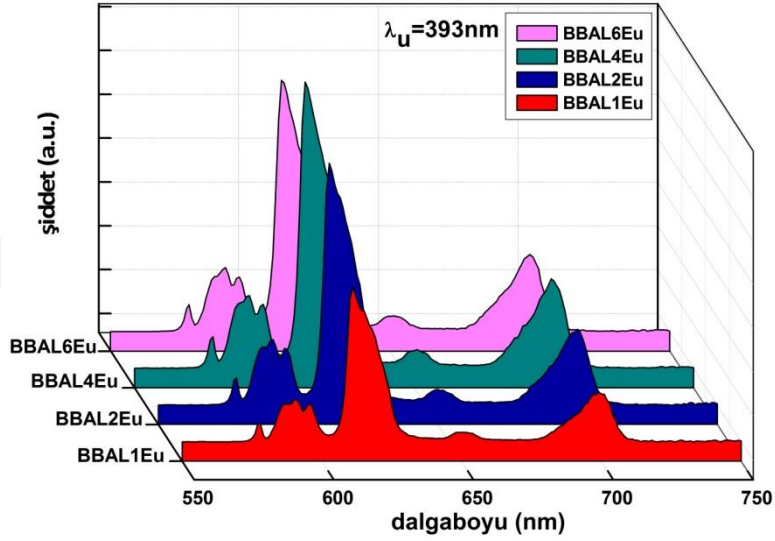
fonon durulması yoluyla gerçekleşen ışımsız bozunma oranının daha az olmasına yol açar.

Çizelge 4.5 BBAL4Eu camı için fonon enerjisi ($\hbar\omega$, cm^{-1}), elektron-fonon eşleşme sabiti (g), taban cama bağlı parametre (α , $\times 10^{-3}$) ve görelî çoklu fonon durulma oranları (W_{mp}/W_0).

	PSB1	PSB2
$\hbar\omega$	1279	1922
g	$9,75 \times 10^{-3}$	$1,73 \times 10^{-2}$
α (5D_1)	$3,08 \times 10^{-3}$	$1,54 \times 10^{-3}$
α (5D_2)	$3,36 \times 10^{-3}$	$1,73 \times 10^{-3}$
α (5D_3)	$3,39 \times 10^{-3}$	$1,76 \times 10^{-3}$
W_{mp}/W_0 (5D_1)	$4,61 \times 10^{-3}$	$6,79 \times 10^{-2}$
W_{mp}/W_0 (5D_2)	$2,21 \times 10^{-4}$	$1,32 \times 10^{-2}$
W_{mp}/W_0 (5D_3)	$1,47 \times 10^{-4}$	$9,27 \times 10^{-3}$

4.3.2.2. Yayınlanma Spektrumu

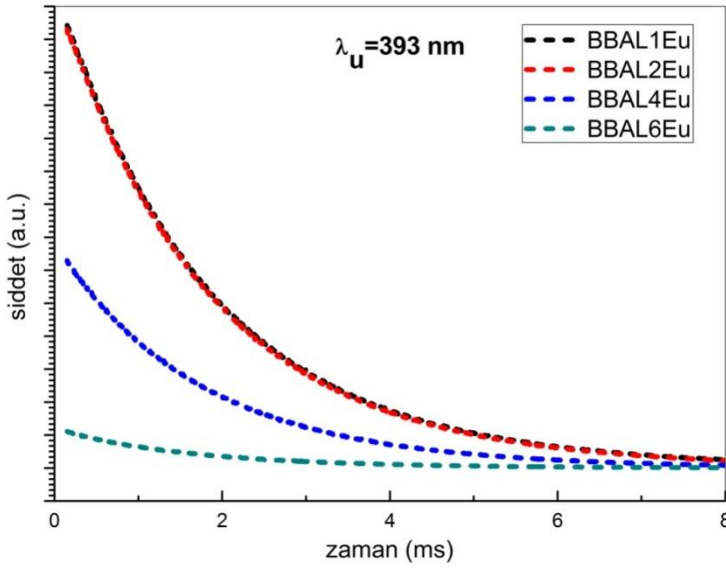
BBALxEu camlarının 393 nm dalgaboyu ile uyarılması (λ_u) sonucunda elde edilen yayınlanma spektrumlarının 550-750 nm aralığı Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Eu^{+3} 'ün uyarılmış 5D_0 seviyesinden 7F_0 (578 nm), 7F_1 (591 nm), 7F_2 (611 nm), 7F_3 (651 nm) ve 7F_4 (700 nm) alt enerji seviyelerine olan geçişlere ait bandlar görülmüştür. Tüm örnekler için en şiddetli band, 611 nm'de yer alan ve bulunduğu yerel çevreye çok duyarlı ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ elektrik dipol geçişine ait olmaktadır. Sonraki en şiddetli band ise 700 nm'deki yerel simetriye bağlı olmayan manyetik dipol geçişidir. Şekil 4.8'ten ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ geçişinin üç bileşene ayrıldığı görülmektedir. Bu durum BBALxEu camlarında Eu^{+3} iyonlarının düşük simetriye sahip olduğunu göstermektedir. Bu düşük simetri durumu daha sonra asimetri (R/O) oranları ile değerlendirilecektir. Uyarma spektrumlarına benzer olarak yayınlanma spektrumlarında da Eu^{+3} iyonlarının konsantrasyonunun artması ile bandların PL şiddeti $x=4$ 'e kadar artmış, sonra konsantrasyon baskılanması sonucu $x=6$ için azalmıştır.



Şekil 4.8 BBALxEu camlarına ait yayınlanma spektrumu.

4.3.2.3 Lüminesans Bozunma Analizi

Tez kapsamında sentezlenen camlarındaki Eu^{+3} iyonlarının ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ geçişlerine ait yayınlanmalarının 393 nm uyarma dalgaboyu için elde edilen lüminesans bozunma eğrileri Şekil 4.9'de verilmiştir. Eğrilerin tek bileşenli üstel fonksiyona fit edilmesi sonucunda lüminesans bozunma zamanları elde edilmiştir.



Şekil 4.9. BBA LxEu camlarının bozunma eğrileri.

Lüminesans bozunma zamanları (ışıklı τ_R ve deneysel τ_{den}), kuantum verimleri ($\eta = \frac{\tau_{den}}{\tau_R}$) ile Çizelge 4.6'de verilmiştir.

Çizelge 4.6 Işıklı (τ_R) ve deneysel (τ_{den}) bozunma zamanları ile kuantum verimleri (η).

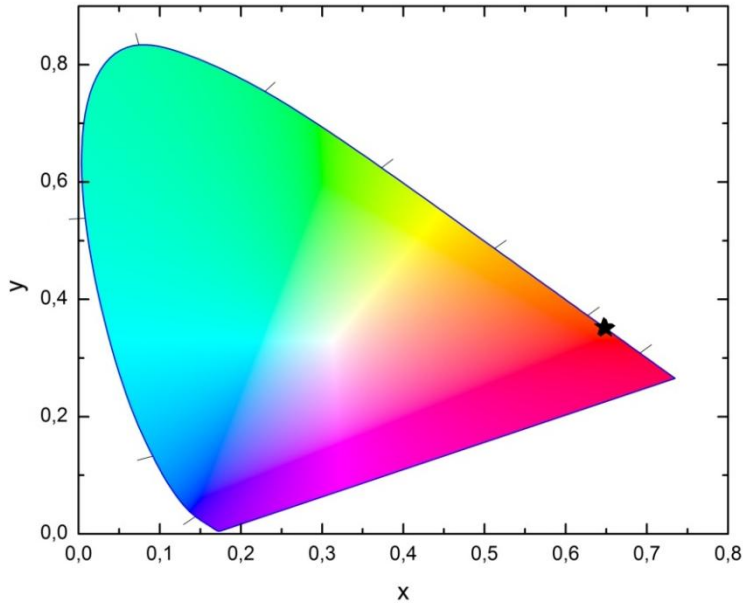
Parametre	BBAL1Eu	BBAL2Eu	BBAL4Eu	BBAL6Eu
τ_R (ms)	2,070	2,028	1,963	1,944
τ_{den} (ms)	1,825	1,817	1,734	1,634
η (%)	0,88	0,90	0,88	0,84

Çizelgeden görüldüğü üzere bozunma zamanları Eu^{+3} iyon konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır. Eu^{+3} iyonları arasındaki ışısız geçişlerden kaynaklı olarak τ_R ve τ_{den} değerleri birbirlerinden farklı elde edilmiştir. Ayrıca sentezlenen camlar arasında en yüksek η değeri BBAL2Eu örneği için hesaplanmıştır. Bu değer Eu^{+3} katkılı bizmutgermanat [10], borogermanat [40], borofosfat [65], borotellürit [68], ve fosfat [69] camlarından yüksek, borosilikat [62] camlarından düşüktür.

4.3.2.4. Renk Koordinatları ve İlişkili Renk Sıcaklığı

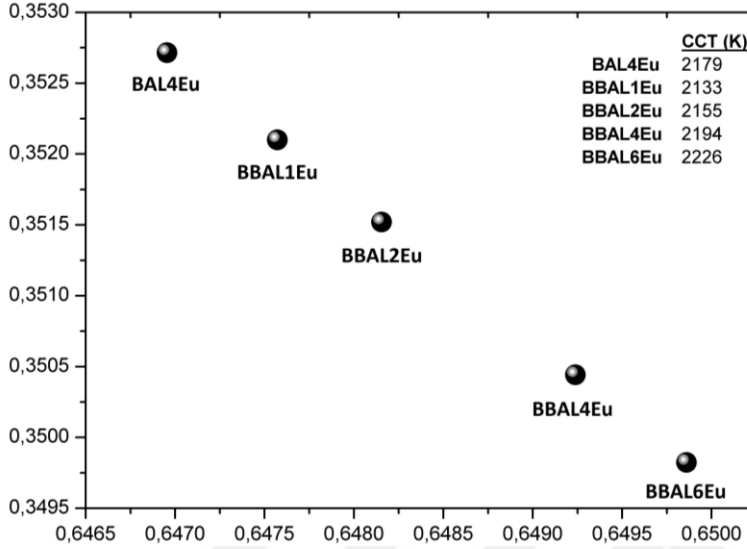
Sentezlenen camların 393 nm uyarma altındaki yayınlanma spektrumlarından hareketle CIE renk tanımlama sistemi kullanılarak görünür bölge PL karakterlerini belirlemek için renklerin koordinatları belirlenmiştir. Şekil 4.10'de görüldüğü üzere camların yayınlanmalarından elde edilen renk, standart kırmızı renge (0,67;0,33) çok yakın olup, farklı konsantrasyonlardaki Eu^{+3} iyonu koordinatlarda büyük değişime neden olmamıştır.

CIE 1931



Şekil 4.10 Sentezlenen camların CIE renk koordinat diyagramı.

Camlardan elde edilen renklerin her birine ait koordinatlar Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Bir ışık kaynağının kalitesi onun ilişkili renk sıcaklığı (CCT) değeri ile tahmin edilebilir. Bu bağlamda her örneğin (12) ve (13) bağıntıları yardımıyla belirlenen CCT değerleri de aynı şekil içerisinde gösterilmiştir. Görüldüğü üzere CCT değerlerinin 4000K'den düşük olması BBALxEu camlarının kırmızı LED malzemelerde uygunluğunu belirtmektedir [11].



Şekil 4.11. Camların CIE koordinatları

4.3.3. Judd- Ofelt Analizi ve Işıma Parametreleri

Yayınlanma spektrumu ele alınarak Eu^{+3} iyonlarının BBALxEu cam matrisinde, çevresiyle yaptığı bağlar hakkında bilgi edinmek için Judd-Ofelt teorisi kullanılmıştır. ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ geçişine ait yayınlanma şiddetinin ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ geçişine ait yayınlanma şiddetine oranını ifade eden asimetric oran (R/O) değerleri sentezlenen camlar için hesaplanmıştır. Çizelge 4.7’de de görüldüğü üzere R/O değeri, katkılanan Eu^{+3} iyonu konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. En yüksek değer BBAL6Eu camı için 3,83 olarak bulunmuştur. Bu, BBAL6Eu örneğinde Eu^{+3} iyonlarının yerel çevresinin yüksek asimetriciye sahip olduğu ve Eu-O bağlarının daha kovalent olduğunu göstermiştir [10]. Çizelge 4.7’te görüldüğü üzere tez kapsamında sentezlenen BBAL6Eu örneğinin Eu^{+3} çevresinin kovalentliğinin ve asimetricisinin SLBPEu20 [70], TPBFEu16 [71], PTBEu20 [72], Eu:KLTB [73] camlarından daha yüksek, BGE2.0 [10], BGG9 [40], TeEu1.5 [74], TFB1Eu [75] ve IHLE [76] camlarından daha düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7 Asimetrik oran (R/O) ve Judd-Ofelt parametreleri (Ω_2 ve Ω_4 , 10^{-20} cm²).

	R/O	Ω_2	Ω_4
BBAL1Eu	3,42	5,43	4,48
BBAL2Eu	3,56	5,62	4,50
BBAL4Eu	3,75	5,94	4,68
BBAL6Eu	3,83	6,04	4,73
SLBPEu20 [70]	2,15	3,036	0,387
TPBFEu16 [71]	2,94	3,91	1,51
PTBEu20 [72]	2,82	4,21	0,80
Eu:KLTB [73]	2,25	14,2	~0
BGE2.0 [10]	4,21	5,04	3,97
BGGE9 [40]	3,99	6,30	4,42
TeEu1.5 [74]	5,30	6,22	5,01
TFB1Eu [75]	4,54	6,92	3,43
1HLE [76]	4,24	6,57	1,75

Ω_2 ve Ω_4 Judd-Ofelt parametreleri (14) bağıntısı ile hesaplanmış ve de Çizelge 4.7'ye eklenmiştir. Kısa menzil parametresi olan Ω_2 , Eu^{+3} iyonlarının bulunduğu çevrenin kovalentliği ve asimetrik yapısı hakkında, uzun menzil parametresi olan Ω_4 ise sertlik ve viskozite gibi camların bulk özellikleri hakkında bilgi verir. Ω_2 ve Ω_4 değerleri katkılanan Eu^{+3} iyonu ile artarak BBAL6Eu camı için en yüksek değerler elde edilmiştir. BBAL6Eu'nun diğerlerine göre kovalentliğinin ve viskozitesinin yüksek olmasının yanı sıra daha sert ve asimetrik yapıya da sahip olduğunu göstermektedir [10]. Elde edilen R/O değerleri ve bağ parametreleri sonuçları bunları desteklemektedir. Ayrıca tabloda da görüldüğü üzere katkılanan Eu^{+3} iyonu oranına bakılmaksızın Ω_2 değerinin Ω_4 değerinden büyük olduğu da ($\Omega_2 > \Omega_4$) görülmektedir.

Sentezlenen her bir camın ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ve ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ geçişlerine ait ışıklı geçiş olasılığı (A), hesaplanan dallanma oranı (β_R), deneysel dallanma oranı (β_D), etkin band genişliği ($\Delta\lambda_{eff}$), yayınlanma tesir kesiti (σ_e), optik kazanç band genişliği ($\sigma_e \times \Delta\lambda_{eff}$) ve optik kazanç ($\sigma_e \times \tau_R$) parametreleri yayınlanma spektrumundan ve Judd-Ofelt parametrelerinden yararlanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.8'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.8 Işıma parametreleri; ışımali geçiş olasılığı (A , s^{-1}), hesaplanan dallanma oranı (β_R), deneysel dallanma oranı (β_D), etkili band genişliği ($\Delta\lambda_{eff}$, nm), yayınlanma tesir kesiti (σ_e , $\times 10^{-22}$ cm^2), optik kazanç band genişliği ($\sigma_e \times \Delta\lambda_{eff}$, $\times 10^{-28}$ cm^3) ve optik kazanç ($\sigma_e \times \tau_R$, $\times 10^{-25}$ cm^2s).

Geçiş	Parametre	BBAL1Eu	BBAL2Eu	BBAL4Eu	BBAL6Eu
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	A	66,3	66,4	66,5	66,5
	β_R	0,137	0,135	0,131	0,129
	β_D	0,173	0,169	0,162	0,160
	$\Delta\lambda_{eff}$	13,98	13,65	13,87	13,67
	σ_e	2,79	2,86	2,81	2,85
	$\sigma_e \times \Delta\lambda_{eff}$	3,90	3,90	3,90	3,90
	$\sigma_e \times \tau_R$	5,77	5,79	5,52	5,55
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	A	286,9	296,8	309,2	313,3
	β_R	0,594	0,602	0,607	0,609
	β_D	0,592	0,602	0,609	0,611
	$\Delta\lambda_{eff}$	13,00	13,18	13,19	13,23
	σ_e	14,91	15,21	15,82	15,99
	$\sigma_e \times \Delta\lambda_{eff}$	19,40	20,05	20,87	21,16
	$\sigma_e \times \tau_R$	30,88	30,85	31,06	31,08
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	A	129,8	129,9	133,6	134,6
	β_R	0,269	0,263	0,262	0,262
	β_D	0,234	0,229	0,229	0,229
	$\Delta\lambda_{eff}$	16,07	16,03	15,90	16,10
	σ_e	9,35	9,33	9,66	9,61
	$\sigma_e \times \Delta\lambda_{eff}$	15,03	14,95	15,36	15,48
	$\sigma_e \times \tau_R$	19,36	18,92	18,96	18,68

Çizelgede gösterilen verilerden dallanma oranı, yayınlanma olasılığını veren bir bilgi olmasından ötürü fotonik uygulamalar açısından önemlidir. Hesaplanan dallanma oranı (19) bağıntısıyla, deneysel dallanma oranı ise her bir ışımali geçişe ait bandın altında kalan alanın, tüm yayınlanma bandlarının altındaki alanların toplamına oranı alınarak elde edilmiştir. Eu^{+3} iyonlarının ışımsız geçişlerinden dolayı, hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen dallanma oranları değerleri farklılık göstermiştir [31]. β_R ve β_D değerleri karşılaştırıldığında, sentezlenen her cam için en yüksek ışımali geçiş olasılığı değeri ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ geçişinde görülmüştür. Sentezlenen tüm camların ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ geçişlerine ait β_R ve β_D dallanma oranı değerlerinin 0,5'ten büyük olması, söz konusu camların lazer teknolojisine uygun yapıda malzemeler olduklarını göstermektedir [10]. Ayrıca tüm camlarda ve tüm

geçişler için (21) bağıntısıyla elde edilen etkin band genişliği fotonik uygulamalar için çok uygun değerlerdir. (20) bağıntısıyla elde edilen yayınlanma tesir kesiti, optik kazanç band genişliği ve optik kazanç değerlerinin en yüksek değerleri $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ geçişlerinde görülmüş olup, bu değerlerin yüksekliği malzemelerin kırmızı yayınlanma teknolojileri için uygun malzemeler olduğunu göstermektedir [10]. Tüm camların $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ geçişi için $\Delta\lambda_{eff}$, σ_e , $\sigma_e \times \Delta\lambda_{eff}$ ve $\sigma_e \times \tau_R$ değerleri karşılaştırıldığında en iyi lazer performansının BBAL6Eu camına ait olduğu görülmektedir. Düşük eşik değerine sahip ve yüksek kazançlı lazer uygulamaları için daha yüksek yayınlanma tesir kesiti istenen bir özellik olduğu için, BBAL6Eu camının fotonik uygulamalarda kırmızı ışık yayınlayan malzeme olarak umut verici bir aday olduğu ortaya çıkmıştır.

5. SONUÇ

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda sentezlenen cam malzemelerin fotonik uygulamalar açısından kullanılabilirliğinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu doğrultuda, cam oluşturma kabiliyeti başta olmak üzere, nadir toprak iyonu çözücü kapasitesinin ve ısı kararlılığının yüksek olması, erime sıcaklığının düşük olması gibi üstün özelliklerinin yanı sıra düşük maliyet, kolay ulaşılabilirlik ve kaynaklarının bolluğu gibi avantajları sebebiyle borat camları tercih edilmiştir. Çalışılacak borat camlarının yapısal ve optik özelliklerini iyileştirmek amacıyla kompozisyon, bizmut oksit, alüminyum oksit ve lityum oksit içerecek şekilde belirlenmiştir. Malzemenin lüminesans karakteristiğini belirleyecek olan nadir toprak iyonu, keskin yayınlanma bandları, monokromatik ışığı, uzun bozunma zamanı, basit enerji seviyeleri ve yüksek kuantum verimleri gibi üstün özellikleri nedeniyle Eu^{+3} olarak seçilmiştir.

BBALxEu ile bizmut içermeyen BAL4Eu camları ertime-tavlama yöntemi ile sentezlenmiştir. Katkılanan Eu^{+3} iyonu arttıkça, yoğunluğun ve iyonik konsantrasyonun arttığı ancak kırılma indisi değerinde anlamlı bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Ayrıca yoğunlukla ters orantılı olması beklenen molar hacmin yoğunlukla beraber artmasından, Eu^{+3} eklendikçe yapının kompaktlığının azaldığı, daha düzensiz bir yapıya dönüştüğü anlaşılmıştır. Sentezlenen camlardan BBAL1Eu camının yapılan XRD analizi sonucu herhangi bir pik gözlenmemiş olup böylece istenmeyen kristalleşmenin gerçekleşmediği ve amorf yapının sağlandığı sonucuna varılmıştır.

Bizmut borat camlarının aktif olduğu $400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgede IR spektroskopisi ile elde edilen spektrumlara pik ayrıştırma yönteminin uygulanması sonucu $[\text{BO}_4]$ ve $[\text{BO}_3]$ birimlerine ait titreşimler açığa çıkarılmıştır. BBAL4Eu ile BAL4Eu örneğinin N_4 oranları karşılaştırıldığında bizmut katkısı ile $[\text{BO}_4]$ birimlerinin arttığı ve böylece cam yapısının daha kararlı hale geldiği söylenebilir. BBALxEu örneklerinde Eu_2O_3 katkısı arttırıldıkça N_4 değerinin azaldığı, başka bir deyişle, dört koordinasyona sahip borat birimlerinin $[\text{BO}_4]$ yerini NBO içeren üç koordinasyonlu birimlerin $[\text{BO}_3]$ aldığı görülmüştür.

Eu^{+3} iyon konsantrasyonu arttıkça cam matrisinde meydana gelen yapısal değişiklikler nedeniyle optik band aralığı değerlerinin azaldığı bulunmuştur. Eu^{+3} iyonu katkısıyla yapıdaki NBO sayısı artmış, optik band aralığının içinde ve değerlik bandının maksimumuna yakın bölgelerde yerleşmiş tuzak seviyeleri oluşmuştur. Yerleşmiş elektronik seviyelerin yük yoğunluklarının NBO'ya ya da diğer tuzaklara kadar uzanarak değerlik band maksimumunun daha yüksek enerjilere kayması optik band aralığının daralmasının sebebidir. Buna neden olan cam matrisindeki yapısal değişiklikler molar hacim ve FTIR analizi sonuçları ile de örtüşmektedir.

Yapılan PL analizlerinden elde edilen uyarma spektrumlarında camlara sentezlenen Eu^{+3} iyonlarının 4f yasaklı geçişlerine ait keskin ve şiddetli bandlar görülmüştür. Ayrıca camların $\lambda_u = 393 \text{ nm}$ dalgaboyu ile uyarılması sonucu görülen geçişler içerisinde en şiddetli olanı dalgaboyu $\lambda_y = 611 \text{ nm}$ olan ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ geçişine ait olmaktadır. BBAL4Eu camına ait uyarma spektrumundan, 464 nm'de yer alan PEB'in daha düşük dalgaboyu tarafında iki adet PSB gözlemlenmiştir. Bu örneğe ait PSB spektrumundan Eu^{+3} iyonları ile eşleşen fonon enerjisi 1279 ve 1922 cm^{-1} olarak bulunmuştur. 1279 cm^{-1} 'de bulunan PSB, IR spektrumunda yer alan $[\text{BO}_3]$ birimlerindeki pyro ve ortho borat gruplarının B-O⁻ asimetrik gerilme titreşimlerinin fonon kiplerine karşılık gelmektedir.

Yayınlanma spektrumlarında Eu^{+3} iyonlarının konsantrasyonunun artması ile bandların PL şiddeti $x=4$ 'e kadar artmış, sonra konsantrasyon baskılanması sonucu $x=6$ için azalmıştır. Camların yayınlanma spektrumlarından hareketle elde edilen asimetrik oranın (R/O) ile Judd-Ofelt parametrelerinin (Ω_2 ve Ω_4) katkılanan Eu^{+3} iyonu konsantrasyonu ile arttığı görülmüş, yapılardaki Eu^{+3} iyonların çevrelerinin asimetrikliklerinin yüksek olduğu, bağ parametrelerinden elde edilen bilgilere paralel olarak nadir toprak oksijen bağlarının kovalent olduğu sonucuna varılmıştır. En yüksek geçiş olasılığının görüldüğü ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ geçişlerine ait β_R ve β_D dallanma oranı, etkin band genişliği, yayınlanma tesir kesiti, optik kazanç band genişliği ve optik kazanç değerlerinin büyüklükleri ile bozunma eğrilerinden elde edilen kuantum verimlerinin büyüklükleri, çalışmalar kapsamında sentezlenen camların katihal aydınlatma, ledler gibi fotonik uygulamalar açısından uygun malzemeler olabileceğini göstermiştir. Ayrıca camlardan elde edilen yayınlanmaların CIE renk sistemi ile kırmızı renge çok yakın olarak tanımlanmış,

bu da örneklerin güçlü kırmızı yayınlanmanın gerektiği kırmızı ledler ve kırmızı lazerler gibi teknolojik uygulamalar açısından da umut vadeden malzemeler olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, tez çalışmasında sentezlenen Eu^{+3} iyonu ile katkılanmış bizmut borat camlarının, günümüzün önemli teknolojilerinden olan ve alanındaki gelişmeler ile gelecekteki öneminin daha da artıracakı öngörülen fotonik teknolojisindeki uygulama alanının ve işlevliliğinin artacağı yapılan deneyler ve hesaplamalar sonucu ortaya konulmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Lee, K.S., Samoc, M., Prasad, P.N. 1989. 16 Polymers for Photonic Applications. State University of New York at Buffalo, NY., 407-443, USA.
- [2] Yadav, A., Kaushik, A., Mishra, Y. K., Agrawal, V., Ahmadvand, A., Maliutina, K., Liu, Y., Ouyang, Z., Dong, W., Cheng, G. J. 2020. Fabrication of 3D Polymeric Photonic Arrays and Related Applications. **Materials Today Chemistry**, 15: 100208.
- [3] Xie, R. J., Li, Y. Q., Hirotsaki, N., Yamamoto, H. 2016. Nitride Phosphors and Solid-State Lighting. Crc Press, 328, New York.
- [4] Mariselvam, K., Kumar, R. A. 2016. Borate Glasses for Luminescence Applications—Potential Materials for White Leds and Laser Sources. **Universal Journal of Chemistry**, 4: 55-64.
- [5] Solé, J. G., Bausá, L. E., Jaque, D. 2005. An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. Universidad Aut'ónoma de Madrid, 283, İspanya.
- [6] Ahmed S.A., Mohsin, M., Ali, S. M. Z. 2020. Survey and Technological Analysis of Laser and Its Defense Applications. **Defence Technology**. DOI:10.1016/j.dt.2020.02.012 (Baskıda)
- [7] Gökçe, M. 2017. Nadir Toprak İyonu Katkılı Bizmutgermanat ve Borogermanat Camlarının Sentezi ve Sintilasyon Özelliklerinin Araştırılması. TÜBİTAK, 3501-Ulusal Genç Araştırmacı Kariyer Geliştirme Programı, Aydın.
- [8] Kumar M. V. S., Rajesh, D., Balakrishna, A., Ratnakaram, Y. C. 2013. Optical Absorption and Photoluminescence Properties of Dy³⁺ Doped Heavy Metal Borate Glasses—Effect of Modifier Oxides. **Journal of Molecular Structure**, 1041: 100-105.
- [9] BOREN Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü. (T.Y.). 14 Mayıs 2020 tarihinde <https://www.boren.gov.tr/Sayfa/rezervler/26> adresinden alınmıştır.

- [10] Gökçe, M. 2019. Development of Eu^{3+} Doped Bismuth Germanate Glasses for Red Laser Applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 505: 272-278.
- [11] Zaman, F., Rooh, G., Srisittipokakun, N., Wongdeeying, C., Kim, H. J., Kaewkhao, J. 2018. Physical, Structural and Luminescence Investigation of Eu^{3+} -Doped Lithium-Gadolinium Bismuth-Borate Glasses for LEDs. **Solid State Sciences**, 80: 161-169.
- [12] Mariselvam, K., Kumar, R. A., Jagadeesh, M. 2018. Spectroscopic Properties And Judd-Ofelt Analysis of Eu^{3+} Doped Barium Bismuth Fluoroborate Glasses. **Optical Materials**, 84: 427-435.
- [13] Swapna, K., Mahamuda, S., Rao, A. S., Sasikala, T., Packiyaraj, P., Moorthy, L. R., Prakash, G. V. 2014. Luminescence Characterization of Eu^{3+} Doped Zinc Alumino Bismuth Borate Glasses For Visible Red Emission Applications. **Journal of luminescence**, 156: 80-86.
- [14] Sontakke, A. D., Tarafder, A., Biswas, K., Annapurna, K. 2009. Sensitized Red Luminescence From Bi^{3+} Co-Doped Eu^{3+} : $\text{ZNO-B}_2\text{O}_3$ Glasses. **Physica B: Condensed Matter**, 404: 3525-3529.
- [15] Shelby, J. E. 2005. Introduction to Glass Science and Technology. New York State Collage of Ceramics at Alfred University School of Engineering, 291, ABD.
- [16] Burgaz, G. 2018. Ce Katkılı Borogermanat Camlarının Spektroskopik Karakterizasyonu. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 56, Aydın.
- [17] Thomas, V., Sofin, R. G. S., Allen, M., Thomas, H., Biju, P. R., Jose, G., & Unnikrishnan, N. V. 2017. Optical Analysis of Samarium Doped Sodium Bismuth Silicate Glass. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 171: 144-148.
- [18] Seshadri, M., Rao, K. V., Rao, J. L., Ratnakaram, Y. C. 2009. Spectroscopic and Laser Properties of Sm^{3+} Doped Different Phosphate Glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, 476: 263-270.

- [19] Babu, A. M., Jamalaiah, B. C., Sasikala, T., Saleem, S. A., Moorthy, L. R. 2011. Absorption and Emission Spectral Studies of Sm^{3+} -Doped Lead Tungstate Tellurite Glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, 509: 4743-4747.
- [20] Kosuge, T., Benino, Y., Dimitrov, V., Sato, R., Komatsu, T. 1998. Thermal Stability and Heat Capacity Changes at the Glass Transition in $\text{K}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{TeO}_2$ Glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 242: 154-164.
- [21] Neov, S., Kozhukharov, V., Gerasimova, I., Krezhov, K., Sidzhimov, B. 1979. A Model for Structural Recombination in Tellurite Glasses. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, 12: 2475-2485.
- [22] Silva, M. A. P., Messaddeq, Y., Briois, V., Poulain, M., Villain, F., Ribeiro, S. J. L. 2002. Synthesis and Structural Investigations on $\text{TeO}_2-\text{PbF}_2-\text{CdF}_2$ Glasses and Transparent Glass-Ceramics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 63: 605-612.
- [23] Öz, B., Öveçoğlu, M. L., Kabalcı, I., Özen, G. 2007. Microstructural Characterization and Crystallization Kinetics of $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{K}_2\text{O}$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ mol) Glasses. **Journal of the European Ceramic Society**, 27: 3239-3251.
- [24] Lakshminarayana, G., Qiu, J., Brik, M. G., Kumar, G. A., Kityk, I. V. 2008. Spectral Analysis of RE^{3+} (RE= Er, Nd, Pr and Ho): $\text{GeO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{LiF}$ Glasses. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 20: 375104.
- [25] Wang, J. S., Hon, K. M., Yang, K. H., Wang, M. C., Hon, M. H. 1997. Mixed Alkali Effect on Calcium Aluminogermanate Glasses. **Ceramics international**, 23: 153-157.
- [26] Chakradhar, R. P. S., Murali, A., Rao, J. L. 1998. Electron Paramagnetic Resonance and Optical Absorption Studies of Cu^{2+} Ions in Alkali Barium Borate Glasses. **Journal Of Alloys And Compounds**, 265: 29-37.

- [27] Deopa, N., Rao, A. S. 2017. Spectroscopic Studies of Sm³⁺ Ions Activated Lithium Lead Alumino Borate Glasses for Visible Luminescent Device Applications. **Optical Materials**, 72: 31-39.
- [28] Snitzer, E. 1961. Optical Maser Action of Nd³⁺ in a Barium Crown Glass. **Physical Review Letters**, 7: 444-446.
- [29] Saruwatari, M., Izawa, T. 1974. Nd- Glass Laser with Three-Dimensional Optical Waveguide. **Applied Physics Letters**, 24: 603-605.
- [30] Kumar, J. S., Babu, A. M., Sasikala, T., Moorthy, L. R. 2010. NIR Fluorescence and Visible Upconversion Studies of Nd³⁺ Ions in Calcium Fluoroborate Glasses. **Chemical Physics Letters**, 484: 207-213.
- [31] Gökçe, M., Koçyiğit, D. 2018. Optical and Luminescence Characteristics of Sm³⁺ Doped B₂O₃-GeO₂-Gd₂O₃ Glasses. **Optical Materials**, 83: 233-240.
- [32] Venkatramu, V., Babu, P., Jayasankar, C. K., Tröster, T., Sievers, W., Wortmann, G. 2007. Optical Spectroscopy of Sm³⁺ Ions in Phosphate and Fluorophosphate Glasses. **Optical Materials**, 29: 1429-1439.
- [33] Gökçe, M., Koçyiğit, D. 2019. Spectroscopic Investigations of Dy³⁺ Doped Borogermanate Glasses for Laser and wLED Applications. **Optical Materials**, 89: 568-575.
- [34] Jiménez, J. A. 2015. Enhanced UV Emission of Gd³⁺ In Glass By Ag⁺ Co-Doping. **Materials Letters**, 159: 193-196.
- [35] Kindrat, I. I., Padlyak, B. V., Lisiecki, R., Adamiv, V. T. 2019. Optical Spectroscopy and Luminescence Properties of a Tm³⁺-Doped LiKB₄O₇ Glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 521: 119477.
- [36] Rocha, A. N. M, Speghini, A., Morales, R. L, Caldino, U. 2016. Blue and White Light Emission in Tm³⁺ and Tm³⁺/Dy³⁺ Doped Zinc Phosphate Glasses Upon UV Light Excitation. **Optical Materials**, 58: 183-187.
- [37] Khaidir, R. E. M., Fen, Y. W., Zaid, M. H. M., Matori, K. A., Omar, N. A. S., Anuar, M. F., Wahab, S. A. A., Azman, A. Z. K. 2019. Exploring Eu³⁺-

Doped ZnO-SiO₂ Glass Derived by Recycling Renewable Source of Waste Rice Husk for white-LEDs Application. **Results in Physics**, 15: 102596.

- [38] Mao, W., Cai, M., Xie, W., Li, P., Zhen, W., Xu, S., Zhang, J. 2019. Tunable White Light in Trivalent Europium Single Doped Tin Fluorophosphates Ultra-Low Melting Glass. **Journal of Alloys and Compounds**, 805: 205-210.
- [39] Damodaraiah, S., Prasad, V. R., Lakshmi, R. P. V., Ratnakaram, Y. C. 2019. Luminescence Behaviour and Phonon Sideband Analysis of Europium Doped Bi₂O₃ Based Phosphate Glasses for Red Emitting Device Applications. **Optical Materials**, 92: 352-358.
- [40] Gökçe, M., Şentürk, U., Uslu, D. K., 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.
- [41] Khan, I., Rooh, G., Rajaramakrishna, R., Sirsittipokakun, N., Kim, H. J., Wongdeeying, C., Kaewkhao, J. 2018. Development of Eu³⁺ Doped Li₂O-BaO-GdF₃-SiO₂ Oxyfluoride Glass for Efficient Energy Transfer from Gd³⁺ to Eu³⁺ in Red Emission Solid State Device Application. **Journal of Luminescence**, 203: 515-524.
- [42] Stambouli, W., Elhouichet, H., Gelloz, B., Ferid, M., Koshida, N. 2012. Energy Transfer Induced Eu³⁺ Photoluminescence Enhancement in Tellurite Glass. **Journal of luminescence**, 132: 205-209.
- [43] Kumar, A., Rai, D. K., Rai, S. B. 2002. Optical Studies of Eu³⁺ Ions Doped in Tellurite Glass. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 58: 2115-2125.
- [44] Wagh, A., Manjunath, K., Hegde, V., Kamath, S. D. 2018. Gamma Irradiation on Bismuth Borate Glasses Doped by Eu³⁺ Ions: Structural, Optical and Mechanical Investigations. **Optik**, 160: 298-306.

- [45] Deopa, N., 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.
- [46] Prabhu, N. S., Hegde, V., Sayyed, M. I., Şakar, E., Kamath, S. D. 2019. Investigations on the Physical, Structural, Optical and Photoluminescence Behavior of Er^{3+} Ions in Lithium Zinc Fluoroborate Glass System. **Infrared Physics & Technology**, 98: 7-15.
- [47] Rimbach, A. C., Steudel, F., Ahrens, B., Schweizer, S. 2018. Tb^{3+} , Eu^{3+} , and Dy^{3+} Doped Lithium Borate and Lithium Aluminoborate Glass: Glass Properties and Photoluminescence Quantum Efficiency. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 499: 380-386.
- [48] Steinbrück, J., Nolte, P. W., Schweizer, S. 2020. Far-Field Studies on Eu^{3+} -Doped Lithium Aluminoborate Glass for LED Lighting. **Optical Materials**, X, 5: 100046.
- [49] Grüne, M., Rimbach, A. C., Steinbrück, J., Schweizer, S. 2020. Colour Shift in Dy^{3+} -Doped Lithium Aluminoborate Glass. **Journal of Luminescence**, 223: 117215.
- [50] Rudramamba, K. S., Reddy, D. V. K., Rao, T. S., Taherunnisa, S. K., Veeraiah, N., Reddy, M. R. 2019. Optical Properties of Sm^{3+} Doped Strontium Bismuth Borosilicate Glasses for Laser Applications. **Optical Materials**, 89: 68-79.
- [51] Hehlen, M. P., Brik, M. G., Krämer, 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.
- [52] Jha, K., Jayasimhadri, M. 2017. Structural and Emission Properties of Eu^{3+} -Doped Alkaline Earth Zinc-Phosphate Glasses for White LED Applications. **Journal of the American Ceramic Society**, 100: 1402-1411.
- [53] Khalek, E. K. A., Mohamed, E. A., Salem, S. M., Kashif, I. 2018. Structural and Dielectric Properties of $(100-x)B_2O_3-(x/2)Bi_2O_3-(x/2)Fe_2O_3$ Glasses

and Glass-Ceramic Containing BiFeO₃ Phase. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 492: 41-49.

- [54] Qiu, H. H., Ito, T., Sakata, H. 1999. DC Conductivity of Fe₂O₃-Bi₂O₃-B₂O₃ glasses. **Materials Chemistry and Physics**, 58: 243-248.
- [55] Narwal, P., Dahiya, M. S., Yadav, A., Hooda, A., Agarwal, A., Khasa, S. 2017. Dy³⁺ Doped LiCl-CaO-Bi₂O₃-B₂O₃ Glasses for WLED Applications. **Ceramics International**, 43: 11132-11141.
- [56] Narwal, P., Dahiya, M. S., Yadav, A., Hooda, A., Agarwal, A., Khasa, S. 2018. Improved White Light Emission in Dy³⁺ Doped LiF-CaO-Bi₂O₃-B₂O₃ Glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 498: 470-479.
- [57] Pascuta, P., Borodi, G., Culea, E. 2008. Influence of Europium Ions on Structure and Crystallization Properties of Bismuth Borate Glasses and Glass Ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 354: 5475-5479.
- [58] Pascuta, P., Rada, S., Borodi, G., Bosca, M., Pop, L., Culea, E. 2009. Influence of Europium Ions on Structure and Crystallization Properties of Bismuth-Alumino-Borate Glasses and Glass Ceramics. **Journal of Molecular Structure**, 924: 214-220.
- [59] Pascuta, P., Borodi, G., Culea, E. 2009. Structural Investigation of Bismuth Borate Glass Ceramics Containing Gadolinium Ions by X-Ray Diffraction and FTIR Spectroscopy. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 20: 360-365.
- [60] Pascuta, P., Pop, L., Rada, S., Bosca, M., Culea, E. 2008. The Local Structure of Bismuth Borate Glasses Doped with Europium Ions Evidenced by FT-IR Spectroscopy. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 19: 424-428.
- [61] Dias, J. D. M., Melo, G. H. A., Lodi, T. A., Carvalho, J. O., Filho, P. F. F., Barboza, M. J., Steimacher, A., Pedrochi, F. 2016. Thermal and Structural

- Properties of Nd₂O₃-Doped Calcium Boroaluminate Glasses. **Journal of Rare Earths**, 34: 521-528.
- [62] Rajesh, M., Reddy, G. R., Sushma, N. J., Devarajulu, G., Raju, B. D. P. 2020. Phonon Sideband Analysis, Structural and Spectroscopic Properties of Eu³⁺ Ions Embedded SiO₂-B₂O₃-CaF₂-NaF-Na₂O Glasses. **Optical Materials**, 107: 110038.
- [63] Mariselvam, K., Liu, J. 2021. Synthesis and Luminescence Properties of Eu³⁺ Doped Potassium Titano Telluroborate (KTTB) Glasses for Red Laser Applications. **Journal of Luminescence**, 230: 117735.
- [64] Phan, D. V., Quang, V. X., Tuyen, V. H., Ngoc, T., Tuyen, V. P., Thanh, L. D., Ca, N. X., Hien, N. T. 2019. Structure, Optical Properties and Energy Transfer in Potassium-Alumino-Borotellurite Glasses Doped With Eu³⁺ Ions. **Journal of Luminescence**, 216: 116748.
- [65] Priyanka, R., Arunkumar, S., Basavapoornima, C., Mathelane, R. M., Marimuthu, K. 2020. Structural and Spectroscopic Investigations on Eu³⁺ Ions Doped Boro-Phosphate Glasses for Optical Display Applications. **Journal of Luminescence**, 220: 116964.
- [66] Carnall, W. T., Fields, P. R., Rajnak, K. 1968. Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu³⁺. **The Journal of Chemical Physics**, 49: 4450-4455.
- [67] Mani, K. P., Vimal, G., Biju, P. R., Unnikrishnan, N. V., Ittyachen, M. A., Joseph, C. 2016. Spectroscopic and Phonon Side Band Analysis of Tb_{2-x}Eu_x(MoO₄)₃ Nanophosphor. **Journal of Molecular Structure**, 1105: 279-285.
- [68] Vijayakumar, M., Jayanthi, P., Marimuthu, K. 2019. Influence of Dopant Ions Concentration on the Spectroscopic Properties of Eu³⁺ Doped Alkaline Earth Oxyfluoro-Borotellurite Glasses for LED and Red Laser Applications. **Optical Materials**, 93: 44-50.
- [69] Han, L., Zhang, Q., Song, J., Xiao, Z., Qiang, Y., Ye, X., You, W., Lu, A. 2020. A Novel Eu³⁺-Doped Phosphate Glass for Reddish Orange Emission:

- Preparation, Structure and Fluorescence Properties. **Journal of Luminescence**, 221: 117041.
- [70] Kiran, N. 2014. Eu^{3+} Ion Doped Sodium–Lead Borophosphate Glasses for Red Light Emission. **Journal of Molecular Structure**, 1065-1066: 93-98.
- [71] Sajna, M. S., Gopi, S., Prakashan, V. P., Sanu, M. S., Joseph, C., Biju, P. R., Unnikrishnan, N. V. 2017. Spectroscopic Investigations and Phonon Side Band Analysis of Eu^{3+} -Doped Multicomponent Tellurite Glasses. **Optical Materials**, 70: 31-40.
- [72] Kumar, M. V. V, Jamalaiah, B. C., Gopal, K. R., Reddy, R. R. 2011. Novel Eu^{3+} -Doped Lead Telluroborate Glasses for Red Laser Source Applications. **Journal of Solid State Chemistry**, 184: 2145-2149.
- [73] Saleem, S. A., Jamalaiah, B. C., Babu, A. M., Pavani, K., Moorthy, L. R. 2010. A Study on Fluorescence Properties of Eu^{3+} Ions in Alkali Lead Tellurofluoroborate Glasses. **Journal of Rare Earths**, 28: 189-193.
- [74] Stambouli, W., Elhouichet, H., Gelloz, B., Férid, M. 2013. Optical and Spectroscopic Properties of Eu-Doped Tellurite Glasses and Glass Ceramics. **Journal of Luminescence**, 138: 201-208.
- [75] Vijayakumar, R., Maheshvaran, K., Sudarsan, V., Marimuthu, K. 2014. Concentration Dependent Luminescence Studies on Eu^{3+} Doped Tellurofluoroborate Glasses. **Journal of Luminescence**, 154: 160-167.
- [76] Karunakaran, R. T., Marimuthu, K., Babu, S. S., Arumugam, S. 2009. Structural, Optical and Thermal Studies of Eu^{3+} Ions in Lithium Fluoroborate Glasses. **Solid State Sciences**, 11: 1882-1889.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Atılay GÜNGÖR

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Mühendisliği

Yabancı Diller :İngilizce

Tarih :21/01/2021