

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**MODİFİYE EDİLMİŞ HİDROKSİAPATİTİN IŞIMA VE
TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Hazırlayan
Ebru SABAN**

**Danışman
Doç. Dr. Bilal DEMİREL**

Yüksek Lisans Tezi

**Aralık 2019
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**MODİFİYE EDİLMİŞ HİDROKSİAPATİTİN IŞIMA VE
TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Ebru SABAN**

**Danışman
Doç. Dr. Bilal DEMİREL**

**Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Birimi tarafından FYL-2018- 8084 kodlu proje ile
desteklenmiştir.**

**Aralık 2019
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Ebru SABAN

İmza 

“Modifiye Edilmiş Hidroksiapatitin Işıma ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi”
adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma
Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Ebru SABAN



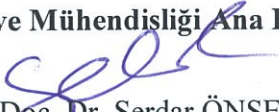
Danışman

Doç. Dr. Bilal DEMİREL



Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı Başkanı

Doç. Dr. Serdar ÖNSES



Doç. Dr. Bilal DEMİREL danışmanlığında **Ebru SABAN** tarafından hazırlanan **“Modifiye Edilmiş Hidroksiapatitin Işıma ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi”** adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

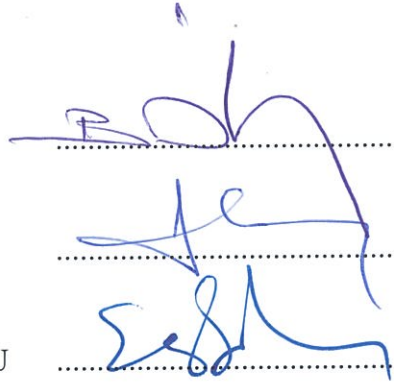
16 / 12 / 2019

JÜRİ:

Danışman : Doç. Dr. Bilal DEMİREL

Üye : Doç. Dr. Soner SAVAŞ

Üye : Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 24/12/2019 tarih ve 2019/71-01 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

“Modifiye Edilmiş Hidroksiapatitin Işıma ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi” isimli tez çalışmamda her zaman bana yol gösteren, bilgi ve birikimlerini esirgemeyen, kendisine yönelttiğim sorularda bana yardımcı olarak değerli vaktini ayıran kıymetli hocam Doç. Dr. Bilal DEMİREL’ e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu yoğun tez hazırlık sürecimde, bana her türlü fedakârlık ve özveride bulunan, çalışmalarımda manevi olarak her türlü desteği sağlayan başta değerli eşim olmak üzere tüm aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Ebru SABAN

Aralık 2019, KAYSERİ

MODİFİYE EDİLMİŞ HİDROKSİAPATİTİN İŞİMA VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ebru SABAN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Aralık 2019
Danışman: Doç. Dr. Bilal DEMİREL

ÖZET

Hidroksiapatit (HAp), kalsiyum fosfat esaslı bir yapıya sahiptir. Kristal yapısı hezagonal ve molekül formülü $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ şeklindedir. Vücuttaki zarar görmüş doku ve organların onarımında kullanılan biyouyumlu bir malzemedir. Kimyasal bileşimi doğal kemik yapısıyla oldukça benzerlik göstermektedir ve bu nedenle kemik aşı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Doğada doğal olarak bulunabileceği gibi genellikle sentezlenerek elde edilirler. Sentez işlemi için birçok yöntem mevcuttur.

Bu yüksek lisans tez çalışmamızda öncelikli olarak sol jel yöntemi kullanılarak hidroksiapatit (HAp) sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen hidroksiapatit yapısına La, Gd ve Yb katkıları yapılmıştır. Elde edilen numuneler 900 °C de sinterlenerek gerekli analiz işlemleri uygulanmıştır.

Hidroksiapatitlerin faz ve fonksiyonel yapıları için XRD ve FTIR kullanılmıştır. Morfolojik yapılar SEM ile, Termal özellikler termogravimetri yöntemi ile, lüminesans özellikler ise fotolüminesans spektrofotometresi ile incelenmiştir.

Kullanılan katkı türü ve oranlarının, hidroksiapatitin özellikleri üzerine etkileri analizler sonucunda detaylı olarak incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Hidroksiapatit, Sol Jel, Lüminesans Özellikler, Termal Özellikler

INVESTIGATION OF RADIATION AND THERMAL PROPERTIES OF MODIFIED HYDROXYAPATITIS

Ebru SABAN

Erciyes University, Graduate School of Sciences,
Master Thesis, December 2019
Advisor: Assoc. Dr. Bilal DEMİREL

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HAp) has a calcium phosphate based structure. Its crystal structure is hexagonal and its molecular formula is $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. It is a biocompatible material used for the repair of damaged tissues and organs in the body. Its chemical composition is very similar to the natural bone structure and is therefore used as a bone graft material. They can be found naturally in nature or they are usually synthesized. There are many methods for synthesis.

In this master thesis study, hydroxyapatite (HAp) synthesis was performed primarily by using the sol gel method. La, Gd and Yb additives were made to the synthesized hydroxyapatite structure. The obtained samples were sintered at 900 °C and necessary analysis procedures were applied.

XRD and FTIR were used for the phase and functional structures of hydroxyapatites. Morphological structures were examined by SEM, Thermal properties were examined by thermogravimetry differential and luminescence properties were examined by photoluminescence spectrophotometer.

The effects of additive type and proportions on the properties of hydroxyapatite were investigated in detail.

Key words: Hydroxyapatite, Sol Gel, Luminescence Properties, Thermal Properties

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xii
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	xiii

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1.Tezin Amacı	3
-----------------------	---

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Apatit.....	4
2.1.1. Apatitlerin yapısı.....	5
2.2. Hidroksiapatit.....	7
2.2.1. Hidroksiapatitin genel özellikleri.....	9
2.2.2. Hidroksiapatitin termal özellikleri.....	13
2.2.3. Hidroksiapatit sentezi.....	20
2.2.4. Hidroksiapatit sentezi için kaynaklarda yapılan çalışmalar	22
2.3. Lüminesans özellikler.....	27
2.3.1. Lüminesans malzemelerin tarihçesi.....	29
2.3.2. Fotolüminesans.....	30
2.3.2.1 Singlet-Triplet uyarılmış haller.....	30
2.3.2.2 Perrin-Jablonski diyagramı.....	31
2.3.3 Nadir toprak elementleri.....	33

BÖLÜM 3

MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Hidroksiapatitin sentezlenmesi.....	35
3.2. Katkılı hidroksiapatitlerin sentezlenmesi.....	36
3.2.1. La ₂ O ₃ Katkılı hidroksiapatitlerin sentezlenmesi.....	37
3.2.2. Gd ₂ O ₃ Katkılı hidroksiapatitlerin sentezlenmesi.....	38
3.2.3 Yb ₂ O ₃ Katkılı hidroksiapatitlerin sentezlenmesi.....	39
3.3. Sentezlenen numuneler için yapılacak karakterizasyon işlemleri..	39
3.3.1. Kristal yapı analizi.....	40
3.3.2. FTIR spektrometre analizi.....	40
3.3.3 Morfolojik analizler.....	40
3.3.4. Termal analizler.....	40
3.3.5 Lüminesans analizi.....	41

BÖLÜM 4

BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen hidroksiapatitlerin XRD analizleri.....	42
4.1.1. La ₂ O ₃ katkılı HAplerin XRD analizleri.....	44
4.1.2. Gd ₂ O ₃ Katkılı HAplerin XRD analizleri.....	45
4.1.3 Yb ₂ O ₃ Katkılı HAplerin XRD analizleri.....	46
4.2. Sentezlenen hidroksiapatitlerin FTIR analizleri.....	47
4.2.1. La ₂ O ₃ katkılı HAplerin FTIR analizleri.....	49
4.2.2. Gd ₂ O ₃ Katkılı HAplerin FTIR analizleri.....	51
4.2.3 Yb ₂ O ₃ Katkılı HAplerin FTIR analizleri.....	53
4.3. Sentezlenen hidroksiapatitlerin Termal analizleri.....	55
4.4. Sentezlenen hidroksiapatitlerin Lüminesans analizleri.....	57
4.4.1. La ₂ O ₃ katkılı HAplerin Lüminesans analizleri.....	58
4.4.2. Gd ₂ O ₃ Katkılı HAplerin Lüminesans analizleri.....	60
4.4.3 Yb ₂ O ₃ Katkılı HAplerin Lüminesans analizleri.....	62
4.5. Sentezlenen hidroksiapatitlerin SEM analizleri.....	64
4.5.1. Saf HAplerin SEM analizleri.....	64
4.5.2. La ₂ O ₃ katkılı HAplerin SEM analizleri.....	64
4.5.3. Gd ₂ O ₃ Katkılı HAplerin SEM analizleri.....	66
4.5.4. Yb ₂ O ₃ Katkılı HAplerin SEM analizleri.....	68

BÖLÜM 5**SONUÇLAR ve ÖNERİLER**

5.1. Sonuçlar ve Öneriler.....	71
6. KAYNAKÇA.....	72
7. EKLER.....	82
8. ÖZGEÇMİŞ.....	92



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No:

Şekil 2.1 Apatitin hekzagonal kristal yapısı.....	6
Şekil 2.2. Ortada temel apatitler ve farklı katmanlarda ikame olan elementler.....	7
Şekil 2.3. HAp nin kristal yapısı.....	8
Şekil 2.4. HAp nin atomik düzenlenmesi	9
Şekil 2.5 Yüksek sıcaklıkta CaO-P ₂ O ₅ sisteminin faz diyagramı.....	14
Şekil 2.6 Yüksek sıcaklıkta CaO-P ₂ O ₅ sisteminin faz diyagramı.....	14
Şekil 2.7 Ortam su buhar basıncının apatitin faz dönüşümüne etkisi.....	15
Şekil 2.8 CaO-P ₂ O ₅ Faz Diyagramı.....	16
Şekil 2.9. Ham apatitik TCP'nin (Ca/P=1.500) TG/DTA eğrileri.....	20
Şekil 2.10 Luminesans uyarma halleri.....	31
Şekil 2.11 Elektronik düzeyler arasındaki ışımalı ve ışımasız geçişler ve karakteristik süreleri veren Perrin–Jablonski diyagramı.....	32
Şekil 4.1. HAp nin XRD analizi.....	43
Şekil 4.2. La ₂ O ₃ Katkılı HAp lerin XRD Grafikleri.....	44
Şekil 4.3. Gd ₂ O ₃ Katkılı HAp lerin XRD Grafikleri.....	45
Şekil 4.4. Yb ₂ O ₃ Katkılı HAp lerin XRD Grafikleri.....	46
Şekil 4.5 Saf Hidroksiapatite ait FTIR grafiği.....	48
Şekil 4.6. La ₂ O ₃ Katkılı HAp lerin FTIR Grafikleri.....	49
Şekil 4.7. Gd ₂ O ₃ katkı HAp lerin FTIR Grafikleri.....	51
Şekil 4.8. Yb ₂ O ₃ katkı HAp lerin FTIR Grafikleri.....	53
Şekil 4.9 HAp lerin Tg Analizleri.....	55
Şekil 4.10 HAp lerin DTA Analizleri.....	56
Şekil 4.11. Nadir toprak iyonlarının 4f elektronlarının enerji seviyeleri.....	58

Şekil 4.12 La_2O_3 katkılı HAp lerin Uyarılma Grafikleri.....	59
Şekil 4.13 La_2O_3 katkılı HAp lerin Emisyon Grafikleri.....	59
Şekil 4.14 Gd_2O_3 katkılı HAp lerin Uyarılma Grafikleri.....	60
Şekil 4.15 Gd_2O_3 katkılı HAp lerin Emisyon Grafikleri.....	61
Şekil 4.16 Yb_2O_3 katkılı HAp lerin Uyarılma Grafikleri.....	62
Şekil 4.17 Yb_2O_3 katkılı HAp lerin emisyon Grafikleri.....	63
Şekil 4.18 Saf HAp nin SEM görüntüleri.....	64
Şekil 4.19 (a) % 0,1 Katkılı La_2O_3 , (b) %0,2 Katkılı La_2O_3 , (c) %0,4 Katkılı La_2O_3 , (d) %0,8 Katkılı La_2O_3 (e) % 1.6 Katkılı La_2O_3	66
Şekil 4.20 (a) % 0,1 Katkılı Gd_2O_3 , (b) %0,2 Katkılı Gd_2O_3 , (c) %0,4 Katkılı Gd_2O_3 , (d) %0,8 Katkılı Gd_2O_3 (e) % 1.6 Katkılı Gd_2O_3	68
Şekil 4.21 (a) % 0,1 Katkılı Yb_2O_3 , (b) %0,2 Katkılı Yb_2O_3 , (c) %0,4 Katkılı Yb_2O_3 , (d) %0,8 Katkılı Yb_2O_3 , (e) % 1.6 Katkılı Yb_2O_3	70
Şekil A1 Saf HAP nin FTIR Grafiği.....	82
Şekil A2 La_2O_3 HAP nin FTIR Grafikleri.....	84
Şekil A3 Gd_2O_3 HAP nin FTIR Grafikleri.....	87
Şekil A4 Yb_2O_3 HAP nin FTIR Grafikleri.....	89
Şekil B1 HAP lerin Termal Analiz Grafikleri.....	91

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa No:

Tablo 1.1. Çeşitli Ca / P mol oranlarına sahip çeşitli kalsiyum ortofosfatlar.....	2
Tablo 2.1. Hidroksiapatitin özellikleri.....	10
Tablo 2.2. Uyarılma şekline göre oluşan lüminesans mekanizmaları.....	28
Tablo 2.3. Lantanitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	34
Tablo 3.1. HAp sentezi için kullanılan bileşimler.....	35
Tablo 3.2. Kimyasalların molekül ağırlıkları.....	37
Tablo 3.3. La ₂ O ₃ katkılı HAp için kullanılacak olan bileşimler.....	37
Tablo 3.4. Gd ₂ O ₃ katkılı HAp için kullanılacak olan bileşimler.....	38
Tablo 3.5. Yb ₂ O ₃ katkılı HAp için kullanılan olan bileşimler.....	39
Tablo 4.1. HAp numunesi için FTIR spektrumuna ait bandlar ve açıklamaları.....	47

KISALTMALAR VE SİMGELER

La	Lantanyum
Gd	Gadolinyum
Yb	İterbiyum
HAp	Hidroksiapatit
OAp	Oksiapatit
ClAp	Kloraapatit
CHAp	Karbonatlı Hidroksiapatit
DHA	Kusurlu Hidroksiapatit
TCP	Trikalsiyum Fosfat
TTCP	Tetrakalsiyum Fosfat
OCF	Oktakalsiyum Fosfat
DCPA	Dikalsiyum Fosfat
DCPD	Dikalsiyum Fosfat Dihidrat
MCP	Monokalsiyum Fosfat
MCPM	Monokalsiyum Fosfat Monohidrat
FL	Fotoluminesans
KL	Katodluminisans
EL	Elektroluminisans
XRD	X-Işınları Kırınımı
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
nm	Nanometre

BÖLÜM 1

1. GİRİŞ

İnsanlar yaşamları süresince birçok hastalık ve kaza ile karşılaşabilmektedir ve bunların sonucunda da vücutlarındaki doku ve organlarda zarar görebilen yapılar meydana gelebilmektedir. Bu nedenlerden dolayıdır ki, insan vücutundaki zarar görmüş bölgelerin eski işlevselliğini kazanabilmesi için çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan yola çıkarak biyoyumlu biyomalzemeler elde edilmiştir. Bu biyomalzemeler, kullanıldıkları yerlerde istenmeyen durumlar göstermeyip, zarar görmüş olan doku veya organlarda olumlu etkiler gösteren malzemelerdir. Bu biyomalzeler birçok çeşitte olabilir örneğin; polimer, metal, seramik şeklinde veya bu malzemelerin kompozitleri şeklinde de olabilir.

Biyomalzemeler, seramik malzemelerden elde edildiği için biyoseramik malzemeler olarak isimlendirilmiştir. Biyoseramik olarak bilinen bu malzemeler biyoyumludur ve bu özelliğinden dolayı günümüzde oldukça çekici hale gelmiştir ve kimyasal olarak dirençlerinin iyi olması olarak söylenebilir. Fakat avantajlarının yanında dezavantajları da olabilmektedir. Bunlar mekanik dayanımlarının zayıf olması, yapılarının çok esnememesi, yoğunluklarının diğer malzemelere göre yüksek olması olarak bilinmektedir. Bu dezavantajlar ise biyomalzemelerin kullanımını kısıtlayabilmektedir. Kalsiyum fosfat seramiklerinden, kalsiyum ve fosforun mol oranlarına bağlı olarak çok çeşitli yapılar elde etmek mümkündür. Örneğin hidroksiapatitler kalsiyum fosfat seramikleri grubunda yer alan ve kullanım alanı oldukça geniş olan dikkat çekici bir malzemedir. Yapısı kemik ve dişin inorganik kısımlarına benzemektedir ve bundan dolayı bu alanlarda kullanımı yaygındır. Kemik ve dişteki minerallerle benzerlik göstermesi bu malzemelerin kullanıldıkları bölgelere uyumlu olmasını ve iyi bağ yapabilmesini sağlamaktadır [1,2].

Seramiklerin bu çeşitleri: Kalsiyum (Ca) ve fosfat (P) atomlarının çoklu oksitleri biçimindeki yapılardan oluşmaktadır. Tanım olarak, tüm kalsiyum ortofosfatlar; ortofosfat anyonların bir parçası olan kalsiyum (oksidasyon durumu +2), fosfor (oksidasyon durumu +5) ve oksijen (indirgeme durumu -2) olmak üzere üç ana kimyasal elementten oluşur. Bu üç kimyasal element, gezegenimizin yüzeyinde bol miktarda bulunur. Oksijen, Dünya yüzeyinin en yaygın kimyasal elementi (~%47 kütle), kalsiyum beşinci (~%3,3-3,4 kütle) ve fosfor (~%0,08-0,12 kütle) olmak üzere gezegenimizde en yaygın kimyasal elementlerin ilk 20'si arasında yer almaktadır [103]. Kuşkusuz ki, biyoseramik malzemelerin en popüler çeşitlerinden bir tanesi de kalsiyum fosfatlardır [29]. Bu çeşitteki seramik yapılara örnek olarak; hidroksiapatit (HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$), trikalsiyum fosfat (TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), tetrakalsiyum fosfat (TTCP, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$) ve okta kalsiyum fosfat (OCP, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) verilebilir [3,4,5-6]. Üçlü sulu sistem $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (veya $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$) içinde, Ca / P mol oranı 0,50 ve 2,0 arasında değişen, iyon içermeyen 12 kalsiyum ortofosfat bilinmektedir. Bunlar Tablo 1.1 de gösterilmektedir [7].

Tablo 1.1 Çeşitli Ca / P mol oranlarına sahip çeşitli kalsiyum ortofosfatlar [7].

Ca/mol oranı	Adlandırılması	Kimyasal Formülü	Kısaltması
2,0	Tetrakalsiyum Fosfat	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	TetCP veya TTCP
1,67	Oksiapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	OA, OAp veya OXA
1,67	Flüorapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	FA veya FAp
1,67	Hidroksiapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAp, OHAp veya HA
1,50-1,67	Kalsiyum Eksikliği Bulunan Hidroksiapatit	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($0 < x < 1$)	CDHA veya Ca-def HA
1,20-2,20	Amorf Kalsiyum Fosfatlar	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=3 - 4,5$; $\text{H}_2\text{O} \%15-20$	ACP
1,50	α -Trikalsiyum Fosfat	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	α -TCP
1,50	β -Trikalsiyum Fosfat	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	β -TCP
1,33	Oktakalsiyum Fosfat	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	OCP
1,0	Dikalsiyum Fosfat Dihidrat	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD
1,0	Dikalsiyum Fosfat Susuz	CaHPO_4	DCPA veya DCP
0,5	Monokalsiyum Fosfat Monohidrat	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MCPM
0,5	Monokalsiyum Fosfat Susuz	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCPA veya MCP

Mevcut kalsiyum ortofosfatlar içerisinde (Tablo 1.1.) biyomedikal uygulamalar için sadece bazı bileşikler yararlıdır. Çünkü Ca/P mol oranı 1'den düşük olanlar yüksek çözünürlüğü ve asitliği nedeniyle vücuda implantasyon için uygun değildir [8].

Kalsiyum fosfatlar doğada kemikler, dişler, geyikler boynuzları ve memelilerin tendonlarında bulunur. Kalsiyum fosfatlar diğer materyallere kıyasla; mükemmel biyouyumluluk, düşük yoğunluklu, kimyasal stabilitesi, biyoaktivite, osteokondüktif ve mineral kemik fazına benzer bileşimi nedeniyle geniş biyomedikal ve biyolojik uygulamalara sahip seramik bir malzemedir. Biyolojik apatitin kimyasal bileşimine benzer yapısı yüzünden kalsiyum fosfatlardan üretilen sentetik materyaller son yıllarda biyoseramik olarak dikkat çekmiştir. Bunlarla birlikte kalsiyum fosfatlar biyomalzeme olarak, özellikle sert dokuların onarımı veya yenilenmesinde yaygın bir şekilde kullanılır[9-12].

1.1 Tezin Amacı

Bu yüksek lisans tez çalışmamızda öncelikli olarak amacımız;

- Sol jel yöntemi kullanılarak saf hidroksiapatit (HAp) sentezini gerçekleştirmek,
- Lüminesans özellik gösteren bazı elementleri hidroksiapatit yapısına ekleyerek katkılı hidroksiapatit sentezini gerçekleştirebilmek,
- Sentezlenen hidroksiapatitlerin ışıma ve termal özelliklerini incelemek,
- Hidroksiapatit yapısına eklenen elementlerin lüminesans üzerine olan etkilerini incelemektir.

BÖLÜM 2

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Apatitler

Apatitler, Alman mineralojist Abraham Gottlob Werner (1776) tarafından tanıtılan ve formülü $Ca_5(PO_4)_3K(K=F,Cl,OH)$ olan kalsiyum fosfatları tanımlamak için kullanılan genel bir addır. Apatit isminin aslı diğer mineraller ile çok sık karıştırıldığı için Yunanca'da "aldatmak" anlamına gelen "apat'ao" kelimesinden gelmiştir [13]. Apatitler, kristalografik ve kimyasal ölçütlere dayanılarak beş gruba ayrılmıştır. Bunlar: apatit grubu, hedifan grubu, belovite grubu, britolit grubu ve ellestadite grubudur [13]. Apatitler karbonatitler ve alkali kayalarda bulunabilen önemli bir fosfat kaynağı olan doğal minerallerdir. Dünya'daki fosforun yaklaşık 95%'i apatit grubunun minerallerine aittir. Doğal apatitler genellikle F, Cl ve OH anyonlarının katı bir çözeltisinden oluşur, sadece bir anyonun bulunduğu doğal apatit çok nadir bulunmaktadır. Apatitler doğal formda bulunabileceği gibi çökelme reaksiyonu, sol-jel, katı-hal reaksiyonu, hidrotermal yöntem gibi çeşitli yöntemlerle sentezlenerek de elde edilebilirler [14]. Apatitin bileşimi oldukça farklıdır, çünkü çok sayıda farklı tür yapıya ikame olabilir. Apatitler hekzagonal sistemde kristalize olurlar. Katyon ve anyon ikameleri sayesinde farklı yapıda ve özellikte olabilmektedirler, bu da onlara oldukça geniş bir alanda kullanım imkânı sağlamaktadır.

Kemik ve dişlerin inorganik bileşenleri olan kalsiyum apatitleri tıp, diş implantları, çevre mühendisliği alanlarında biyoaktif ve biyouyumlu özellikleri nedeniyle zamanlarda araştırmacıların ilgi odağı olmuştur [15-16]. Hidroksiapatit ve Florapatit'in kimyasal bileşimleri, biyouyumluluğu ve biyolojik iyileşme kabiliyeti sayesinde

kemiğin inorganik matrisine eşdeğerdir. Bu durumdan dolayı ortopedi ve diş hekimliğinde kemik aşı malzemesi olarak kullanılmaktadır[17].

Hidroksiapatit yapısına Na^+, K^+, Mg^{2+} gibi farklı miktarlarda katyon ve CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ve F^- gibi anyonların yerine geçebilmeleri nedeniyle kemiğe benzer özellikler kazandırılabilir. Ancak bunların içerisinde hidroksiapatitin fiziksel ve biyolojik özelliklerine en fazla etki eden anyonlar CO_3^{2-} ve F^- olmuştur[18].

Biyolojik uygulamalardan farklı olarak kalsiyum apatitleri farklı alanlarda da oldukça sık kullanılmaktadır. Özellikle nadir toprak elementleri katkısı içeren kalsiyum apatitleri ışık yayma özelliklerinden dolayı florasan prob olarak kullanılmaktadır [19]. Ayrıca kalsiyum apatitlerin yapısına bazı katyonların ikame edebilmeleri sayesinde lüminesans, biyoseramik ve su arıtma alanlarında da sıkça uygulamaları görülür [20,21].

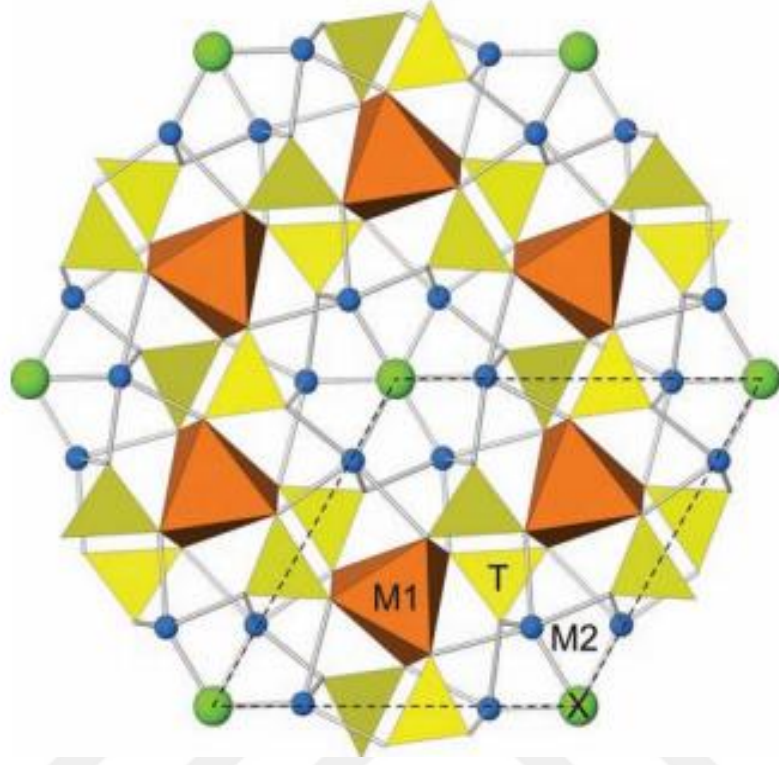
2.1.1 Apatitlerin Yapısı

Apatitlerin genel formülü $X_{10}(YO_4)_6Z_2$ şeklinde gösterilir. Burada, $X=Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ gibi iki değerlikli katyonları, $Y=PO_4^{3-}, VO_4^{3-}, AsO_4^{3-}$ gibi üç değerlikli anyonları ve $Z=OH^-, F^-$ ve Cl^- tek değerlikli anyonlarını temsil etmektedir. Sıkça görülen apatit yapısı hekzagonal simetriye sahip olan $P63/m$ uzay simetrisidir. Apatitlere katyonik ve anyonik ikameler sayesinde oldukça fazla değişik apatit yapıları oluşturmak mümkündür. Apatitlerin kimyasal ikameleri kafes parametreleri bağlantılıdır [22,23].

Apatit yapısındaki ikameler yapıyı değiştirir. Kristallik, çözünürlük, termal kararlılık, optik ve mekanik özellikler üzerinde belirgin değişikliklere neden olurlar [24,25].

Fosfor kaynağı olarak bilinen apatitler, yapısında bulunan OH^-, F^- ve Cl^- anyonlarının yoğunluğuna göre adlandırılırlar. Bunlar hidroksiapatit (HAp), florapatit (FAp) ve klorapatit (ClAp) şeklinde adlandırılırlar. Genel formülleri basitleştirilmiş olarak sırasıyla $Ca_5(PO_4)_3OH$, $Ca_5(PO_4)_3F$ ve $Ca_5(PO_4)_3Cl$ şeklinde yazılır. Bunlara ilave olarak karbonatlı apatitler de mevcuttur. Karbonat iyonu (CO_3^{2-}), hidroksil (OH^-) veya fosfat (PO_4^{3-}) bölgeleri ile yer değiştirebilir.

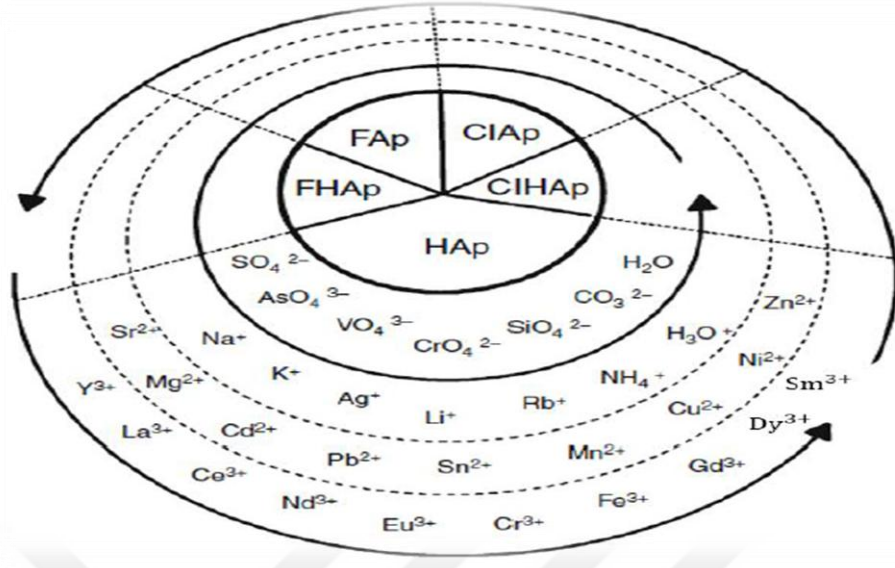
Eğer karbonat iyonu hidroksil grubu ile yer değiştirirse A-tipi karbonatlı hidroksiapatit (A- tipi CHAp), fosfat grubu ile yer değiştirirse B-tipi karbonatlı hidroksiapatit (B- tipi CHAp) olur [26].



Şekil 2.1. Apatitin hekzagonal kristal yapısı, burada M1 ve M2 kalsiyum bölgelerini, T fosfatı, X ise (F^- , Cl^- , OH^-) iyonları göstermektedir [13]

Apatitlerin yapısına değişik gruplar ikame edebilir fakat kalsiyum ve fosfat grupları her zaman apatit yapısında bulunmaktadır. İkamelerin gerçekleşebileceği, farklı iyonik yüklere sahip elemanların kafes içine girebilmesine izin veren birkaç kristalografik alan bulunmaktadır. Şekil 2.8’de apatit yapısına ikame eden iyonlar verilmektedir. Şekilde en içteki halkadaki kısımda temel apatitler (hidroksiapatit, florapatit ve klorapatit) gösterilmiştir.

Bir sonraki halkada ise ok yönünde ikame kabiliyeti azalan PO_4 ‘ün yerine geçen anyonik ikameler sırayla gösterilmiştir. Daha sonraki halkalarda ise sırasıyla tek değerlikli, iki değerlikli ve üç değerlikli katyon ikameleri gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Ortada temel apatitler ve farklı katmanlarda ikame olan elementler gösterilmiştir. İç katmanda anyonik grupların ikameleri gösterilmektedir. Dış katmanlar ise tek değerlikli, iki değerlikli ve üç değerlikli katyonik ikameleri göstermektedir. [27].

2.2 Hidroksiapatit

Hidroksiapatit, doğal olarak, yerkabuğunda magmatik ve metamorfik kayalarındaki görülen doğal bir kalsiyum fosfat mineralidir [28]. Hidroksiapatit(HAp), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ kimyasal formülü ile gösterilen bir kalsiyum fosfat ailesi üyesidir [29-31]. Ayrıca bazı özellikleri sayesinde (örneğin; toksik olmayan, kimyasal olarak stabil, osteokondüktif yani hücre ve doku büyümesini destekleyen, biyoaktif, alerjenik olmayan, biyouyumlu olan, düşük termal ve elektriksel iletkenliği gibi) biyomedikal uygulamalarda büyük bir ilgiye sahip, en popüler biyoseramik malzemelerden biridir [32-36]. Aynı zamanda HAp'ın kimyasal bileşimi, kemiklerin ve dişlerin inorganik mineral bileşenlerine benzerdir [31, 37, 38]. HAp kemik yapısının ağırlıkça %70'ini ve dişin %96'sını oluşturmaktadır

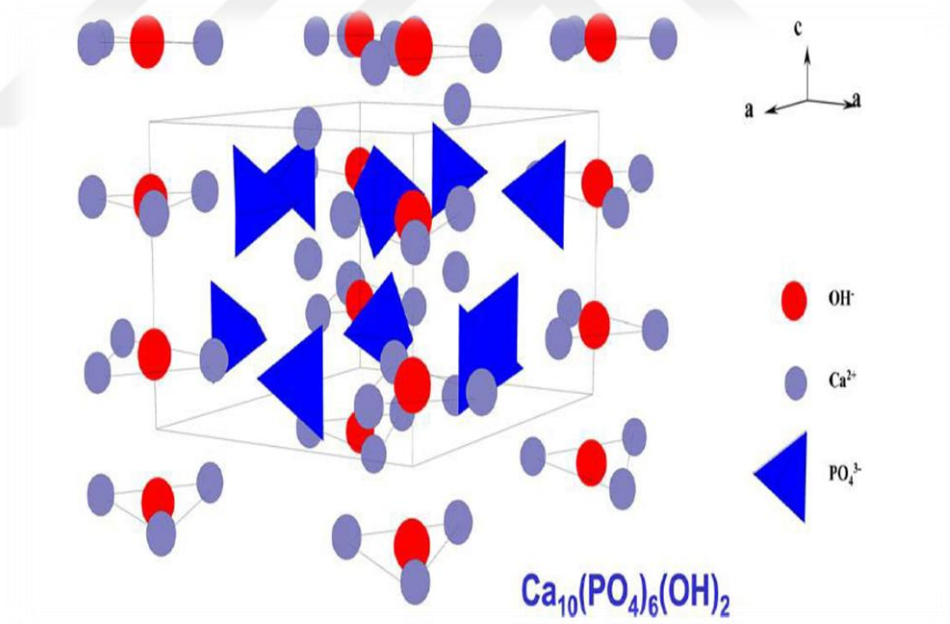
HAp doğada elmadan sonra bilinen en sert malzemedir [39]. Örgü parametreleri ve açıları $a=b=0,9418 \text{ nm}$, $c=0,6884 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ ve birim hücre hacmi $V=0,5288 \text{ nm}^3$ olan sitokiyometrik HAp, hekzagonal kristal yapısına sahiptir. [29,40,41].

HAp'nin uzay grubu P63/m olup birim hücre başına 44 atoma sahip bir materyaldir [42-44]. İdeal bir HAp için kalsiyumun fosfora mol oranı (Ca/P) 1,67 ye eşittir [36,45,46].

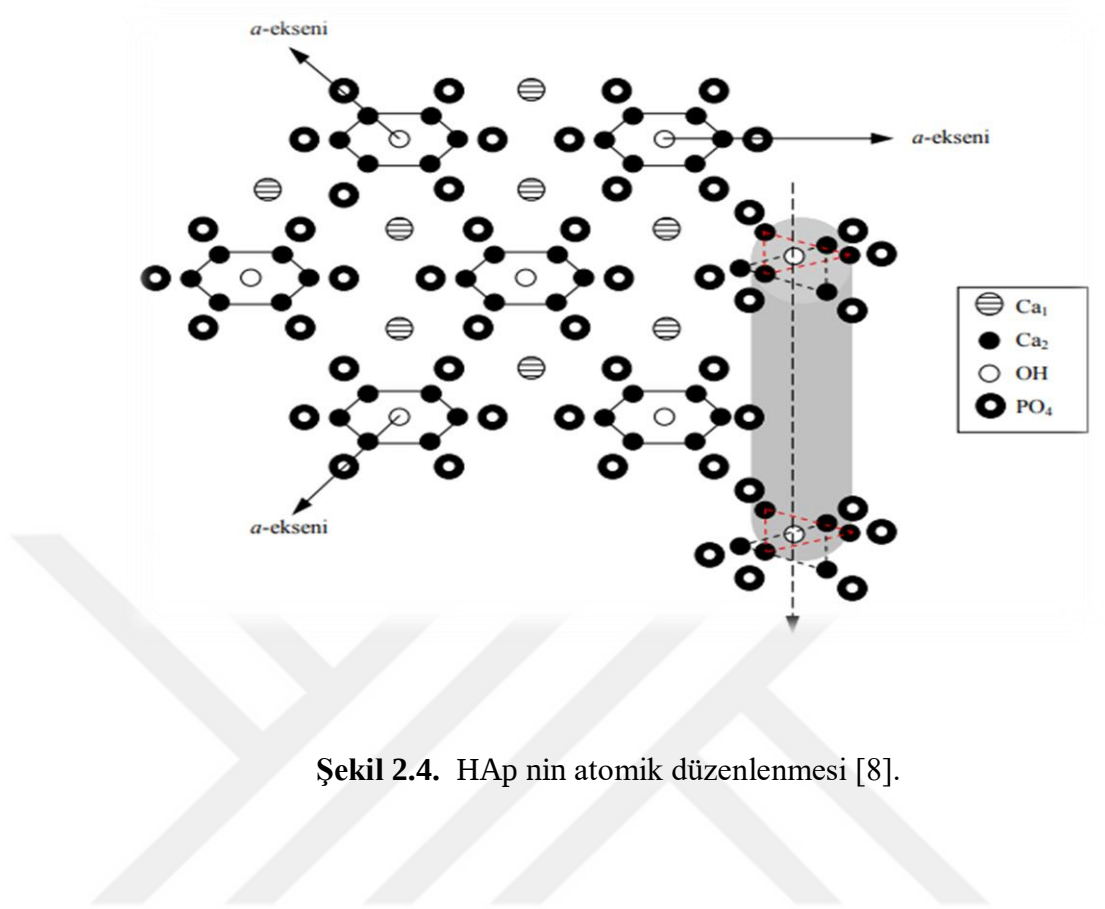
HAp dimanyetik ve dielektrik bir malzemedir [32,46,47].

HAp kristal yapısı katyon (Ca^{+2}) ve anyon (PO_4^{-3} ve OH^-) grupları için geniş bir çeşitlilikte ikame edilebileceği bilinmektedir. Bunun nedeni apatit kristal yapısının yüksek esnekliği ve kararlılığı sayesinde katyonların ve anyonların seçici olarak değiştirilmesidir. Bu ikameler, HAp'ın fiziksel, kimyasal, mekanik ve biyolojik özelliklerini (örneğin, örgü parametrelerini, kristal morfolojisini, kristalizasyonunu, çözünürlüğünü ve termal kararlılığını, yüzey reaksiyonu gibi) uyarlayarak onu daha geniş biyomedikal uygulamalar için uygun hale getirebilir [29,43,48,49].

HAp'nın kristal yapısı (Şekil 2.3'de) ve atomik düzenlenmesi (Şekil 2.4'de) görülmektedir [37,50].



Şekil 2.3. HAp nin kristal yapısı [50].



Şekil 2.4. HAp nin atomik düzenlenmesi [8].

2.2.1 Hidroksiapatitin Genel Özellikleri

Hidroksiapatitin özellikleri aşağıdaki tabloda gösterilmiştir:

Tablo 2.1. Hidroksiapatitin özellikleri [51]

Özellik	Değer
Molekül Formülü	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Ca/P Oranı	1,67
Kristal Yapı	Hekzagonal
Young Modülü(GPa)	80-110
Elastiklik Modülü(GPa)	114
Baskı Dayanımı (MPa)	400-900
Gerilme Dayanımı (MPa)	115-200
Yoğunluk(G/m^3)	3,16
Kırılma Dayanımı($\text{MPa m}^{1/2}$)	0,7-1,2
Sertlik(HV)	600
Bozunma Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	>1000
Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	1614
Dielektirik Sabiti	7,40
Isıl İletkenlik(W/cmK)	0,013
Biyoaktiflik	Yüksek
Biyoygunluk	Yüksek
Biyobozunma	Düşük
Hücresel uygunluk	Yüksek
Kemik İletkenliği	Yüksek

Hidroksiapatitin genel özellikleri aşağıda maddeler halinde verilmiştir [52-54].

- Hidroksiapatit iyonik özelliğe sahiptir ve yapısında mevcut olan iyonların yerine farklı iyonlar geçebilmektedir. Örnek verecek olursak $(\text{OH})^-$ iyon grubu ile Cl^- iyonunun yer değiştirmesi sonucu klorapatit oluşumu meydana gelmektedir. Benzer yer şekilde bu yerdeğiştirme, Mg^{+2} ile Ca^{+2} iyonları veya $(\text{CO}_3)^{-2}$ ile $(\text{PO}_4)^{-3}$ iyonları arasında olabilmektedir. Bu durumda kristal yapı özelliklerinde, kararlılık, çözünebilme özelliklerinde ve termal kararlılık gibi özelliklerde değişim meydana gelmektedir.
- Hidroksiapatitin göze çarpan en önemli özelliklerinden birisi de yüksek derecede biyoaktiflik özelliğine sahip olmasıdır.

- Hidroksiapatitler gevrektiler ve kırılğan bir yapıya sahiptir, bu nedenle aşırı yük uygulaması gerektiren durumlarda kullanımı zor olabilmektedir. Dolayısıyla aşırı yük uygulaması gerektirmeyen yerlerde kullanımı daha uygun olmaktadır. Örneğin fazla yük uygulanmayan küçük ve poröz implantlar halinde, dolgu malzemesi olarak, kaplama malzemesi olarak ya da toz şeklinde kullanılmaktadır.

Hidroksiapatitte mekanik dayanımı artırmak için istenilen malzeme bileşimi kulanılarak kompozit malzeme elde etmek mümkündür.

- Hidroksiapatit gözenekli bir yapıya sahiptir. Gözeneklilik makro (por çapı $> 100 \mu\text{m}$) veya mikro (por çapı $< 10 \mu\text{m}$) ölçeklerde olabilmektedir. Hidroksiapatitin gözenekli yapıya sahip olması yüzey alanını artırır ve böylece kemik gelişimine uygun daha çok alan sağlanmaktadır. Bunun sonucunda kemik hücreleri malzeme yüzeyine daha iyi bağlanır ve sıvı dolaşımı rahatlıkla yapılabilir. Ancak gözenekli yapıya sahip olmanın getirmiş olduğu dezavantajlar da mevcuttur, örneğin mekanik olarak mukavetmeleri gözeneksiz yapılara göre daha zayıftır.

- Hidroksiapatitin belirli bir yoğunluk ve mukavemet kazanabilmesi için öncelikle sinterlenmesi gerekmektedir. Sinterleme işlemi genellikle $950-1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında olmaktadır. $1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ den sonra hidroksiapatitin yapısı bozulmaya başlar, kararlı halini yitirerek bozunma durumu gösterir. Sinterleme sıcaklığının normalden daha fazla olması, tane büyümesine yol açar ve bunun sonucunda mukavemet düşer. Sinterleme sıcaklığı düştüğü zamanda hidroksiapatitin termal kararlılığının arttığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık azaldıkça tane boyutu küçülür bu nedenle gözeneklilik artar, yüzey alanı artar, yoğunluğu ve mukavemeti daha fazla olan olan yapılar elde edilebilir.

- Hidroksiapatitin stokiyometrik olması önemli bir durumdur. Stokiyometrik oran bozulduğunda düşük sinterleme sıcaklıklarında HAp kararlılığını kaybeder ve dekompoze olmaya eğilim gösterir. Stokiyometrik olarak ($\text{Ca/P}=1,67$) elde edilen hidroksiapatit $1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ den yüksek sinterleme sıcaklıklarında bile termal kararlılığını koruyabilmektedir. Hidroksiapatit yapısında mevcut olan diğer bileşenler bozunma sıcaklığını düşürerek hidroksiapatitin parçalanma hızını artırabilmektedir[53].

- Hidroksiapatit, bozunmaya başladığında ilk olarak bünyesindeki su uzaklaşmaktadır ve ‘oksiapatit’ ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$) formuna dönüşmektedir. Oksiapatitin parçalanması sonucunda trikalsiyum fosfat(TCP) ve tetrakalsiyum fosfat(TTCP) yapıları meydana gelir. Bu oluşumlar sırasında meydana gelen reaksiyon ise eşitlik 2.1’de verilmiştir:



Bozunmanın devamında tetrakalsiyum fosfat ve trikalsiyum fosfat fazlarının her ikisi de kalsiyum oksit (CaO) ve fosfor pentaoksit (P₂O₅) yapılarına ayrışmaktadır [55].

- Hidroksiapatit pek çok seramik malzemeye kıyasla daha fazla termal genleşme katsayısına ($\alpha = 16,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) sahiptir.

Özellikle kompozit formdaki hidroksiapatit ile mevcut bileşenlerin termal genleşme değerlerindeki farklılıklar, kullanılan malzemede gerilimlere neden olarak çatlaklara sebebiyet verebilir. Bu durumda da mevcut bileşenlerin miktarları, ısı işlem süresi, işlem sıcaklığı gibi parametreler önemli olmaktadır.

- Hidroksiapatitin elektriksel özellikleri incelendiğinde, yüzeyi negatif yüke sahip olan yapıların doku ve kemik büyümesini artırdığı; yüzeyi pozitif yüke sahip olan yapıların ise doku ve kemik büyümesini azalttığı belirtilmektedir.

- Hidroksiapatitler, asidik çözeltilerde çözünür ancak bazik çözeltilerde çözünmezler. Suda ise kısmi olarak çözünme meydana gelebilmektedir. İçerdiği proteinler, enzimler, yağlar, polisakkaritler, çözünmüş iyonlar vb. diğer organik ile inorganik bileşenlerinden ve pH etkeninden dolayı vücut sıvısı da hidroksiapatit için çözücü bir ortam sunmaktadır.

- Sinterlenmiş hidroksiapatitin mukavemeti daha fazladır bu nedenle çözünmeye karşı olan direnci de daha iyi olacaktır. Hidroksiapatitin vücut içerisinde çözünebilmesi, dokular ve vücut sıvıları ile olan uyumuna, yüzey yapısına, partikül boyutlarına ve de yüzey alanına bağlı olarak daha kontrollü bir şekilde gerçekleşmektedir.

2.2.2 Hidroksiapatitin Termal Özellikleri

HAp nin yoğunlaşması 850 °C’de baslar ve 1100 °C’de en yüksek yoğunluğa ulaşılır. Oda sıcaklığına soğutma işleminden sonra bağıl yoğunluk teorik yoğunluğun % 96’sı olur [56,57].

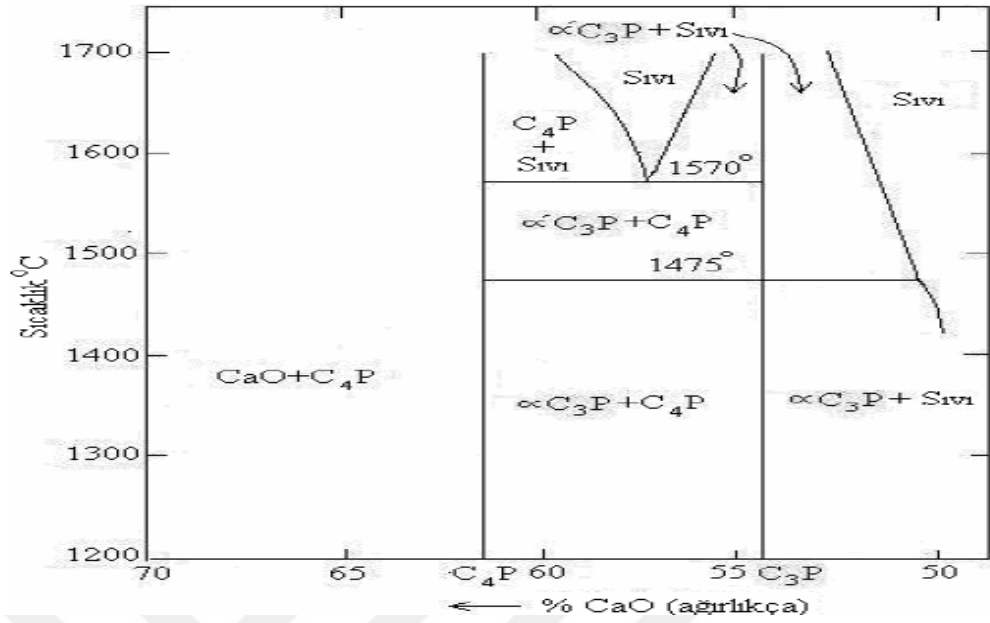
Sinterleme işlemi kalsinasyon, oda sıcaklığında sekillendirme ve sinterleme kademelerinden oluşur. Apatitler için kalsinasyon işlemi 600-900 °C aralığında yapılır. Absorbe edilen nem, karbonatlar ve sinterleme işlemi esnasında bünyede kalan amonyak ve nitrat gibi kimyasallar, bu işlem esnasında gaz fazına geçerler. Bu gazların bünyeden uzaklaşması sinterleme ile yoğun ürün elde edilmesine imkan tanır. Bu kimyasal değişiklikler esnasında kristal boyutunda artış, yüzey alanında azalış gözlenir [58,59].

Şekil 2.5 ortam atmosferinin hiç su içermediği durumda yüksek sıcaklıklarda tetra kalsiyum fosfat (C_4P), α -trikalsiyum fosfat ($\alpha -C_3P$), monetit (C_2P) ve kalsiyum oksit (CaO) ve C_4P karışımı gibi çok çeşitli kalsiyum fosfatların bulunabileceğini göstermektedir. Bu şartlarda HAp kararlı değildir.

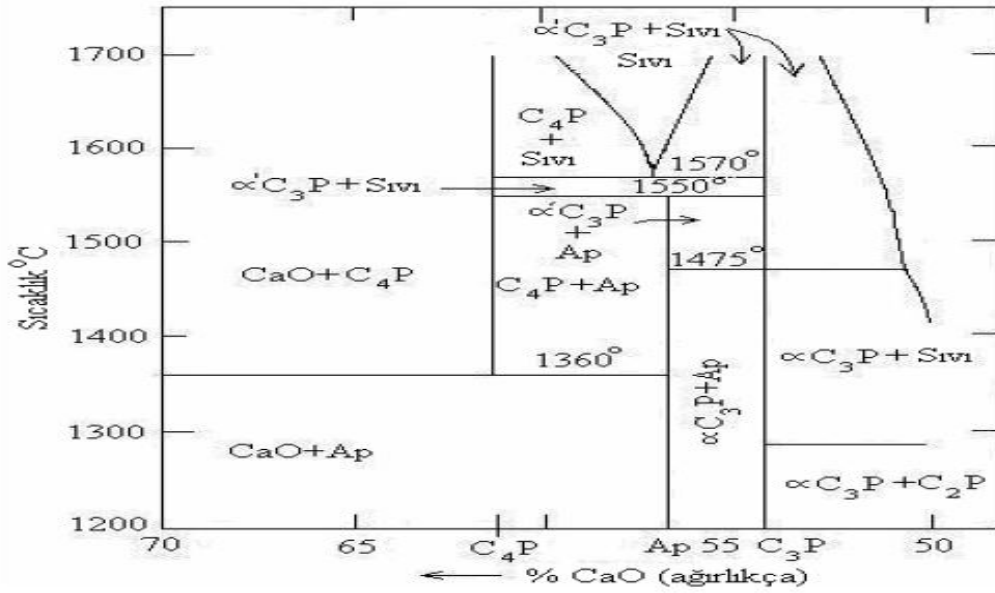
Şekil 2.6 görüldüğü gibi sayet kısmi su buharı basıncı 0’dan 500 mmHg ya çıkarılırsa bu şartlar altında HAp bulunabilir. Sayet Ca/P oranı tam olarak 10/6’ya esit değilse geniş bir aralıkta apatit içeren karışım termodinamik olarak kararlı olacaktır. Buna tetra kalsiyum fosfat, trikalsiyum fosfat ve kalsiyum oksit (CaO) örnek olarak verilebilir [60].

Şekil 2.5 ve Şekil 2.6’da görülen her iki faz diyagramı da kararlı fazın belirlenmesinde, sıcaklığın, Ca/P oranının ve ortam atmosferindeki kısmi su buharı basıncının önemini vurgulamaktadır.

β -trikalsiyum fosfat yaklaşık 1200 °C’de α - trikalsiyum fosfata dönüşür ve bu ikinci fazın 700 den 1200 °C’ye kadar olan aralıkta kararlı olacağı kabul edilmektedir [60].

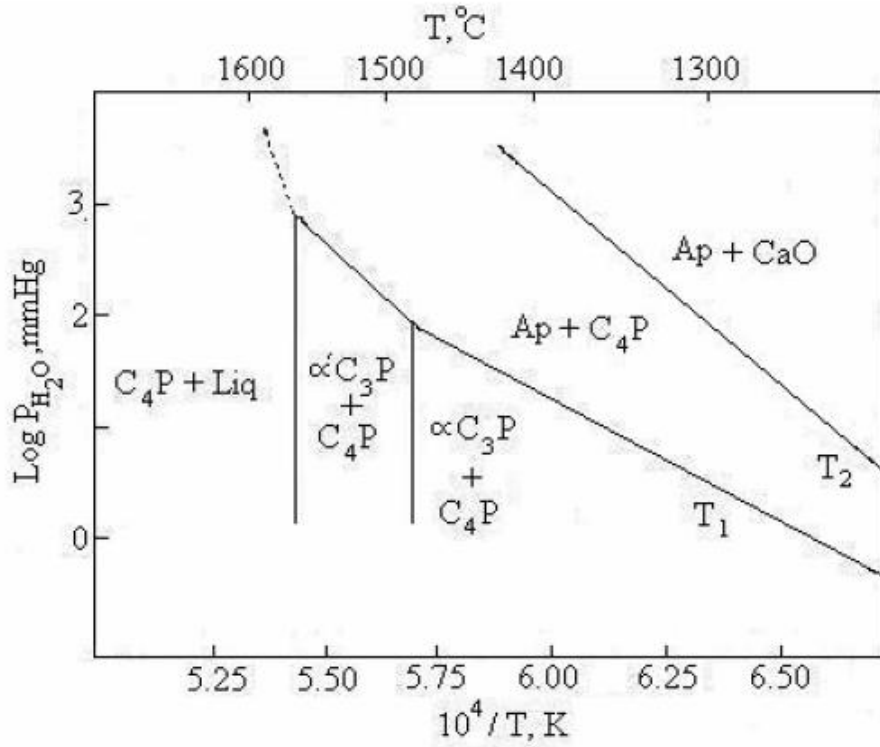


Şekil 2.5. Yüksek sıcaklıkta CaO-P₂O₅ sisteminin faz diyagramı [60]



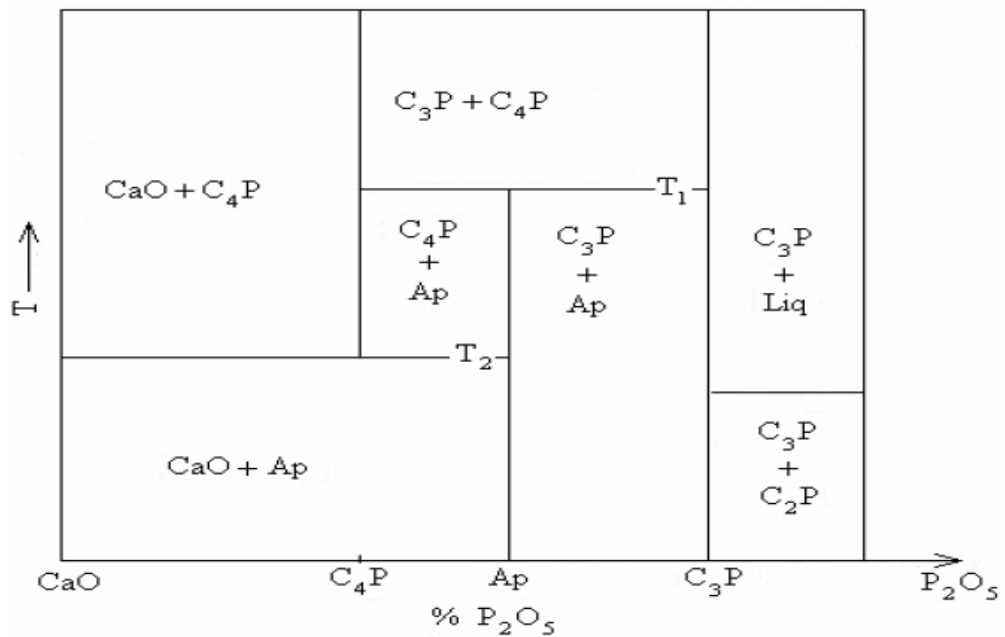
Şekil 2.6. Yüksek sıcaklıkta CaO-P₂O₅ sisteminin faz diyagramı. (dikey eksen sıcaklık °C) Su buharı:PH₂O = 500 mmHg [60].

Kısmi su buharı basıncının önemi **Şekil 2.7**'de daha açık olarak görülmektedir. Bu diyagramda örneğin, Ca/P oranı 10/6'dan büyük ve sıcaklık 1300 °C olduğunda ($10^4/T=6,4$ şayet T, K olarak alınırsa) şayet buhar basıncı 1 mmHg ($\log PH_2O=2$) ise kararlı faz Ca_3P+Ca_4P olacaktır. 10 mmHg'da kararlı fazlar Ap+C₄P (Ap=apatit) dir. 100 mmHg basıncı civarında Ap+CaO kararlı faz olacaktır. Böylece apatitinkini aşan bir Ca/P oranında (yüzde birkaç bile olsa) kararlı faz C₃P+C₄P dan ($\log PH_2O=0$), Ap+C₄P ($\log PH_2O=1$) ve Ap+CaO ($\log PH_2O=2$) ye değişecektir [60].



Şekil 2.7. Ortam su buhar basıncının apatitin faz dönüşümüne etkisi [33].

Ca/P faz diyagramının önemli bir kısmı **Şekil 2.8’de** verilmektedir. Şekil 2.7’de olduğu gibi T1 ve T2 su buharı basıncına bağlı faz değişimleridir ve Ca/P oranı yanında, basıncın kararlı fazların belirlenmesinde büyük önemi vardır [60]. Özellikle 1000 °C’nin altında birçok faz dönüşümü günlerce sürdüğünden yüksek sıcaklıkta kararlı olan hangi fazın oda sıcaklığında da aynı kalacağını tahmin etmek her zaman kolay değildir [60].

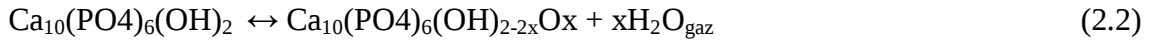


Sekil 2.8 CaO-P₂O₅ sisteminin faz diyagramı bu değerler sadece PH₂O=500 mmHg için geçerlidir [60]

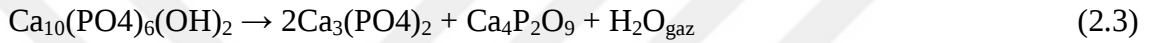
Önceki paragraflarda kalsiyum fosfatın oda sıcaklığında ve sulu ortamdaki kararlılığı tartışıldı ve kararlı fazın ya brusit (CaHPO₄ 2H₂O) (pH=4,2) ya da HAp (pH≥4,2) olacağı ifade edilmişti. Bu nedenle HAp hariç yüksek sıcaklıklarda kararlı olan birçok faz yavaş yavaş faz dönüşümüne uğrayacaktır (şayet pH fizyolojik ortaminkine esit ise HAp’e dönüşüm baslar). Bu durumda vücut sıcaklığında sulu çözeltiye alınan β-trikalsiyum fosfat HAp’e dönüşecektir [60].

Sinterleme yapmak amacıyla atmosfer şartlarında oda sıcaklığından ısıtılmaya başlanılan HAp kimyasal olarak kısmen veya tamamen bozunur ve ısıl bozunma ürünü olarak tetrakalsiyum fosfat (Ca₄P₂O₉) ve trikalsiyum fosfat [Ca₃(PO₄)₂] oluşur.

Sıcaklık artışıyla beraber HAp'ın ayrışması hidroksil kaybı (dehydroxylation) ve ayrışma olmak üzere iki kademede gerçekleşir. Hidroksil kaybı ile birlikte oksihidroksiapatit oluşumu 800 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda gerçekleşir. Geri dönüşümlü olan bu reaksiyon aşağıdaki şekilde yazılabilir [61-62].



Kısmen hidroksil kaybına uğramış HAp'ın tetrakalsiyum fosfat ve trikalsiyum fosfata dönüşümü 1000 °C'nin üzerinde gerçekleşir [61].

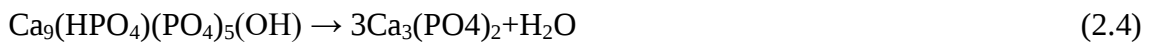


Jiming Zhou ve arkadaşları sentetik HAp'ın sıcaklık artışına verdiği tepkiyi çalışmıştır. Elde ettiği sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

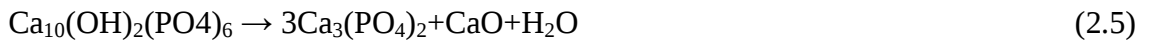
Oda sıcaklığından 700 °C'ye kadar, pH, sıcaklık ve süre açısından belirli şartlarda amorf kalsiyum fosfat, (ACP), $(\text{Ca}_{10}\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_6)$, kusurlu HAp $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{HO})$ (DHA) ve kusursuz HAp'e dönüşür. İki ürünün bağıl miktarları Ca/P oranından belirlenir. Şayet oran 1,67'ye yakın ise ürün HAp ve az miktarda DHA olur. Diğer yandan Ca/P oranı düştükçe DHA miktarı artar. İki malzeme benzer kristal yapıya sahiptir ve XRD desenleri hemen hemen aynıdır. Bu durumda saf HAp veya DHA ve HAp karışımından elde edilen XRD farklı olmayacaktır. Bu sıcaklık aralığındaki XRD desenleri geniş ve zayıftır. IR spektrasından CO_3^{2-} ve HPO_4^{2-} tespit edilmiştir. CO_2 yi azaltmak için kaynatılmış su kullanıldığından bu iyonların miktarı çok düşüktür. Ürünün Ca/P oranı 1,67'ye yakındır. DHA miktarı çok düşüktür [63, 64].

750-1200 °C aralığı

750 °C'de DHA aşağıdaki şekilde bozunur;



Sinterlenmemiş malzemenin Ca/P oranı $1,67 \pm 0,02$ 'dir. Bu rakam teorik Ca/P oranı olan 1,67'ye yakın olduğundan DHA'nın miktarı düşük ve TCP'nin ise olmaması gerekir. Miktar XRD ve kızılötesi ile tespit edilebilecek sınırın altındadır. Bu reaksiyondan sonra bütün malzeme HAp'tır ve XRD sonuçları ASTM'nin standart kartları ile uyushmaktadır. 800 °C üzerindeki sıcaklıklarda TCP'nin oluşacağı ve HAp'ın kısmen bozunacağı birçok araştırmacı tarafından bildirilmiştir. Literatürde aşağıdaki reaksiyon yer almaktadır:



Ancak, CaO gözlenmez ve neden HAp'ın sadece az bir kısmının bozunduğu henüz açıklanamamıştır. Bu deneyde saf HAp, tamamen TCP'ye dönüşmemistir. Bu sonucu kontrol etmek için HAp 900 °C'de 24 saat ve 1200 °C'de 12 saat sinterlenmiş yapılan XRD ve kızılötesi analizinde bozunma gözlemlenmemiştir. DTA deneyi de bu işlemde faz dönüşümü göstermez. Sonuç olarak saf HAp 1200 °C'de havada sinterlendiğinde kararlıdır ve bozunmaz [63, 65].

1200-1400 °C aralığı

Bu sıcaklık aralığında HAp tedrici olarak OH⁻ kaybeder. Kızılötesi spektradan 1300 °C'de neredeyse bütün OH⁻'ı kaybettiği görülür. TGA deneyi her bir HAp molekülünün bir H₂O kaybettiğini göstermektedir. Reaksiyon:



□ isareti boşluğu, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O} \square$ ise oksiapatiti ifade eder. Bir HAp birim hücresinde iki OH grubu tarafından doldurulan yerlerden biri oksijen atomu diğeri boşluk tarafından doldurulur[63].

HAp, 1200-1450 °C'de TCP gibi susuz kalsiyum fosfatlara dönüşür. Bu bozunma kritik nokta aşıldığında su kaybı ile olur. Kritik noktanın (1300 °C) altındaki sıcaklıklarda HAp kristal yapısında hidroksil kaybı veya kazanımında değişme olmaz. Şayet kritik nokta asılırsa tamamen ve geri dönüşümsüz hidroksil kaybı gerçekleşir, HAp yapısı çöker ve bozunma gerçekleşir [66].

1400-1500 °C aralığı

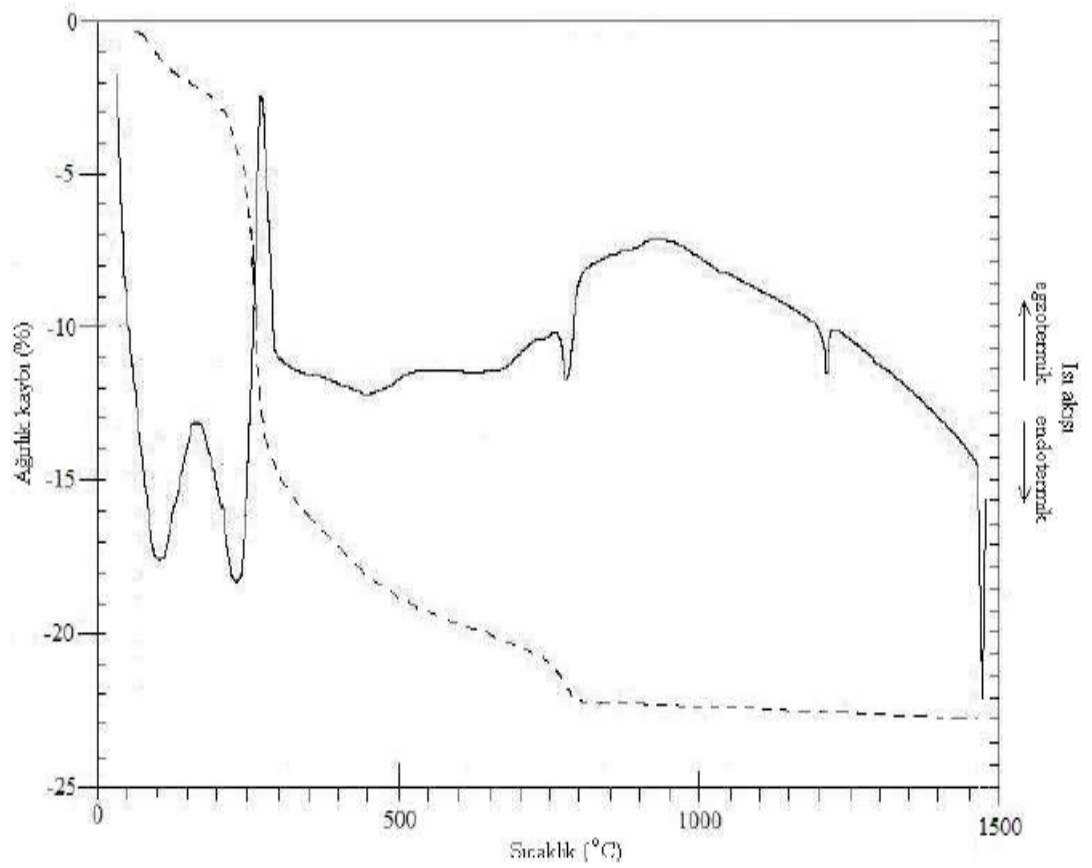
Oksiapatit 1450 °C’de bozunur. Bu bozunma DTA eğrisinden tespit edilebilir. Bu reaksiyon:



şeklinde verilebilir. Bu sıcaklıkta trikalsiyum fosfat $\bar{\alpha}$ fazındadır, ancak deney, 1550°C’den oda sıcaklığına inildikten sonra yapıldığından, XRD’den elde edilen desen α -TCP göstermektedir. İki DTA eğrisi incelendiğinde ısı alan eğrisinin daha büyük olduğu görülür. Bu eğri, iki ısı alan eğrinin üst üste binmesiyle oluşmuştur. Birincisi oksiapatitin bozunması diğeri ise α -TCP’nin $\bar{\alpha}$ -TCP’ye dönüşmesidir.

Sıcaklık 1430 °C’ye düşürüldüğünde $\bar{\alpha}$ -TCP ısı çıkışıyla birlikte tamamen α -TCP’ye dönüşür. α -TCP ile $\bar{\alpha}$ -TCP arasındaki geçişler geri dönüşümlüdür [63].

Saf apatitik TCP’nin TG/DTA eğrileri **Şekil 2.9**’da görülmektedir. 500 °C’nin altındaki sıcaklıklarda ağırlık kaybı ve buna bağlı ısı etkiler sentezleme esnasındaki kalıntılardan kaynaklanmaktadır. 300 - 700 °C aralığında ağırlık kaybının bir kısmı apatitin bozunmasından önce hidrojenofosfat iyonlarının yoğunlaşmasından kaynaklanmaktadır [67].



Şekil 2.9. Ham apatitik TCP'nin (Ca/P=1.500) TG/DTA eğrileri [67]

750°C'deki ağırlık kaybı ve endotermik eğri, apatitik fazın β -TCP'ye bozunmasını göstermektedir. 1150 °C'de gözlenen endotermik eğri TCP'nin $\beta \rightarrow \alpha$ dönüşümünü göstermektedir. Bunu 1450 °C'de TCP'nin $\alpha \rightarrow \bar{\alpha}$ dönüşümü takip eder. Bu dönüşüm TCP'nin faz diyagramıyla uyushmaktadır [67].

2.2.3 Hidroksiapatit Sentezi

Hidroksiapatitin sentez yöntemleri; Kimyasal çöktürme, sol-jel, hidrotermal ve doğal malzemelerden kazanım şeklinde olabilmektedir. Çöktürme yöntemiyle HAp tozları elde etmek için kullanılan başlıca üç yaş yöntem mevcuttur. Bunlardan birincisi asitli ortamda çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde kalsiyum hidroksit ile fosforik asit çözeltilerinin nötralize tepkimeleri kullanılır [68].

Bu çöktürme yönteminde öncelikle olarak belirli oranlarda kalsiyumhidroksit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve saf su karıştırılarak çözelti elde edilir. Daha sonra bu çözeltiye pH değerine dikkat edilerek kontrollü bir şekilde yavaş yavaş fosforik asit H_3PO_4 ilavesi yapılır. Bu işlemlerden sonra çökelen hidroksiapatitler çözelti içinden alınır ve üçer kez banyo işlemine tabi tutulur.

İkinci yöntem ise asetat yöntemi kullanılarak hidroksiapatit elde edebilmektir. Bu yöntemde ilk olarak belirli miktarlarda $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve saf su ile karıştırılarak çözelti oluşturulur. Ayrıca gene aynı yöntem ile $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ve saf su çözeltisi hazırlanır. ve buna NH_3 ilavesi yapılır. Son olarak hazırlanan bu çözeltiye başlangıçta hazırlanan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ çözeltisi yavaş bir şekilde kontrollü olarak ilave edilir. Elde edilen çözelti belirli süre ile uygun sıcaklıkta sürekli olarak karıştırılır ve hidroksiapatit çökeltilerinin oluşumu sağlanır. Oluşan çökeltiler banyo işlemine tabi tutularak kullanıma hazırlanır.

Üçüncü ve son yöntem ise metathesis yöntemidir. Burada öncelikli belirli miktarlardaki $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve NH_4OH saf su ile karıştırılarak çözelti elde edilir. Gene aynı şekilde ikici çözelti olarak belirli miktarlardaki $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ve NH_4OH saf su ile karıştırılarak çözelti elde edilir. Sonraki aşamada elde edilen ikinci çözelti kontrollü olarak yavaş bir şekilde ilk çözeltiye eklenir ve uygun sıcaklıkta belirli bir süre beklemesi sağlanır. Sonuçta hidroksiapatit çökeltileri oluşur ve bu çökeltiler banyo işlemine tabi tutularak kullanıma hazırlanır.

Hidroksiapatitin yaygın kullanımlarından birisi de sol jel yöntemidir. Bu yöntemde uygun kimyasallar seçilerek çözeltileri elde edilir. Oluşan çözeltinin jelleştirmesi için bir süre beklenir. Jel formuna gelen hidroksiapatite kurutma ve sinterleme gibi işlemler uygulanarak hidroksiapatit eldesi sağlanmış olur. Sol-jel ile HAp sentez yönteminin en büyük avantajı düşük sıcaklıklarda çalışma imkanı olabilmesi ve saflık derecesi yüksek hidroksiapatitler sentezlenebiliyor olmasıdır.

Sol jel yönteminde kalsiyum nitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), fosforik asit (H_3PO_4) ve NH_4OH gibi birçok uygun bileşenler tercih edilebilir.[69].

Hidroksiapatit; sol-jel, kimyasal çöktürme, katı hal reaksiyonu gibi birçok yöntemle sentezlenebilir fakat sadece birkaç yöntem de yapısal olarak kontrollü sentez işlemi söz konusudur. Diğer sentez yöntemlerinden farklı olarak hidrotermal sentez yönteminde sentezlenecek olan hidroksiapatit tozları yapısal olarak daha kontrollüdür. Bu yöntemde kullanılan pH değeri ve uygulanan sıcaklık önemli parametrelerdir.

Bu değerlerin kontrollü olması ile istenilen yapıya sahip hidroksiapatit tozları elde etmek mümkündür [70].

Hidroksiapatit; doğal olarak elde edilebileceği gibi midye kabuğu, yumurta kabuğu ve kalsiyum içeren diğer doğal olmayan malzemelerin fosfat bileşikleriyle olan reaksiyonu ile de elde edilebilmektedir. Hidroksiapatitin elde edilmesinde kemik de kullanılabilir ancak bu işlem için kemiğin belirli işlemlerden geçmesi gerekir. Öncelikli olarak kemik yumuşak yapılarından ayrılır. Sonra bunlar uygun kimyasallar kullanılarak belirli süre beklemeye alınır ve böylelikle yağları giderilir. Organik kısımların ayrılması için derişimleri birbirinden farklı olan NaOH çözeltilerinde ayrı olacak şekilde belirli bir süre bekletilir. Son olarak organik yapılarından arındırılmış olan kemik yapısı uygun sıcaklık değerinde sinterlenir ve hidroksiapatit eldesi sağlanır[71].

2.2.4 Hidroksiapatit Sentezi İçin Kaynaklarda Yapılan Çalışmalar

Hidroksiapatit sentezi için bu zamana kadar bir çok farklı yöntem kullanılmıştır. Bunlara örnek olarak; hidrotermal sentez yöntemi, kimyasal çöktürme, sol-jel yöntemi, yapay vücut sıvısından çöktürme, emülsiyon sentez yöntemleri, mikrodalga-destekli sentez yöntemi ve ters misel ile sentez yöntemi gibi birçok yöntemler gösterilebilir. Süreli yayınlardan seçilen bazı sentez çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Afshar ve ç.a. orto-fosforik asit ve kalsiyum hidroksit kullanarak çöktürme sentezi yöntemiyle hidroksiapatit sentezini gerçekleştirmiştir. Bu işlemde kalsiyum hidroksit çözeltisi üzerine orto-fosforik asit çözeltisi ilave edilmiştir. pH değeri kontrol edilerek, NH_4OH çözeltiye yavaş bir şekilde karıştırılmıştır. Elde edilen çökelti 24 saat boyunca ana çözelti içinde bekletilmiştir. Oluşan çökelti banyo işlemine tabi tutulmuş ve santrifüj işlemi yapılmıştır. Banyo işlemi birkaç kez tekrar edilmiştir ve elde edilen çökelti kuruması için $80\text{ }^\circ\text{C}$ de 24 saat bekletilmek üzere fırınlanmıştır. Buradaki amaç kontrolü zor olan kimyasal yapıyı elde edebilmek ve kontrolünü sağlanmak ve ayrıca sentezlenen numunenin saflık derecesinin iyi olabilmesini sağlamaktır. Bu yöntemde, pH derecesi, kullanılan sıcaklık, çözeltiyi karıştırma hızı, atmosfer etkisi, ilave asit takviyesi gibi parametreler önemli unsurdur. Bu parametrelerdeki farklılıklar

sentezlenecek son nihai ürünün istenen özelliklere sahip olup olmamasına etki edecektir.

Kullanılan bu yöntemde su dışında yan ürün oluşumu gözlenmemiş ve sonuç olarak saflık derecesi yüksek ve termal olarak kararlı stokiometrik hidroksiapatit eldesi gerçekleştirilmiştir. Hidroksiapatit çökeltilerinin yapısı küçük ipliksi formdadır.

Bu yöntemde optimum çalışma koşulları aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

- ✓ Çözeltilerin hazırlanması için saf hammadde ve saf su kullanılmalıdır.
- ✓ Reaktörlere ve asit çözeltisi içerisine sürekli olarak inert gaz karışımı sağlanmalıdır.
- ✓ pH seviyesi 7,5 olmalıdır.
- ✓ Karıştırma hızlı bir şekilde yapılmalıdır.
- ✓ Santrifüjleme yapılarak yapıdan fazla suyun uzaklaşması sağlanmalıdır.
- ✓ Sulu fosforik asit çözeltisi kullanılmalıdır [72].

Siddharthan ve ç.a. Kalsiyum nitrat ve amonyum hidrojen fosfat kullanarak çöktürme yöntemiyle elde ettikleri hidroksiapatiti kuruması için mikrodalga fırınında belirli bir süre bekleterek HAp taneciklerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu yöntemdeki amaçları mikrodalga gücü ile tanecik büyüklüğü arasındaki ilişkiyi gözlemlemektir. Bu yöntem nano büyüklükte HAp eldesi için oldukça kullanışlı, kompleks olmayan, hızlı bir yöntemdir. Tanecik boyutu küçük olan HAp lerin elde edilebiliyor olması diğer yöntemlere kıyasla daha avantaj sağlamaktadır. Çalışma sonucunda bu yöntem kullanılarak elde edilen çözeltilerin homojen dağılım gösterdiğini gözlemlemişler ve işlem basamaklarının kısa bir sürede biterek HAp sentezinin kolaylıkla sentezlenebildiğini görmüşlerdir. TEM analizlerine baktıklarında kristal boyutların kullanılan mikrodalga gücüne bağlı değiştiğini tespit etmişlerdir. 175 W güçte kullanıldığında 39–56 nm, 525 W için 10–16 nm, 660 W için 32– 42 nm değerinde büyüklükler gözlemlenmişti. Sonuç olarak kullanılan güç miktarları değiştikçe kristal boyutlarda değişkenlik göstermiştir. Kullanılan gücün miktarı artırıldığında

numunelerin kuruma sürelerinin kısaldığı görülmüştür. Sonuçta istenilen özellikler sağlanarak amaçlanan HAp yapısına ulaşılmıştır[73].

Zhengwen Yanga ve ç.a. Beta-glikoz, kalsiyum nitrat ve fosforik asitte kullanarak sırasıyla çöktürme yöntemi ve mikrodalga prosesiyle HAp sentezini gerçekleştirmişlerdir. Zamanın etkisi, kullanılan mikrodalga gücü ve süresi gibi parametrelerinin HAp nin termal kararlılığında ne gibi etkileri olduğunu incelemişlerdir. Bu yöntemde numunelerin 1.000 °C ve 1.200 °C deki termal kararlılıkları incelenmiştir. Mikrodalgada kullanılan güç ve kullanım süresi de baz alınarak numunelerin termal yapıları tespit edilmiştir. Mikrodalgada kullanılan güç ve süre arttıkça oluşan hidroksiapatitin kristal büyüklüğü de artmıştır. Çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenen HAp ler 24 saat boyunca bekletilmiş ve 1200 °C de sinterlenmiştir. Yüksek sinterleme sıcaklığının kullanılması HAp nin termal olarak kararlılığını bozmamıştır. Mikrodalga gücü 700W, süre ise 60 dakika olarak seçilmiştir. Bu işlem sonucunda sentezlenen numunenin yapısı 1.200 °C de sinterlenmesine rağmen bozulmamıştır ve yan fazlar oluşmadan ana yapısını korumuştur. Kullanılan güç miktarı arttıkça numunelerin kristallliği de artmıştır [74].

Maria Helena Santos ve ç.a. Bunlar farklı sulu çöktürme prosesleri ve deney koşullarında HAp sentezini gerçekleştirmişlerdir. Kalsiyum hidroksit, kalsiyum fosfat, amonyum fosfat ve fosforik asit çözeltilerini kullanmışlardır. Çalışmalarında pH seviyesinin, uygulanan sıcaklığın, çözeltiyi karıştırma hızını, ısı ve kimyasal işlemlerin sentezlenen numuneler üzerine nasıl etki ettiğini araştırmışlardır. Bu yöntemde üç farklı reaksiyon oluşmuştur. Birinci olarak olarak, kalsiyum hidroksit ve fosforik asit oluşmuş, ikinci olarak kalsiyum hidroksit amonyum ve hidrojen fosfat oluşmuş; son olarak ise kalsiyum hidroksit ve kalsiyum hidrojen fosfat hidrat karışımları oluşmuştur. Yaptıkları 2. ve 3. deney çalışmalarında pH seviyesinin ayarlanmasına gerek olmadığını gözlemlemişlerdir. 1. ve 3. Deney çalışması oldukça kolay ve basittir pratik olarak kolaydır 2. Deney çalışması ise diğer çalışmalara göre daha ucuzdur. Çalışma sonucunda sıcaklık arttıkça reaksiyonlarda artmıştır. Yapılan ısı işlem sonrası HAp ler daha kristalin hale gelmiştir. Isıl işlem uygulanan HAp’lerde amorf bölgenin azalarak kristallığın arttığı görülmüştür 1. ve 2. deneyde CaO fazının oluşmuş, 3. deneyde ise hidroksiapatit ve trikalsiyum fosfat oluşumu gözlemlenmiştir [75].

A. Lopez-Macipe ve ç.a. Yüksek pH ve sıcaklıklarda CaCl_2 ve K_2HPO_4 karışımı kullanarak, kimyasal çöktürme metoduyla stokiometrik HAp sentezini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen numuneler FTIR, XRD, TEM cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir. TEM analizinde bazı partiküllerin topaklandığı gözlemlenmiştir ancak buna rağmen parçacık boyut dağılımı fazla olmayan küçük partiküllü HAp ler elde edilmiştir. Bu yöntemde İşlemden yan fazların oluşumunu engellemek amaçlanmıştır. pH seviyesi ve bileşenlerin katılma sırasını baz alarak numunenin yapısı üzerinde meydana gelen değişimleri incelemişlerdir. Bileşenlerin katılma sırasına göre Ca-zengin ve Ca-defekt HAp numunelerinin oluştuğu görülmüştür. Reaksiyonun ilerleyen basamaklarında Ca-zengin olan HAp numunesinde gözle görülür ciddi bir değişim olmazken, Ca-defekt olan HAp numunesinin yapısında hidroksiapatitin yanısıra tri kalsiyum fosfat fazına rastlanmıştır [76].

Cédric Verwilghen ve ç.a. Kalsiyum karbonat ve mono-amonyum fosfat kullanarak istenilen stokiometrik orana sahip HAp sentezi elde etmişlerdir. Bu yöntemin avantajı ise yapılacak işlem basamaklarının basit olması, sulu karıştırma ortamında yapılabilmesi ve 60 °C sıcaklıkta işlemlerin yapılabilmesi olmasıdır. Bu yöntemde Kalsiyum karbonat fazının ayrışmasıyla CO_2 oluşur ve pH seviyesi 8,5 olarak ölçülmüştür. Kullandıkları bu yöntemin en önemli avantajı nitrat tuzlarının açığa çıkmamayıdır dolayısıyla bu tuzları arındırmak için sürekli olarak yıkamaya gerek duyulmamaktadır. Kullanılan bileşenler kolay temin edilebilir ayrıca oldukça ucuzdur. Bu çalışmada sonuç olarak, oluşan son nihai ürünün saflık derecesinin yüksek olduğu belirlenmiştir.[77].

Mobasherpour ve ç.a. Kalsiyum nitrat hidrat ve amonyum hidrojen fosfat çözeltilerini kullanarak kimyasal çöktürme prosesiyle HAp sentezini elde etmişlerdir. Bu hidroksiapatitleri ısıtılma işlemine tabi tutmuşlardır. Sentezlenen numunelerde karakterizasyon için FTIR, XRD, STA cihazlarından faydalanmışlardır. SEM ve TEM cihazları kullanılarak numunelerin parçacık büyüklüğü hesaplanmış, numunenin yapısal özellikleri ve aglomera olma yani topaklanma durumu ile ilgili araştırmalar yapmışlardır. Bu yöntemde kalsiyum ve fosfat çözeltilerinin homojen olarak çözeltileri elde edilmiştir ve sonuçta istenilen özellikte HAp sentezini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında sıcaklığın artması ile birlikte numunelerin parçacık boyutunun da arttığını gözlemlemişlerdir. 1200 °C sıcaklığa kadar çıkmışlardır. Yapılan incelemede bu sıcaklıkta HAp nin kristal yapısının bozulmadığı gözlemlenmiştir. TGA analizlerine bakıldığında 250 °C’de oluşan pik HAp numunesinin dehidrasyon olmasından dolayıdır. Bunun dışında 1.200 °C ye kadar herhangi önemli bir pik görülmemiştir, belirli oranda kütle kaybı meydana gelmiştir. Sıcaklık arttıkça HAp numunelerinin kristallliği de artmıştır. 1200°C den sonra HAp yapısının oksapatit fazına dönüşmüştür. TEM analizleri incelendiğinde HAp numunelerinin yapısı küresel biçimde olup, büyüklük büyüklüğü 8-20 nm aralığında ölçülmüştür. Sıcaklık 1.200 °C olduğunsa parçacık boyutu aratarak 40-50 nm aralığında oldu ölçülmüşür yapısı ise hegzagonaldir[78]. **S. Fomin ve ç.a.** Sinterleme sıcaklığını azaltarak ve nano boyutta HAp sentezi elde etmeyi amaçlamışlardır. HAp numuneleri genellikle, 1.200-1.300 °C de sinterlenmiştir. Bu çalışmada 600°C de sinterleme yaparak parçacık büyüklüğü <50 nm Hidroksiapatitler elde etmişlerdir. Çalışmalarında polivinil alkol kullanarak çöktürme yöntemi ile HAp sentezlemişlerdir. PVA içeren çözelti ile parçacık boyutu <20 nm olan HAp numuneleri elde etmişlerdir. Çözeltideki PVA derişiminin artması sonucunda parçacık boyutlarına da artış meydana gelmiştir.

Sinterleme sıcaklığının 600 °C ye düşürülmesini yüksek basınç sayesinde sağlayabilmişlerdir.[79].

Yingkai Liu ve ç.a. Kullandıkları bileşenler ile yüksek olmayan sıcaklıklarda Ca-HAp sentezini gerçekleştirebilmişlerdir. Numunelerin karakterizasyonu için XRD, TEM, ve FTIR cihazlarını kullanmışlardır. Bu yöntem oldukça basittir, düşük sıcaklık ve basınç değerinde çalışma sağlanır. XRD ve TEM analizi sonuçları incelendiğinde hegzagonal yapıda, herhangi bir yan faz içermeyen, ipliksi yapıya sahip HAp ler elde edilmiştir.

Bu numunelerin boyu 0,5-1,2 mm uzunluğunda çapı ise 50-80 nm boyutundadır. Sonuç olarak istenilen özelliklere sahip HAp sentezi gerçekleştirilmiştir. [80].

H. Arami ve ç.a. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ çözelti karışımına mikrodalga ışıınımı kullanarak çöktürme yöntemiyle hızlı bir şekilde HAp nano-şeritlerinin sentezini elde etmişlerdir. Çalışmada öncelikli olarak CTAB fosfat çözeltisiyle karıştırılmış ve CTAB-PO₄ ile ipliksi miseller oluşturulmuştur. Bu misellerin etrafı fosfat gurubuyla çevrelenmiştir. Mikrodalga ışıınımı, çöktürme yönteminin başarılı ve hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır. Yapılan Tem analizleri incelendiğinde HAp numunelerinin parçacık boyutlarının 10 nm çapında ve 55 nm uzunlunda olduğu tespit edilmiştir. Yapılan XRD analizine göre, sentezlenen HAp numunelerinin saflık derecesi ve kristallliği yüksektir. XRD analizinden alınan verilerle, HAp yapısı ve gerçek kemik yapısı karşılaştırıldığında sonuçların uyumlu olduğu gözlemlenmiştir[81].

Purnendu Parhi ve ç.a. Mikrodalga yöntemi ile, kalsiyum klorür ve sodyum fosfat kullanarak kısa bir süre içinde HAp sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu yöntemin avantajı ısı ve enerjiyi etkili bir biçimde dağıtmasıdır. Kalsiyum klorür yerine kalsiyum karbonat ya da sodyum florür kullanılabilir ancak bu durumda farklı apatiti yapısı oluşur Yapılan XRD ve FTIR analizlerine göre HAp nin yapısı doğrulanmıştır. SEM analizi ile yapıları incelenmiş ve 100 nm parçacık boyutuna sahip HAp ler elde edilmiştir. Küresel formda HAp ler oluşmuş ve yapıda topaklanmalar gözlemlenmiştir[82].

2.3 Lüminesans Özellikler

Uyarılmış olan maddenin mor ötesi, kızıl ötesi ve görünür bölgede ışıma yapmasına özelliğine lüminesans adı verilir. Lüminesans özellik ilk olarak, 17. yüzyılda İtalyan simyacı Vincentinus Casciarolo tarafından bulunmuştur. Yaptığı bir çalışmada volkanik bir kayaktan yanma reaksiyonu gerçekleştirmiş ve bu reaksiyon sonucunda taşın ışıma yaptığını tespit etmiştir.

Lüminesans kelimesi ise ilk olarak fizikçi ve fen tarihçisi Eilhardt Wiedermann tarafından 1888 yılında kökeni ışık anlamına gelen kelimedenden türetilmiştir. Lüminesans kelimesi ışık yayınımı olarak bilinmektedir[83,84].

Lüminesans oluşumunda elektronların uyarılması elektron, foton gibi başka kaynaklardan gelen enerjinin soğurulması ile meydana gelir. Uyarılmış olan bir elektron, minimum enerjiye sahiptir ve temel enerji halinden halinden daha yüksek bir enerji seviyesine çıkabilmek için kuantum özelliği gösterir. Yalıtkan ve yarı-iletkenlerde elektronik temel hal, genel olarak valans elektronları olarak tanımlanmaktadır ve bu tür elektronlarla dolmuştur. Uyarılmış kuantum hali genelde boş olan ve “bant boşluğu” (ΔE_g) olarak adlandırılan enerji bandı ile valans bandından ayrılmış olan iletim bandında yer alır. Bu nedenle metalik malzemelerden farklı olarak bu tür malzemelerde bant içindeki elektronlarda sürekli bir değişime rastlanmaz. Yarı-iletken veya yalıtkanlarda bir elektronu uyarmak için bant boşluğuna denk minimum enerji gerekmektedir ve uyarılmanın nötralize olmasıyla açığa çıkan enerji neredeyse bu bant boşluğuna eşit duruma gelmektedir. Yarı-iletken malzemelerde elektronlar valans bandından boşluklar oluşacak şekilde iletim bandına yükselir. [84].

Fosforlarda meydana gelen ışıma, elektronların daha yüksek bir enerji seviyesine, yani iletim bandına, uyarılmasıyla gözlemlenebilir. Bu uyarma işlemi için birçok yöntem mevcuttur (Tablo 2.2) [84,85].

Tablo 2.2 : Uyarılma şekline göre oluşan lüminesans mekanizmaları [85].

İşıma Türü	Uyarılma Türü
Fotolüminesans	Fotonların absorblanması
Radyo üminesans	X ışınları, β, α, γ ışıması
Katodolüminesans	Katod Işınları (elektron demeti)
Elektrolüminesans	Elektiriksel Alan
Termolüminesans	Radyoaktif Işınlr
Kemilüminesans	Kimyasal Prosesler (Oksidasyon gibi)
Bioluminesans	Biokimyasal Prosesler

Bir yalıtkan veya yarı-iletken malzeme foton soğurduğunda elektronlar daha yüksek bir kuantum seviyesine çıkabilir.

Uyarılan elektron foton yayarak daha düşük kuantum seviyesine geri dönerse bu olay “fotolüminesans” (FL) olarak adlandırılır. FL yoğunluğu, ölçüm sıcaklığına ve uyarma ışığının enerjisi ile orantılıdır [84-86].

Bir malzeme, uygulanan bir elektrik alanı etkisi ile oluşan elektromanyetik radyasyonu saçarsa bu olay da “elektrolüminesans” (EL) olarak adlandırılır. EL cihazının bilinen ilk örneği, yüksek voltaj altında silikon karbürden saçılan ışığı gözlemleyen Henry Joseph Round tarafından açıklanmıştır[84,85,87,88].

Katodlüminesans (KL), enerjisi yüksek elektronlar tarafından uyarılan malzemelerden gelen ışığı saçması esasına dayanır[84].

2.3.1 Lüminesans Malzemelerin Tarihçesi

Yüzyıllardır fosfor esaslı malzemeler üzerine çalışmalar yapılmış ve bu terim ilk olarak, 17. yüzyılda italyan simyacı Vincentinus Casciarolo tarafından bulunmuştur. Kömür ocağında, volkanik bir kayaçta gerçekleştirdiği yanma reaksiyonu ile taşın ışıma yaptığını gözlemlemiştir. Raeksiyon sonucu soy metal elde etmiş ve bu soy metalin karanlık ortamda kırmızı renkte parladığını gözlemlenmiştir. Günümüzde, bu malzemenin olduğu ve yanma reaksiyonu sonucu oluşan ürünün ise fosforun ana matris malzemesi olan BaS olduğu bilinmektedir. Işık saçan bu taşlara, Yunan mitolojisindeki sabah yıldızı Venüs’e atfen ışık taşıyıcısı anlamına gelen, fosfor (lüminesans) adı verilmiştir [83].

Tarihte bilinçli olarak yapılan ilk fosfor üretimi ve bilimsel çalışma Fransız kimyacı Theodore Sidot tarafından 1886 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma ile televizyon tüpleri için önemli bir sınıf olan ZnS esaslı fosfor prototipi üretimi sağlanmıştır [83].

19. yüzyıl sonları ve 20. yüzyıl başlarında ise Alman kimyacı Philip E. A. Lenard ve arkadaşları tarafından fosfor üretimi alanında geniş çapta ve önemli çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarında toprak alkali kalkojenit ve ZnS esaslı fosfor üreten ekip, ayrıca fosfor oluşum mekanizmasını saptamışlardır. 1920 lerin sonları ve 1930 larda P. W. Pohl ve arkadaşları, Ti^{+} katkılı alkali halejenür fosforlar üzerine çalışmalar yapmış ve tek kristal yapıda fosfor üretmişlerdir. Pohl ve arkadaşlarının F Seitz ile birlikte yaptıkları çalışmalar sayesinde günümüzde hala geçerli olan lüminesans fiziğinin temelini oluşturmuşlardır [83,89].

Radio Corporation of America firmasında Humbolt Leverenz ve çalışma arkadaşları da televizyon tüplerinde kullanılmak için fosforlar üretmişlerdir. Detaylı çalışmaları ZnS esaslı fosforlar üzerine yoğunlaşmıştır [83].

İkinci dünya savaşından itibaren ise, katı hal fiziği, yarı iletkenler ve kafes bozunum fiziği konularındaki gelişmeler sonucu, fosfor üzerine yapılan çalışmalar önemli ölçüde gelişmiştir. Bu dönemde, lüminesans merkezlerinin konfigürasyonel koordinasyon modeli teorik olarak belirlenmiştir ve bu modele göre lüminesans bantlarının spektral biçimleri açıklanmıştır. Lüminesans oluşumundaki uyarılma enerjisi teorisi de önemli ölçüde açıklanabilmektedir. Genel olarak lüminesans ve fosfor oluşum mekanizmaları üzerine ayrıntılı çalışmalar hız kazanmıştır [83,84].

Günümüzde ise, fosfor esaslı malzemeler üzerine yapılan çalışmalarda, lüminesans oluşum mekanizması detaylı olarak incelenmekte, nadir toprak elementi katkısının fosfor özelliklerine etkisi net olarak belirlenmektedir. Ayrıca kullanılan farklı ana matris, katkı malzemeleri ve seçilen farklı üretim teknikleri ile pek çok farklı araştırmaya konu olmuştur.

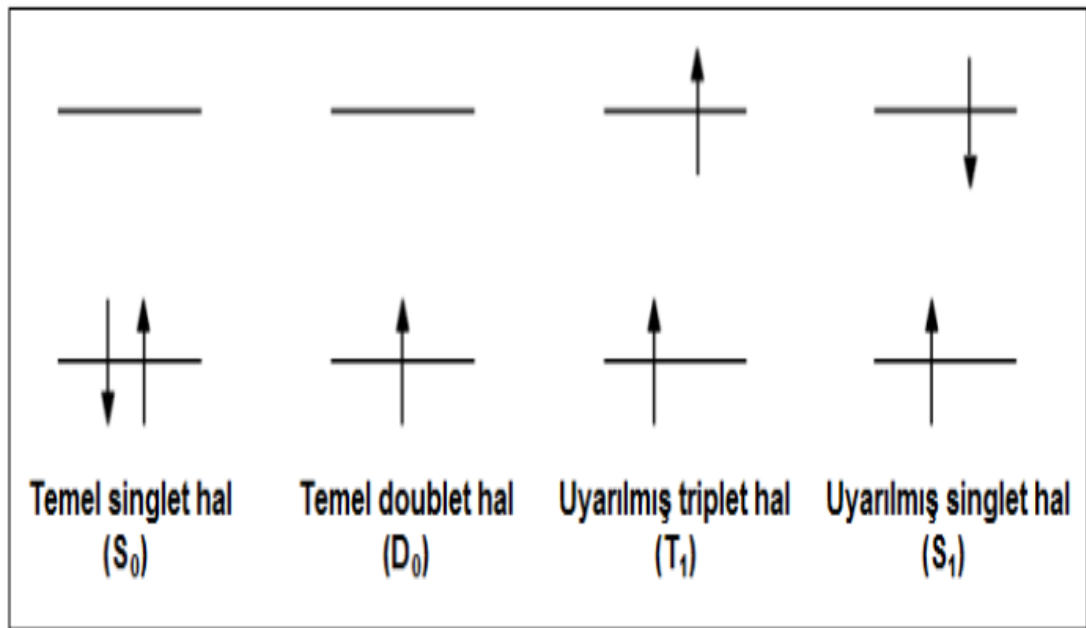
2.3.2 Fotolüminesans

Fotolüminesans uyarma mekanizmasının fotonlarla sağlandığı lüminesans türüdür [90]. Fotolüminesans floresans ve fosforesans olarak ifade edilir. Floresans hemen yok olan ($<10^{-5}$ sn) kısa ömürlü fotolüminesans çeşidi, fosforesans ise ($>10^{-5}$ sn) bir kaç saniyeye varan uzun ömürlü fotolüminesans çeşiti olarak bilinmektedir. Fotolüminesans emisyonu (yayınımı) dalga boyu, uyarıcı kaynaktan çıkan ışığın uyarma dalga boyundan daha büyüktür.

2.3.2.1 Singlet -Triplet Uyarılmış Haller

Bütün elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu moleküler elektronik hal, singlet hal olarak adlandırılır ve molekül bir manyetik alana maruz bırakıldığında elektronik enerji seviyelerinde hiçbir yarıma oluşmaz. Diğer taraftan, bir serbest radikal için temel hal bir dublet halidir (**Şekil 2.10**). Bu halde elektron çifti bulunmamakta ve tek elektronun bir manyetik alan içinde, sisteme az çok farklı enerjilerde katkı yapan iki yönlenebilirliğe sahip olduğu kabul edilmektedir.

Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa ya bir singlet hal ya da bir triplet hal oluşur. Singlet uyarılmış halde,elektron temel haldeki elektron ile eşleşmiş durumda ve zıt dönme yönündedir.Bu halde, eşleşmiş elektronların dönme yönleri birbirine ters olduğundan ve oluşturdukları manyetik alanlar birbirlerini sıfırlayacağından diamanyetik özelliktedir. Triplet uyarılmış halde, elektron temel haldeki elektronla spinleri(yörünge)eşleşmemiş ve paralel durumdadır. Bu nedenle, triplet hal manyetik alandan etkilenir ve paramanyetik özellik gösterir[91,92].

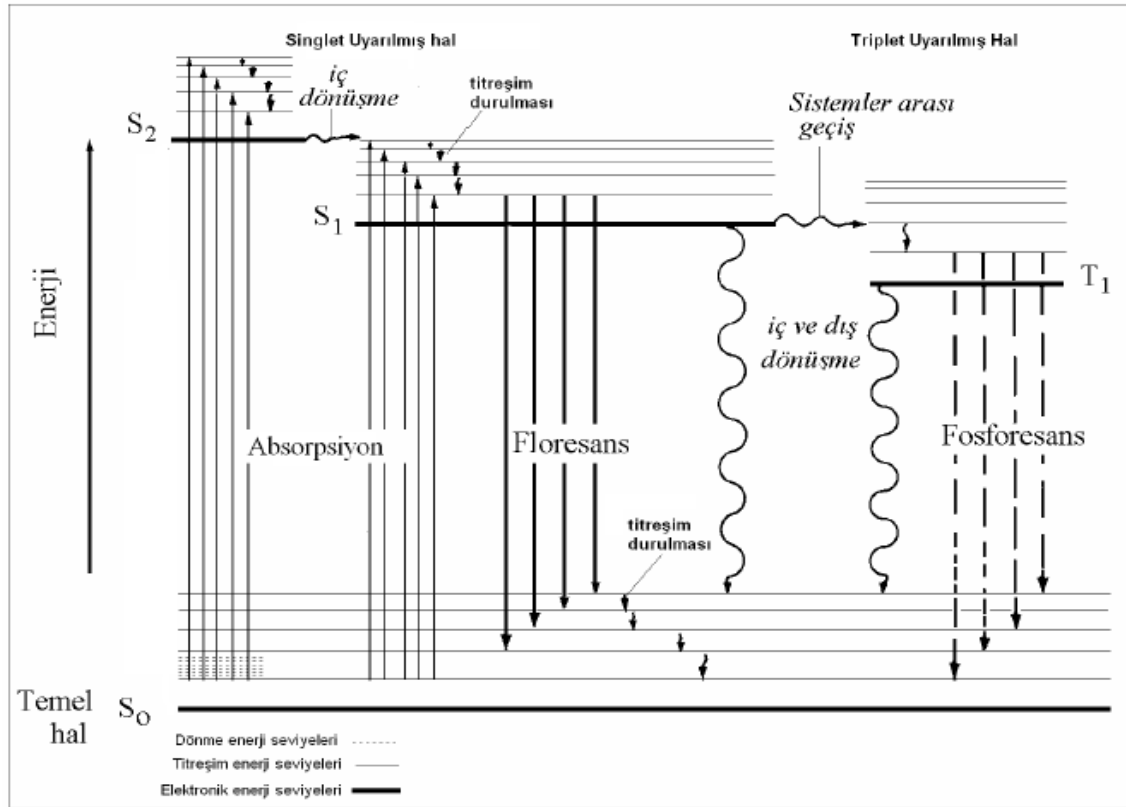


Şekil 2.10. Luminesans uyarma halleri

2.3.2.2 Perrin–Jablonski Diyagramı

Perrin–Jablonski Diyagramı; foton absorpsiyonu, iç dönüşüm, floresans, sistemler arası geçiş, fosforesans, gecikmiş floresans, triplet-triplet geçişleri gibi lüminesans proseslerini görselleştirmek için kullanılan en basit ve güvenilir bir yoldur (**Şekil 2.11**).

Singlet elektronik haller; S_0 (temel elektronik hal), S_1 , S_2 şeklinde ve triplet haller; T_1 , T_2 şeklinde nitelendirilir. Bir fotonun absorpsiyonu, bir molekülü S_1 , S_2 şeklinde titreşim seviyelerinin birisine getirebilir.



Şekil 2.11. Elektronik düzeyler arasındaki ışımalı ve ışımasız geçişler ve karakteristik süreleri veren Perrin-Jablonski diyagramı (S: singlet, T: triplet) [91]

En alttaki koyu yatay çizgi, normal olarak singlet haldeki molekülün temel hal enerjisini göstermekte olup, Soile gösterilmiştir. Oda sıcaklığında, bu hal, moleküllerin hemen hemen tamamının enerjisini gösterir. En üstteki koyu çizgiler, üç uyarılmış elektronik halin temel titreşim halleri için enerji seviyelerini göstermektedir. Soldaki iki çizgi, birinci (S1)ve ikinci (S2)elektronik singlet hallerini gösterir. Sağdaki tek çizgi (T1)birinci elektronik triplet halinin enerjisini gösterir. Normal olarak, birinci uyarılmış triplethalin enerjisi, karşı gelen singlet halin enerjisinden daha düşüktür. Daha ince yatay çizgilerle gösterilen çok sayıdaki titreşim enerji seviyesi, dört elektronik halin her biri ile ilişkilidir[91].

Seçim kuralları; $S \longleftrightarrow S$, $T \longleftrightarrow T$, $S \longleftrightarrow T$ şeklindedir. Uyarılmış triplet haldeki bir molekülün özellikleri, uyarılmış singlet halindeki çok farklıdır.

Bu nedenle, singlet triplet geçişi, singlet singlet geçişine göre son derecede zordur. Bunun sonucu olarak uyarılmış triplet halinin ortalama ömrü 10^{-4} saniyeden birkaç on

saniyeye kadar uzayabilir ve fosforesans oluşturmaları uzun süre gerektirir. Buna karşılık uyarılmış singlet halin ortalama ömrü ise 10^{-5} - 10^{-8} saniye kadardır ve floresans oluşturularak daha kısa sürede emisyonu gerçekleştirir. Oysa ki, bir ışın fotonunun absorplanma hızı çok büyüktür ve işlem 10^{-14} - 10^{-15} sn'de tamamlanır.

Ayrıca, temel haldeki bir molekülün ışınla, singlet uyarılması kolayca gerçekleşirken, triplet hale uyarılması, düşük olasılığa sahiptir ve bu tip geçiş yasaklanmış geçiş denir [92].

2.3.3 Nadir Toprak elementleri

Periyodik cetvelde lantanit grubu, 58 atom numaralı ($5s^2 5p^6 5d^1 4f^1 6s^2$) en dış elektronik düzenine sahip Ce (seryum) atomu ile başlayan ve 70 atom numaralı ($5s^2 5p^6 5d^1 4f^{14} 6s^2$) en dış elektronik düzenindeki Yb (ytterbiyum) ile biten 13 elemente ait atomlardan oluşmaktadır. Bu atomlar (RE^{+n} ; $n=2,3$) olmak üzere, üç değerlikli iyonlar (RE^{+3}) ve iki değerlikli iyonlar (RE^{+2}) şeklinde kristal yapıda bulunurlar.

Üç değerli iyonlar $5s^2 5p^6 4f^n$ dış elektronik düzeninde, Ce ile Yb arası $n=1,2..13$ değerleri alarak dolu olmayan 4f kabuğunun elektron sayısını belirtir. Aynı zamanda 4f değerlik elektronları optik geçişleride kontrol ederler. Bu elektronların $5s^2$ ve $5p^6$ elektronları ile perdelenmeleri üç değerlikli nadir toprak iyonlarının kristal kafes içindeki bağ iyonları ile zayıf etkileşmelerine yol açar. Oluşan bu durum, nadir toprak iyonları enerji seviyelerinin kristal alan tarafından hafif etkileşmesine, iyonların kristal yapıda serbest iyon davranışı göstermesine ve güçlü lüminesans özellikler taşımasına neden olur [91,93].

Lantanitlerin özellikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir[94]:

Tablo 2.3 : Lantanitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri [94]

Kimyasal elementer	Atom numarası	Atomik elektron konfigürasyonu (katı hal)	Ln^{3+} elektron konfigürasyonu	Ln^{3+} katyon yarıçapı (pm)	Sulu çözeltideki Ln^{3+} iyon rengi
La	57	$5d^1$	$4f^0$	103	Renksiz
Ce	58	$4f^1 5d^1$	$4f^1$	102	Renksiz
Pr	59	$4f^2 5d^1$	$4f^2$	99	Yeşil
Nd	60	$4f^3 5d^1$	$4f^3$	98,3	Mor
Pm	61	$4f^4 5d^1$	$4f^4$	97	Pembe
Sm	62	$4f^5 5d^1$	$4f^5$	95,8	Soluk sarı
Eu	63	$4f^7$	$4f^6$	94,7	Renksiz
Gd	64	$4f^7 5d^1$	$4f^7$	93,8	Renksiz
Tb	65	$4f^8 5d^1$	$4f^8$	92,3	Soluk pembe
Dy	66	$4f^9 5d^1$	$4f^9$	91,2	Soluk Sarı
Ho	67	$4f^{10} 5d^1$	$4f^{10}$	90,1	Sarı
Er	68	$4f^{11} 5d^1$	$4f^{11}$	89	Gül
Tm	69	$4f^{12} 5d^1$	$4f^{12}$	88	Soluk Yeşil
Yb	70	$4f^{14}$	$4f^{13}$	86,8	Renksiz
Lu	71	$4f^{14} 5d^1$	$4f^{14}$	86,1	Renksiz

BÖLÜM 3

3.MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Hidroksiapatitin Sentezlenmesi

Hidroksiapatitin kimyasal formülü $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}_2)$ şeklindedir. Hidroksiapatit sentezi için seçtiğimiz yöntem Sol-jel metodudur. Bu metot lüminesans malzeme sentezi için daha avantajlıdır. Sentez için kullanılacak olan kalsiyum kaynağı, kalsiyum nitrat tetrahidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), potasyum kaynağı ise fosfor pentaoksit (P_2O_5) olarak seçilmiştir. Ca/P: 1.67 olacak şekilde hidroksiapatit sentezi gerçekleştirilecektir. Katkılı hidroksiapatitler için ise nadir toprak elementleri grubunda yer alan, Gadolinyum (Gd), İterbiyum (Yb), ve Lantanyum (La) kullanılacaktır. Bu elementleri tercih etmemizin sebebi, ışık yayma özelliklerinden dolayı lüminesans malzemelerin üretilmesinde kullanılabilir olmalarıdır. Ayrıca bu grupta yer alan elementler, apatitin yapısındaki Ca iyonlarının yerine geçebilmekte ve apatitin yapısını bozmamaktadır. Sol jel yöntemi ile hidroksiapatit sentezi elde edebilmek için gerekli olan bileşimler aşağıdaki tabloda verilmiştir:

Tablo 3.1. HAp sentezi için kullanılan bileşimler

Kullanılan Kimyasal	Miktar(g)	Derişim(mol/l)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	24.2	0,06
P_2O_5	4,37	0,06

Sol-gel yöntemi ile hidroksiapatit sentezi şu şekilde gerçekleştirilmiştir:

- 24,2 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ behere alınarak, derişimi 0,06 mol/l olan etil alkol ile karıştırılıp çözelti haline getirilmiştir.
- 4.37g P_2O_5 behere alınarak, derişimi 0,06 mol/L olan etil alkol ile karıştırılıp çözelti haline getirilmiştir.
- Hazırlanan P_2O_5 ve $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri, Ca/P oranı 1.67 olacak şekilde, birbirine karıştırılmıştır.
- Karışım, 30°C de 60 dk boyunca manyetik karıştırıcı kullanılarak hazırlanmıştır.
- Karıştırılan çözelti jelleşmesi için 60 dk boyunca bekletilmiştir.
- Elde edilen jel, etüve alınarak 100°C de bir gün boyunca kuruması için bekletilmiştir.
- Kurutulan numuneler, havanda öğütülerek toz haline getirilmiş ve yüksek sıcaklık fırınında 900°C de 210 dakika boyunca sinterlenmiştir.
- Sinter işlemi sonrasında, toz numuneler tekrar havanda öğütülerek, analiz işlemleri için hazır hale getirilmiştir.

3.2 Katkılı Hidroksiapatitlerin Sentezlenmesi

Katkılı Hidroksiapatit sentezi için Lantanyum(La), Gadolinyum(Gd) ve İterbiyum(Yb) elementleri kullanılacaktır. Sentez için kullanılacak kimyasalların moleköl ağırlıkları ise aşağıdaki tabloda verilmiştir:

Tablo 3.2. Kimyasalların molekül ağırlıkları

Bileşim	Molekül Ağırlığı (g/mol)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	236,15
P_2O_5	141,95
La_2O_3	325,82
Gd_2O_3	362,5
Yb_2O_3	394,08

3.2.1 La_2O_3 Katkılı Hidroksiapatitin Sentezlenmesi

La_2O_3 katkılı HAp için gerekli olan bileşimler hesaplanarak, **tablo 3.3** de detaylı olarak verilmiştir:

Tablo 3.3 La_2O_3 katkılı HAp ler için kullanılacak olan bileşimler

Katkı Oranı (%)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ miktarı(g)	P_2O_5 miktarı(g)	La_2O_3 miktarı (g)
0,1	7,077	1,272	0,0097
0,2	7,070	1,271	0,0195
0,4	7,056	1,268	0,0391
0,8	7,027	1,259	0,0782
1,6	6,971	1,252	0,156

Yukarıda miktarları verilen bileşimlerin, derişimi 0,006 mol/l olan etil alkol ile çözeltileri hazırlanır ve istenilen oranda karışımları yapılır. İşlem basamakları saf HAp sentezi ile aynı şekildedir, yapıya sadece La_2O_3 katkısı yapılmıştır. Elde edilen numuneler, sinterleme işlemi sonrasında analiz için saklanmıştır.

3.2.2 Gd_2O_3 Katkılı Hidroksiapatitin Sentezlenmesi

Gd_2O_3 katkılı HAp için gerekli olan bileşimler hesaplanarak, tablo (3.4) de detaylı olarak verilmiştir:

Tablo 3.4. Gd_2O_3 katkılı HAp için kullanılacak olan bileşimler

Katkı Oranı (%)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ miktarı(g)	P_2O_5 miktarı(g)	Gd_2O_3 miktarı (g)
0,1	7,077	1,272	0,0108
0,2	7,070	1,271	0,0217
0,4	7,056	1,268	0,0435
0,8	7,027	1,259	0,087
1,6	6,971	1,252	0,174

Sentez için kullanılacak bileşimlerin miktarları hesaplanarak, La_2O_3 katkılı HAp Sentezinde olduğu gibi aynı işlemler uygulanarak, Gd_2O_3 katkılı HAp ler elde edilmiştir.

3.2.3 Yb₂O₃ Katkılı Hidroksiapatitin Sentezlenmesi

Yb₂O₃ katkılı HAp için gerekli olan bileşimler hesaplanarak, tablo (3.5) de detaylı olarak verilmiştir:

Tablo 3.5. Yb₂O₃ katkılı HAp için kullanılan olan bileşimler

Katkı Oranı (%)	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O miktarı(g)	P ₂ O ₅ miktarı(g)	Yb ₂ O ₃ miktarı (g)
0,1	7,077	1,272	0,0118
0,2	7,070	1,271	0,0236
0,4	7,056	1,268	0,0472
0,8	7,027	1,259	0,0945
1,6	6,971	1,252	0,189

Sentez için kullanılacak bileşimlerin miktarları hesaplanarak, La₂O₃ ve Gd₂O₃ katkılı HAp sentezinde olduğu gibi aynı işlemler uygulanarak, Yb₂O₃ katkılı HAp ler elde edilmiştir. Elde edilen numuneler, sinterleme işlemi sonrasında analiz için saklanmıştır.

3.3 Sentezlenen Numuneler için Yapılacak Karakterizasyon İşlemleri

Sentezlenen HAp numunelerinin kristal yapıları X ışınları (XRD) kullanılarak analiz edilmiştir. Fonksiyonel yapılar FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer) ile, morfolojik yapılar ise SEM ile incelenmiştir. Termal özelliklerin belirlenmesinde termogravimetrik analiz yöntemi (TG/DTA) kullanılmıştır. Lüminesans özellikler ise fotolüminesans spektrofotometresi (PL) kullanılarak analiz edilmiştir.

3.3.1 Kristal Yapı Analizi

Sentezlenen hidroksiapatitlerin Kristal ve faz yapıları, X-Işınları toz Difraksiyon (XRD) ile yapılmıştır. Ölçümler $2\Theta=10-60^\circ$ aralığında yapılmıştır.

XRD Analizi, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Laboratuvarında Bruker Axs D8 Advance markalı cihaz kullanılarak analiz edilmiştir.

3.3.2 FTIR Spektrometre Analizi

Sentezlenen hidroksiapatitlerin fonksiyonel yapılarını belirlemek için FTIR analizi yapılmıştır.

Analiz, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Laboratuvarında PERKIN ELMER markalı cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Ölçümler $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.3.3 Morfolojik Analizler

Sentezlenen hidroksiapatitlerin morfolojik yapılarını incelemek için SEM (Scanning Electron Microscope) kullanılmıştır.

Numunelerin SEM analizleri, Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezinde yapılmıştır.

3.3.4. Termal Analizler

Hidroksiapatitlerin termal özelliklerini belirlemek için, termogravimetrik analiz işlemi uygulanacaktır. Numunelere oda sıcaklığından başlayarak 900°C ye kadar ısıtma yapılmıştır.

Analiz, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Laboratuvarında Perkin Elmer Diamond cihazı ile ölçülmüştür.

3.3.5 Lüminesans Analizi

Hidroksiapatilerin ışıma özelliklerini incelemek için, fotolüminesans analizi yapılmıştır. Lüminesans özellikler Fotolüminesans spektrofotometresi (PL) ile incelenmiştir.

Analizler, Bartın Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilmiştir.



BÖLÜM 4

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Sentezlenen Hidroksiapatitlerin XRD Analizleri

Tez çalışmamızda sentezlenen hidroksiapatitlerin kristal ve faz yapılarını incelemek, yan fazlar oluşup oluşmadığını belirlemek için X-ışını kırınımı(XRD) analizleri yapılmıştır. Elde edilen XRD sonuçları, JCDPS (Joint Committee on Powder Diffraction and Standards) tarafından hazırlanan standartlar ile karşılaştırılmıştır.

Tozların kristal çapları Scherrer denklemi ile belirlenmiştir [95].

$D_{hkl} = k\lambda / B \cos\theta$ ile hesaplanmaktadır.

Burada burada D; kristal çapı (nm), λ ; monokromatik X-ışını demetinin dalga boyu (nm; $\lambda=0,154 \text{ nm}$ for Cu K radiation), θ ; kırınım açısı ($^{\circ}$ derece), $k=0,9$, B ise en yüksek pikin radyan cinsinden yarı yüksekliğinin genişliği olarak verilmektedir. Bu nedenle en yüksek pik olan (211) ölçüm için kullanılmıştır.

HAp nin kafes parametreleri c ve a (002) ve (211) piklerinden HCP birim hücre düzlemi boşluk ilişkisi kullanılarak hesaplanmıştır[96],

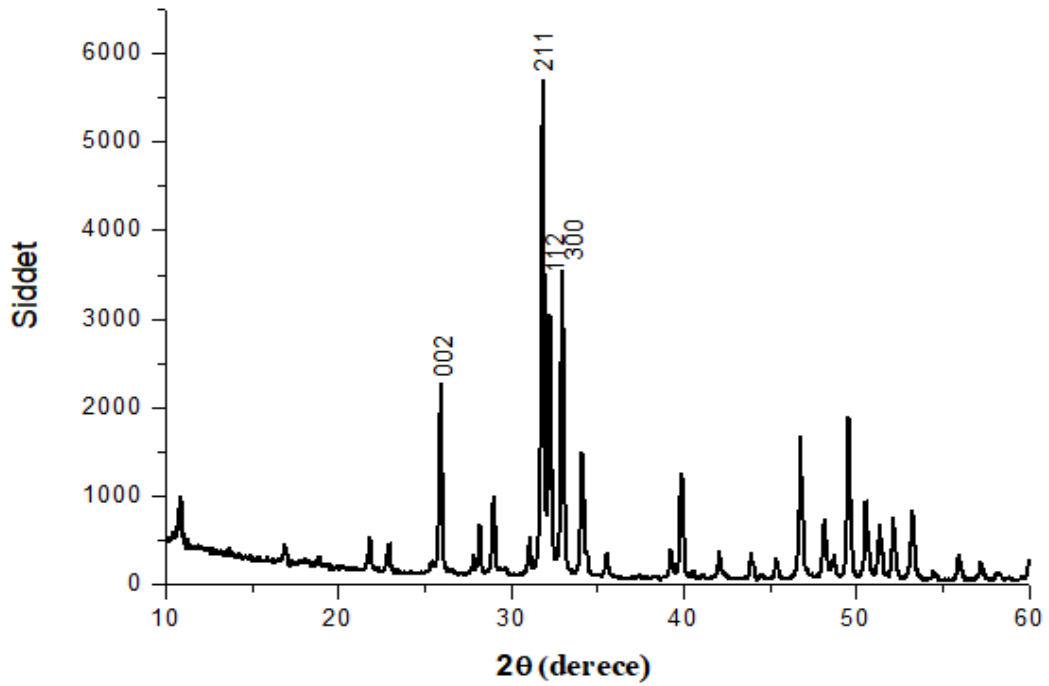
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \text{ ile hesaplanmıştır.}$$

burada d, (hkl) bitişik düzlemler arasındaki mesafedir.

W. L. Bragg, ilk olarak kristal yapılar üzerinde çalışırken, 1913' de önemli bir sonuç bulmuştur. Saçılan radyasyonun açısal dağılımı, kristal örgüden geçen düzlemlerden yansımış gibi davrandığı varsayılarak açıklanabilmekteydi. Bu yansıma, gelme ve yansıma açılarının eşit olması bakımından ayna yansımasına benzemektedir. Bragg eşitliği [97]; $2d \sin\theta = n\lambda$ şeklindedir.

Burada λ kullanılan radyasyonun dalga boyu, n yansımanın mertebesini gösteren bir pozitif tamsayı, d kristal düzlemleri arasındaki mesafe, θ ise, hem radyasyonun gelme, hem de saçılma (yansıma) açısıdır.

Çalışmamızda sol jel yöntemi ile sentezlenen hidroksiapatitin XRD grafiği **Şekil 4.1** de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. HAp nin XRD analizi

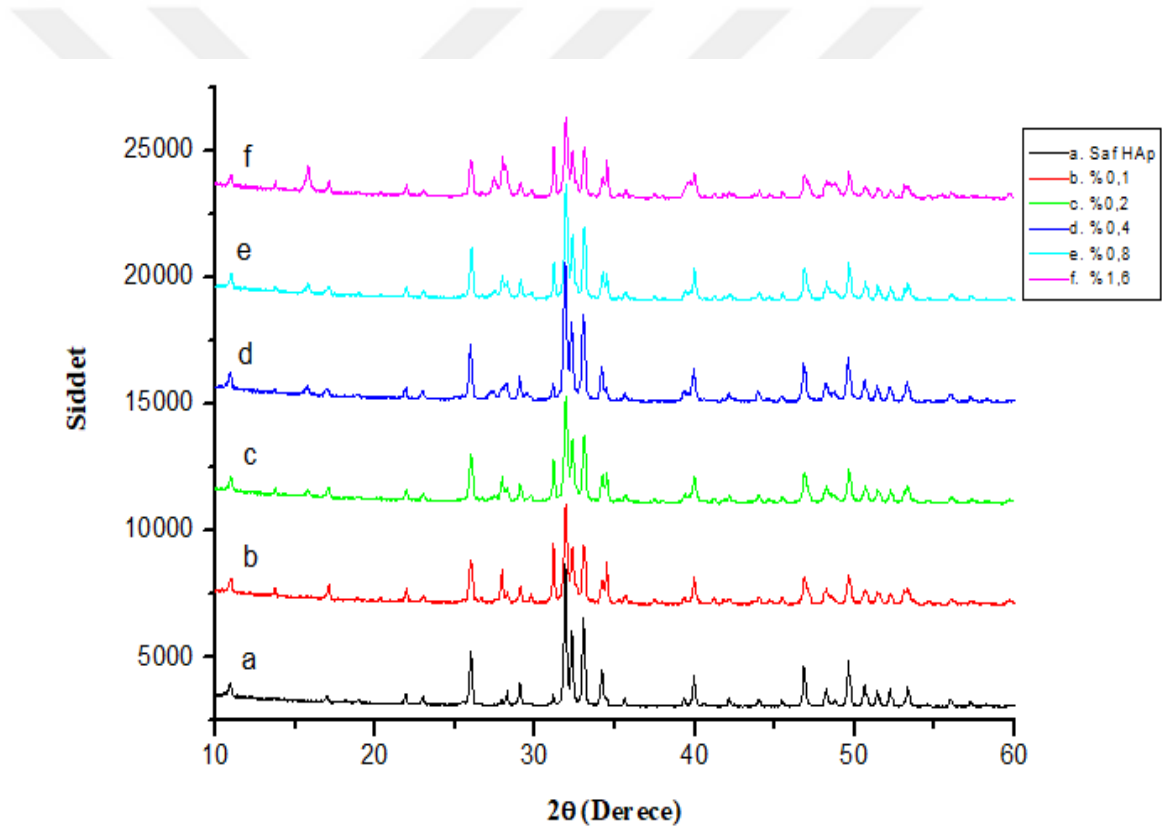
Şekilde sol jel yöntemiye sentezlenmiş olan saf hidroksiapatitin XRD paterni görülmektedir. Grafikteki spektrumlarda gözlemlenen [002], [211], [112] ve [300] pikleri HAp nin ana yapısı ile aynıdır ve herhangi bir yan faz oluşmamıştır.

[002], [211] pikleri kullanılarak hesaplanan hidroksiapatitin kafes parametreleri ve kristal boyutu hesaplanabilir. Scherrer denklemi kullanılarak saf HAp nin kristal boyutu hesaplanmış ve 37,5 olarak bulunmuştur.

Genel olarak elde edilen verilere bakarak HAp yapısının, JCDPS (Joint Committee on Powder Diffraction and Standards) tarafından derlenen standartlarla uyumlu olduğu gözlenmiştir.

4.1.1 La_2O_3 Katkılı HAp lerin XRD Analizleri

Saf olarak sentezlenen HAp yapısına % 0,1, % 0,2, % 0,4, % 0,8 ve % 1,6 oranlarında La_2O_3 katkıları yapılmıştır. Elde edilen numunelerin XRD analizleri **Şekil 4.2** de gösterilmektedir:



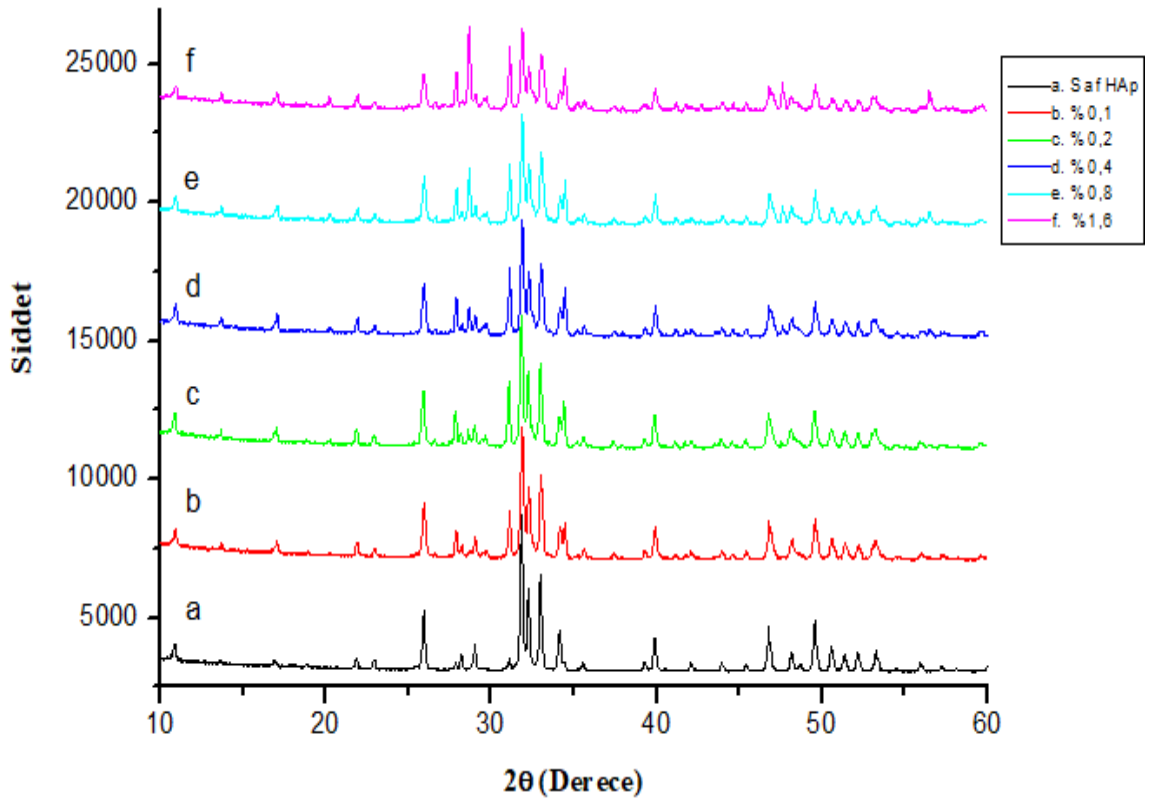
Şekil 4.2. La_2O_3 Katkılı HAp lerin XRD Grafikleri

La_2O_3 katkısı yapılarak sentezlenen HAp lerin XRD paternlerine baktığımızda yapılan katkıların, HAp nin ana yapısını bozmadığı Şekil 4.2 deki grafikte görülmektedir.

Katkı oranları arttıkça bazı piklerin şiddetinde artış görülmektedir, bu artış La_2O_3 ' e ait karakteristik piklerdir ve HAp yapısında değişikliğe sebep olmamıştır.

4.1.2 Gd₂O₃ Katkılı HAp lerin XRD Analizleri

Saf olarak sentezlenen HAp yapısına % 0,1, % 0,2, % 0,4, % 0,8 ve % 1,6 oranlarında Gd₂O₃ katkıları yapılmıştır. Elde edilen numunelerin XRD analizleri Şekil 4.3 de gösterilmektedir:

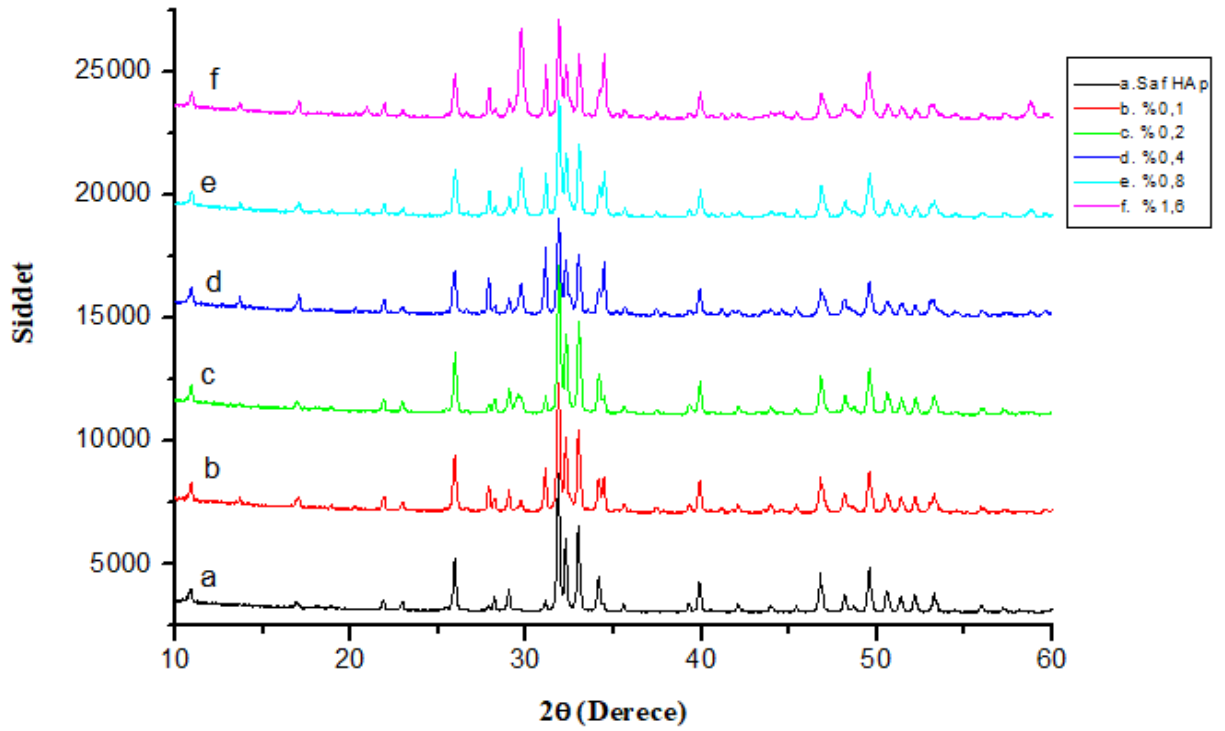


Şekil 4.3. Gd₂O₃ Katkılı HAp lerin XRD Grafikleri

Gd₂O₃ katkısı yapılarak sentezlenen HAp lerin XRD paternlerine baktığımızda yapılan katkı miktarlarının artmasıya HAp nin yapısında herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Katkı oranının artması kristal yapıyı etkilememiştir. Saf HAp ye göre bazı bölgelerde pik şiddetinin farklı olması katkı yapılan Gd₂O₃'den ve katkı miktarlarından kaynaklanmaktadır.

4.1.3 Yb₂O₃ Katkılı HAp lerin XRD Analizleri

Saf olarak sentezlenen HAp yapısına % 0,1, % 0,2, % 0,4, % 0,8 ve % 1,6 oranlarında Yb₂O₃ katkıları yapılmıştır. Elde edilen numunelerin XRD analizleri Şekil 4.4 de gösterilmektedir:



Şekil 4.4. Yb₂O₃ Katkılı HAp lerin XRD Grafikleri

Yb₂O₃ katkısı yapılarak sentezlenen HAp lerin XRD paternlerine baktığımızda yapılan katkı miktarlarının artmasıya HAp nin yapısında önemli ölçüde bir değişiklik gözlenmemiştir. Sonuç olarak sentezlenen saf hidroksiapatit ve katkılı hidroksiapatitlerin spektrumlarında gözlenen pikler, HAp nin ana yapısı ile uyumludur.

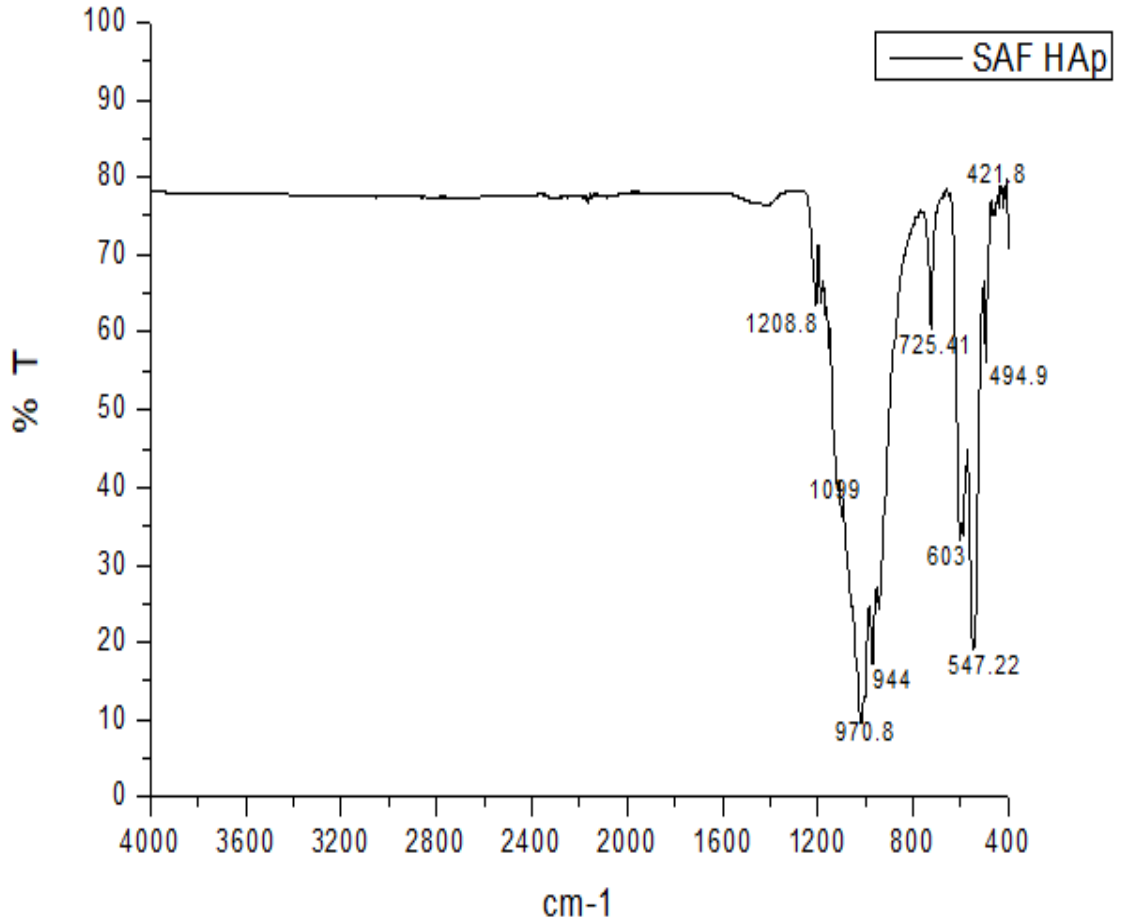
4.2 Sentezlenen Hidroksiapatitlerin FTIR Analizleri

Sentezlenen hidroksiapatitlerin fonksiyonel yapıları Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi spektrofotometresi (FTIR) ile analiz edilmiştir. FTIR analizi hidroksiapatite ait PO_4^{3-} ve OH^- gruplarının karakteristik piklerini göstermektedir. HAp numunesi için FTIR spektrumuna ait bandlar ve açıklamaları tablo 4.1 de verilmiştir [98-101].

Tablo 4.1. HAp numunesi için FTIR spektrumuna ait bandlar ve açıklamaları

Band (cm^{-1})	Açıklamalar
631	Hidroksil grubuna ait librasyon veya karakteristik titreşim modu
3571	Hidroksil grubuna ait gerilme modu
570,601	Fosfat grubunun O-P-O bağlarına ait eğilme modu (ν_4)
1045,1088	Fosfat grubunun P-O bağlarına ait asimetrik gerilme modu (ν_3)
960	Fosfat grubunun P-O bağlarına ait simetrik gerilme titreşim modu (ν_1)
1637	Adsorbe olmuş suyun (yüzeye tutunmuş) eğilme modu
2856,2926	Organik kirleticilere karşılık gelen bandlar (C-H gerilme moduna ait)
872	Karbonat grubunun eğilme modu(ν_3 veya ν_4)
1421	B- tipi karbonat grubunun gerilme modu (ν_1)
1467	A- tipi karbonat grubunun karakteristik gerilme modu (ν_1)
1382	Nitrat grubuna ait N-O gerilme modu

Sentezlenen saf HAp ve katkılı HAp lerin fonksiyonel gruplarını belirlemek için FTIR analizi yapılmıştır. Saf Hidroksiapatite ait FTIR grafiği **şekil 4.5** de gösterilmiştir.



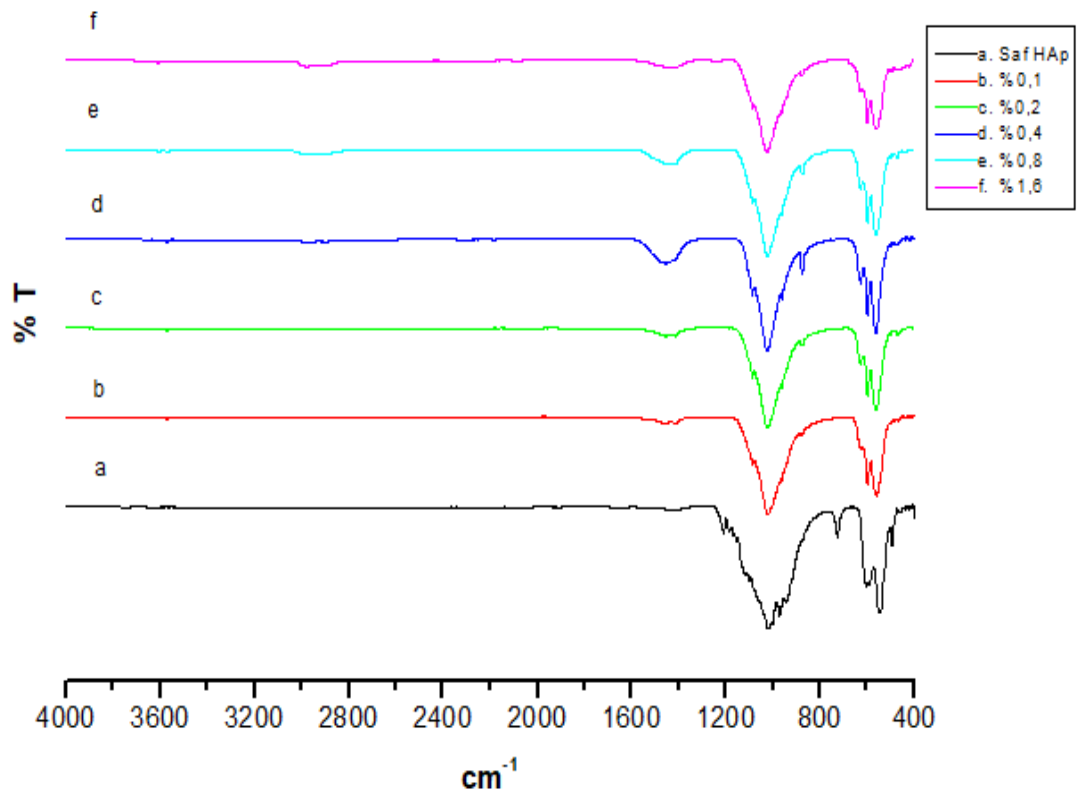
Şekil 4.5 Saf Hidroksiapatite ait FTIR grafiği

Şekildeki FTIR grafiğinde hidroksiapatitteki PO_4^{3-} ve OH^- gruplarının karakteristik pikleri görülmektedir. Tablo 4.1 deki değerler referans alınarak FTIR grafiği incelendiğinde, 547 cm^{-1} ile 603 cm^{-1} fosfat grubunun O-P-O bağlarına ait eğilme modunu ν_4 , 1099 cm^{-1} fosfat grubunun P-O bağlarına ait asimetrik gerilme modunu ν_3 , 970 cm^{-1} fosfat grubunun P-O bağlarına ait asimetrik gerilme modunu ν_1 göstermektedir.

4.2.1 La₂O₃ Katkılı Hidroksiapatitlerin FTIR analizleri

Sentezlenen hidroksiapatit yapısına % 0,1, %0,2, %0,4, %0,8 ve % 1,6 oranlarında La₂O₃ katkıları yapılmıştır. Elde Edilen numunelerin fonksiyonel yapıları FTIR analizi ile detaylı olarak incelenmiştir.

La₂O₃ Katkılı HAp lerin FTIR analizleri **şekil 4.6** da verilmiştir:



Şekil 4.6. La₂O₃ Katkılı HAp lerin FTIR Grafikleri

Şekildeki FTIR Spektrumları incelendiğinde katkı oranlarının artmasıyla bazı bölgelerde saf HAp ye göre belirgin pikler oluşmuştur. HAp yapısındaki 725 cm⁻¹ dalga boyundaki pik, katkı oranlarının artmasıyla kaybolmuştur.

Tablo 4.1 deki referans değerler [98, 99-101, 102] göz önünde bulundurularak grafik incelendiğinde,

0,1(b) oranında La_2O_3 katkısı yapılan HAp yapısında; 1455 cm^{-1} dalga boylu pik karbonat grubunun karakteristik gerilme modunu ν_1 , 1086 cm^{-1} alga boylu pik fosfat grubunun P-O bağların ait asimetric gerilme modunu ν_3 , 598 ve 560 cm^{-1} dalga boylu pikler ise fosfat grubunun O-P-O bağlarına ait eğilme modunu ν_4 vermektedir.

0,2(c) oranında La_2O_3 katkısı HAp yapısında; 1455 cm^{-1} dalga boylu pik karbonat grubunun karakteristik gerilme modunu(ν_1), 1086 cm^{-1} dalga boylu pik fosfat grubunun P-O bağların ait asimetric gerilme modunu (ν_3), 962 cm^{-1} dalga boylu pik fosfat grubunu P-O bağına ait simetric gerilme titreşim modunu (ν_1), 875 cm^{-1} dalga boylu pik karbonat grubunun eğilme modunu (ν_3 veya ν_4), 628 cm^{-1} dalga boylu pik hidroksil grubuna ait librasyon ve karakteristik titreşim modunu, 598 ve 561 cm^{-1} dalga boylu pikler ise fosfat grubunun O-P-O bağlarına ait eğilme modunu (ν_4) vermektedir.

0,4(d) oranında La_2O_3 katkısı HAp yapısında; 1455 cm^{-1} dalga boylu pik karbonat grubunun karakteristik gerilme modunu(ν_1), 1086 cm^{-1} dalga boylu pik fosfat grubunun P-O bağların ait asimetric gerilme modunu (ν_3), 962 cm^{-1} dalga boylu pik fosfat grubunu P-O bağına ait simetric gerilme titreşim modunu (ν_1), 875 cm^{-1} dalga boylu pik karbonat grubunun eğilme modunu (ν_3 veya ν_4), 628 cm^{-1} dalga boylu pik hidroksil grubuna ait librasyon ve karakteristik titreşim modunu, 598 ve 562 cm^{-1} dalga boylu pikler ise fosfat grubunun O-P-O bağlarına ait eğilme modunu (ν_4) vermektedir.

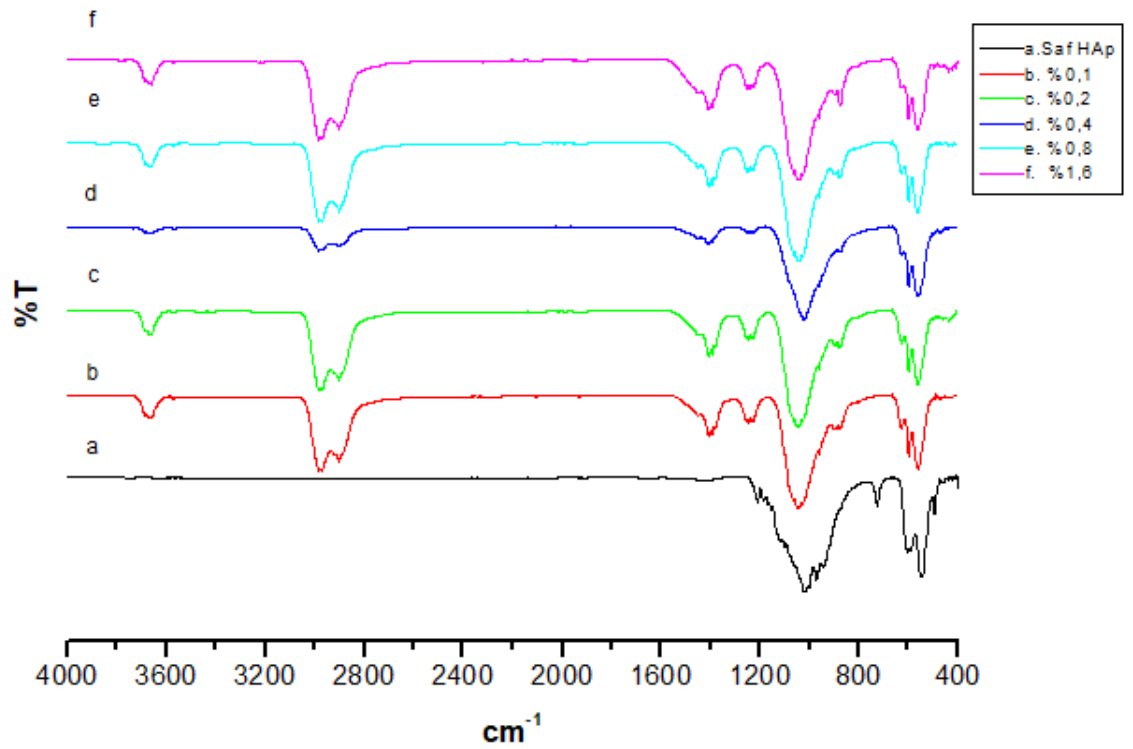
0,8(e) oranında La_2O_3 katkısı HAp yapısında; 1416 cm^{-1} dalga boylu pik B tipi karbonat grubunun gerime modunu (ν_1), $1023\text{-}1086\text{ cm}^{-1}$ dalga boylu pik fosfat grubunun P-O bağların ait asimetric gerilme modunu (ν_3), 875 cm^{-1} dalga boylu pik karbonat grubunun eğilme modunu (ν_3 veya ν_4), 628 cm^{-1} dalga boylu pik hidroksil grubuna ait librasyon ve karakteristik titreşim modunu, 598 ve 563 cm^{-1} dalga boylu pikler ise fosfat grubunun O-P-O bağlarına ait eğilme modunu (ν_4) vermektedir.

1.6(f) oranında La_2O_3 katkısı HAp yapısında; 1411 cm^{-1} dalga boylu pik B tipi karbonat grubunun gerime modunu (ν_1), 598 ve 560 cm^{-1} dalga boylu pikler ise fosfat grubunun O-P-O bağlarına ait eğilme modunu (ν_4) vermektedir.

4.2.2 Gd₂O₃ Katkılı Hidroksiapatitlerin FTIR analizleri

Sentezlenen hidroksiapatit yapısına % 0,1, %0,2, %0,4, %0,8 ve % 1,6 oranlarında Gd₂O₃ katkıları yapılmıştır. Elde Edilen numunelerin fonksiyonel yapıları FTIR analizi ile detaylı olarak incelenmiştir.

Gd₂O₃ katkılı HAp lerin FTIR analizleri **şekil 4.7** de verilmiştir:



Şekil 4.7. Gd₂O₃ katkılı HAp lerin FTIR Grafikleri

Yukarıdaki FTIR grafiğine bakacak olursak Saf Hap ve La₂O₃ katkılı Hap ye göre belirli bölgelerde keskin pik oluşumları gözlenmektedir. Bu pikler Gd₂O₃ e ait karakteristik piklerdir ve HAp yapısını bozmamaktadır.

Tablo 4.1 deki referans değerler [98,99,101,102] göz önünde bulundurularak grafik incelendiğinde,

0,1(b) oranında Gd_2O_3 katkısı yapılan HAp yapısında; 1410 cm^{-1} dalga boylu pik B tipi karbonat grubunun gerime modunu (ν_1), 1086 cm^{-1} dalga boylu pik fosfat grubunun P-O bağların ait asimetric gerilme modunu (ν_3), 961 cm^{-1} dalga boylu pik fosfat grubunu P-O bağına ait simetrik gerilme titreşim modunu (ν_1), 628 cm^{-1} dalga boylu pik hidroksil grubuna ait librasyon ve karakteristik titreşim modunu, 598 cm^{-1} dalga boylu pik fosfat grubunun O-P-O bağlarına ait eğilme modunu (ν_4) vermektedir.

0,2(c) oranında Gd_2O_3 katkısı yapılan HAp yapısında; 1410 cm^{-1} dalga boylu pik B tipi karbonat grubunun gerime modunu (ν_1), 1086 cm^{-1} dalga boylu pik fosfat grubunun P-O bağların ait asimetric gerilme modunu (ν_3), 874 cm^{-1} dalga boylu pik karbonat grubunun eğilme modunu (ν_3 veya ν_4) vermektedir.

0,4(d) oranında Gd_2O_3 katkısı yapılan HAp yapısında; 1408 cm^{-1} dalga boylu pik B tipi karbonat grubunun gerime modunu (ν_1), 961 cm^{-1} dalga boylu pik fosfat grubunu P-O bağına ait simetrik gerilme titreşim modunu (ν_1), 598 cm^{-1} dalga boylu pik fosfat grubunun O-P-O bağlarına ait eğilme modunu (ν_4) vermektedir.

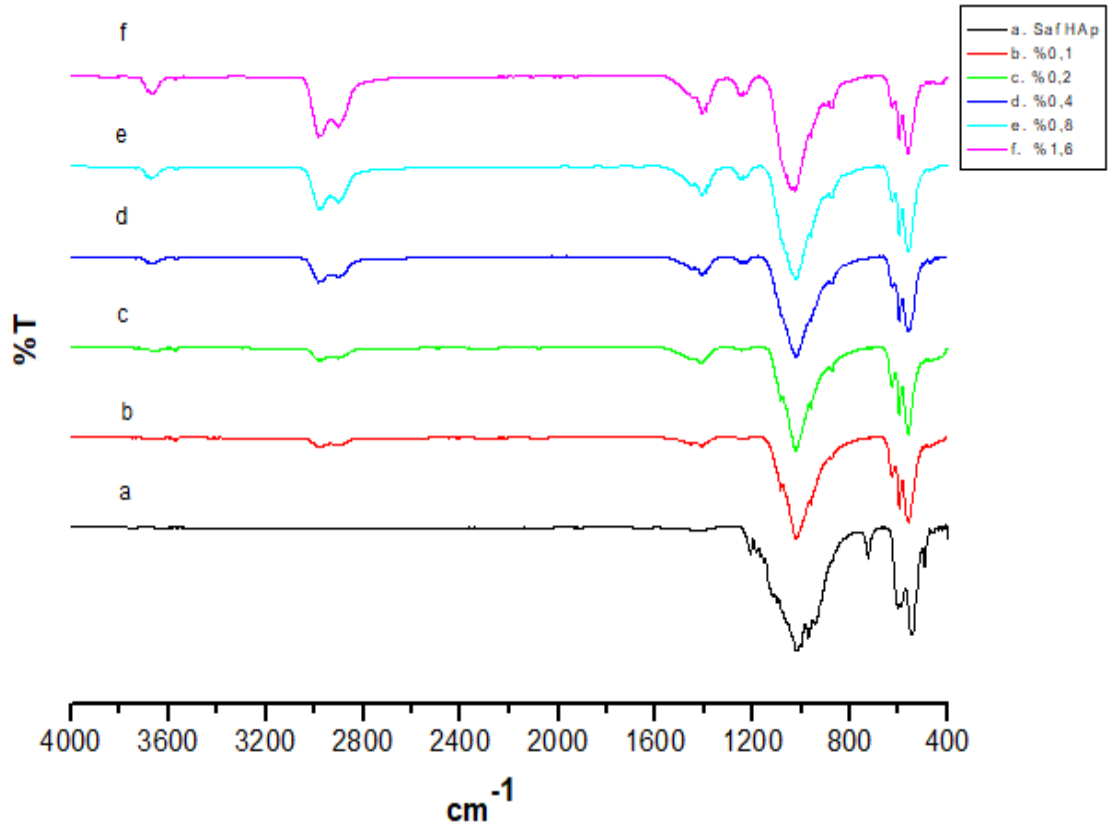
0,8(e) oranında Gd_2O_3 katkısı yapılan HAp yapısında; 1408 cm^{-1} dalga boylu pik B tipi karbonat grubunun gerime modunu (ν_1), 961 cm^{-1} dalga boylu pik fosfat grubunu P-O bağına ait simetrik gerilme titreşim modunu (ν_1), 874 cm^{-1} dalga boylu pik karbonat grubunun eğilme modunu (ν_3 veya ν_4), 628 cm^{-1} dalga boylu pik hidroksil grubuna ait librasyon ve karakteristik titreşim modunu vermektedir.

1,6(f) oranında Gd_2O_3 katkısı yapılan HAp yapısında; 1407 cm^{-1} dalga boylu pik B tipi karbonat grubunun gerime modunu (ν_1), 962 cm^{-1} dalga boylu pik fosfat grubunu P-O bağına ait simetrik gerilme titreşim modunu (ν_1), 875 cm^{-1} dalga boylu pik karbonat grubunun eğilme modunu (ν_3 veya ν_4), 598 cm^{-1} fosfat grubunun O-P-O bağlarına ait eğilme modunu (ν_4), ve 628 cm^{-1} dalga boylu pik hidroksil grubuna ait librasyon ve karakteristik titreşim modunu vermektedir.

4.2.3 Yb₂O₃ Katkılı Hidroksiapatitlerin FTIR analizleri

Sentezlenen hidroksiapatit yapısına % 0,1, %0,2, %0,4, %0,8 ve % 1,6 oranlarında katkıları Yb₂O₃ yapılmıştır. Elde Edilen numunelerin fonksiyonel yapıları FTIR analizi ile detaylı olarak incelenmiştir.

Yb₂O₃ katkılı HAp lerin FTIR analizleri **şekil 4.8** de verilmiştir:



Şekil 4.8. Yb₂O₃ katkılı HAp lerin FTIR Grafikleri

Tablo 4.1 deki referans değerler [98,99,101,102] göz önünde bulundurularak grafik incelendiğinde,

0,1(b) oranında Yb₂O₃ katkısı yapılan HAp yapısında; 1410 cm⁻¹ dalga boylu pik B tipi karbonat grubunun gerime modunu (ν_1), 1086 cm⁻¹ dalga boylu pik fosfat grubunun P-O bağların ait asimetrik gerilme modunu (ν_3), 961 cm⁻¹ dalga boylu pik fosfat grubunu P-

O bağına ait simetrik gerilme titreşim modunu (ν_1), 598 cm^{-1} fosfat grubunun O-P-O bağlarına ait eğilme modunu (ν_4), 628 cm^{-1} dalga boylu pik hidroksil grubuna ait librasyon ve karakteristik titreşim modunu vermektedir.

0,2(c) oranında Yb_2O_3 katkısı yapılan HAp yapısında; 1410 cm^{-1} dalga boylu pik B tipi karbonat grubunun gerime modunu (ν_1), 1086 cm^{-1} dalga boylu pik fosfat grubunun P-O bağların ait asimetrik gerilme modunu (ν_3), 874 cm^{-1} dalga boylu pik karbonat grubunun eğilme modunu (ν_3 veya ν_4) vermektedir. 961 cm^{-1} dalga boylu pik fosfat grubunu P-O bağına ait simetrik gerilme titreşim modunu (ν_1), 628 cm^{-1} dalga boylu pik hidroksil grubuna ait librasyon ve karakteristik titreşim modunu vermektedir.

0,4(d) oranında Yb_2O_3 katkısı yapılan HAp yapısında; 1408 cm^{-1} dalga boylu pik B tipi karbonat grubunun gerime modunu (ν_1), 961 cm^{-1} dalga boylu pik fosfat grubunu P-O bağına ait simetrik gerilme titreşim modunu (ν_1), 598 cm^{-1} dalga boylu pik fosfat grubunun O-P-O bağlarına ait eğilme modunu (ν_4) vermektedir.

0,8(e) oranında Yb_2O_3 katkısı yapılan HAp yapısında; 1408 cm^{-1} dalga boylu pik B tipi karbonat grubunun gerime modunu (ν_1), 961 cm^{-1} dalga boylu pik fosfat grubunu P-O bağına ait simetrik gerilme titreşim modunu (ν_1), 874 cm^{-1} dalga boylu pik karbonat grubunun eğilme modunu (ν_3 veya ν_4), 628 cm^{-1} dalga boylu pik hidroksil grubuna ait librasyon ve karakteristik titreşim modunu vermektedir.

1,6(f) oranında Yb_2O_3 katkısı yapılan HAp yapısında; 1407 cm^{-1} dalga boylu pik B tipi karbonat grubunun gerime modunu (ν_1), 962 cm^{-1} dalga boylu pik fosfat grubunu P-O bağına ait simetrik gerilme titreşim modunu (ν_1), 875 cm^{-1} dalga boylu pik karbonat grubunun eğilme modunu (ν_3 veya ν_4), 598 cm^{-1} fosfat grubunun O-P-O bağlarına ait eğilme modunu (ν_4), ve 628 cm^{-1} dalga boylu pik hidroksil grubuna ait librasyon ve karakteristik titreşim modunu vermektedir.

Sentezlenen tüm numunlerin FTIR grafikleri Ek A.1 de detaylı olarak verilmiştir.

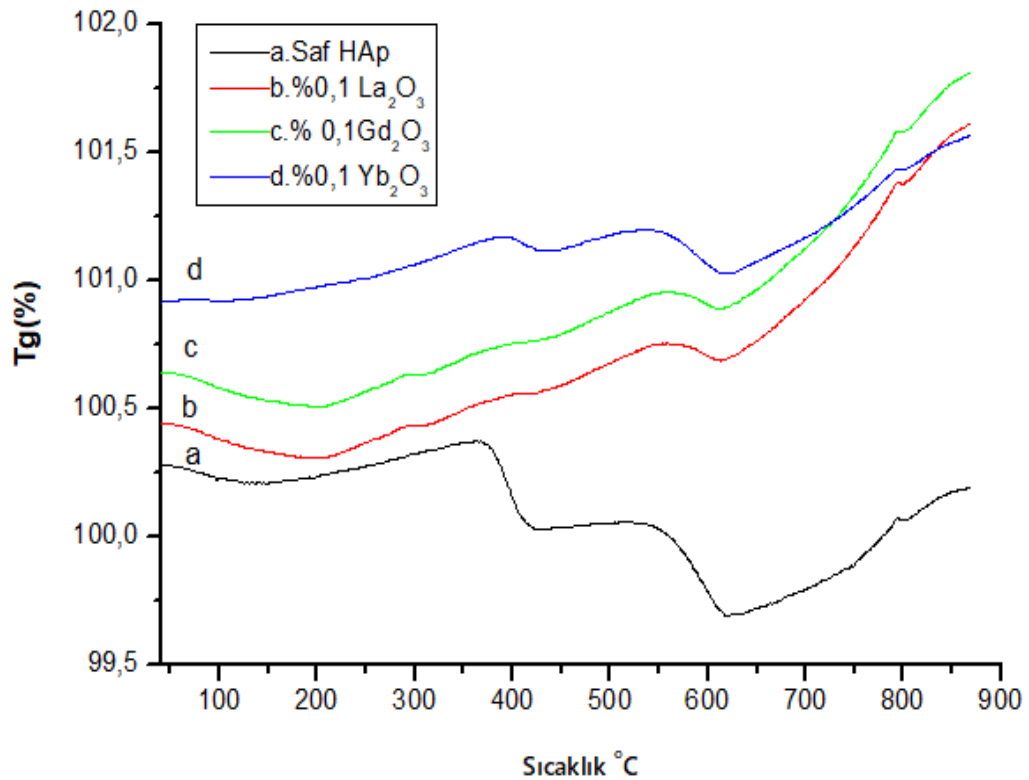
4.3. Sentezlenen Hidroksiapatitlerin Termal Analizleri

HAp nin yoğunlaşması 850 °C’de baslar ve 1100 °C’de en yüksek yoğunluğa ulaşılır. [56 - 57].

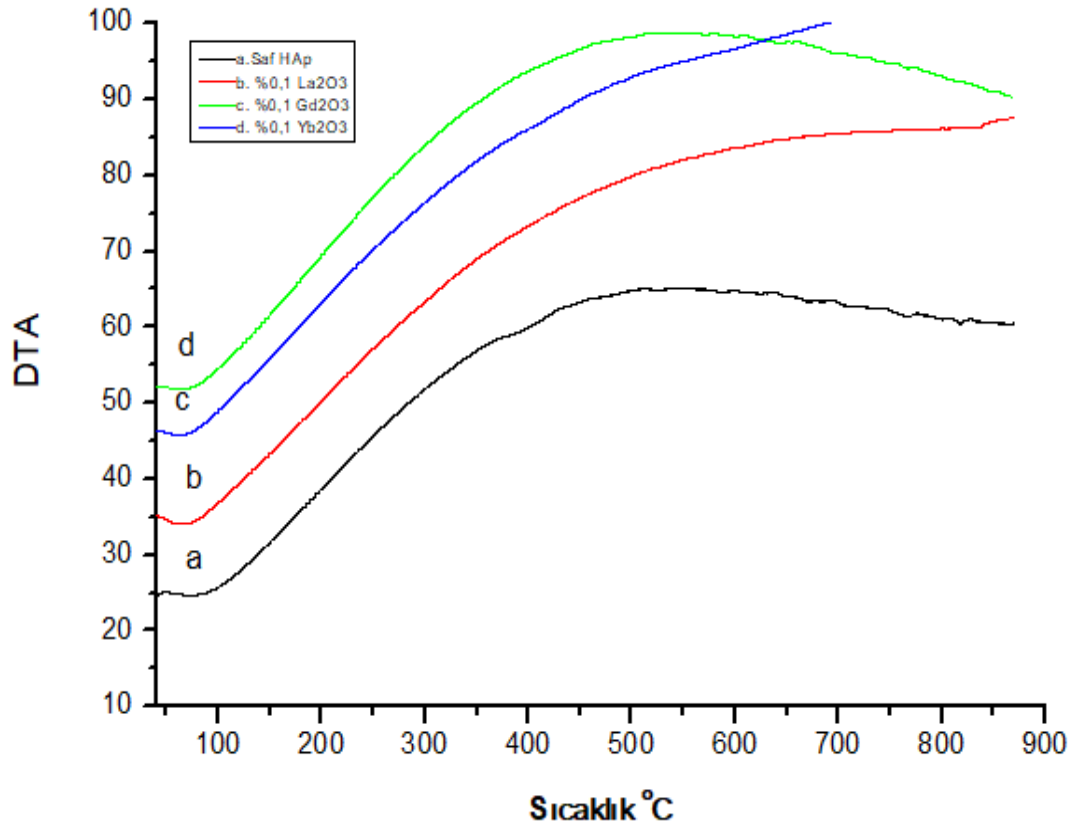
Apatitler için kalsinasyon işlemi 600-900 °C aralığında yapılır. Absorbe edilen nem, karbonatlar ve sinterleme işlemi esnasında bünyede kalan amonyak ve nitrat gibi kimyasallar, bu işlem esnasında gaz fazına geçerler. Sinterleme ile bu gazların bünyeden uzaklaşması yoğun ürün elde edilmesine imkan tanır [58, 59].

HAp farklı sıcaklıklarda değişik yapılara dönüşebilir. Örneğin 1200 °C’de β -trikalsiyum fosfat, α - trikalsiyum fosfata dönüşür. Ancak 700 °C den 1200 °C’ye kadar olan sıcaklık aralıklarında oluşan yapının kararlı olacağı kabul edilmektedir [60].

Çalışmamızda sentezlenen HAp lerin termal özelliklerini inceleyebilmek için numunelere 900 °C ye kadar ısıtma yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar **şekil 4.9** ve **şekil 4.10** da ayrıntılı olarak vermiştir.



Şekil 4.9. HAp lerin Tg Analizleri



Şekil 4.10. HAp lerin DTA Analizleri

Yukarıdaki Tg/DTA grafiklerine bakıldığında sentezlenen bütün hidroksiapatit numunelerinde herhangi bir kütle değişimi gözlenmemektedir.

Sonuç olarak tüm termal analiz grafiklerine bakıldığında HAp nin ana yapısının artan sıcaklıkla beraber bozunmadığı ve oluşan yapıların XRD paternlerinden de anlaşılacağı üzere hidroksiapatitin ana yapısı ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

Sentezlenen hidroksiapatitlerin termal analiz grafikleri Ek B.1de de detaylı olarak verilmiştir.

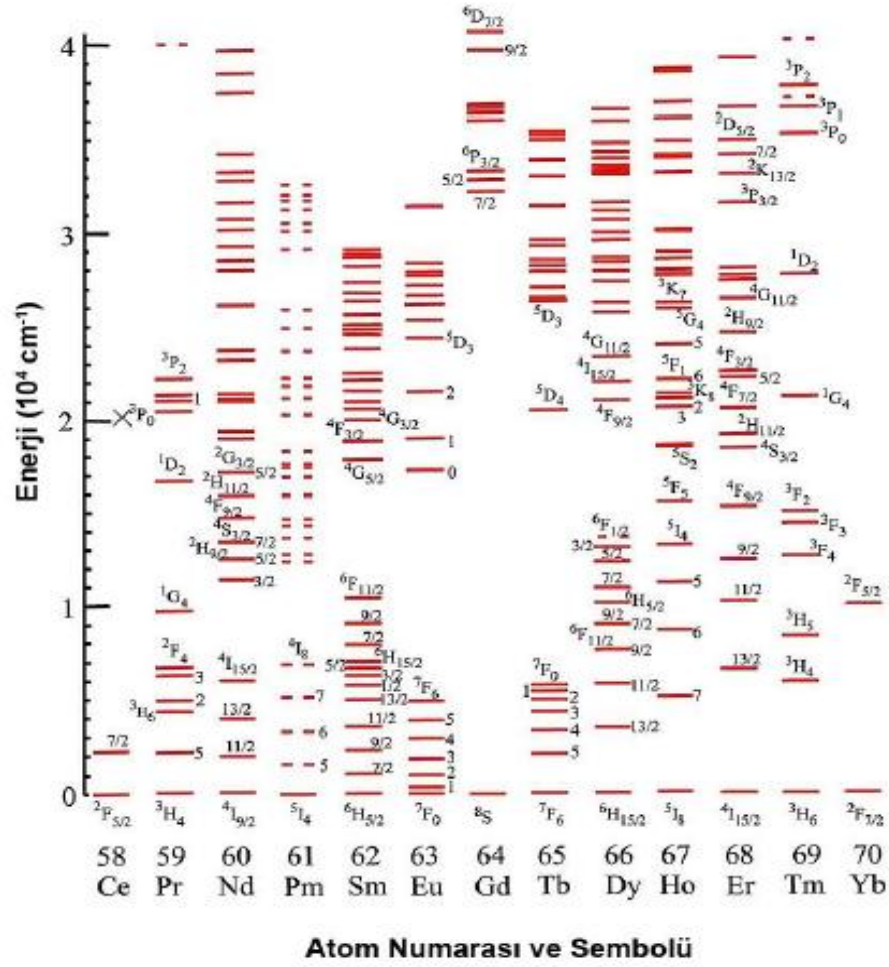
4.4. Sentezlenen Hidroksiapatitlerin Lüminesans Analizleri

Sentezlenen numunelerin lüminesans analizi fotolüminesans spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır.

Bir numune, yasak bant aralığına eşit ya da daha yüksek enerjili bir optik kaynak (lambda, lazer vb.) kullanılarak uyarıldığı zaman, numune üzerine gelen fotonlar numune tarafından soğurulur. Numune uyarıldığı zaman, valans bandında yer alan elektron yeterli enerjiyi alarak valans bandında bir boşluk bırakır ve böylece iletkenlik bandına geçer. Uyarılma ile bir üst enerji seviyesine çıkan elektronlar, eski enerji seviyelerine dönecekleri zaman foton yayarak ışımalı geçiş yapar bu olaya ise fotolüminesans adı verilir[103].

Üç değerlikli nadir toprak elementleri olarak da bilinen lantanit grubuna ait elementler 4f konfigürasyonlarındaki enerji seviyeleri ile bant geçişlerinden dolayı ışıma özelliği gösteriler.

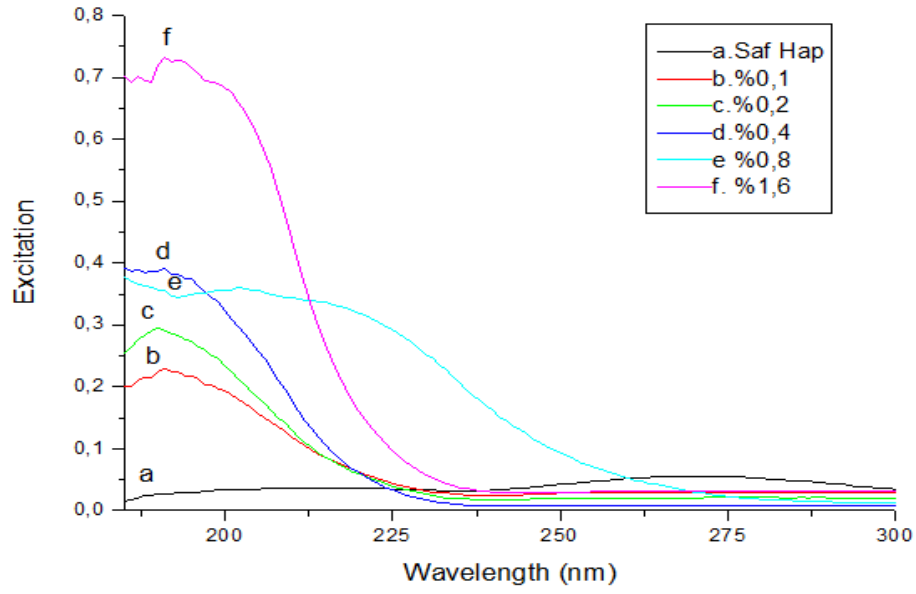
Lantanitlere ait bant geçişleri ile ilgili detaylı bilgiler aşağıdaki şekilde detaylı olarak verilmiştir.



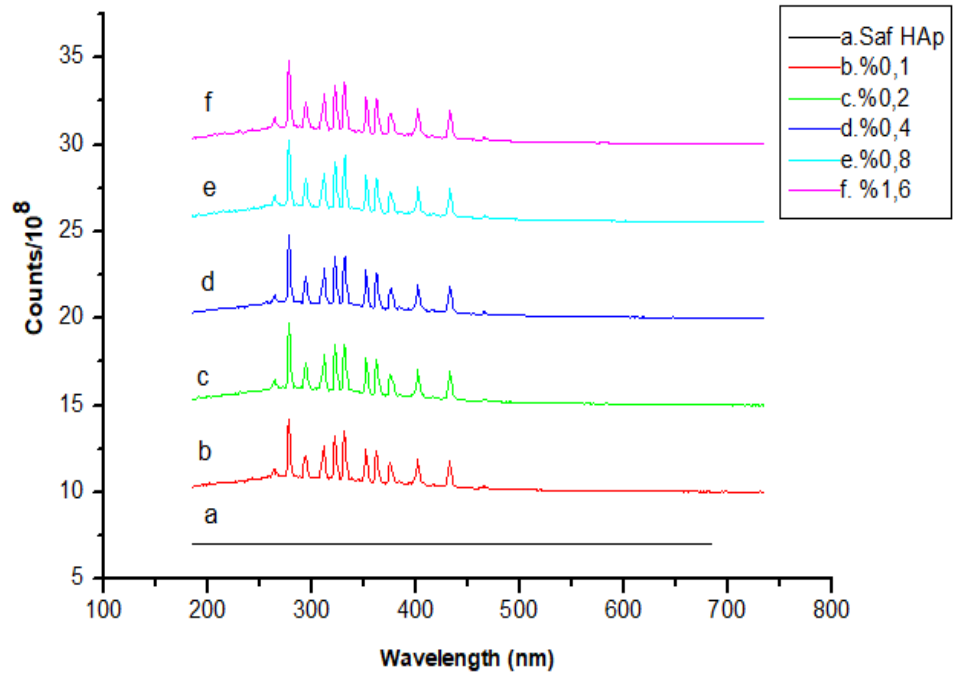
Şekil 4.11. Üç değerlikli nadir toprak iyonlarının 4f elektronlarının enerji seviyeleri[104]

4.4.1 La₂O₃ Katkılı Hidroksiapatitlerin Lüminesans analizleri

La₂O₃ Katkılı HAp lerin fotolüminesans sonuçları Şekil 4.12 ve Şekil 4.13 de verilmiştir.



Şekil 4.12 La_2O_3 katkılı HAp lerin Uyarılma Grafikleri

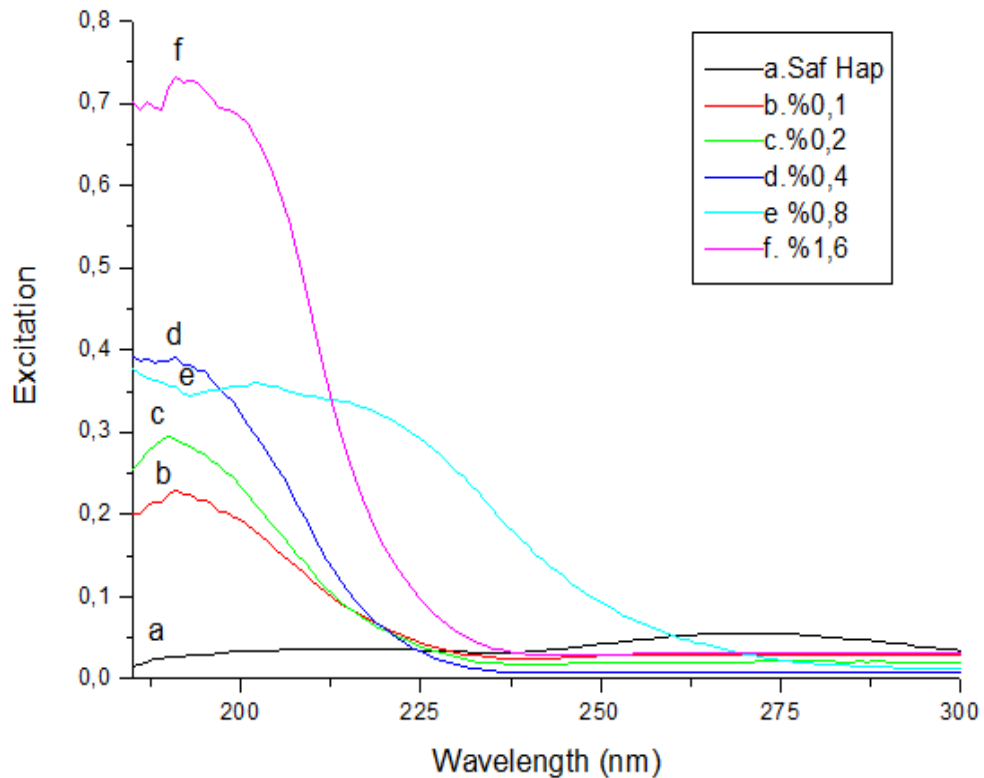


Şekil 4.13 La_2O_3 katkılı HAp lerin Emisyon Grafikleri

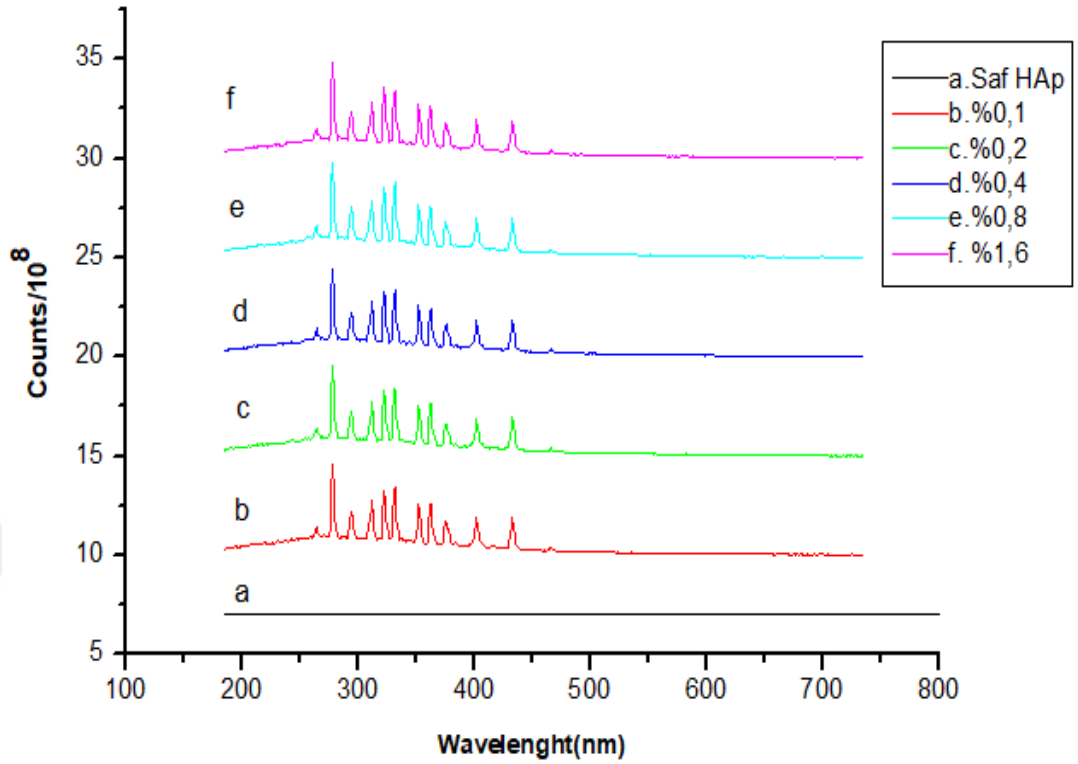
Şekil 4.12 ye bakacak olursak, sentezlenen tüm numunelerin yaklaşık olarak 192 nanometrede uyarıldığı gözlenmiştir. Şekil 4.13 deki emisyon grafiklerine bakacak olursak saf HAp nin hiç pik vermediği gözlenmiştir. Katkılı Numunelerde pik oluşumları mevcuttur. Katkı oranlarının artması ile pik şiddetleri değişmemiştir. En yüksek dalga boylu pik yaklaşık olarak 280 nm civarında görülmektedir. Ölçülen bu dalga boyunda görünür bölgede ışımlar gözlenmemiştir. Işımlar mor ötesi alanda gerçekleşmiştir.

4.4.2 Gd₂O₃ Katkılı Hidroksiapatitlerin lüminesans analizleri

Gd₂O₃ Katkılı HAp lerin fotolüminesans sonuçları Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 de verilmiştir.



Şekil 4.14. Gd₂O₃ katkılı HAp lerin Uyarılma Grafikleri



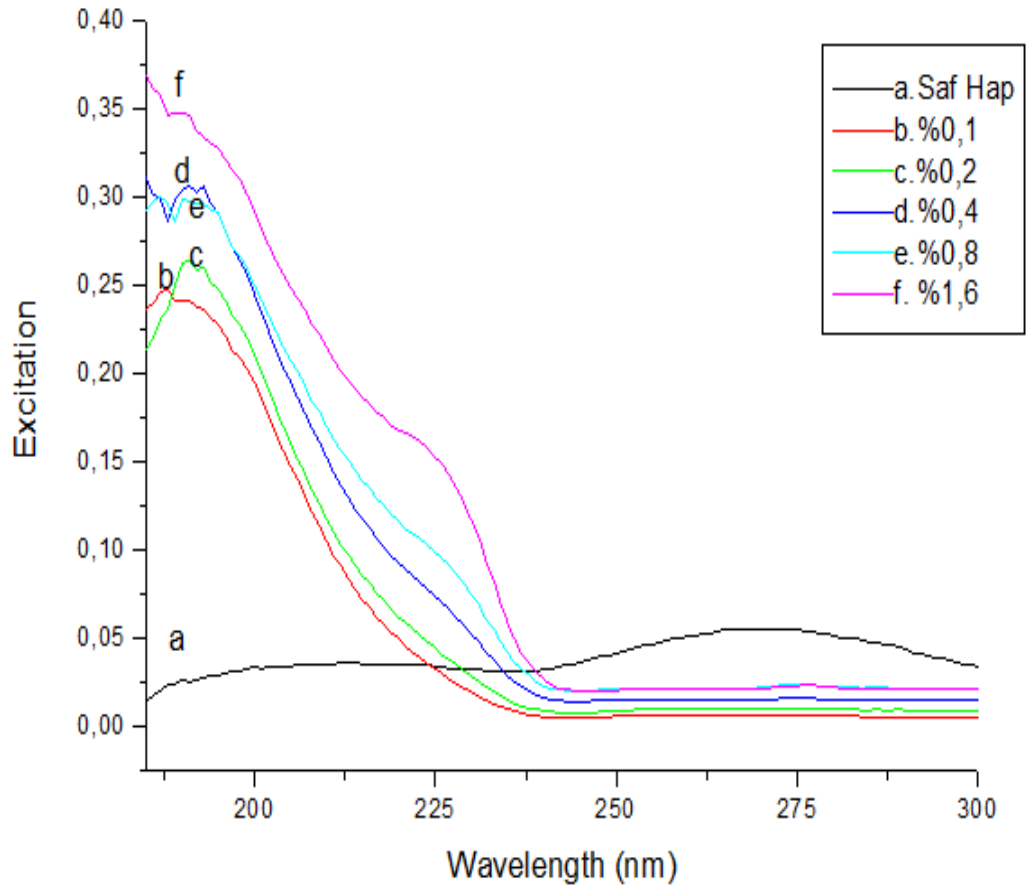
Şekil 4.15. Gd₂O₃ katkılı HAp lerin Emisyon Grafikleri

Şekil 4.14 e bakacak olursak sentezlenen tüm numunelerin yaklaşık olarak 192 nanometrede uyarıldığı gözlenmiştir. Emisyon grafiklerine bakacak olursak bütün katkılı Hidroksiapatilerde pik oluşumu gözlenmektedir. La₂O₃ katkılı HAp de olduğu gibi buradada en yüksek pikler yaklaşık olarak 280 nm dalga boyuna sahiptir.

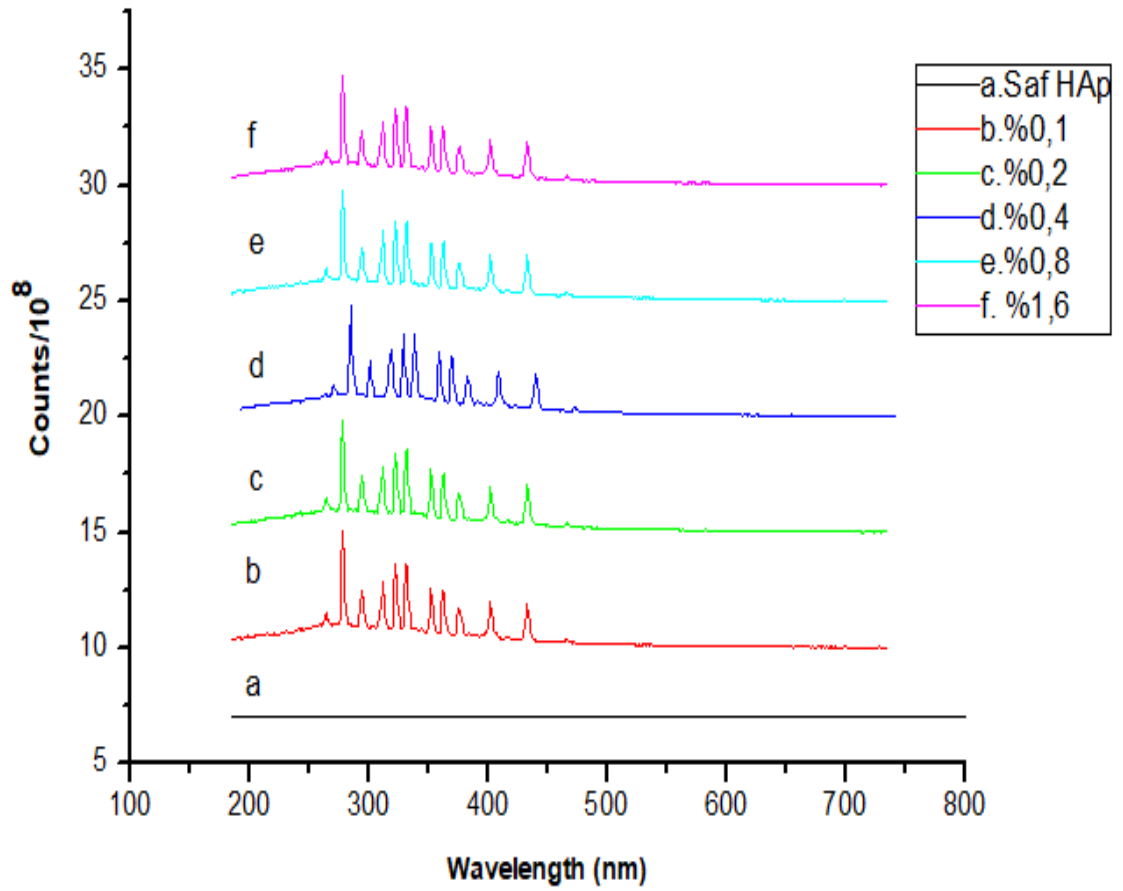
Gd₂O₃ Katkılı Hidroksiapatitler ışıma yaparken ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ [104] geçişi yaparlar. Analiz sonuçlarından elde edilen dalga boyuna göre numuneler görünür bölgede ışıma yapmamışlardır. Emisyon grafiklerinde meydana gelen pikler incelendiğinde meydana gelen ışımanın mor ötesi alanda gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

4.4.3 Yb₂O₃ Katkılı Hidroksiapatitlerin Lüminesans Analizleri

Yb₂O₃ Katkılı Hidroksiapatitlerin fotolüminesans sonuçları **şekil 4.16** ve **şekil 4.17** de verilmiştir.



Şekil 4.16. Yb₂O₃ katkılı HAp lerin Uyarılama Grafikleri



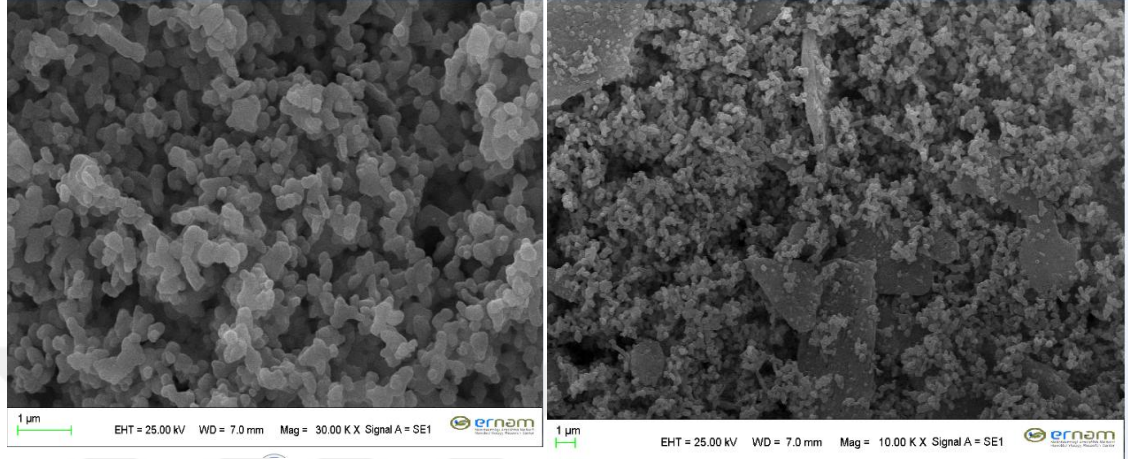
Şekil 4.17. Yb₂O₃ katkılı HAp lerin Emisyon Grafikleri

Şekil 4.16 ya bakacak olursak, La₂O₃ ve Gd₂O₃ grafiklerindeki gibi tüm numuneler yaklaşık olarak 192 nm de uyarılmıştır ve emisyon grafiklerinde saf HAp hariç bütün katkılı Hap lerde pik oluşumu gözlenmiştir. En yüksek pik yaklaşık olarak 280 nm dalga boyuna sahiptir. Katkı oranlarının artması ile pik şiddeti değişmemiştir.

Yb₂O₃ Katkılı hidroksiapatitler $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ [104] geçişini yaparak ışıma meydana getirirler. Bizim numunelerimizde düşük dalga boylu pikler oluşmuştur ve bu nedenle görünür bölgede ışımlar gözlemlenmemiştir. Emisyon grafiklerindeki ışıma pikleri morötesi alanda meydana gelmiştir.

4.5 Sentezlenen Hidroksiapatitlerin SEM Analizleri

4.5.1 HAp nin Sem Görüntüleri

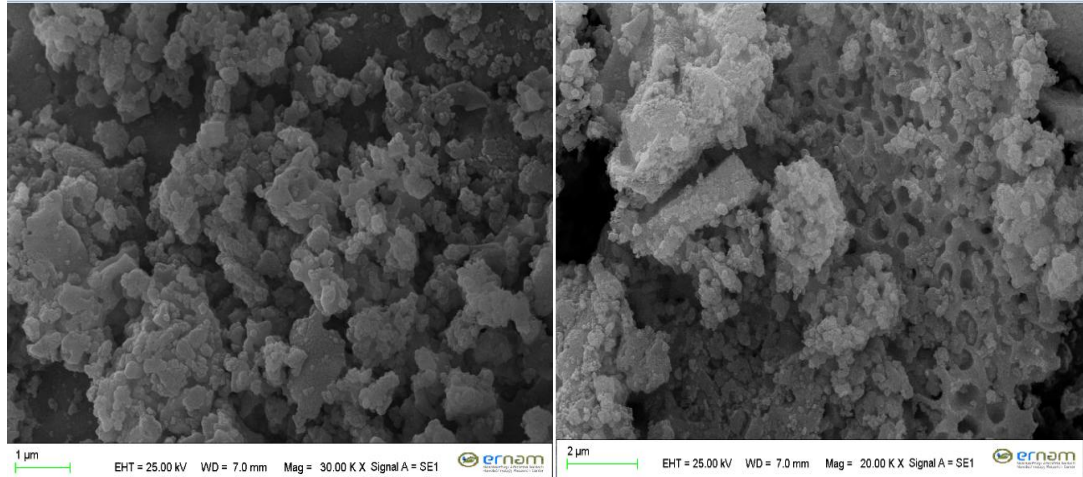


Şekil 4.18 Saf HAp nin SEM görüntüleri

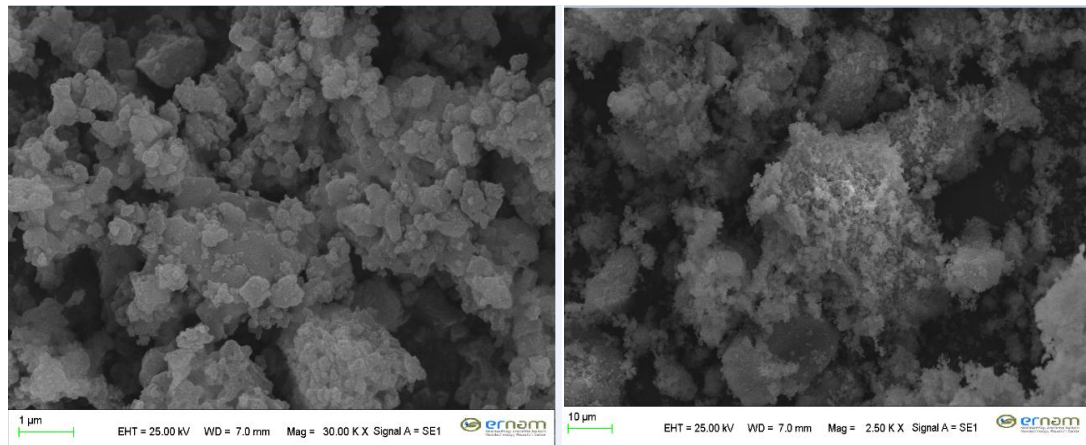
4.5.2 La₂O₃ Katkılı HAp lerin SEM Görüntüleri

Aşağıda La₂O₃ Katkılı HAp lerin SEM Görüntüleri verilmiştir.

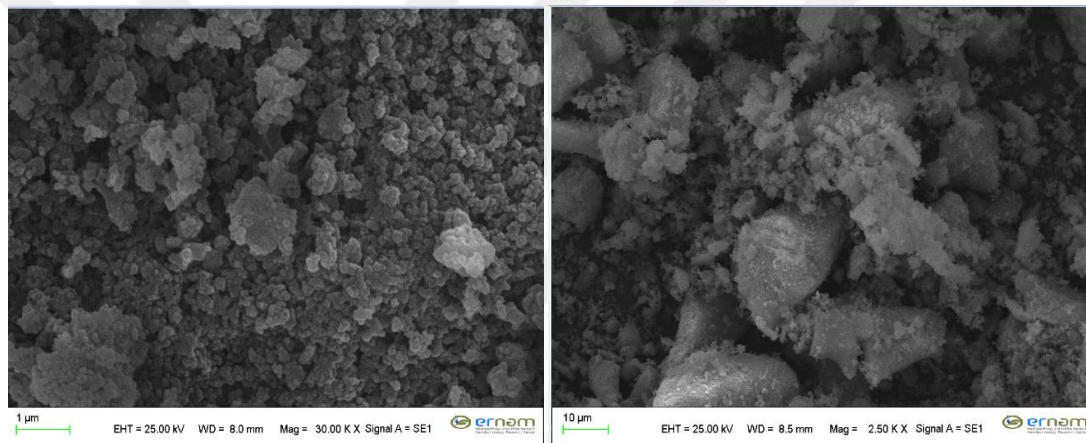
(a)



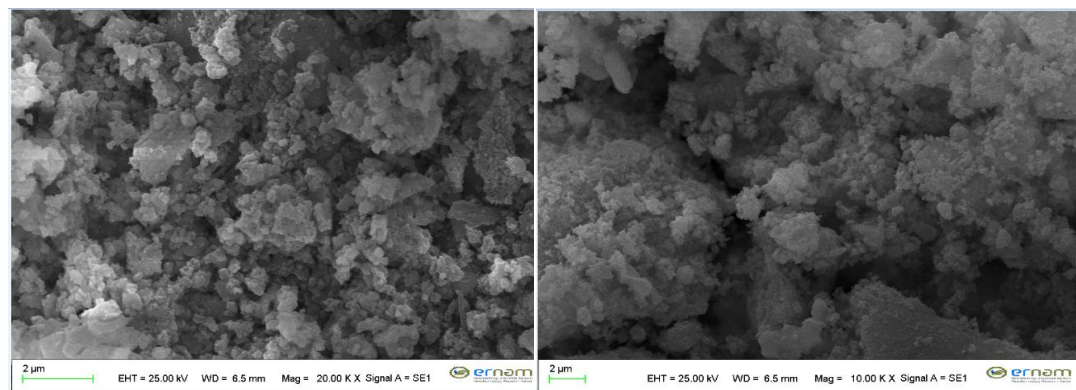
(b)



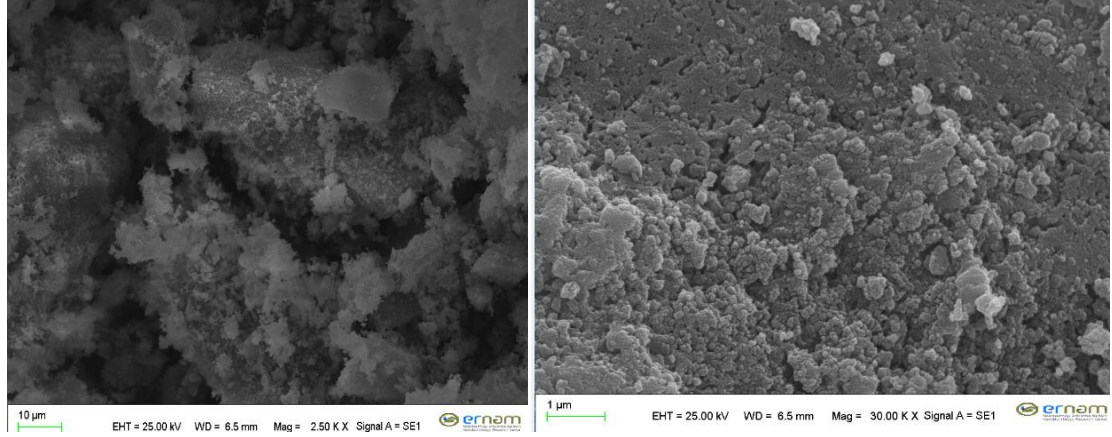
(c)



(d)



(e)



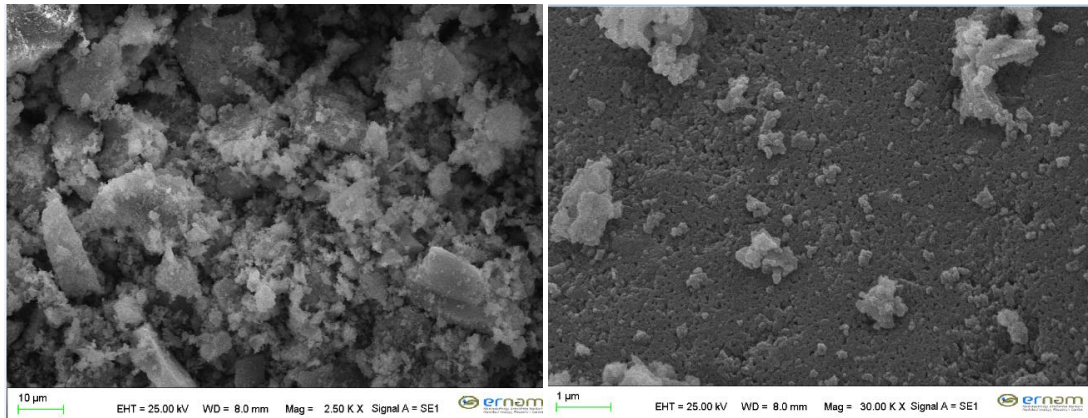
Şekil 4.19 (a) % 0,1 Katkılı La₂O₃, (b) %0,2 Katkılı La₂O₃, (c) %0,4 Katkılı La₂O₃, (d) %0,8 Katkılı La₂O₃ (e) % 1.6 Katkılı La₂O₃

Sem görüntülerine bakıldığında genellikle küresel formda HAp yapıları gözlenmiştir. Katkı türünün artması kristal yapıyı etkilememiştir. Yapılar çoğunlukla homojendir.

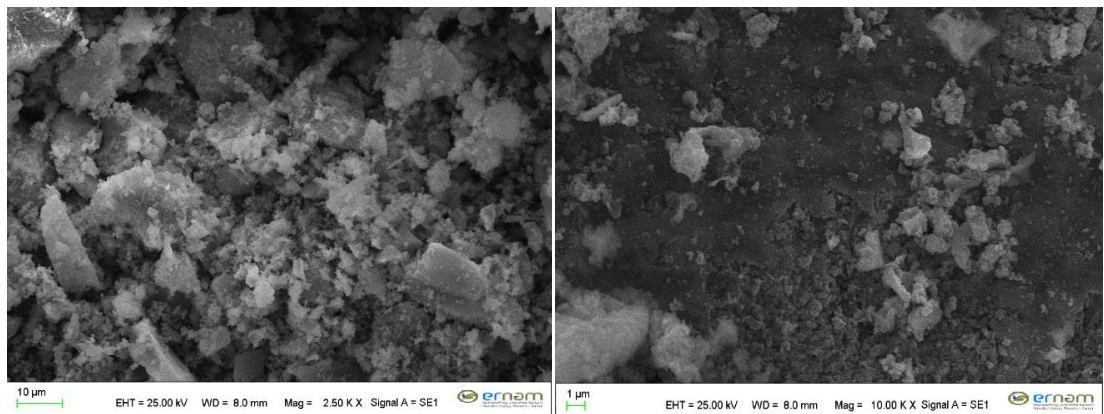
4.5.3 Gd₂O₃ Katkılı HAp lerin SEM Görüntüleri

Aşağıda Gd₂O₃ Katkılı HAp lerin SEM Görüntüleri verilmiştir:

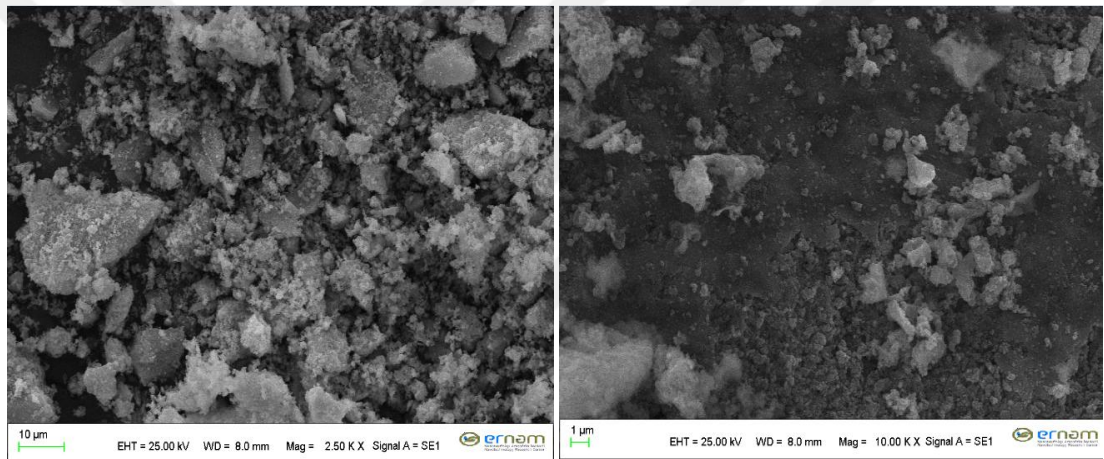
(a)



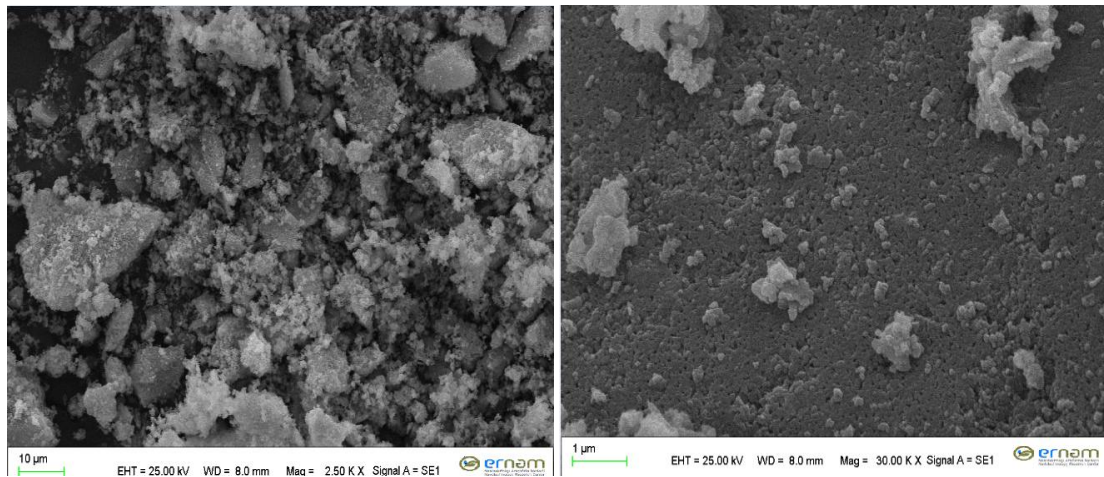
(b)



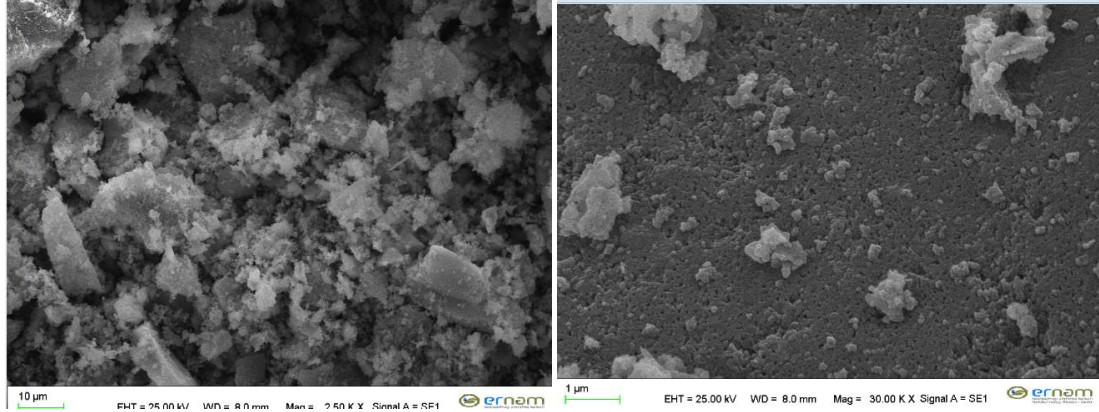
(c)



(d)



(e)



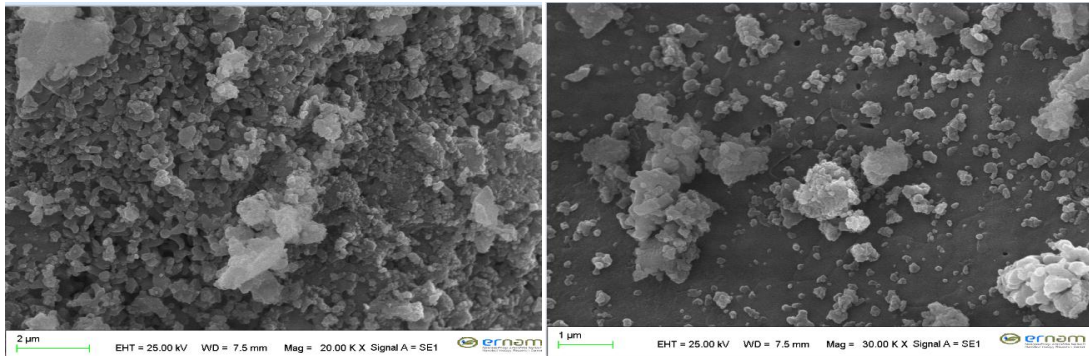
Şekil 4.20 (a) % 0,1 Katkılı Gd_2O_3 , (b) %0,2 Katkılı Gd_2O_3 , (c) %0,4 Katkılı Gd_2O_3 , (d) %0,8 Katkılı Gd_2O_3 (e) % 1.6 Katkılı Gd_2O_3

Yukardaki SEM görüntülerini inceleyecek olursak, Gd_2O_3 Katkılı HAp lerin yapılarında yer yer topaklaşmalar gözlenmiştir. Katkı oranlarının artması HAp lerin morfolojik yapısını etkilememiştir.

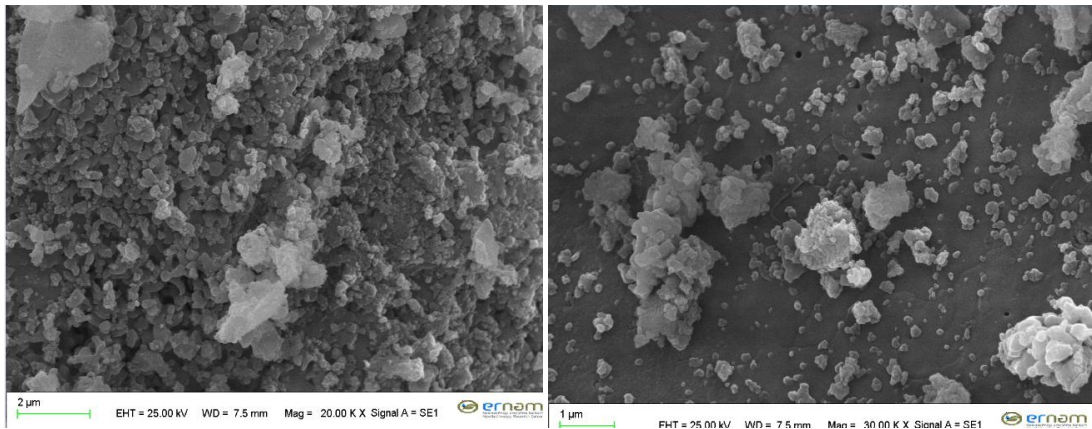
4.5.4 Yb_2O_3 Katkılı HAp lerin SEM Görüntüleri

Aşağıda Yb_2O_3 Katkılı HAp lerin SEM Görüntüleri verilmiştir.

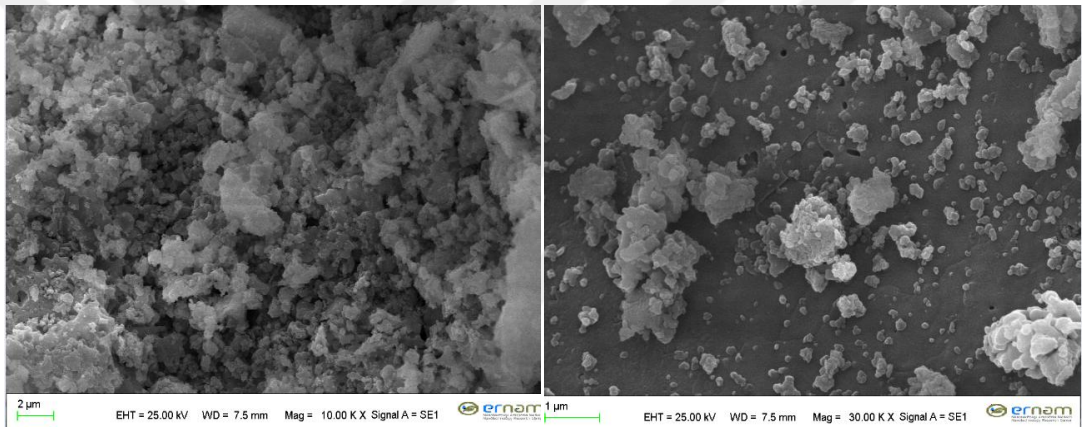
(a)



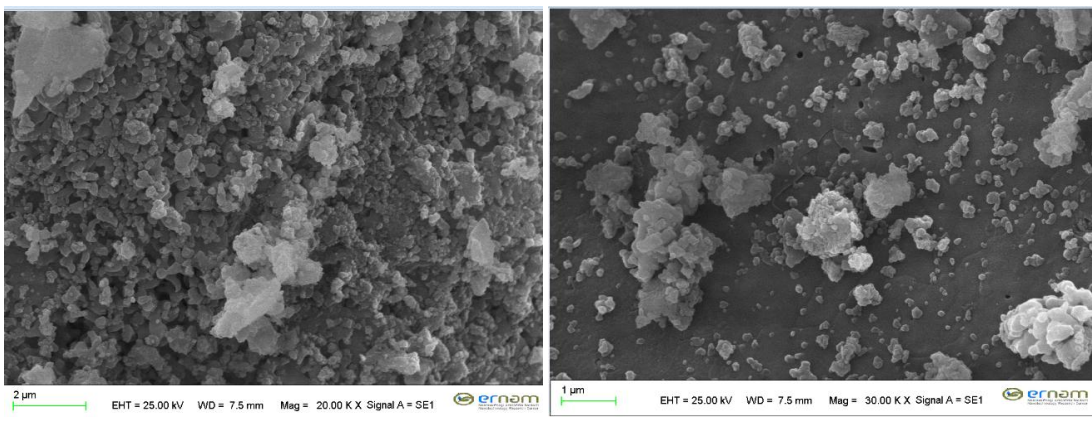
(b)



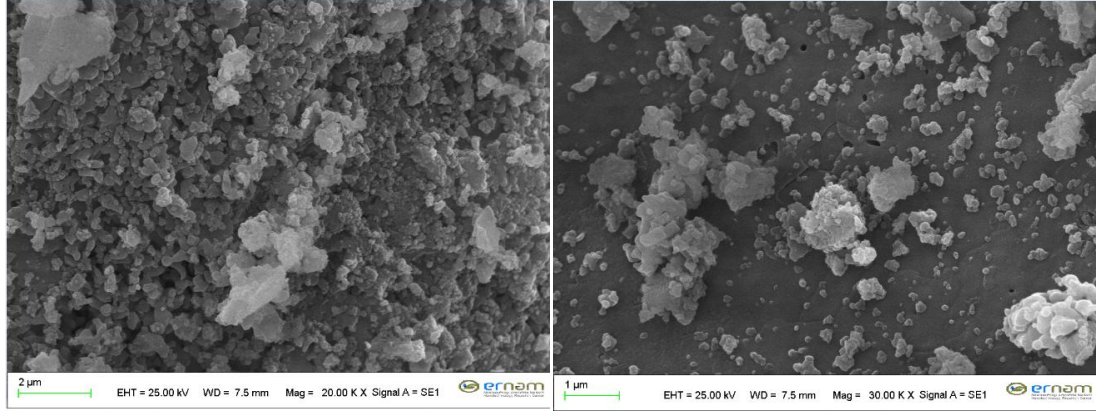
(c)



(d)



(e)



Şekil 4.21 (a) % 0,1 Katkılı Yb_2O_3 , (b) %0,2 Katkılı Yb_2O_3 , (c) %0,4 Katkılı Yb_2O_3 , (d) %0,8 Katkılı Yb_2O_3 , (e) % 1.6 Katkılı Yb_2O_3

Yb_2O_3 katkılı HAp lerin SEM görüntülerine bakacak olursak, Gd_2O_3 katkılı HAp lerin morfolojik yapılarına benzer olarak yer yer topaklaşmalar meydana gelmiştir bu topaklaşmalara rağmen yapı genellikle homojendir. HAp lerin şekli küresel formdadır. Katkı oranı arttıkça kristal ve morfolojik yapıda kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir.

BÖLÜM 5

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar ve Öneriler

Çalışmamızda saf HAp ve katkılı HAp numuneleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen saf numunelere belirli oranlarda katkıları yapılmıştır oluşan katkılı hidroksiapatitlerin faz yapıları, morfolojik yapıları, termal ve lüminesans özellikleri incelenmiştir. Yapılan bu incelemelerde kullanılan katkı türlerinin ve katkı oranlarının HAp özelliklerinde çok fazla bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir.

Yapılan XRD analizlerinde sentezlenen tüm numunelerin HAp nin ana yapısı ile uyduğu ve yan fazların oluşmadığı gözlemlenmiştir.

Yapılan FTIR analizlerinde tespit edilen fonksiyonel grupların HAp yapısıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Termal analizlerin sonuçları incelendiğinde, sentezlenen tüm numunelerde kayda değer kütsel bir değişim gözlenmemiştir ve artan sıcaklıkla beraber HAp nin ana yapısı bozulmamıştır.

Sentezlenen saf HAp yapısının fotolüminesans analizi incelendiğinde yapıda herhangi bir pik varlığı gözlenmemiş ve fotolüminesans özellik görülmemiştir.

Sentezlenen katkılı numunelerin fotolüminesans analizleri incelendiğinde bütün katkı oranlarında pik oluşumu gözlenmiştir ve en yüksek pikler yaklaşık olarak 280 nm civarındadır. Katkılı HAp lerde görünür bölgede ışımlar meydana gelmemiştir oluşan ışımlar morötesi alandadır.

Genel olarak tüm lüminesans ölçümlerini değerlendirdiğimizde tam olarak istenilen sonuçlar elde edilememiş ve görünür bölgede ışıma olmamıştır.

Daha sonraki çalışmalar için şu önerilerde bulunabiliriz:

Sentezlediğimiz hidroksiapatitlerdeki katkı oranları ve katkı türleri değiştirilerek elde edilen özellikler daha da iyileştirilebilir.

Lüminesans özellikler için katkı türü ve oranlarının değiştirilmesi fotolüminesans ölçümleri açısından ilerdeki çalışmalar için fayda sağlayabilir.

KAYNAKÇA

1. Larry L.Hench & JuneWeilson, 1993. An introduction to bioceramics-Vol 1, World Scientific Publishing Co., 1-25; 139-189
2. Pasinli A., 2004. Biyomedikal Alanlarda Kullanılan Biyomalzemeler, **Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi**, 4, 25-34
3. Kaygılı, Ö., 2011, Sol Jel Metodu ile Üretilen Hidroksiapatit Esaslı Biyoseramik Malzemelerin Mikroyapı ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elâzığ, Türkiye.
4. Kaygili, O., Keser, S., Ates, T., Al-Ghamdi, A.A., Yakuphanoglu, F., 2013, Controlling of dielectrical and optical properties of hydroxyapatite based bioceramics by Cd content, Powder Technology, 245, 1-6.
5. Bandyopadhyay, A., Bernard, S., Xue, W., Bose, S., 2006, Calcium phosphate-based resorbable ceramics: Influence of MgO, ZnO, and SiO₂ dopants, **Journal of the American Ceramic Society**, 89, 2675–2688.
6. Matesanz, M.C., Linares, J., Oñaderra, M., Feito, M.J., Martínez-Vázquez, F.J., Sánchez-Salcedo, S., Arcos, D., Portolés, M.T., Vallet-Regí, M., 2015, Response of osteoblasts and preosteoblasts to calcium deficient and Si substituted hydroxyapatites treated at different temperatures, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 133, 304-313.
7. Dorozhkin, S.V., 2011, Calcium orthophosphates, Biomatter, 1, 121-164.
8. Dorozhkin, S.V., 2010, Bioceramics of calcium orthophosphates, **Biomaterials**, 31, 1465-1485.
9. Prezas, P.R., Melo, B.M.G., Costa, L.C., Valente, M.A., Lança, M.C., Ventura, J.M.G., Pinto, L.F.V., Graça, M.P.F., 2017, TSDC and impedance spectroscopy measurements on hydroxyapatite, β -tricalcium phosphate and hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate biphasic bioceramics, **Applied Surface Science**, 424, 28-38

10. Macchetta, A., Turner, I.G., Bowen, C.R., 2009, Fabrication of HA/TCP scaffolds with a graded and porous structure using a camphene-based freeze-casting method, *Acta Biomaterialia*, 5, 1319-1327.
11. Wang, J., Zhu, Y., Wang, M., Liu, D., Chen, X., Zhu, X., Yang, X., Zhang, K., Fan, Y., Zhang, X., 2018, Fabrication and preliminary biological evaluation of a highly porous biphasic calcium phosphate scaffold with nano-hydroxyapatite surface coating, *Ceramics International*, 44, 1304-1311.
12. Lopera, A.A., Montoya, A., Vélez, I.D., Robledo, S.M., Garcia, C.P., 2018, Synthesis of calcium phosphate nanostructures by combustion in solution as a potential encapsulant system of drugs with photodynamic properties for the treatment of cutaneous leishmaniasis, *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 21, 138-146.
13. M. Pasero, Nomenclature of the apatite supergroup minerals, *Eur. J. Mineral.*, pp. 163-179, 2010.
14. I. Nikcevic, V. Jokanovic, M. Mitric, Z. Nedic, D. Makovec, and D. Uskokovic, Mechanochemical synthesis of nanostructured fluorapatite/fluorhydroxyapatite and carbonated fluorapatite/fluorhydroxyapatite, *Journal of Solid State Chemistry*, pp. 2565-2574, 2004.
15. LeGeros R.Z, Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine, Basel: Karger, 1991.
16. Bianco A. I. Cacciotti, M. Lombardi, L. Montanaro, E. Bemporad, M. Sebastiani, F-substituted hydroxyapatite nanopowders: thermalstability, sintering behavior and mechanical properties, *ceramic international*, cilt 36, pp. 313-322, 2010.
17. LeGeros R.Z, J.P. LeGeros, Dense Hydroxyapatite, *An Introduction to Bioceramics*, Singapure, Advanced Series in Ceramics - Vol.1, 1998, pp. 139-180.
18. Manjubala I. M. Sivakumar, S. Najma Nikkath, J. Mater. Sci. 36, Synthesis and characterisation of hydroxy/fluoroapatite solid solution., *Journal of Materials Science*, cilt 36, no. 22, pp. 5481-5486, 2001.
19. A. Lebugle, F. Pelle, C. Charvillat, I. Rousselot, J .Y. Chane-Ching, Colloidal and monocrystalline Ln³⁺ doped apatite calcium phosphate asbiocompatible fluorescent probes, *Chemical Communications*, cilt 6, p. 606–608, 2006.

20. Boanini E. Torricelli P. M. Gazzano, R. Giardinob, A. Bigi, A lndronate-hydroxyapatite nanocomposites and their interaction with osteoclasts and osteoblast-like cells, **Biomaterials**, cilt 29, p. 790–796, 2008.
21. Liu J. K. Q. S. Wu, Y. P. Ding, Self-assembly and fluorescent modification of hydroxyapatite nanoribbon spherulites, **European Journal of Inorganic Chemistry**, cilt 2005, no. 20, p. 4145–4149., 2005.
22. Elliott J. C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, Amsterdam: Elsevier, 1994.
23. Kanazawa T. Inorganic phosphates materials, Tokyo: Elsevier, 1989.
24. Gross K.A. Berndt C.C. Biomedical application of apatites, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, cilt 48, p. 631–672, 2002.
25. Elliott J. C. Restricted access, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, cilt 48, no. 1, pp. 427-453, 2002.
26. Mkukuma, L.D., Skakle, J.M.S., Gibson, I.R. et al., Effect of the Proportion of Organic Material in Bone on Thermal Decomposition of Bone Mineral, *Calcif Tissue Int*, pp. 321-328, 2004.
27. Tõnsuaadu, K., Gross, K. A., Plūduma, L., & Veiderma, M., A review on the thermal stability of calcium apatites, **Journal of thermal analysis and calorimetry**, cilt 110, no. 2, pp. 647-659, 2012.
28. Prekajski Đorđević, M., Maletaškić, J., Stanković, N., Babić, B., Yoshida, K., Yano, T., Matović, B., 2018, In-situ immobilization of Sr radioactive isotope using nanocrystalline hydroxyapatite, *Ceramics International*, 44, 1771-1777.
29. Kaygili, O., Keser, S., Ates, T., Al-Ghamdi, A.A., Yakuphanoglu, F., 2013, Controlling of dielectrical and optical properties of hydroxyapatite based bioceramics by Cd content, *Powder Technology*, 245, 1-6.
30. Kaygili, O., Ates, T., Keser, S., Al-Ghamdi, A., Yakuphanoglu, F., 2014, Controlling of dielectrical properties of hydroxyapatite by ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) for bone healing applications, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 129, 268-273.
31. Karimzadeh, A., Ayatollahi, M.R., Bushroa, A.R., Herliansyah, M.K., 2014, Effect of sintering temperature on mechanical and tribological properties of hydroxyapatite measured by nanoindentation and nanoscratch experiments, *Ceramics International*, 40, 9159-9164.

32. Kaygili, O., Dorozhkin, S.V., Ates, T., Al-Ghamdi, A.A., Yakuphanoglu, F., 2014, Dielectric properties of Fe doped hydroxyapatite prepared by sol–gel method, *Ceramics International*, 40, 9395-9402.
33. Drdlik, D., Slama, M., Hadraba, H., Drdlikova, K., Cihlar, J., 2018, Physical, mechanical, and biological properties of electrophoretically deposited lithium-doped calcium phosphates, *Ceramics International*, 44, 2884-2891.
34. Samant, A., Nayak, B., Misra, P.K., 2017, Kinetics and mechanistic interpretation of fluoride removal by nanocrystalline hydroxyapatite derived from *Limacina artica* shells, ***Journal of Environmental Chemical Engineering***, 5, 5429-5438.
35. Wang, Y.-Y., Li, N., Huang, J., Yang, Z., Zhang, T., 2011, Effects of ionic products from silicon-substituted hydroxyapatite on the rat brain activity: Morris water maze studies and long term potentiation in hippocampal CA1, *Materials Science and Engineering: C*, 31, 1558-1566.
36. Joschek, S., Nies, B., Krotz, R., Göpferich, A., 2000, Chemical and physicochemical characterization of porous hydroxyapatite ceramics made of natural bone, ***Biomaterials***, 21, 1645-1658.
37. Kaygılı, Ö., 2011, Sol Jel Metodu ile Üretilen Hidroksiapatit Esaslı Biyoseramik Malzemelerin Mikroyapı ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elâzığ, Türkiye.
38. Tatar, C., Bağcı, D., Kaygili, O., 2016, The effects of high amounts of Al and Zn on the structural properties of hydroxyapatite prepared by sol-gel method, ***Journal of Ceramic Processing Research***, 17, 426-429.
39. Şimşek, G.M., 2013, Hidrotermal Kristalizasyon Yöntemi ile Ti6Al4V Anayapı Üzerine Biyoseramik Film Tabakası Oluşturulması, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mersin, Türkiye.
40. Türk, S., Altınsoy, I., Efe, G.Ç., Ipek, M., Özacar, M., Bindal, C., 2017, Microwave–assisted biomimetic synthesis of hydroxyapatite using different sources of calcium, *Materials Science and Engineering: C*, 76, 528-535.
41. Begam, H., Kundu, B., Chanda, A., Nandi, S.K., 2017, MG63 osteoblast cell response on Zn doped hydroxyapatite (HAp) with various surface features, *Ceramics International*, 43, 3752-3760.

42. Robles-Águila, M.J., Reyes-Avendaño, J.A., Mendoza, M.E., 2017, Structural analysis of metal-doped (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) calcium hydroxyapatite synthesized by a sol-gel microwave-assisted method, *Ceramics International*, 43, 12705-12709.
43. Kramer, E., Itzkowitz, E., Wei, M., 2014, Synthesis and characterization of cobalt-substituted hydroxyapatite powders, *Ceramics International*, 40, 13471-13480.
44. Kebiroglu, M.H., Orek, C., Bulut, N., Kaygili, O., Keser, S., Ates, T., 2017, Temperature dependent structural and vibrational properties of hydroxyapatite: A theoretical and experimental study, *Ceramics International*, 43, 15899-15904.
45. Kaygili, O., Dorozhkin, S.V., Keser, S., 2014, Synthesis and characterization of Ce-substituted hydroxyapatite by sol-gel method, *Materials Science and Engineering: C*, 42, 78-82.
46. Kaygili, O., Keser, S., Ates, T., Tatar, C., Yakuphanoglu, F., 2015, Controlling of dielectric parameters of insulating hydroxyapatite by simulated body fluid, *Materials Science and Engineering: C*, 46, 118-124.
47. Arul, K.T., Ramesh, M., Chennakesavan, C., Karthikeyan, V., Manikandan, E., Umar, A., Maaza, M., Henini, M., 2018, Novel multifunctional of magnesium ions (Mg^{++}) incorporated calcium phosphate nanostructures, **Journal of Alloys and Compounds**, 730, 31-35.
48. Best, S.M., Porter, A.E., Thian, E.S., Huang, J., 2008, Bioceramics: Past, present and for the future, **Journal of the European Ceramic Society**, 28, 1319-1327.
49. Fihri, A., Len, C., Varma, R.S., Solhy, A., 2017, Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis, *Coordination Chemistry Reviews*, 347, 48-76.
50. Vallet-Regí, M., González-Calbet, J.M., 2004, Calcium phosphates as substitution of bone tissues, *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 1-31.
51. Murugan R. ve Ramakrishna S., (2005). Development of nanocomposites for bone grafting, *Composite Science and Technology*, 65(15-16):2385-2406.
52. Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., Lemons, J. E., 2004, *Biomaterials Science an Introduction to Materials in Medicine* 2nd Edition, Elsevier Academic Press, New York-London, 1-10, 67, 68, 70, 73, 74, 77-79, 137-141, 143, 144, 148, 151-166, 181-186, 195, 355, 526-530, 533-536, 591, 602, 709-711.
53. Park, J., 2008, *Bioceramics: Properties, Characterizations and Applications*, Springer Science+Business Media, LLC, New York, 118-124, 128-132, 184-195, 197.

54. De Aza, P. N., De Aza A. H., De Aza, S., 2005, Crystalline Bioceramic Materials, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, Vol.44(3), 135-145.
55. Heimann, R. B., 2002, Materials Science of Crystalline Bioceramics: A Review of Basic Properties and Applications, *Chiang Mai University Journal*, Vol.1(1), 23-46.
56. BERNACHE-ASSOLLANT, D., ABABOU, A., CHAMPION, E., HEUGHEBAERT, M., "Sintering of Calcium Phosphate Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ I. Calcination and Particle Growth", *Journal of the European Ceramic Society* (23) pp.229–241, 2003.
57. RAYNAUD, S., CHAMPION, E., LAFON, J. P., ASSOLLANT, D. B., "Calcium Phosphate Apatites with Variable Ca/P Atomic Ratio III. Mechanical Properties and Degradation in Solution of Hot Pressed Ceramics", *Biomaterials*, 23 pp.1081–1089, 2002.
58. GROSS, K. A., BERNDT, C.C., "Biomedical Application of Apatites", *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance*, Vol: 48, 2002.
59. LANDI, E., TAMPIERI, A., CELOTTI, G., SPRIO, S., "Densification Behaviour and Mechanisms of Synthetic Hydroxyapatites" *Journal of the European Ceramic Society*, 20, pp.2377-2387, 2000.
60. GROOT, K., KLEIN, C. P. A. T., WOLKE, J. G. C., BLEIKHOGERVOST, J. M. A., "Chemistry of Calcium Phosphate Bioceramics", in *Handbook of Bioactive Ceramics. Vol. II*, eds. T. Yamamuro, L.L. Hench and J. Wilson CRC Press, pp.3-16, 1990.
61. HOEPFNER, T. P., CASE, E. D., "The Influence of Microstructure on the Hardness of Sintered Hydroxyapatite", *Ceramics International*, 29, pp.699- 706, 2003.
62. LIAO, C., LIN, F., CHEN, K., SUN, J., "Thermal Decomposition and Reconstitution of Hydroxyapatite in Air Atmosphere" *Biomaterials* 20, pp.1807-1813, 1999.
63. ZHOU, J., ZHANG, X., CHEN, J., ZENG, S., DE GROOT, K., "High Temperature Characteristics of Syntetic Hydroxyapatite" *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 4, pp.83-85, 1993.
64. SKRTIC, D., ANTONUCCI, J. M., EANES, E. D., "Amorphous Calcium Phosphate-Based Bioactive Polymeric Composites for Mineralized Tissue Regeneration", 108, 3, 2003.

65. MURALITHRAN, G., RAMESH, S., “The effects of Sintering Temperature on the Properties of Hydroxyapatite”, *Ceramics International*, 26, pp.221-230, 2000.
66. OKTAR, F. N., GÖLLER, G., “Sintering Effects on Mechanical Properties of Glass-Reinforced Hydroxyapatite Composites”, *Ceramics International*, 28, 617–621, 2002.
67. DESTAINVILLE, A., CHAMPION, E., BERNACHE-ASSOLLANT, D., LABORDE, E., “Synthesis, Characterization and Thermal Behaviour of Apatitic Tricalcium Phosphate”, *Materials Chemistry and Physics* 80, pp.269-277, 2003.
68. Wei, M., Ruys, A.J., Milthorpe, M.K., Sorrell, C.C. (2005). Precipitation of Hydroxyapatite Nanoparticles: Effects of Precipitation Method on Electrophoretic Deposition. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 16, 319-324.
69. Sanosh, K.P., Chu, M.C., Balakrishnan, A., Kim, T.N., Cho, S.J. (2009). Preparation Characterization of Nano-Hydroxyapatite Powder Using Sol – Gel Technique. *Bulletin of Material Science*, 32, 465-470.
70. Liu, J., Ye, X., Wang, H., Zhu, M., Wang, B., Yan, H. (2003). The Influence of Ph and Temperature on Morphology of Hydroxyapatite Synthesized by Hydrothermal Method. *Ceramics International*, 29, 629-633.
71. İpekoğlu, M., Gören, Ş., İpek, M., Gümüşpala, S., Altuntaş, S. (2003). *Hidroksiapatit Üretiminde Farklı Yöntemlerin Karşılaştırılması* (yüksek lisans tezi).
72. Afshar A., Ghorbani M., Ehsani N., Saeri M.R., Sorrell C.C., 2002. Some important Factors in The Wet Precipitation Process Of Hydroxyapatite, *Materials and Design*, 24, 197–202
73. Siddharthan A., Seshadri S.K., and Sampath Kumar T.S., 2006. Influence Of Microwave Power On Nanosized Hydroxyapatite Particles, *Scripta Materialia*, 55, 175–178
74. Zhengwen Yanga, Yinshan Jianga, YuJie Wangb, LiYan Maa, Fangfei Lia, 2004. Preparation And Thermal Stability Analysis Of Hydroxyapatite Derived From The Precipitation Process And Microwave Irradiation Method, *Materials Letters*, 58, 3586–3590
75. Maria Helena Santos, Marise de Oliveira, Luciana Palhares de Freitas Souza, Herman Sander Mansur, Wander Luiz Vasconcelos, 2004. Synthesis Control and Characterization of Hydroxyapatite Prepared by Wet Precipitation Process, *Materials Research*, 7, No. 4, 625-630

76. Lopez-Macipe A., Rodriguez-Clemente R., Hidalgo-Lopez A., Arita I., Garcia-Garduno M. V., Rivera E. and Castano V. M., 1998. Wet Chemical Synthesis of Hydroxyapatite Particles from Nonstoichiometric Solutions, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 6, No. 1
77. Cédric Verwilghen, Mouna Chkir, Sébastien Rio, Ange Nzihou, Patrick Sharrock, Guy Depelsenaire, 2008. Convenient Conversion Of Calcium Carbonate To Hydroxyapatite At Ambient Pressure, *Materials Science and Engineering C*, 29, 771–773
78. Mobasherpour I., Soulati Heshajin M., Kazemzadeh A., Zakeri M., 2006. Synthesis Of Nanocrystalline Hydroxyapatite By Using Precipitation Method, *Journal of Alloys and Compounds*, 430, 330–333
79. Fomin A. S., M. Barinov S., Ievlev V. M., Smirnov V. V., Mikhailov B. P., Belonogov E. K., and Drozdova N. A., 2008. Nanocrystalline Hydroxyapatite Ceramics Produced by Low-Temperature Sintering after High-Pressure Treatment, *published in Doklady Akademii Nauk*, 418, No. 3, 352–355.
80. Yingkai Liu, Dedong Hou, Guanghou Wang, 2004. A Simple Wet Chemical Synthesis And Characterization of Hydroxyapatite Nanorods, *Materials Chemistry and Physics*, 86, 69–73
81. Arami H., Mohajerani M., Mazlounia M., Khalifehzadeh R., Laka A., Sadrnezhad S.K., 2008. Rapid Formation Of Hydroxyapatite Nanostrips Via Microwave Irradiation , *Journal of Alloys and Compounds*, 469, 391–394
82. Purnendu Parhi, Ramanan A., Ray R., 2004. A Convenient Route For The Synthesis Of Hydroxyapatite Through A Novel Microwave-Mediated Metathesis Reaction, *Materials Letters*, 58, 3610– 3612
83. M. Yen, W., Shionoya, S., and Yamamoto, H., 2006. *Phosphor Handbook*, Second Edition, CRC Press, Boca Raton, pp. 3-8.
84. Albani, J.R.,2007. *Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy*, Blackwell publishing,France.
85. Kasap, S., Capper,P., 2006. *Elektronic and photonic materials*,Springer, New York.
86. Uluç, A.V., 2008. Synthesis and characterization of phosphorescent strontium aluminate, *Msc Thesis*, Sabancı Üniversitesi, İstanbul.

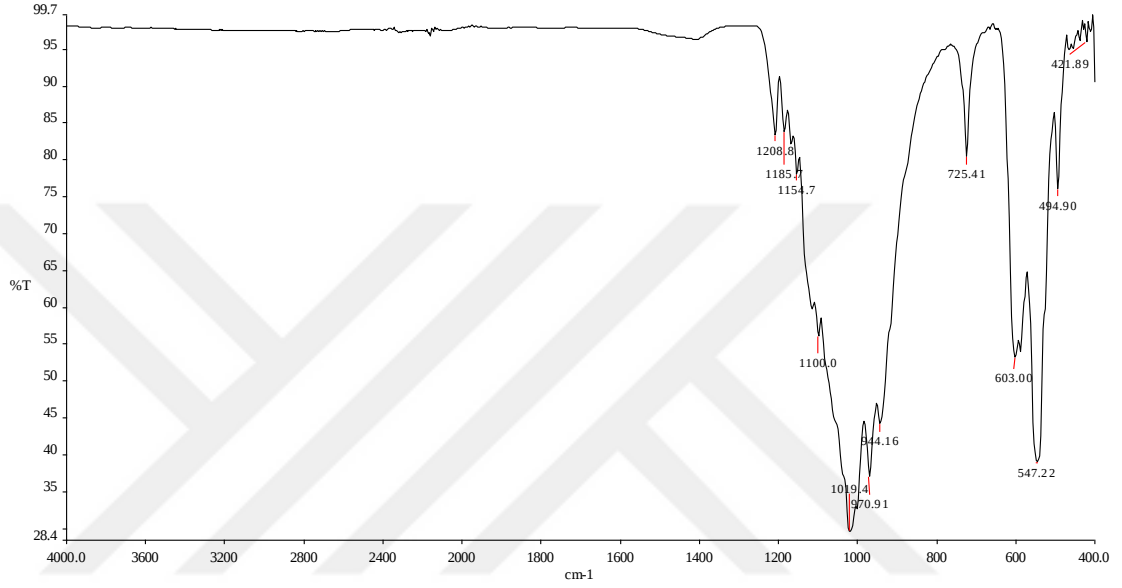
87. Kamiyanagi, Y., Kitaura, M., Kaneyoshi, M., 2007. Temperature dependence of long –lasting afterglow in SrAl₂O₄:Eu, Dy phosphor, *Journal of Luminescence*, 122, 509-511
88. Liu,Z., Li, Y., Xiong, Y., 2004. Electroluminescence of SrAl₂O₄:Eu²⁺ phosphor, *Microelectronics Journal*, 35, 375-377.
89. M. Yen, W., Shionoya, S., and Yamamoto,H., 2006. *Phosphor Handbook* Second Edition, CRC Press, Boca Raton, pp. 254-258.
90. Erdem, M., (2011). Neodiyum (Nd³⁺) Katkılı Yitriyumsilikat (Nd³⁺:YSO) Nanofosfor Sentezi, Optiksel ve Yapısal Özellikleri, Doktora Tezi, M. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
91. Melhuish, W. H., (1984). “Molecular Luminescence Spectroscopy”, Pure and Applied Chemistry, 56:231-245.
92. Valeur, B., (2002). “Molecular Fluorescence, Principles and Application”, Wiley VCH, 3-527: 8-11.
93. Solé, J. Garcíá, Bausá, L.E. ve Jaque, D., (2005). An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, John Wiley & Sons Ltd, England.
94. C. P. Jean-Claude G. Bunzli, Taking advantage of luminescent lanthanide ions, *Chemical Society Reviews*, cilt 34, p. 1048–1077, 2005.
95. Cullity, B. D., Elements of X-Ray Diffraction, Reading: Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1977.
96. Webster, Thomas J., Elizabeth A. Massa-Schlueter, Jennifer L. Smith, Elliot B. Slamovich., Osteoblast response to hydroxyapatite doped with divalent and trivalent cations, *Biomaterials*, cilt 25, no. 11, pp. 2111-2121, 2004.
97. W. Bragg ve W. Bragg, The Reflexion of X-rays by Crystals, *Proc R. Soc. Lond. A.*, cilt 88, no. 605, pp. 428-438, 1913.
98. Erdik, E., 2005. Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Gazi Kitabevi,Ankara.
99. Pezzatini, S., Solito, R., Morbidelli, L., Lamponi, S., Boanini, E., Bigi, A. And Ziche, M., 2005, The effect of hydroxyapatite nanocrystals on endothelial cell viability and functions, *J. Biomed. Mater. Res. A.*, 76A, 656-663.
100. Bogdanoviciene, I., Beganskiene, A., Tõnsuaadu, K., Glaser, J., Meyer, H.J. and Kareiva, A., 2006, Calcium hydroxyapatite, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ ceramics prepared by aqueous sol-gel processing, *Mater. Res. Bull.*, 41, 1754-1762.

- 101.** Burling, L.D., 2006. Novel phosphate glasses for bone regeneration applications, *PhD. Thesis*, The University of Nottingham, Nottingham, U.K.
- 102.** Neira, I.S., Kolen'ko, Y.V., Lebedev, O.I., Tendeloo, G.V., Gupta, H.S., Guitián, F., and Yoshimura, M., 2009, An effective morphology control of hydroxyapatite crystals via hydrothermal synthesis, *Cryst. Growth Des.*, 9, 466-474.
- 103.** Yu, P.Y. and Cardona, M., 1995, Fundamentals of Semiconductors, Springer, Berlin, 348pp.
- 104.** Dieke, G.H. and Crosswhite, H.M., 1963, The spectra of the doubly and triply Ionized rare earths, *Applied Optics*, 2(7):675-686pp.

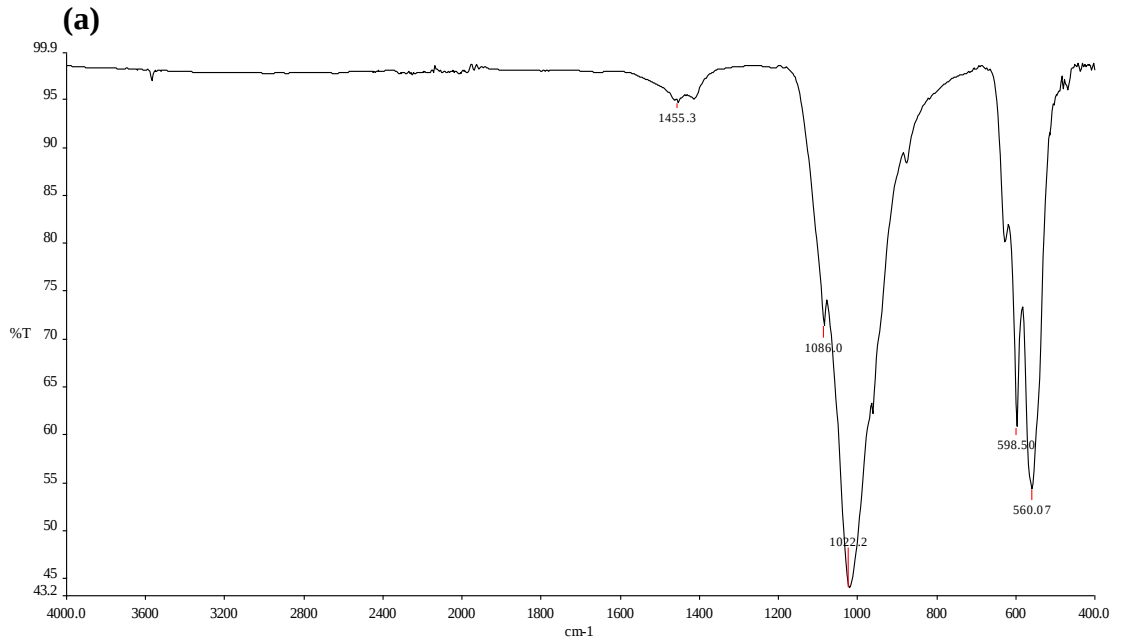


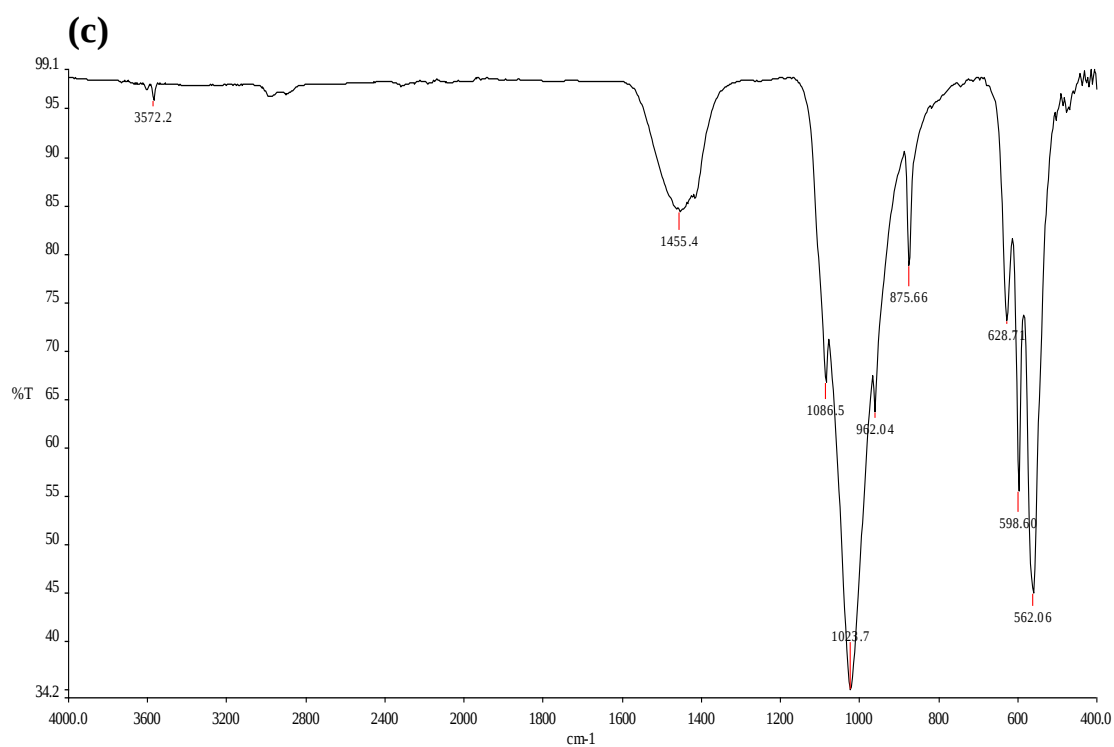
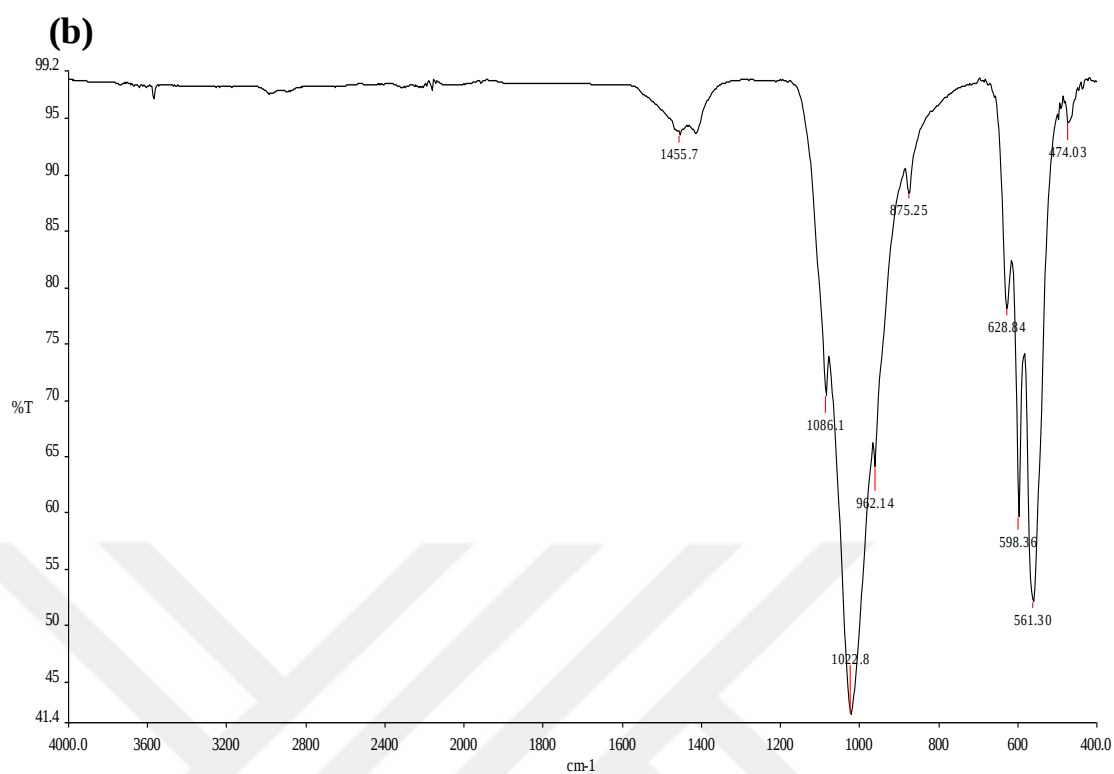
EKLER

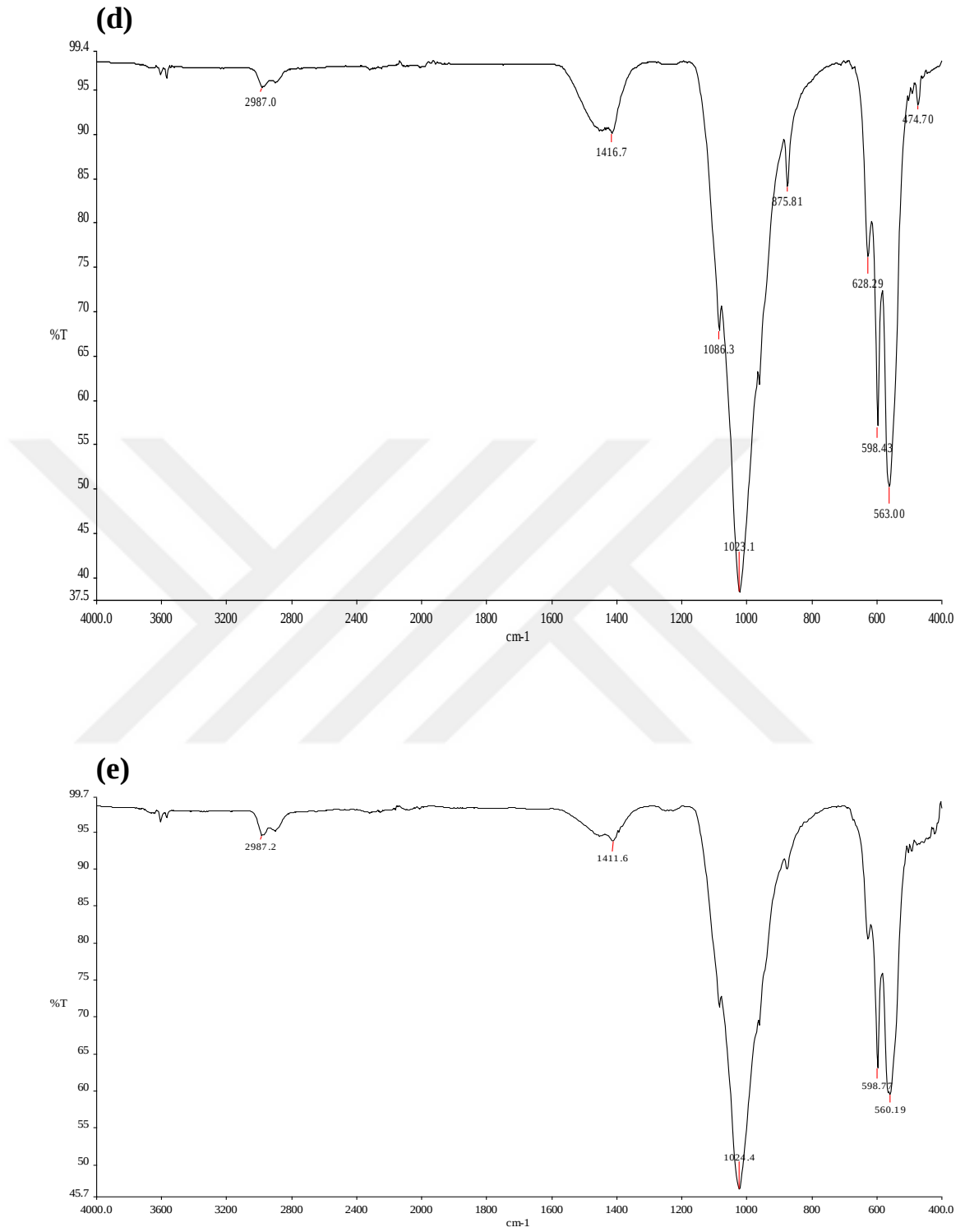
Ek A.1 Hidroksiapatitlerin Fıtır Grafikleri



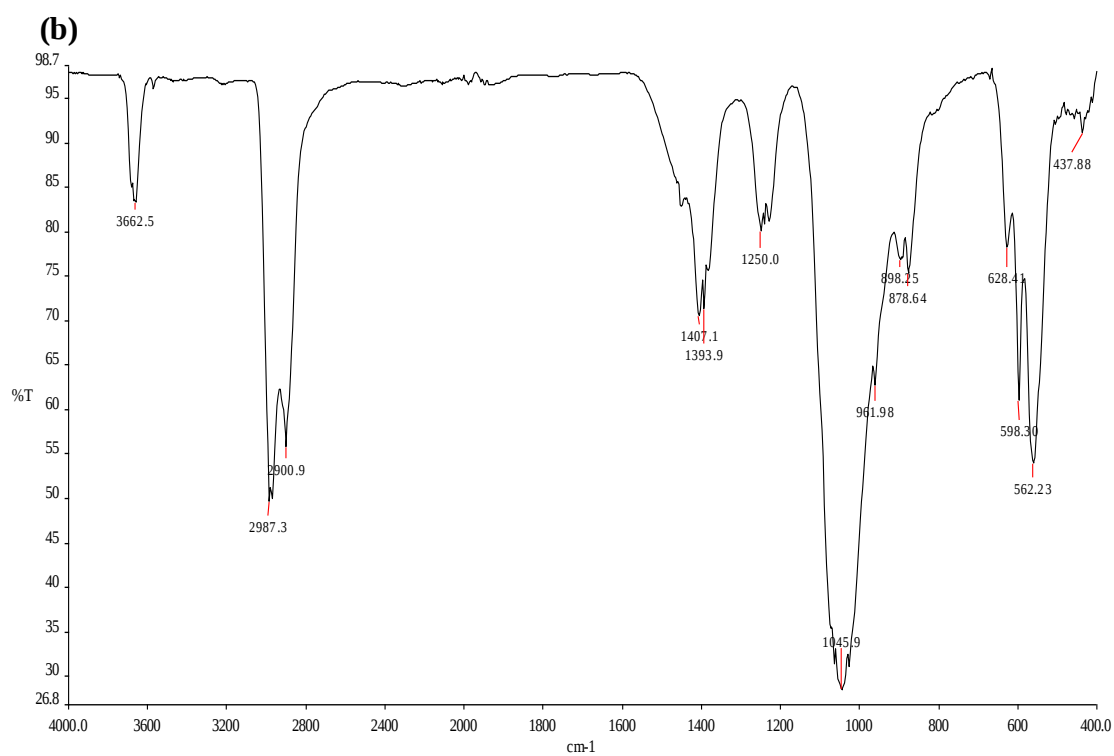
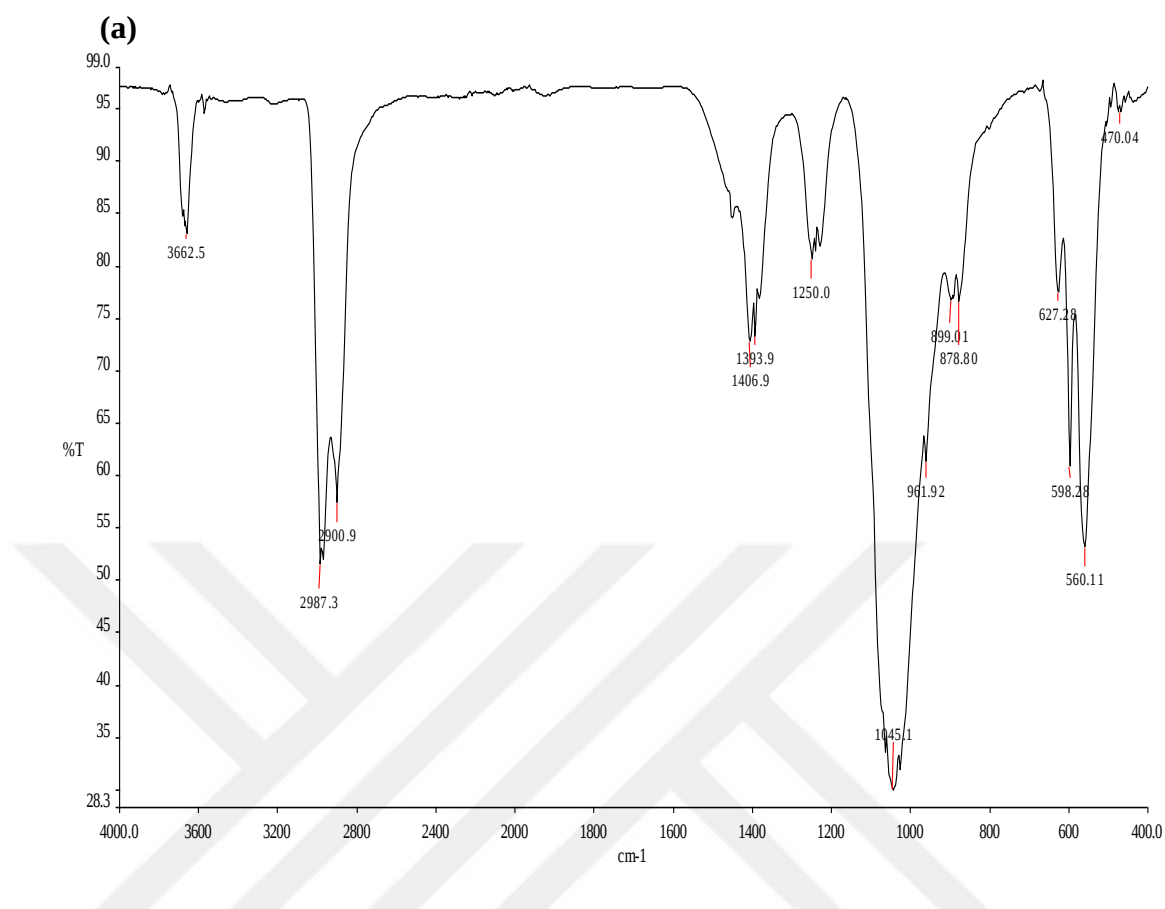
Şekil A.1 Saf HAp FTIR Grafiği

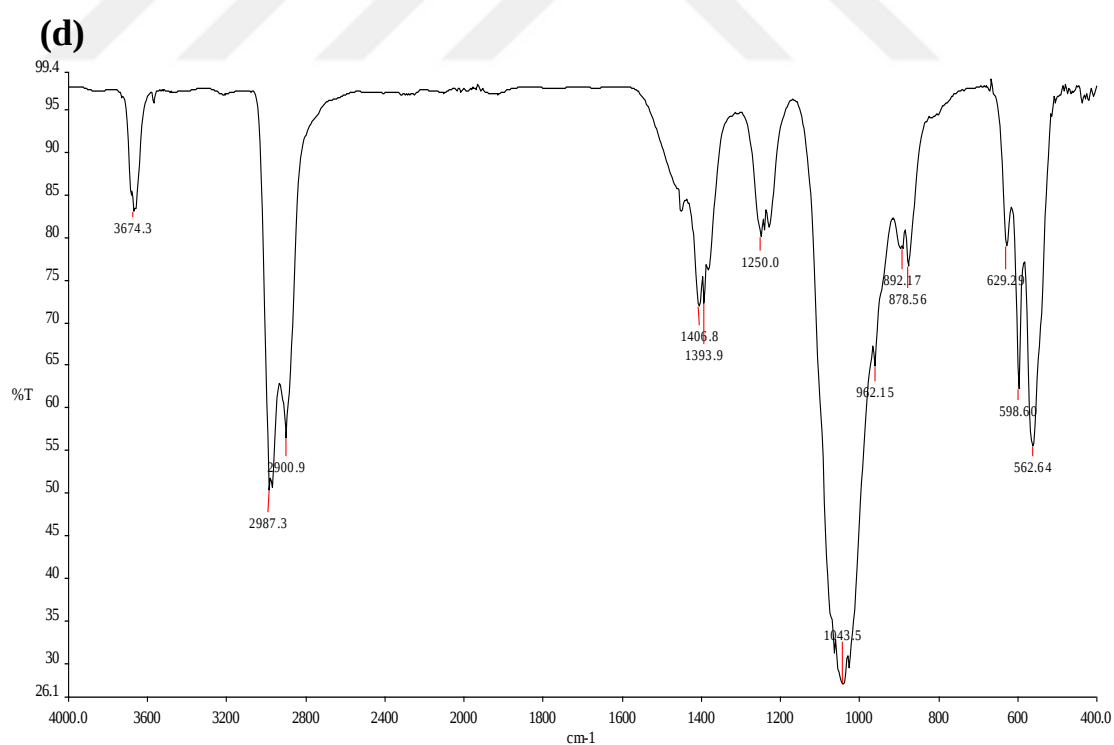
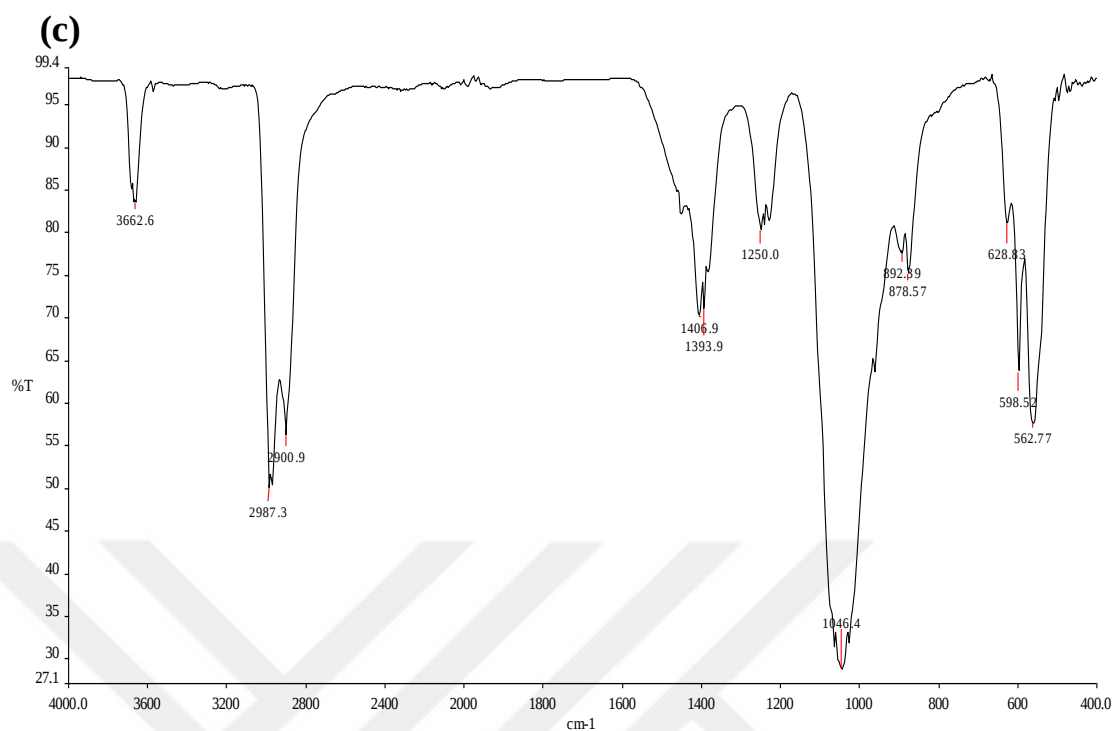


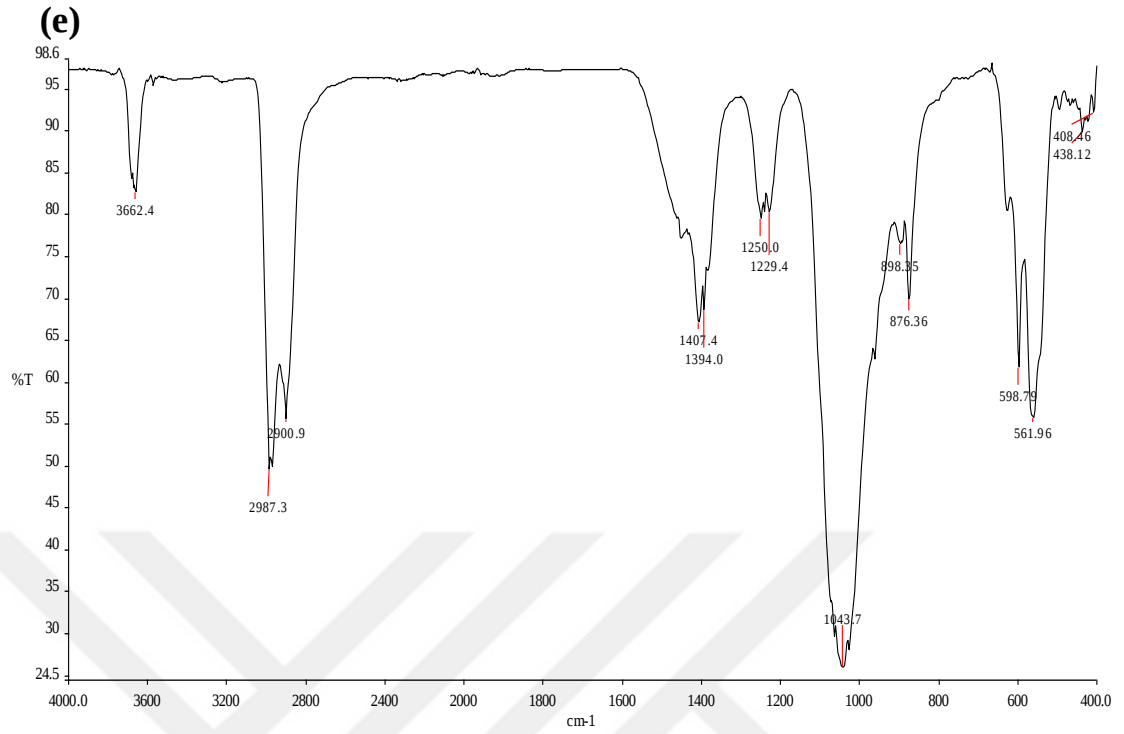




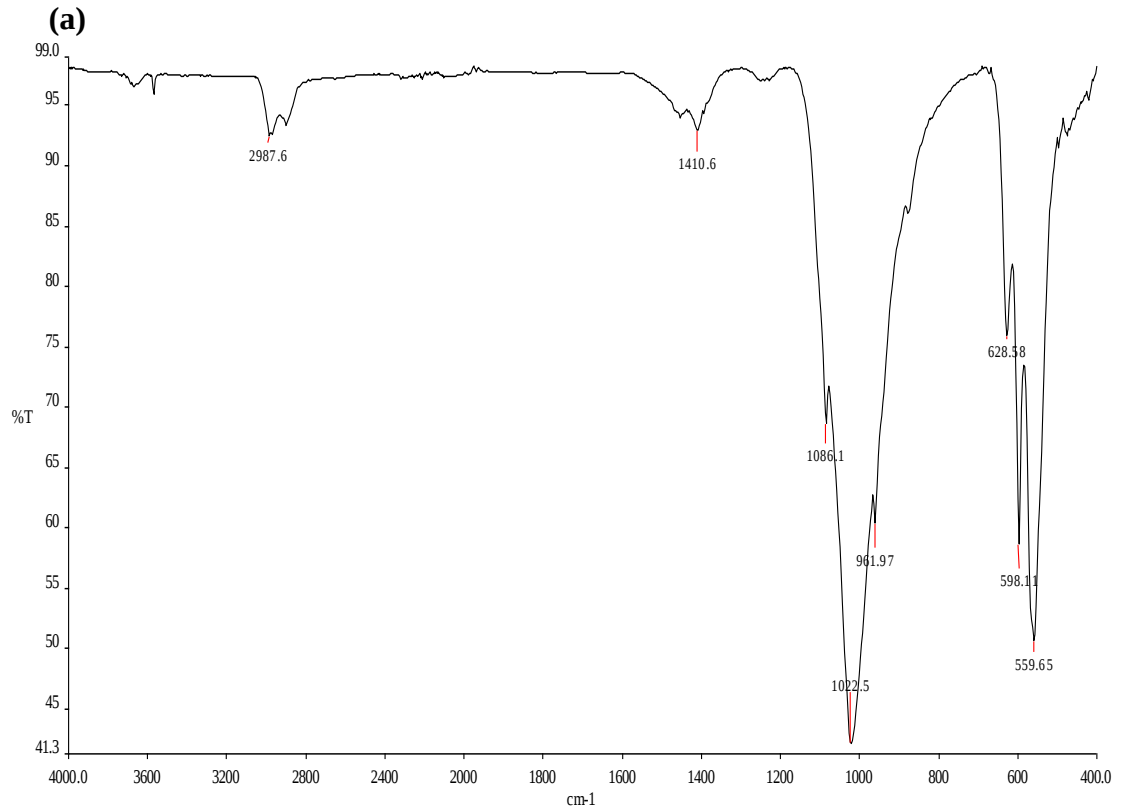
Şekil A.2 La_2O_3 Katkılı HAp lerin FTIR Analizleri (a %0,1, b %0,2, c %0,4, d %0,8, e %1,6)

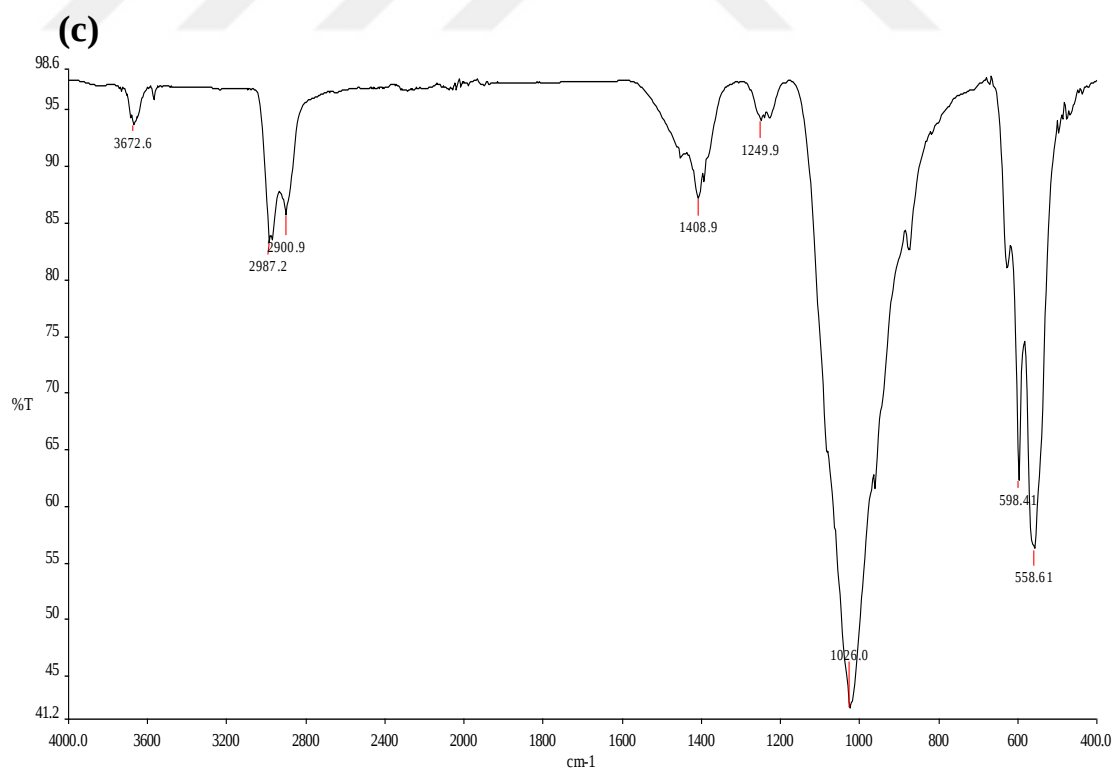
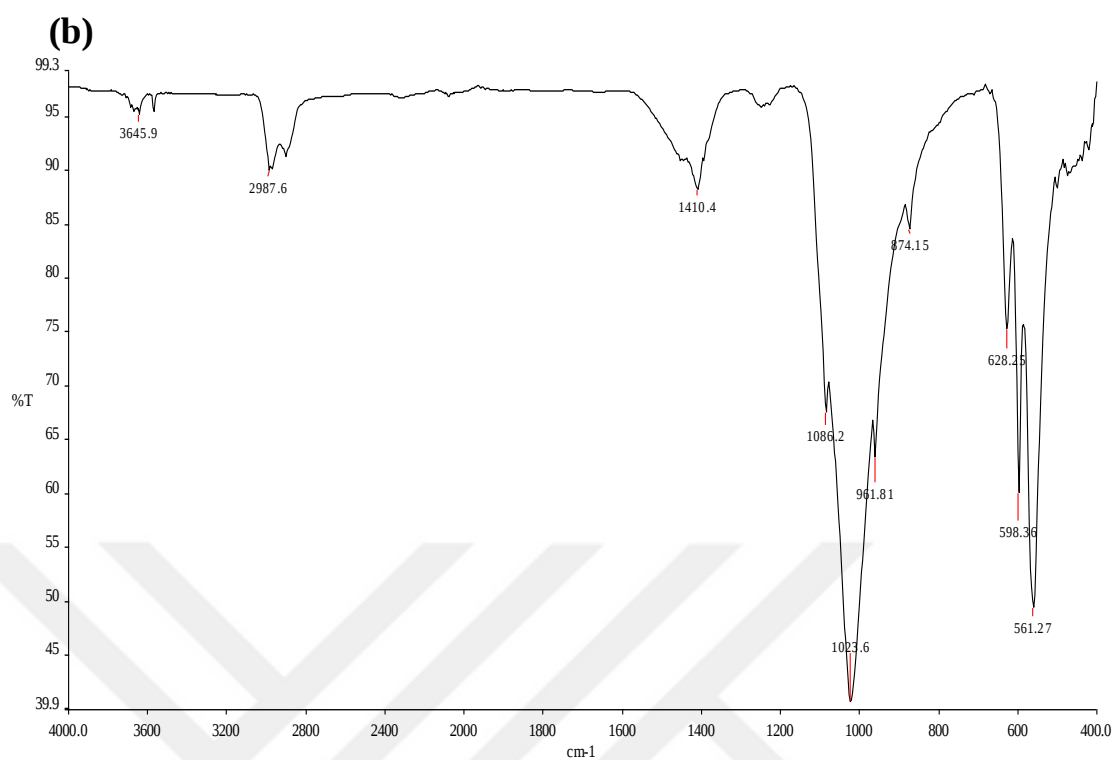


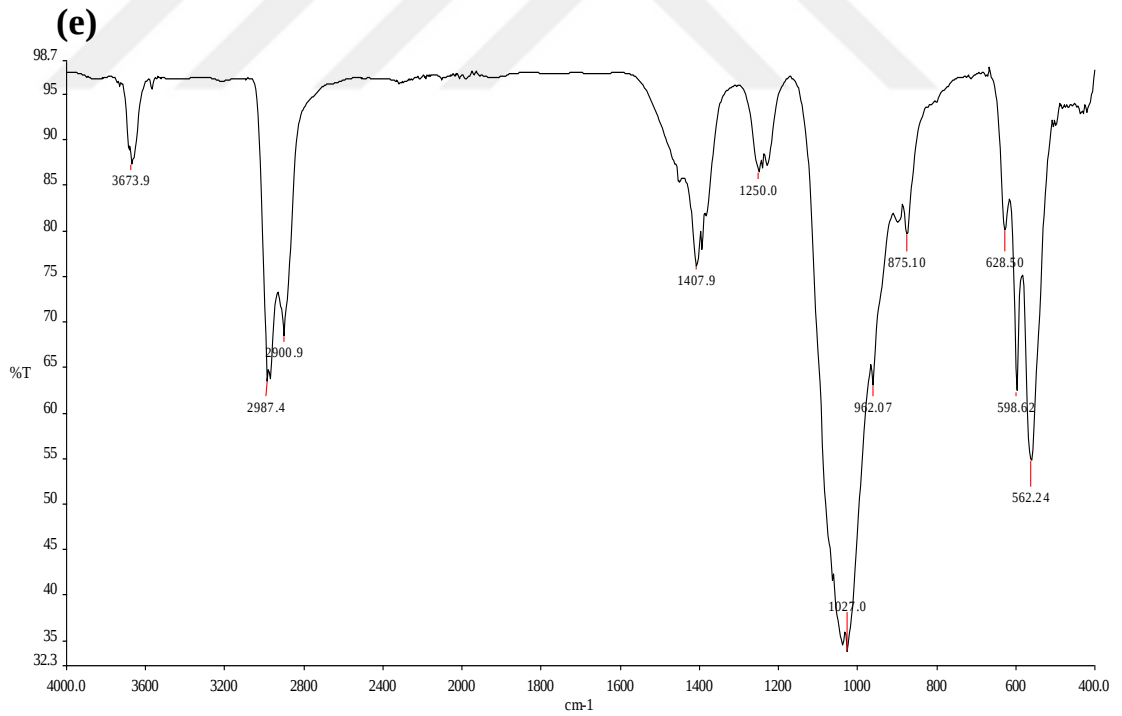
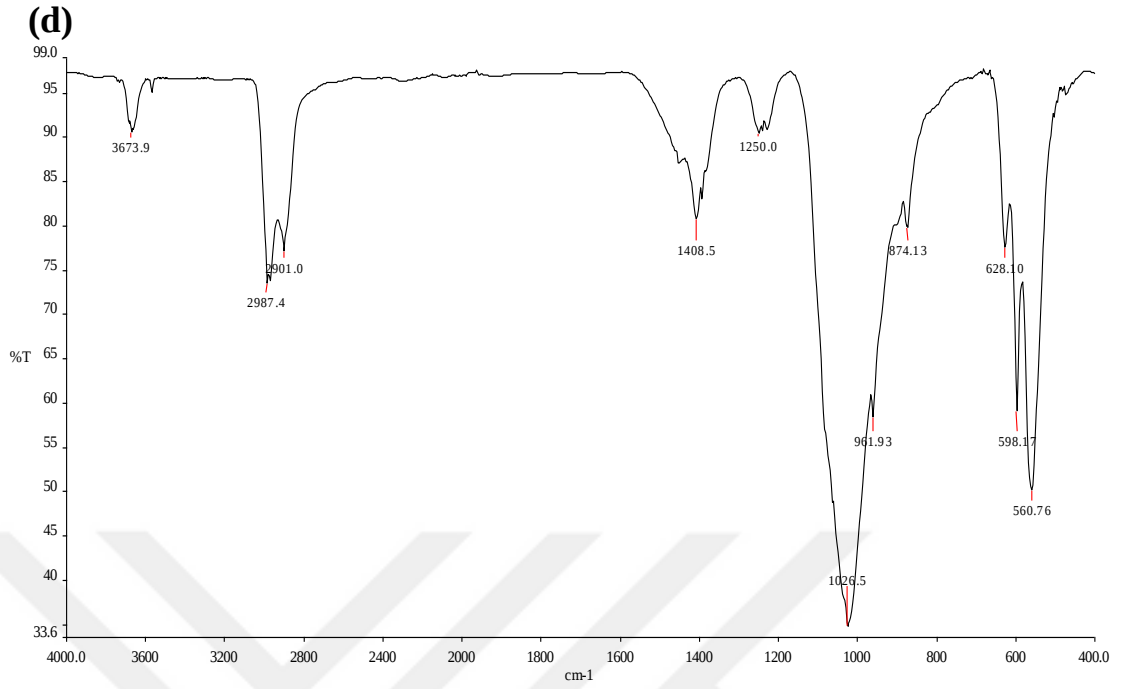




Şekil A.3 Gd₂O₃ Katkılı HAp lerin FTIR Analizleri (a %0,1, b %0,2, c %0,4, d %0,8, e %1,6)

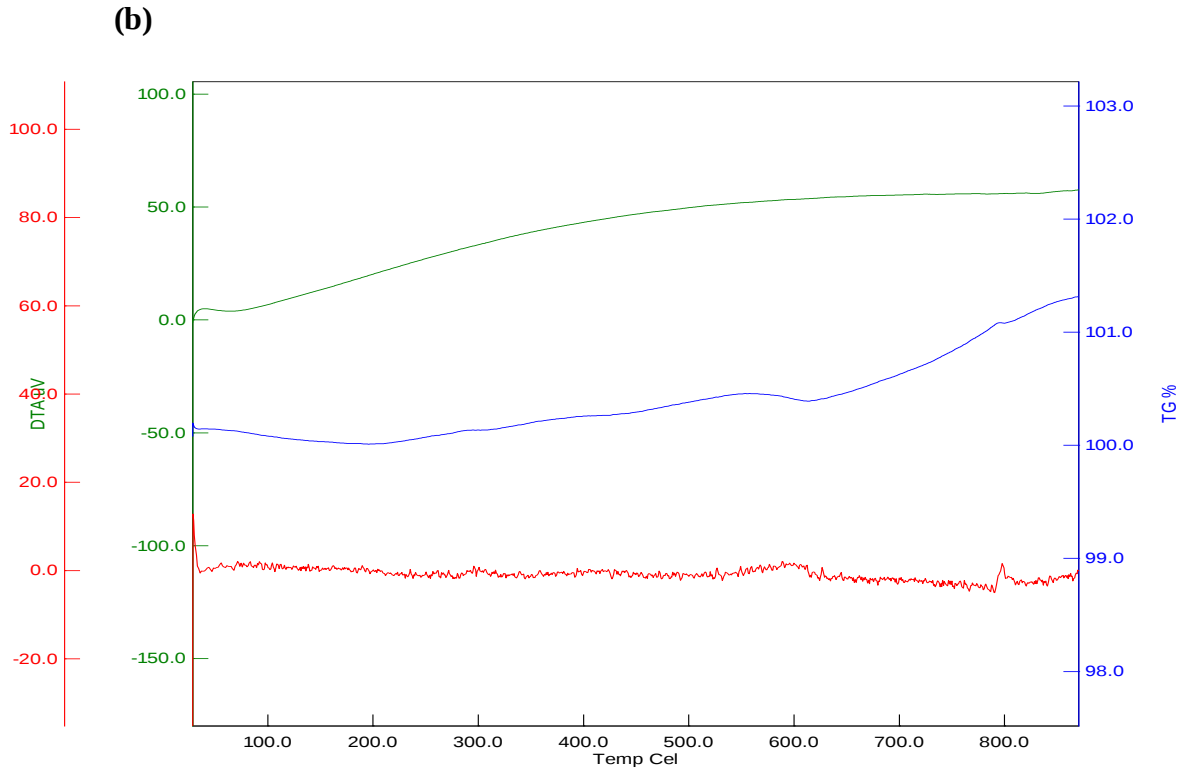
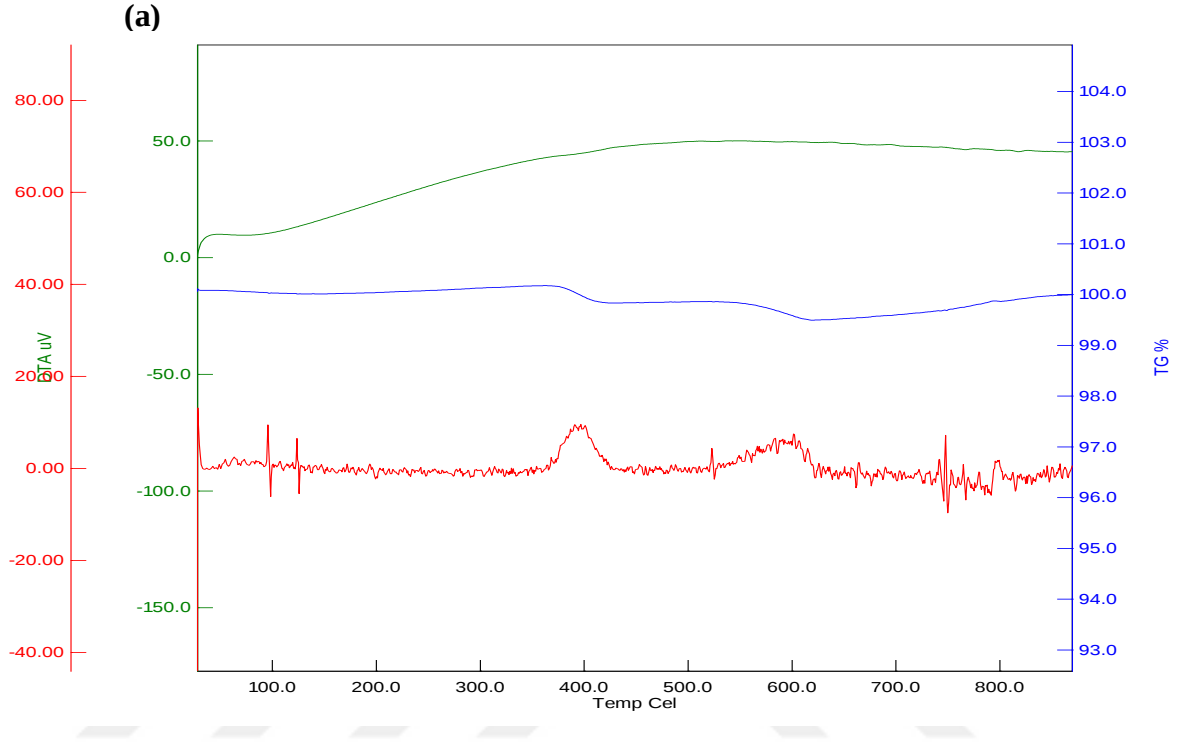


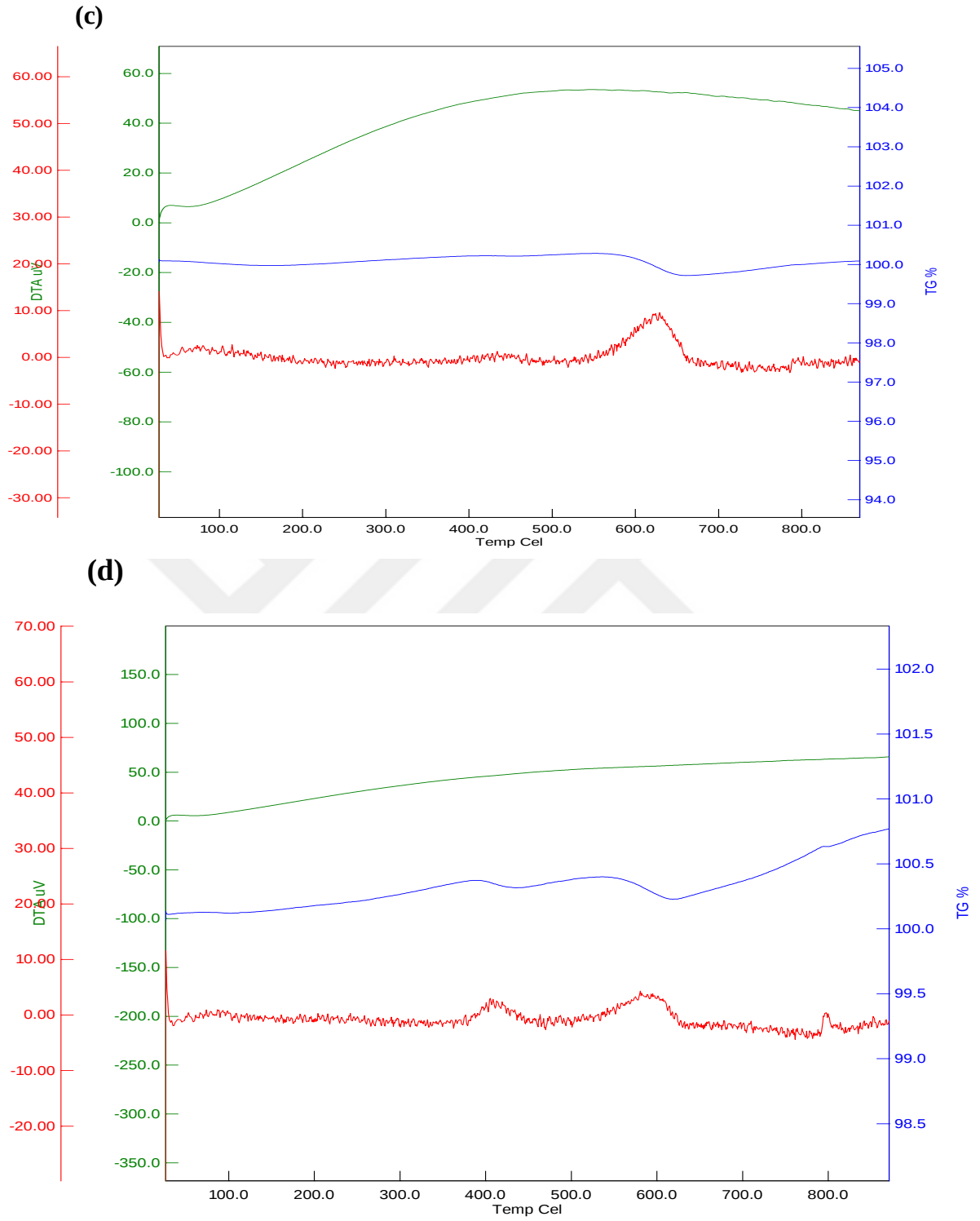




Şekil A.4 Yb₂O₃ Katkılı HAp lerin FTIR Analizleri (a %0,1, b %0,2, c %0,4, d %0,8, e %1,6)

EK B.1 Hidroksiapatitlerin Termal Analiz Grafikleri





Şekil B.1 HAp lerin Termal Analiz Grafikleri(a saf HAp, b %0,1 La_2O_3 , c %0,1 Gd_2O_3 , d %0,1 Yb_2O_3)

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Ebru Saban
Uyruğu: Türkiye (T.C)
Doğum Tarihi ve Yeri: 8 Mart 1989, Ankara
Medeni Durum: evli
e-mail: ebruu.saban@hotmail.com
Yazışma Adresi: Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, KAYSERİ

Eğitim

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği	2019
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği	2014
Lise	Kaya Beyazıtöğlu Lisesi, Ankara	2006