

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI



NADİR TOPRAK METAL OKSİT KATKILI $Li_3Y_2(BO_3)_3$ ve $Na_2ZR(BO_3)_2$
BİLEŞİKLERİNİN KRİSTAL, YAPISAL VE OPTİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

AHMET AYAZ

DOKTORA TEZİ

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Orhan ZEYBEK (Tez Danışmanı)
Prof. Dr. Halil GÜLER (Eş Danışman)
Prof. Dr. Ali TEKE
Prof. Dr. Mürsel ALPER
Dr. Öğr. Üyesi Ali ÇETİN
Dr. Öğr. Üyesi Yonca YAHŞİ ÇELEN

BALIKESİR, ŞUBAT - 2023

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Nadir Toprak Metal Oksit Katkılı $Li_3Y_2(BO_3)_3$ ve $Na_2Zr(BO_3)_2$ Bileşiklerinin Kristal Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ahmet AYAZ

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2019/118 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**NADİR TOPRAK METAL OKSİT KATKILI $Li_3Y_2(BO_3)_3$ ve $Na_2Zr(BO_3)_2$
BİLEŞİKLERİNİN KRİSTAL, YAPISAL VE OPTİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
DOKTORA TEZİ
AHMET AYAZ
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ORHAN ZEYBEK)
(EŞ DANIŞMAN: PROF. DR. HALİL GÜLER)
BALIKESİR, ŞUBAT - 2023**

Dünyadaki bor rezervi içerisinde ülkemiz birinci sıradadır. Bu yüzden bor ve bileşikleri ile yapılan tüm bilimsel çalışmalar ülkemiz için stratejik önem taşımaktadır. Pek çok alanda kullanılan bor bileşiklerinin farklı özelliklerinin ortaya çıkarılması ve var olan özelliklerinin geliştirilmesi ona daha fazla değer ve önem kazandıracaktır. Bu anlamda yapılan her çalışma çok değerli ve çok önemlidir.

Bu çalışmada $Li_3Y_2(BO_3)_3$ ve $Na_2Zr(BO_3)_2$ bileşiklerinin kristal örgü yapısında katyonik pozisyonlarına, Zr ve Y elementlerinin stokiyometrik oranları azaltılarak yerlerine bazı nadir toprak metallerinin yerleşmesi hedeflenerek katıhal sentez yöntemi ile sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu malzemelerin öncelikle fotoluminesansları alınmış, bu fosforların emisyon performansı, bir enerji seviyesi diyagramları ile açıklanmıştır. Emisyon analizlerinin yanı sıra sentezlenen bileşiklerin yapısal özelliklerini anlamak için XRD, SEM ve FTIR çalışmaları da yapılmıştır. Bu sayede bilimde ve teknolojiye kullanılması öngörülmüştür. Bu çalışmada bilimsel olarak çok büyük öneme sahip olan nadir toprak elementlerinin boratlı bileşiklere farklı oranlarda katkılanarak sentezlenmesi amaçlanmış bunun için katı hal kimyasal sentez yöntemi kullanılarak $Li_3Y_2(BO_3)_3$ ve $Na_2Zr(BO_3)_2$ bileşikleri ilk kez nadir toprak elementleri ile değişik oranlarda dope edilmiş ve başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Nadir toprak metallerinin bileşik yapısına girdiği tespit edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Katıhal reaksiyonları / fotoluminesans / boratlar / nadir toprak elementleri / x-ışınları toz kırınımı

Bilim Kod / Kodları : 20206, 20223, 20227

Sayfa Sayısı : 96

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE CRYSTAL, STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ AND $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$ COMPOUNDS DOPED WITH RARE EARTH METAL OXIDES

PH.D THESIS

AHMET AYAZ

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS

(SUPERVISOR: PROF. DR. ORHAN ZEYBEK)

(CO-SUPERVISOR: PROF. DR. HALİL GÜLER)

BALIKESİR, FEBRUARY - 2023

Our country ranks first among the world's boron reserves. Therefore, all scientific studies with boron and its compounds are of strategic importance for our country. Uncovering the different properties of boron compounds used in many fields and improving their existing properties will add more value and importance to it. In this sense, every work done is very valuable and very important.

In this study, it was aimed to synthesize $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ and $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$ compounds in their cationic positions in the crystal lattice structure, by reducing the stoichiometric ratios of Zr and Y elements and replacing them with some rare earth metals by solid-state synthesis method. First of all, the photoluminescences of these materials were taken, and the emission performances of these phosphors were explained with an energy level diagram. In addition to emission analysis, XRD, SEM and FTIR studies were also carried out to understand the structure, crystal and structural details of the optical material studied. In this way, it is foreseen to be used in science and technology. In this study, it was aimed to synthesize rare earth elements, which are of great scientific importance, by doping to borate compounds at different rates, for this purpose, $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ and $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$ compounds were doped with rare earth elements at different rates for the first time by using solid state chemical synthesis method and successfully synthesized. It has been determined that rare earth metals enter into the compound structure. The crystal, structural and optical properties of the obtained compounds were investigated by FTIR, XRD, SEM and photoluminescence.

KEYWORDS: Solid-state reactions / photoluminescence / borates / rare earth elements / x-ray powder diffraction

Science Code / Codes : 20206, 20223, 20227

Page Number : 96

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Bor ve Kimyasal Özellikleri	1
1.2 Borik Asitler Hakkında	4
1.3 Boratlar	5
1.4 Boratlı Bileşikler	6
1.5 Borat Bileşiklerinin Kullanım Alanları	6
1.6 Ortoboratlı Bileşiklere Nadir Toprak Elementi Katkılama Çalışmaları	8
1.7 Nadir Toprak Elementleri	19
1.8 Katıhal Reaksiyonu Yöntemi	21
1.9 X-Işını Kırınım Metodu	23
1.10 Fotolüminesans	25
1.11 Fourier transform kızılötesi (FTIR) spektrometresi.....	26
1.12 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	28
1.13 Tez hakkında ve Çalışmanın Amacı	31
2. MATERYAL VE YÖNTEM	32
2.1 Reaksiyonlarda Kullanılan Kimyasal Maddeler	32
2.2 Cihaz ve Ekipmanlar	32
2.3 Deneysel Yöntem	32
2.3.1 Katı- Hal Sentez Yöntemi	32
2.4 Karakterizasyon Yöntemleri	33
2.4.1 X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD)	33
2.4.2 FTIR Deneyleri	34
2.4.3 SEM Cihazı ve Çekimleri	35
2.4.4 Fotolüminesans (PL) Düzenegi	37
3. BULGULAR	39
3.1 Katı- Hal Yöntemi Kullanılarak Bu Tezde Yapılan Deneyler	39
3.1.1 D – 1 ve D – 2 Bileşiğine Nd ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler.....	39
3.1.2 D – 1 ve D – 2 Bileşiğine La ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler	39
3.1.3 D – 1 ve D – 2 Bileşiğine Y ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler	40
3.1.4 D – 1 ve D – 2 Bileşiğine Gd ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler	40
3.1.5 D – 2 Bileşiğine La ₂ O ₃ Gd ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler.....	41
3.1.6 D – 2 Bileşiğine La ₂ O ₃ Gd ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler	41
3.1.7 D – 1 Bileşiğine La ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler	41

3.1.8	D – 1 Bileşiğine Nd ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler	42
3.1.9	D – 1 Bileşiğine Gd ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler	42
3.1.10	D – 1 Bileşiğine Sm ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler	42
3.1.11	D – 2 Bileşiğine Nd ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler	43
3.1.12	D – 2 Bileşiğine Gd ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler.....	43
3.1.13	D – 2 Bileşiğine Sm ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler	43
3.1.14	D – 2 Bileşiğine Yb ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler.....	44
3.1.15	D – 2 Bileşiğine Eu ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler	44
3.1.16	D – 2 Bileşiğine Nd ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler.....	44
3.1.17	D – 2 Bileşiğine Dy ₂ O ₃ Maddeleri Katkılanarak Yapılan Deneyler	45
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ	46
4.1	Katı- Hal Yöntemi Kullanılarak Yapılan Deneylerin Sonuçları.....	46
4.1.1	D – 1 ve D – 2 Bileşiğine Nd ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları	46
4.1.2	D – 1 ve D – 2 Bileşiğine La ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları.....	49
4.1.3	D – 1 ve D – 2 Bileşiğine Y ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları	50
4.1.4	D – 1 ve D – 2 Bileşiğine Gd ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları	51
4.1.5	D – 2 Bileşiğine La ₂ O ₃ Gd ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları..	53
4.1.6	D – 2 Bileşiğine La ₂ O ₃ Gd ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları..	55
4.1.7	D – 1 Bileşiğine La ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları	58
4.1.8	D – 1 Bileşiğine Nd ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları.....	59
4.1.9	D – 1 Bileşiğine Gd ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları.....	59
4.1.10	D – 1 Bileşiğine Sm ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları.....	64
4.1.11	D – 2 Bileşiğine Nd ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları	75
4.1.12	D – 2 Bileşiğine Gd ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları	76
4.1.13	D – 2 Bileşiğine Sm ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları.....	77
4.1.14	D – 2 Bileşiğine Yb ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları	79
4.1.15	D – 2 Bileşiğine Eu ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları.....	80
4.1.16	D – 2 Bileşiğine Nd ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları	81
4.1.17	D – 2 Bileşiğine Dy ₂ O ₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları	82
4.2	Sonuçlar	84
5.	KAYNAKLAR (IEEE)	86
	ÖZGEÇMİŞ	96

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Borik asidin yapısı	4
Şekil 1.2: Farklı konsantrasyonlarda (%1-6 mol) Dy ³⁺ ile katkılı Li ₃ Sc(BO ₃) ₂ fosforlarının X-ışını kaynaklı lüminesansı [47].....	9
Şekil 1.3: Yb ³⁺ :ScBO ₃ kristalinin X-ışını toz kırınım modeli [48].....	10
Şekil 1.4: LiCaBO ₃ , NaCaBO ₃ , NaBaBO ₃ , NaMgBO ₃ ve LiBaBO ₃ numunesinin Dy ³⁺ uyarma ve emisyon spektrumları [50].	11
Şekil 1.5: 14 K'da %5 mol katkılı H-LaBO ₃ 'ün zaman çözümlü emisyon spektrumu.....	12
Şekil 1.6: Ba ₂ Y(BO ₃) ₂ Cl:0.03Eu ²⁺ 'nın oda sıcaklığından 300 °C'ye ve ardından 100°C'ye kadar emisyon spektrumu değişimi	14
Şekil 1.7: 1300 °C'de sentezlenen RBO ₃ - ScBO ₃ örneklerinin (R = Pr (a), Nd (b)) PL spektrumları	16
Şekil 1.8: (a) Sr ₆ La _{0.95} Ce _{0.05} Ga(BO ₃) ₆ ve (b) Sr ₆ La _{0.6} Ce _{0.4} Ga(BO ₃) ₆ 'nın 254 nm uyarımı altında emisyon spektrumları. (c) Sr ₆ La _{0.95} Ce _{0.05} Ga(BO ₃) ₆ ve (d) Sr ₆ La _{0.6} Ce _{0.4} Ga(BO ₃) ₆ 'nın 355 nm uyarımı altında emisyon spektrumları	17
Şekil 1.9: NLBO:Eu (%30) emisyon spektrumu. (EX yarığı: 2.5 nm; EM yarığı: 2.5 nm).	18
Şekil 1.10: Periyodik tablodaki nadir toprak elementleri.....	19
Şekil 1.11: PL ölçümleri için tipik deneysel kurulum.....	26
Şekil 1.12: FTIR'ın temel bileşenleri	28
Şekil 1.13: Gelen bir elektron ışını katı bir numune ile etkileşime girdiğinde oluşturulan olası sinyallerin şematik çizimi	30
Şekil 2.1: Deneylerde kullanılan XRD cihazının önden görünüşü	34
Şekil 2.2: IR'nin blok diyagramı.....	34
Şekil 2.3: Perkin Elmer Spectrum BX II.....	35
Şekil 2.4: ZEISS marka taramalı elektron mikroskop cihazı (SEM)	36
Şekil 2.5: Taramalı elektron mikroskobu (SEM) şeması.	36
Şekil 2.6: PL deneyi düzeneğinin fotoğrafı.....	37
Şekil 2.7: PL deneyinin blok diyagramı.....	38
Şekil 4.1: A-1, A-2 ve A-3 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.....	47
Şekil 4.2: Nd ³⁺ için fotofiziksel süreçlerin tanımlanması için Jablonski diyagramı.....	47
Şekil 4.3: A-4, A-5 ve A-6 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.....	48
Şekil 4.4: A-1 A-2 A-3 A-4 A-5 A-6 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.....	49
Şekil 4.5: A-19 A-20 A-21 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.....	51
Şekil 4.6: A-22 A-23 A-24 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.....	52
Şekil 4.7: A-25 A-26 A-27 A-28 A-29 A-30 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği	53
Şekil 4.8: A-25 Deneyine ait FTIR spektrum grafiği.....	54
Şekil 4.9: A-25 A-26 A-27 Deneylerine ait FTIR spektrum grafiği	55
Şekil 4.10: A-31 A-32 A-33 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.....	56

Şekil 4.11: A–31 Deneyine ait XRD spektrum grafiği	57
Şekil 4.12: A–32 Deneyine ait XRD spektrum grafiği	57
Şekil 4.13: A–33 Deneyine ait XRD spektrum grafiği	57
Şekil 4.14: A–37 A–38 A–39 Deneylerine ait FTIR spektrum grafiği.	58
Şekil 4.15: A–43 A–44 A–45 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.....	60
Şekil 4.16: A–45 Deneyine ait SEM grafiği (200 µm, Mag=100 X).....	61
Şekil 4.17: A–45 Deneyine ait SEM grafiği (20 µm, Mag=500 X).....	61
Şekil 4.18: A–45 Deneyine ait SEM grafiği (20 µm, Mag=1.00 K X).....	62
Şekil 4.19: A–45 Deneyine ait SEM grafiği (10 µm, Mag=2.50 K X).....	62
Şekil 4.20: A–45 Deneyine ait SEM grafiği (20 µm, Mag=500 X).....	63
Şekil 4.21: A–45 Deneyine ait SEM grafiği (20 µm, Mag=1.00 K X).....	63
Şekil 4.22: A–45 Deneyine ait SEM grafiği (10 µm, Mag=2.50 K X).....	64
Şekil 4.23: A–46 A–47 A–48 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.....	66
Şekil 4.24: A–47 Deneyine ait sıcaklığa göre fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.....	66
Şekil 4.25: A–46 Deneyine ait SEM grafiği (200 µm, Mag=100 X).....	67
Şekil 4.26: A–46 Deneyine ait SEM grafiği (20 µm, Mag=500 X).....	68
Şekil 4.27: A–46 Deneyine ait SEM grafiği (20 µm, Mag=1.00 K X).....	68
Şekil 4.28: A–46 Deneyine ait SEM grafiği (20 µm, Mag=500 X).....	69
Şekil 4.29: A–46 Deneyine ait SEM grafiği (10 µm, Mag=1.00 K X).....	69
Şekil 4.30: A–46 Deneyine ait SEM grafiği (10 µm, Mag=2.50 K X).....	70
Şekil 4.31: A–46 Deneyine ait SEM grafiği (10 µm, Mag=2.50 K X).....	70
Şekil 4.32: A–47 Deneyine ait SEM grafiği (200 µm, Mag=100 X).....	71
Şekil 4.33: A–47 Deneyine ait SEM grafiği (20 µm, Mag=500 X).....	72
Şekil 4.34: A–47 Deneyine ait SEM grafiği (20 µm, Mag=1.00 K X).....	72
Şekil 4.35: A–47 Deneyine ait SEM grafiği (10 µm, Mag=2.50 K X).....	73
Şekil 4.36: A–47 Deneyine ait SEM grafiği (10 µm, Mag=1.00 K X).....	73
Şekil 4.37: A–47 Deneyine ait SEM grafiği (10 µm, Mag=2.50 K X).....	74
Şekil 4.38: A–47 Deneyine ait SEM grafiği (20 µm, Mag=500 X).....	74
Şekil 4.39: A–49 A–50 A–51 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.....	75
Şekil 4.40: A–52 A–53 A–54 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.....	77
Şekil 4.41: A–55 A–56 A–57 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.....	78
Şekil 4.42: Samaryum elementine ait enerji seviyesi diyagramı	79
Şekil 4.43: A–58 A–59 A–60 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.....	80
Şekil 4.44: A–61 A–62 A–63 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.....	81
Şekil 4.45: A–65 A–66 A–67 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.....	82
Şekil 4.46: A–70 A–71 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.	83
Şekil 4.47: Disprosyum elementine ait jablonski diyagramı	84

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Borik asidin kimyasal özellikler.....	4
Tablo 1.2: Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları	20
Tablo 2.1: PAN analitik X'pert PRO X ışını difraktometresinin enstrümantal parametreleri	33
Tablo 3.1: D – 1 ve D – 2 bileşiklerini oluşturan deneyler.....	39
Tablo 3.2: D – 1 Bileşiğine Nd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler	39
Tablo 3.3: D – 2 Bileşiğine Nd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler	39
Tablo 3.4: D – 1 Bileşiğine La ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler.....	39
Tablo 3.5: D – 2 Bileşiğine La ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler.....	40
Tablo 3.6: D – 1 Bileşiğine Y ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler	40
Tablo 3.7: D – 2 Bileşiğine Y ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler	40
Tablo 3.8: D – 1 Bileşiğine Gd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler	40
Tablo 3.9: D – 2 Bileşiğine Gd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler	40
Tablo 3.10: D – 2 Bileşiğine La ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler.....	41
Tablo 3.11: D – 2 Bileşiğine La ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler.....	41
Tablo 3.12: D – 1 Bileşiğine La ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler.....	41
Tablo 3.13: D – 1 Bileşiğine Nd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler	42
Tablo 3.14: D – 1 Bileşiğine Gd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler	42
Tablo 3.15: D – 1 Bileşiğine Sm ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler	42
Tablo 3.16: D – 2 Bileşiğine Nd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler	43
Tablo 3.17: D – 2 Bileşiğine Gd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler	43
Tablo 3.18: D – 2 Bileşiğine Sm ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler	43
Tablo 3.19: D – 2 Bileşiğine Yb ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler	44
Tablo 3.20: D – 2 Bileşiğine Eu ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler	44
Tablo 3.21: D – 2 Bileşiğine Nd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler	44
Tablo 3.22: D – 2 Bileşiğine Dy ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler	45
Tablo 4.1: D – 1 Bileşiğine Nd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları	46
Tablo 4.2: D – 2 Bileşiğine Nd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları	48
Tablo 4.3: D – 1 Bileşiğine La ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları	49
Tablo 4.4: D – 2 Bileşiğine La ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları	50
Tablo 4.5: D – 1 Bileşiğine Y ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları	50
Tablo 4.6: D – 2 Bileşiğine Y ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları	50
Tablo 4.7: D – 1 Bileşiğine Gd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları	51
Tablo 4.8: D – 2 Bileşiğine Gd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları	52
Tablo 4.9: D – 2 Bileşiğine La ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları	53
Tablo 4.10: D – 2 Bileşiğine La ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları	55
Tablo 4.11: D – 1 Bileşiğine La ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları	58
Tablo 4.12: D – 1 Bileşiğine Nd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları	59
Tablo 4.13: D – 1 Bileşiğine Gd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları	59
Tablo 4.14: D – 1 Bileşiğine Sm ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.....	64
Tablo 4.15: D – 2 Bileşiğine Nd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları	75
Tablo 4.16: D – 2 Bileşiğine Gd ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları	76
Tablo 4.17: D – 2 Bileşiğine Sm ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.....	77
Tablo 4.18: D – 2 Bileşiğine Yb ₂ O ₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları	79

Tablo 4.19: D – 2 Bileşğine Eu_2O_3 katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.....	80
Tablo 4.20: D – 2 Bileşğine Nd_2O_3 katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları	81
Tablo 4.21: D – 2 Bileşğine Dy_2O_3 katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları	82

SEMBOL LİSTESİ

FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
ICDD	: Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi
IR	: Kızılötesi
KF	: Kül fırın deneyi
PL	: Fotolüminesans
REE	: Nadir toprak elementleri
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TG-DTA	: Termogravimetrik diferansiyel termal analiz
UV-VIS	: Ultraviyole görünür spektroskopisi
UV	: Ultraviyole
XRD	: X ışını kırınımı

ÖNSÖZ

Tüm akademik hayatım boyunca olduğu gibi doktora tez çalışmalarım da engin bilgi ve tecrübesiyle her zaman bana yol gösteren, beni her zaman destekleyen, her zaman yanımda olan, bir danışmandan fazlası olan kıymetli hocam Prof. Dr. Orhan ZEYBEK iyi ki varsınız. Siz olmasaydınız bu noktaya ulaşamazdım...

Tez sürecim esnasında, laboratuvar ölçüm ve çalışmalarım da yol gösteren ve yardımcı olan Doç. Dr. Remziye TÜLEK, Prof. Dr. Halil GÜLER ve Prof. Dr. Ali TEKE hocalarıma ayrı ayrı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca hiçbir zaman beni yalnız bırakmayan, her zaman en büyük desteğim canım anneme ve babama, mutluluk kaynaklarım sevgili eşim ve çocuklarıma destekleri için sonsuz teşekkür ederim.

Balıkesir, 2023

Ahmet AYAZ

1. GİRİŞ

1.1 Bor ve Kimyasal Özellikleri

Bor, okyanuslarda, tortul kayalarda, kömürde, killi tortularda ve bazı topraklarda boratlar formunda bulunan doğal olarak oluşan bir elementtir. Yerkabuğunda yaklaşık 10 mg/kg konsantrasyonlarında, bazaltlarda 5 mg/kg, killi tortularda ise 100 mg/kg şeklinde doğada yaygın olarak dağılmıştır [1, 2].

Bor, atom numarası 5 olup periyodik tablodaki 3A grubunda metal olmayan tek elementtir. Bor, hem metallere hem de ametallere bağlanma ve yapısal özellikler bakımından benzerlik gösterir. Karbon gibi bor da çift bağ oluşturma eğilimindedir. Alüminyum ve germanyum gibi elementler, hidroksil grupları içeren organik bileşiklerle bor kompleksleri oluşturabilirler [3].

Bor, keşfinden iki yüzyıl sonra bile hala kimyagerler ve teorisyenler tarafından aynı ilgiyi çekmeye devam etmektedir. Elektropozitif, ikinci sıra bir element olarak elektron eksikliği vardır. Doğada bor esas olarak borat evaporit mineralleri (örneğin boraks, üleksit, kernit) olarak bulunur. Sentetik bor bileşiklerinin nem intoleransının bir işareti, doğal olarak oluşan tüm bor kaynaklarının B-O bağları içermesidir. Önceki iki yüzyıl boyunca hazırlanmış olan ve kimya laboratuvarları dışında hiçbir doğal kaynağı olmayan birçok organobor bileşiği, oksidasyon durumları ve moleküler yükleri ile kategorize edilebilir [4].

Nükleer reaktörlerden süper sert, termoelektrik ve yüksek enerjili malzemelere kadar geniş bir uygulama yelpazesine sahip bir element olan bor, aynı zamanda Periyodik Tablodaki tartışmasız en karmaşık elementtir. Bor araştırmalarının tarihi, büyük bilim adamları tarafından bile yapılan hatalarla, tartışmalarla doludur. Bu bakımdan çok ilgi çektiği görülmektedir [5].

Bor, periyodik tablonun en hafif elementlerinden biridir. Aynı zamanda özellikleri az bilinen elementlerdendir. Çok popüler olan karbona kıyasla (iki yüzyıldan fazla kullanılmasına rağmen) daha az ilgi görmesine rağmen bilim insanlarında ilgi uyandıran bir element olmuştur [6].

Özellikle bor bazlı bileşikler sağlık (örneğin mantar ilaçları, deterjanlar, sabunlar, antiseptikler ve kozmetikler), beslenme (örneğin katkı maddeleri, gübreler), elektronik, enerji (örneğin nükleer enerji, hidrojen depolama, yakıt hücresi), organik ve inorganik kimya, kataliz, metalurji, emayeler ve seramikler dâhil olmak üzere birçok uygulama alanında yaygın olarak kullanılmaktadır [6].

Bor (B), atom kütlesi 10.81 olup kimyasal özellikleri metal olmayanlara, özellikle silikona çok benzemektedir. Hem bor hem de silikon metaloiddir. Metallerden farklı olarak ametaller gibi kırılmalıdır. Metaloidler tipik olarak yarı iletkenlerdir, yani elektriği hem yalıtır hem de iletirler. Yarı iletken özelliği, metaloidleri bir bilgisayar çipi malzemesi olarak çok kullanışlı hale getirir. Elektronikte, çiplerde ve transistörlerde yarıiletken olarak kullanılırlar [7].

Saf bor ilk olarak 1808'de borat çözeltisine gönderdiği elektrik akımının elektrotlardan birinde kahverengi bir çökelti oluşturmasıyla H. Davy tarafından İngiltere'de ve borik asidi yüksek sıcaklıklarda demir ile indirgeyerek bor elde eden J. Gay-Lussac ve L. Thenard tarafından Fransa'da eşzamanlı ve bağımsız olarak izole edilmiştir [7].

Elementel bor, oda sıcaklığında katı halde, siyah monoklinik kristaller olarak veya saf olmadığında sarı veya kahverengi amorf bir toz olarak bulunur. Amorf bor, bor oksidin sodyum veya floroboratın potasyum ile indirgenmesiyle elde edilebilir [7]. Borun kimyasal yapısı, esas olarak küçük boyutundan (borun kovalent yarıçapı 0.8-1.01 Å) ve yüksek iyonizasyon enerjisinden (344.2 kJ/mol) etkilenir. Oksijene olan yüksek ilgisi, boratların ve ilgili okso-komplekslerin çeşitli kimyasal özelliklerinin temelini oluşturan borun bir başka baskın özelliğidir [7].

Bor, elementel formunda doğal olarak bulunmaz. Bunun yerine bor hemen hemen her zaman oksijene bağlı olarak bulunur. Bor, ender bulunan birkaç bor florür minerali dışında, doğada minerallerde ve doğal sulara inorganik oksitler olarak veya oksijene bağlı olduğu organik ve biyolojik sistemlerde borat esterleri olarak bulunur. Boratlar olarak bilinen 200'den fazla bor içeren mineral vardır, ancak ticari önemi nispeten azdır. Sodyum borat olan boraks (tinkal) ve kernit, sodyum-kalsiyum borat olan üleksit ve kalsiyum borat olan kolemanit endüstride kullanılan boratların neredeyse tamamının kaynağı olarak kullanılan minerallerdir. Bu mineraller Kaliforniya ve Türkiye'de ve daha az ölçüde Güney Amerika,

Rusya ve Asya'da çıkarılmaktadır. Bu yataklar hâlihazırda dünyanın endüstriyel borat ihtiyacını karşılamaktadır. Endüstriyel boratların çoğu doğrudan oksit olarak kullanılır ve diğer tüm bor bileşiklerinin yanında elementel bor üretiminde küçük bir oranı kullanılmaktadır [8].

Bor bileşikleri binlerce yıldır çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmışlardır. Bor bileşiklerinin ilaç olarak ilk kaydedilen dâhili kullanımı MS 875'te Arap doktorlar tarafından yapılmıştır. Borik asit 1702'de borakstan yapılmış ve boraksın kimyasal yapısı 1732'de tanımlanmıştır [8, 9].

Kristal halde rengi siyah ve parlaktır. Ayrıca çok sert ve yarı iletkenidir. Yerkabuğundaki çeşitli bor minerallerinin (boraks, kernit, tinkalkonit, kolemanit, turmalin ve sassolit) bulunma miktarı yaklaşık 10 ppm'dir [9].

Çin ve İran, 1776'dan önce Tinkal ve Tankar'ı Avrupa'ya tedarik etmiş olan ülkelerdir. Daha sonra, İtalya'dan daha saf bir Toskana asidi kaynağı ithal edilmiş ve 19. yüzyılın ortalarına kadar boraksın ana kaynağı bu olmuştur, o zaman Güney Kaliforniya'da boraks keşfedilmiştir [9].

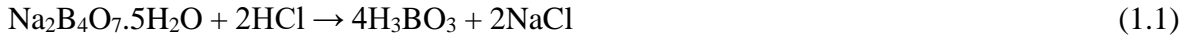
Çeliğin sertleşebilirliğini arttırmak için elementel bor kullanılmaktadır. Demir dışı metallerde, dökülen metal taneciklerini inceltmek için oksijen giderici ve gaz giderici olarak kullanılır. Yarı iletkenlerde iletkenliğin kontrolünü arttırmak için silikon ve germanyuma bor eklenir. İnsanlar kısa bir süre boru yiyeceklerin içerisinde de kullanılmışlardır [9].

Boraks ve borik asit, özel cam ve seramiklerin, dezenfektanların, çamaşır tozlarının, ahşap ve kumaşların ateşe dayanıklı hale getirilmesinde, aşındırıcıların ve roket yakıtlarının imalatında kullanılmaktadır [9].

Bitkilerin bor içerdiği ilk kez 1857 yılında Wittstein ve Apoiger tarafından bulunmuştur. O zamandan beri, yaklaşık 0,5 ppm'de borun normal bitki büyümesi için gerekli bir element olduğu iyi bilinmektedir. Gerekli bir bitki besin maddesi olarak borun yerini başka hiçbir eser element alamaz. Bununla birlikte, büyük miktarlarda bor bitkiler için toksik olabilir. Aslında bor bileşikleri herbisit ve fungusit olarak geliştirilmiş ve pazarlanmıştır [9].

1.2 Borik Asitler Hakkında

Borik asit Şekil 1.1’de görüldüğü gibi, üç hidrojen atomu, üç oksijen atomu ve bir bor atomundan oluşmaktadır. Borik asidin kimyasal özellikleri Tablo 1.1’de gösterilmiştir. Antiseptik özelliğe sahip olan borik asit aynı zamanda virüs ve mantarlara karşı da etkilidir. Borik asit (borasik asit/asit borik) güçlü bir asit değildir. Hidrojen borat veya ortoborik asit te borik asidi adlandırmak için kullanılmaktadır. Kendine has bir kokusu olmayan borik asit suda çözünebilen maddelerden biridir. Hidroklorik asit ve boraks kimyasal tepkimeye girerek borik asidin oluşmasını sağlayabilirler (Denklem 1.1). Cam gibi renksiz bir madde olan borik asit bazen beyaz renkte de görülebilir.



Şekil 1.1: Borik asidin yapısı.

Tablo 1.1: Borik asidin kimyasal özellikler.

Kimyasal Özellik	Karşılığı/Miktarı
H ₃ BO ₃	Borik Asit
Molekül ağırlığı/Molar Kütle	61.83 g.mol ⁻¹
Yoğunluk	1.435 g/cm ³
Erime Noktası	158 °C
Kaynama Noktası	300 °C

Borik asit ve sodyum borat tuzları, zararlı organizmaları engellemek için toksik madde olarak da kullanılmaktadır (pestisit). Dünyada doğal veya yapay pekçok maddede bulunur. Borik asit ve onun sodyum tuzlarından da saf bor elde edilmektedir. Çoğunlukla bu

maddelerin içindeki bor oranına bağlı olarak zehirleyicilikleri değişir. Borik asit, çeşitli zararlılardan örneğin böceklerden, örümceklerden, yosunlardan, küflerden, mantarlardan ve yabani otlardan geniş bir alanı korumak için kullanılabilir. ABD’de 1948 yılında çeşitli alanlarda kullanımı onaylanan borik asit o zamandan beri kullanılmaya başlanmıştır [10].

Borik asit, çok çeşitli endüstriyel ürün ve işlemlerde olduğu kadar tüketici ürünlerinde de çeşitli uygulamalara sahiptir. Borik asit adı genellikle borik asidin endüstriyel olarak önemli formu olan ortoborik asit, $B(OH)_3$ ile ilişkilendirilir. Doğada sassolit minerali olarak bulunur ve aynı zamanda doğal sularda borun baskın olan ve biyolojik sistemlerde önemli olan bir formudur [8].

Ortoborik asit $B(OH)_3$ bir Lewis asididir. Metaborik asidin üç kristalli modifikasyonu da mevcuttur. Borik asidin tüm bu formları, ortoborik asit için $B_2O_3 \cdot 3H_2O$ ve metaborik asit için $B_2O_3 \cdot H_2O$ olarak formüle edilmiş borik oksit hidratlarıdır [8].

1.3 Boratlar

Borat, bor ve oksijen negatif iyonları içeren, birkaç bor oksianyonundan biridir. Bu bileşikler ($H_2B_4O_7$) tetraborik asit, (H_3BO_3) borik asit ve (HBO_2) metaborik asit gibi bor (B) oksiasitlerinin tuzlarıdır. Boratlar, ya bir bazın bir bor oksiasit ile reaksiyonundan ya da borik asit veya bor oksit B_2O_3 'ün bir erimiş metal oksit ya da hidroksitle erimesinden kaynaklanır. Bor oksianyonlarından oluşan boratlar, önemli ve yerleşik işlevselliğe sahip katı hal kimyasının hızla büyüyen bir parçasıdır. Boratlar ayrıca tetrahedral bor anyonlarına veya daha gevşek bir şekilde borat anyonları içeren kimyasal bileşiklere benzeyebilirler [11–13]. Geçtiğimiz birkaç on yıl boyunca, çok sayıda karmaşık moleküler, bir, iki ve üç boyutlu (1B, 2B ve 3B) yapılar nedeniyle yeni keşfedilen boratlar araştırma odağında olmuştur [14,15]. Metal ve karışık metal boratlar hem benzersiz yapılar hem de bor-oksijen bağ modları sergilediklerinden, birçok borat lazer bilimi alanında ve modern optoelektronik cihazlarda anahtar bileşenlerdir [16–19]. Borat araştırmalarındaki ilerleme o kadar büyüktür ki, yeni yapılan çalışmalarla çok sayıda yeni borat yapıları keşfedilmekte ve rapor edilmektedir [20–22].

Boratlar, optik malzemeler, [12,16–19,23] alev geciktiriciler, [24] ve deterjanlar, [25] vb. gibi benzersiz yapıya sahip boratlar gelişmiş fonksiyonel malzemeler olarak kullanılabilir. Binlerce borat, bor-oksijen/floz (B-O/F) temel yapı taşlarındaki

değişken bağlantının neden olduğu kristal yapılarındaki büyük çeşitlilik ile karakterize edilir. Performans açısından, boratların en heyecan verici yönlerinden biri, yeni optik malzemeler olarak uygulanma potansiyelleridir ve bu nedenle boratlar, hem ultraviyole (UV) ve hem de derin UV doğrusal olmayan optik (NLO) çift kırılmalı [26] ve kendi kendine frekans katlamalı (SFD) lazer malzemeleri [27] kaynağı olarak kabul edilebilir [12,16–19].

1.4 Boratlı Bileşikler

Bor, esas olarak tortullarda ve tortul kayalardaki minerallerde yaygın olarak bulunan bir kimyasal elementtir. Çevrede öncelikle oksijenle birlikte borat adı verilen bileşiklerde bulunur ve hiçbir zaman serbest element olarak bulunmaz. [28].

Borun doğada her zaman oksijene bağlı olarak inorganik boratlar halinde bulunmasının sebebi oksijene olan yoğun ilgisidir. Borat terimi, oksijen ve borun birlikte bulunduğu bileşikler için kullanılır. Bor terimi bile, genelde bir boratın eşdeğer bor içeren miktarını ifade etmek için kullanılır ve elementel bor anlamında kullanılmamaktadır [29].

Boratlar basit $[\text{BO}_3]^{3-}$ iyonları veya karmaşık halkalar ve zincirler içerebilir. En önemli borat boraks, $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ olup, bor atomlarının üç veya dört oksijen atomuna bağlı olduğu halkalı $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ anyonunu içerir [30].

Karmaşık oldukları kadar çeşitli farklı yapılar sergileyen bu malzemeler, teknolojik ilerlemeler için gerekli malzemelerdendir. Hızlı bilimsel ve teknolojik ilerlemelerin yaşandığı günümüzde, rasyonel tasarım ve üstün performansa sahip yeni boratların keşfine olan ihtiyaç daha fazladır. Kimyagerlerin ve malzeme bilimcilerin sürekli çabaları sayesinde, borat mineralleri ve sentetik boratlar dahil olmak üzere 3900'den fazla bor içeren bileşik bilimsel literatüre girmiştir [31].

1.5 Borat Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Son yıllarda boratların yeni kullanım alanları keşfedilmiştir. Fayınka [32], Porter ve Brodie [33], Watson ve Duerden [34], 24 saat boyunca idrar örneklerini korumak için boratları kullanmışlardır. Bu yazarlar, oda sıcaklığında idrar muhafazası için optimum konsantrasyonunun yaklaşık %2 olduğunu bulmuşlardır.

Tüm bitkiler için az miktarda bora ihtiyaç vardır; bitki büyümesi için temel unsurlardan biridir. Ancak yüksek konsantrasyonlar toksiktir. Bu toksisite, borik asit ve boratların herbisit olarak kullanılmasına izin verir. Bunun yanısıra boratlar, borik asit ve kimyasal akrabaları, bor elementinden türetilen; zararlı böcekleri, küçük hayvanları, yabancı bitkileri ve diğer istenmeyen organizmaları öldürmek için kullanılan pestisitlerdir. Bor tipik olarak diğer elementlerle kombinasyonlar halinde bulunur; yaygın kombinasyonları da borik asit veya boratlardır. Sentetik bileşikler olan birçok pestisitten farklı olarak, bu pestisitler doğal olarak oluşan bileşiklerdir [35, 36].

Boratlar, çamaşır deterjanları, ağartıcılar, makyaj ürünleri, cilt ve saç bakım ürünleri, tıraş kremleri ve bazı ilaçlar gibi çok çeşitli tüketici ürünlerinde kullanılmaktadır [35, 37].

Boratların ticari olarak kullanımı çok yaygındır. Cam yünü (yalıtım), emayeler, seramikler ve borosilikat cam gibi daha büyük uygulamaların bazılarında, borat, çevresel etkisi çok az veya hiç olmadan suda çözünmeyen bir matrise sabitlenir. Çevreye yavaş sızmanın meydana geleceği uygulamalar arasında yapıştırıcılar, alev geciktiriciler ve ahşap koruyucular bulunur. Boratlar, suda çözünür inorganik boratlar şeklinde doğrudan kullanıldığında veya boşaltıldığında sulu ortama en kolay şekilde girerler. Bunlar arasında perborat içeren deterjanlar, boronlu gübrelere akan maddeler, donma önleyici formülasyonlarda korozyon önleyici katkı maddeleri, kesme sıvıları için biyositler, böcek öldürücüler ve kozmetik ve farmasötik ilaçlar için koruyucu tamponlar bulunur. Cam, seramik ve emaye endüstrilerinde tercih edilir [29].

Boratlar endüstriyel ve tarımsal ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Nükleer reaktörlerin kontrolü ve reaktörlerin acil kapatılması için de kullanılırlar, ayrıca camsı sistemlerde önemli bir kaynaktır. Araç soğutma sistemlerinde veya kesme sıvılarında korozyon önleyici katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar [29].

Birçok nadir toprak katkılı borat kristali, yüksek hasar toleransı ile birlikte frekans dönüştürme kabiliyeti sergiledikleri için lazer cihazı uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ultraviyole ışınlar ve görünür bölgelerdeki lazer ışınları, çeşitli endüstrilerde, tıpta ameliyatlarda, veri depolamada, optik iletişimde ve eğlence amaçlı uygulamalarda kullanılmaktadır. Excimer lazerler, UV ve derin UV spektral bölgesinde yüksek ortalama çıkış gücüne sahip bazı izole dalga boylarında uyumlu ışık yayabilir, ancak

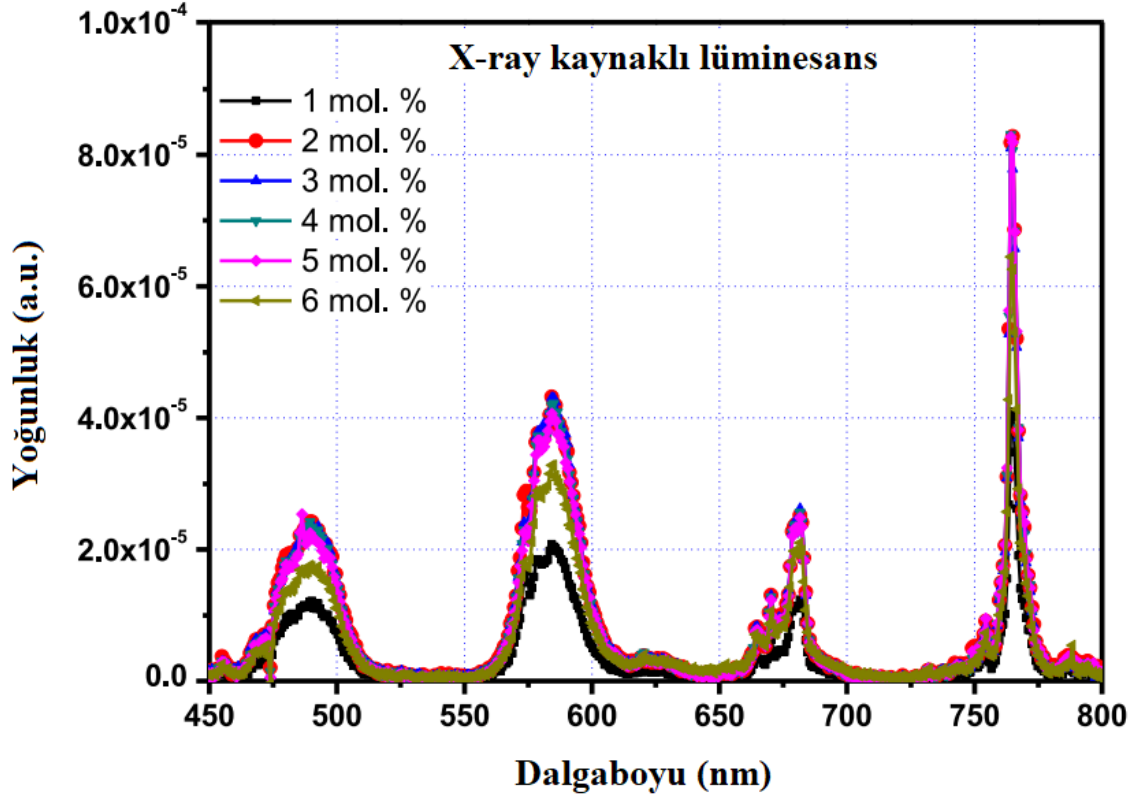
bu spektral bölgede doğrusal olmayan optik (NLO) kristallere sahip kompakt ve verimli katı hal lazerlerine hala ihtiyaç vardır. Borun önemli özellikleri arasında dar bant genişliği, geliştirilmiş ışın kalitesi, ayarlanabilirlik ve göreceli kullanım kolaylığı bulunur. UV ve derin UV spektral bölgelerindeki katı hal lazerlerinin performansı, son yirmi yılda geliştirilen boratlar gibi verimli NLO kristallerine büyük ölçüde bağlıdır [38].

İkinci harmonik kuşak (SHG), toplam veya farklı frekans karıştırma, optik parametrik salınım veya amplifikasyon için doğrusal olmayan optik (NLO) malzemelerin artan çeşitliliği, çok sayıda inorganik NLO kristalinin geliştirilmesiyle sonuçlanmıştır. Faydalı ultraviyole (UV) NLO malzemesi olarak $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ (KB5) boratlar serisinde keşfedilen ilk NLO kristalidir [39]. Daha sonra keşfedilen β -BaB₂O₄ (BBO) [40], LiB₃O₅ (LBO) [41], Sr₂B₂Be₂O₇ (SBBO) [42], BiB₃O₆ (BiBO) [43] ve Ca₄LnO (BO₃)₃ [44] dahil olmak üzere çeşitli borat kristalleri CLnOB biçiminde (Ln=Gd, La, Y), umut verici NLO kristalleri olarak incelenmiştir. Halen YAl₃(BO₃)₄:Nd [45]'de en verimli öz frekans katlama bileşiğidir. Çeşitli borat kristalleri bu nedenle lineer olmayan optik alanında çok önemli bir rol oynar [46].

Borat kristallerinde, bor atomu genellikle [BO₃]³⁻ veya [BO₄]⁵⁻ grupları oluşturan üç veya dört oksijen atomu ile koordine olur. Buna göre elektronik orbitaller, düzlemsel bir sp² veya üç boyutlu bir sp³ yapısına hibritlenir. Bor atomu için bu çeşitli yapısal olasılıklar, lineer olmayan optikte boratların çekici çok yönlülüğünün nedenlerinden biridir.

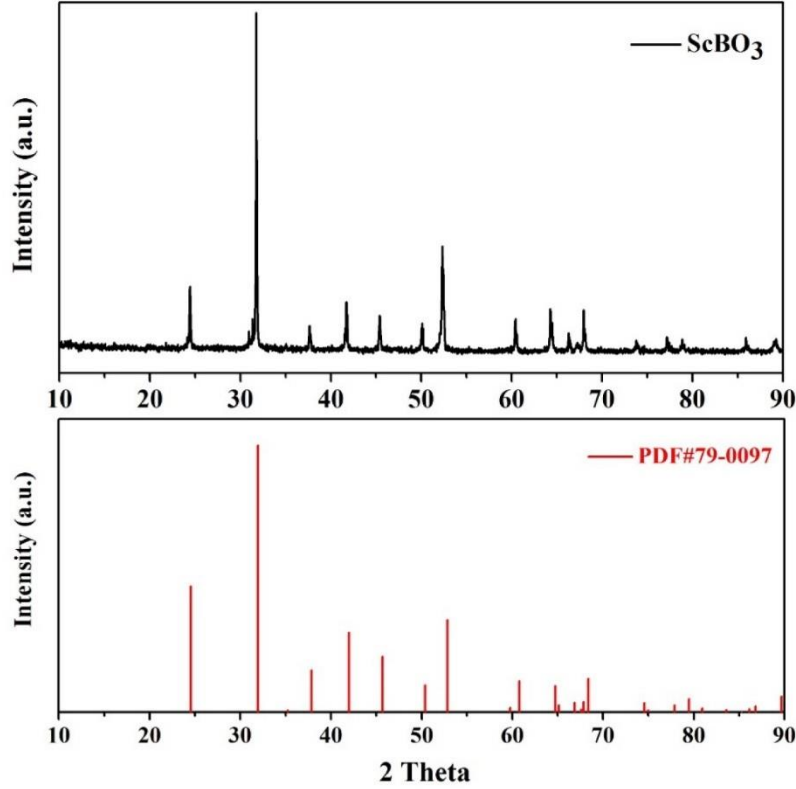
1.6 Ortoborathlı Bileşiklere Nadir Toprak Elementi Katkılama Çalışmaları

Ortoborat polikristal bir bileşik olan Li₃Sc(BO₃)₂, katı hal sentez yöntemi ile Dy₂O₃ katkılanarak Dy³⁺ iyonları çeşitli konsantrasyonlarda (%1 ila %6 mol) sentezlenmiştir. Deneysel toz X-ışını kırınım verileri ve Rietveld analizi verilerinin uyum içinde olduğu ve Dy³⁺ iyonlarının yapıya girdiği doğrulanmıştır. Lüminesans çalışmalarında, X-ışını, proton ışını ve UV ışını uyarıcı ışınlar olarak kullanılmıştır. CIE 1931 renk koordinatları ve ilişkili renk sıcaklıkları X-ışını, proton ışını ve fotolüminesans uyarımları altında tüm katkılanmış olan numuneler için belirlenmiş, elde edilen birleşik emisyon rengi, diğer birçok Dy³⁺ katkılı fosforun aksine, sıcak beyaz bölgede ortaya çıkmıştır [47]. X ışını kaynaklı lüminesans grafiği Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2: Farklı konsantrasyonlarda (%1-6 mol) Dy^{3+} ile katkılı $Li_3Sc(BO_3)_2$ fosforlarının X-ışını kaynaklı lüminesansı [47].

Yb^{3+} nadir toprak iyonu $ScBO_3$ ortoborat sistemine katkılı olduğu çalışmada uygun optik kalitede yeni bir lazer kristali ortaya çıkarılmaya çalışılmıştır. Çalışmada $Yb^{3+}:ScBO_3$ 'ün termal ve spektral özellikleri ve düşük sıcaklık emisyon spektrumları dahil olmak üzere deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Ayrıca X ışını toz kırınım grafiği çıkarılmıştır (Şekil 1.3). Sonuçlar, bu kristalin sıcaklıkla artan bir termal iletkenlik ve orta güçte lazerlerde kullanım için umut vaat eden büyük enerji depolama özellikleri sergilediğini göstermektedir. Ortaya çıkan sonuçlar, düşük ve hatta orta güçlü lazerlerdeki uygulamalar için umut verici yeni bir lazer ortamının oluştuğunu göstermiştir [48].

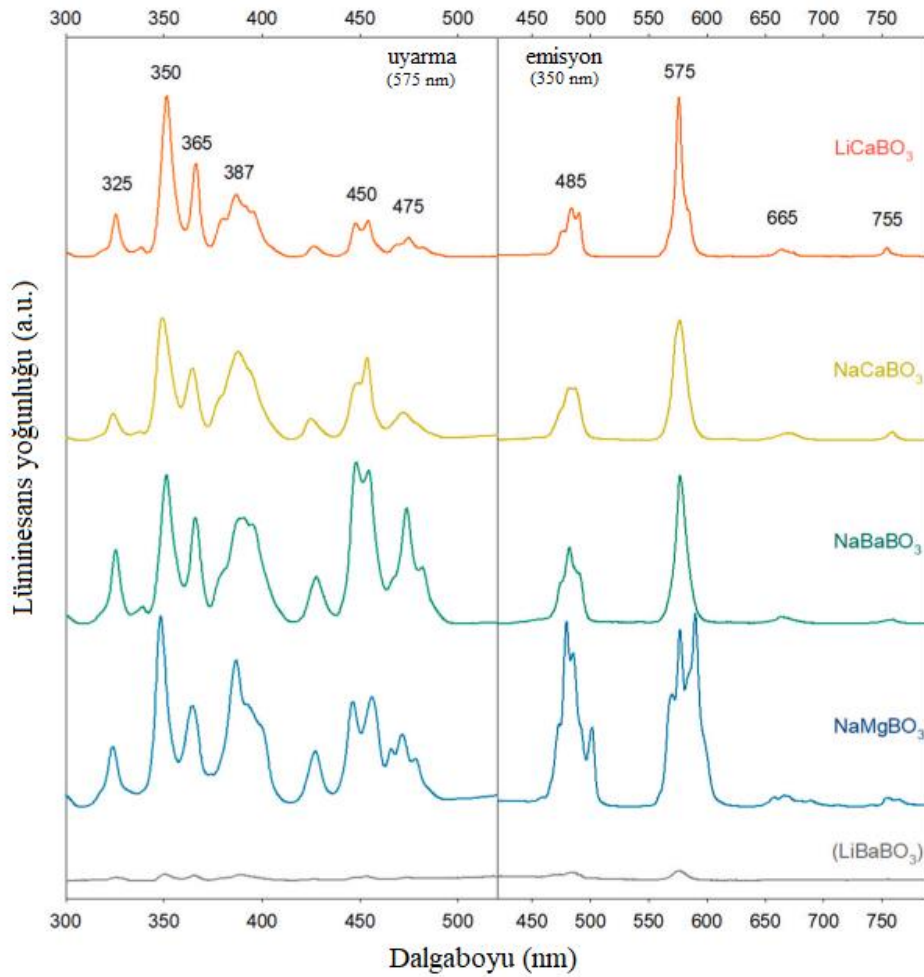


Şekil 1.3: $\text{Yb}^{3+}:\text{ScBO}_3$ kristalinin X-ışını toz kırınım modeli [48].

$\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x\text{BO}_3$, $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Bi}_x\text{BO}_3$ ve $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y\text{BO}_3$ ortoboratlarının ve $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x(\text{BO}_2)_3$, $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Bi}_x(\text{BO}_2)$ metaboratlarının sentezlendiği çalışmada bileşikler X-ışını kırınımı, IR ve lüminesans spektroskopisi ile incelenmiştir. Eu^{3+} iyon aktivatörü ve Tb^{3+} veya Bi^{3+} ile katkılama, birim hücre parametrelerinde bazı değişikliklere yol açmıştır. Bileşikler, 400-750 nm aralığında lüminesans pikleri oluşturmuştur. Eu^{3+} lüminesans spektrumu ve $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$ geçişleri ($j = 0, 1, 2, 3, 4$), Tb^{3+} veya Bi^{3+} katkı iyonlarının konsantrasyonu değişse de, aynı kalmıştır. Tb^{3+} iyonunun konsantrasyonunun daha da artması, tüm fosforların lüminesansında bir azalmaya yol açmıştır. $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ ve $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x\text{BO}_3$ ortoboratlarına %5 kadar Bi^{3+} eklenmesi, lüminesans yoğunluğunda artışa neden olmuştur [49].

$X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ve $Z = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ elementlerinin stokiyometrik bileşimi olan XZBO_3 'ün Dy^{3+} katkılandığı alkali-alkali toprak ortoboratlarının lüminesans özelliklerinin araştırıldığı çalışmada, XRD spektrum grafikleri LiMgBO_3 , LiCaBO_3 , LiBaBO_3 , NaMgBO_3 , NaCaBO_3 , NaBaBO_3 ve KMgBO_3 bileşiklerinin yüksek saflıkta üretilebildiğini göstermiştir. LiCaBO_3 , NaMgBO_3 , NaCaBO_3 ve NaBaBO_3 için nispeten daha şiddetli lüminesans gözlemlenmiştir.

LiCaBO₃, NaCaBO₃ ve NaBaBO₃'ün foto-lüminesans spektroskopisi, 575 nm civarında sarı spektral aralıkta belirgin emisyon tepe noktası ile tipik Dy³⁺ emisyonu Şekil 1.4'teki grafikte gösterilmiştir. Yaklaşık 485 nm'de (camgöbeği) daha az şiddetli bir tepe gözlemlenmiştir. Dy³⁺:NaMgBO₃'ün lüminesans emisyon spektrumu çok farklı olmuştur: burada en yüksek emisyon şiddeti yaklaşık 485 nm'de gözlenmiştir. İncelenen diğer kristal fazlardaki alkali toprak konumlarından çok daha yüksek bir simetriye sahip olan bu kristal fazda Dy³⁺ iyonlarının Na konumlarını işgal ettiği öne sürülmüştür. Şekil 1.4'te LiCaBO₃, NaCaBO₃, NaBaBO₃, NaMgBO₃ ve LiBaBO₃ numunesinin Dy³⁺ uyarma ve emisyon spektrumları gösterilmiştir [50].

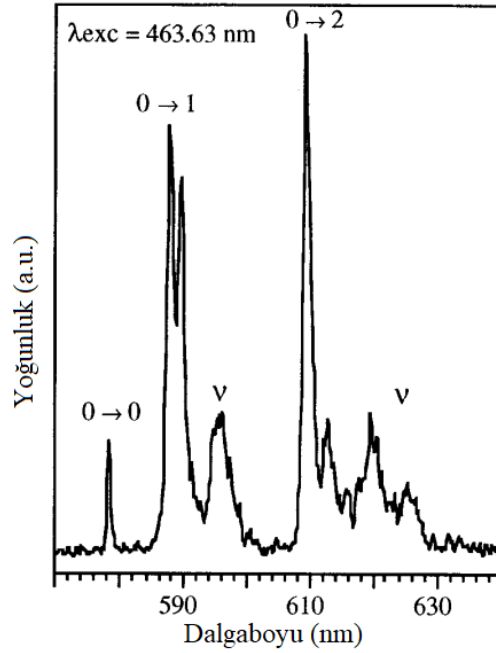


Şekil 1.4: LiCaBO₃, NaCaBO₃, NaBaBO₃, NaMgBO₃ ve LiBaBO₃ numunesinin Dy³⁺ uyarma ve emisyon spektrumları [50].

Praseodimyum ortoborat λ -PrBO₃, 3 GPa ve 800°C'lik yüksek basınç/ yüksek sıcaklık koşulları altında Pr₆O₁₁, B₂O₃ ve PrF₃'ten sentezlenmiştir. Kristal yapısı, oda sıcaklığında tek kristalli X-ışını kırınım verileriyle belirlenmiştir. Bileşik, kafes parametreleri a=577.1,

b= 506.7, c= 813.3 pm ve $V= 0.2378 \text{ nm}^3$, $R_1= 0.0400$ ve $wR_2= 0.0495$ ile ortorombik aragonit tipi yapıda kristalleşmiştir. Trigonal-düzlemsel BO_3 grupları içinde, ortalama B–O mesafesi 137.2 pm'dir. $600 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ aralığında $\lambda\text{-PrO}_3$ kristal tozunun FTIR spektrumu incelenmiştir. FTIR spektrum grafiği ile literatür verileri arasında benzerlik olduğu tespit edilmiştir [51].

Nadir toprak iyonlarının iyonik yarıçapına bağlı olarak, ortoboratlar LnBO_3 ve H-LnBO_3 olarak adlandırılan üç farklı kristal form sergilemektedir. H-LnBO_3 boratın ($\text{Ln}=\text{La, Nd, Sm}$ ve Eu) sıcaklık ve sentez yöntemine (katı hal reaksiyonu ve ıslak işlem) karşı karşılaştırmalı bir çalışması rapor edilmiş, X-ışını kırınımı, IR spektroskopisi ve fotoluminesans ile karakterize edilmiştir. Çalışma, Eu^{3+} ile katkılı H-LaBO_3 ortoboratın luminesans özelliklerinin incelenmesiyle tamamlanmıştır. Şekil 1.5'te 14 K'da %5 mol Eu katkılı H-LaBO_3 'ün zaman çözümü emisyon spektrumu gösterilmiştir [52].



Şekil 1.5: 14 K'da %5 mol Eu katkılı H-LaBO_3 'ün zaman çözümü emisyon spektrumu [52].

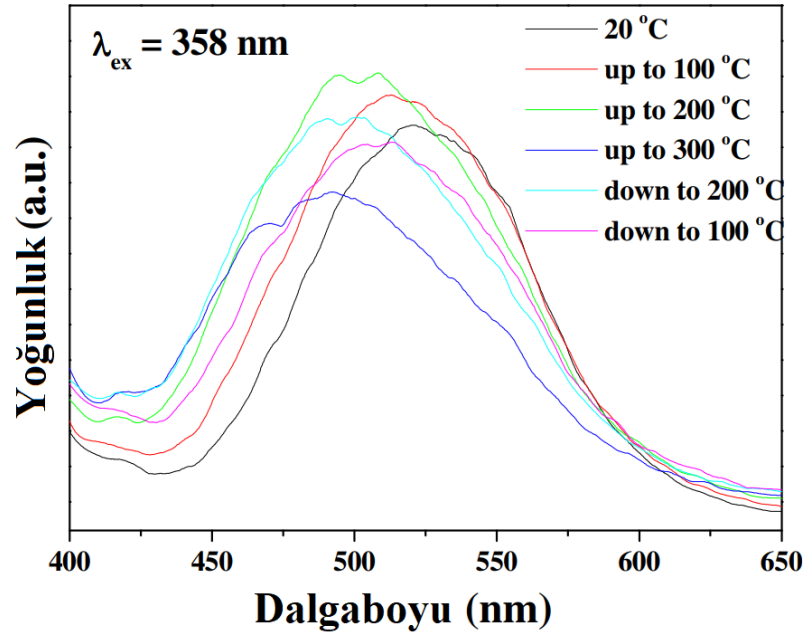
Tek fazlı beyaz ışık yayan fosfor $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5: \text{Dy}^{3+}$ (CLBD), katı hal reaksiyonu yoluyla hazırlanmıştır. Dy^{3+} 'un $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ bileşiğinde La^{3+} yerine gelecek şekilde eklenmesi, x-ışını kırınımı ve Rietveld yapısal iyileştirme çalışmaları ile doğrulanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan incelemede homojen olmayan ve düzensiz bir morfoloji

ortaya konulmuştur. Optik spektrum analizi, CLBD'nin ultraviyole (UV) ışık tarafından verimli bir şekilde uyarılabileceğini ve Dy^{3+} 'nin $4f-4f$ geçişlerinden kaynaklanan mavi ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (~485 nm) ve sarı ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (~575 nm) emisyonların birleşimine bağlı olarak beyaz ışık yayabileceğini göstermiştir. CLBD'yi AlInGaN LED'e dahil ederek, yüksek verimli katı hal beyaz aydınlatma lambaları için spektral ve verimlilik gereksinimlerini karşılayan beyaz ışığı elde edilebileceği düşünülmektedir. Tüm sonuçlar, CLBD'nin beyaz UV-LED'ler için umut verici bir aday olarak hizmet edebileceğini göstermiştir [53].

Çift perovskit yapılı bir dizi Dy^{3+} iyon katkılı Sr_2CaWO_6 fosforu, geleneksel yüksek sıcaklık katı hal yöntemiyle sentezlenmiştir. Dy^{3+} ile konak kafes arasında önemli bir enerji transferi olduğu ve 451 nm (mavi), 500 nm (camgöbeği), 600 nm (turuncu), 672 nm (kırmızı) ve 766 nm (kızılötesi) 'de emisyon piklerinin yoğunluklarının Sr_2CaWO_6 'daki Dy^{3+} iyonunun katılanma miktarı ayarlanarak değiştirilebileceği bulunmuştur. Dy^{3+} iyon katkılı Sr_2CaWO_6 fosforlarının ilişkili renk sıcaklığı, katılanan Dy^{3+} iyonunun miktarı ile ayarlanabileceği bulunmuştur. %1.00 mol Dy^{3+} 'da optimal katılanmanın ardından, 310 nm'de uyarma altında (0.34, 0.33) kromatiklik koordinatlı beyaz ışık yayılmıştır. Böylece Dy^{3+} katkılı Sr_2CaWO_6 'da tek bileşimli beyaz emisyon gerçekleştirilmiştir [54].

Nadir toprak iyonu ile aktifleştirilmiş fosfor malzemeler açısından araştırılan yeni bir kloroborat bileşikler ailesi, geleneksel yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonu ile sentezlenmiştir. İlgili makalede kloroborat fosforlarının $Ba_2Ln(BO_3)_2Cl:Eu^{2+}$ ($Ln = Y, Gd$ ve Lu) kristal ve optik özellikleri rapor edilmiştir. X-ışını kırınım çalışmaları, $Ba_2Ln(BO_3)_2Cl$ 'deki Ln^{3+} bölgelerinin $Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ ve Yb gibi diğer daha küçük üç değerlikli nadir toprak iyonları ile başarılı katılanma doğrulamıştır. $Ba_2Ln(BO_3)_2Cl$ ($Ln = Y, Gd$ ve Lu) için Rietveld analizi ile ayrıntılı yapı bilgisi ortaya konulmuştur. Bu bileşikler, Eu^{2+} katılandıktan sonra ilgi çekici fotoluminesans (PL) özellikleri sergilemiştir. $Ba_2Ln(BO_3)_2Cl:Eu^{2+}$ fosforları, $Ba_2Y(BO_3)_2Cl:Eu^{2+}$, $Ba_2Gd(BO_3)_2Cl:Eu^{2+}$ ve $Ba_2Lu(BO_3)_2Cl:Eu^{2+}$ için 365 UV ışık uyarımı altında sırasıyla 526, 548 ve 511 nm'de pik dalga boylarına sahip mavimsi, yeşil/yeşilimsi, sarı ışık emisyonu sergilemiştir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla, emisyon bantları, artan bant genişlikleri ve hafifçe azalan emisyon yoğunlukları ile mavi kaymalar göstermişlerdir. Bu kloroborat fosfor serisinin, beyaz ışıklı UV-LED'lerde iyi bir dalga boyu dönüşüm fosforu olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Şekil 1.6'da $Ba_2Y(BO_3)_2Cl:0.03Eu^{2+}$ 'nın önce oda

sıcaklığından 300 °C'ye, sonra da 100°C'ye kadar emisyon spektrumu değişimi grafiği gösterilmiştir [55].



Şekil 1.6: Ba₂Y(BO₃)₂Cl:0.03Eu²⁺'nin oda sıcaklığından 300 °C'ye ve ardından 100°C'ye kadar emisyon spektrumu değişimi [55].

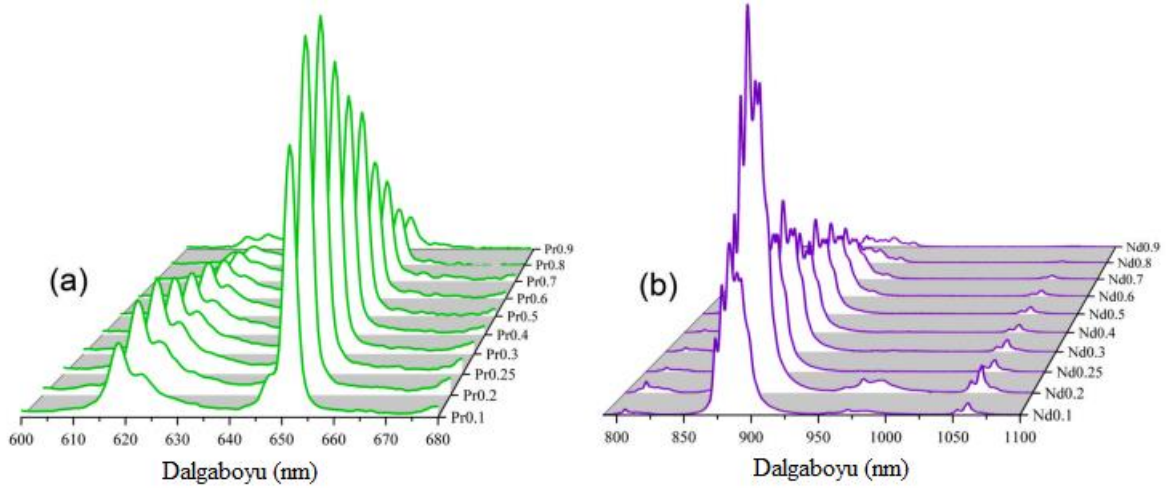
Nadir toprak elementlerinden (Dy³⁺) iyon dope edilmiş (BaB₄O₇) bileşiği katıhal sentez yöntemi ile üretilmiştir. Bileşiğin lüminesans özellikleri, kristal ve kimyasal yapısı incelenmiştir. Dy³⁺ iyonlarının BaB₄O₇ bileşiklerine başarılı bir şekilde yerleştiği doğrulanmıştır. FTIR sonuçları baryum tetraboratın sahip olduğu düzlemsel borat yapısını desteklemiştir. 351 nm'de uyarılan BaB₄O₇:Dy³⁺ bileşiklerinin emisyon spektrumu 430-700 nm aralığında mavi ışığa 463 nm, sarı ışığa 575 nm ve zayıf pik 683 nm gözlemlenmiştir [56].

Bi³⁺ ve Dy³⁺ ortak katkılı YBO₃ fosforları, 900 °C'de katı hal reaksiyon yöntemiyle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Bi³⁺ ve Dy³⁺ iyonları birlikte YBO₃'e katılandığı, gelişmiş sarı emisyon bandı oluştururken mavi emisyon bandı nispeten değişmeden kalmıştır. Çalışılan malzemelerin emisyon yoğunlukları, farklı Bi³⁺ iyon konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak araştırılmış, sonuçlar floresan lambalardaki fosforlar için potansiyel bir uygulama olduğunu gösteren 270 nm'lik UV ışığı ile verimli bir şekilde uyarılabileceklerini göstermiştir [57].

Bileşimi $\text{NaBaBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ olan bir ortoborat fosfor katı hal sentezi kullanılarak elde edilmiştir. Bu fosforlar, kristal kimyasına dayalı olarak beklendiği gibi 360 nm UV ışığı kullanılarak uyarıldığında parlak mavi bir emisyon üretir. Uyarma kaynağı olarak 370 nm UV-LED kullanıldığında $\text{NaBaBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ mavi fosfor, $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ yeşil fosfor ve $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ kırmızı fosfor olarak kullanılmış ve bu şekilde yüksek kaliteli beyaz LED oluşturulmuştur. Bu sonuçlar $\text{NaBaBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ da yeşil emisyon raporuyla çelişmektedir. Bu nedenle, birleşik kristal-kimyasal analiz ve hesaplama değerlendirilmesi yapılmıştır. Sonuçlar, farklı optik özelliklerin olası kökenini, farklı kristalografik bölgelerde ikame edilen nadir toprak iyonundan kaynaklanabileceğini göstermiştir [58].

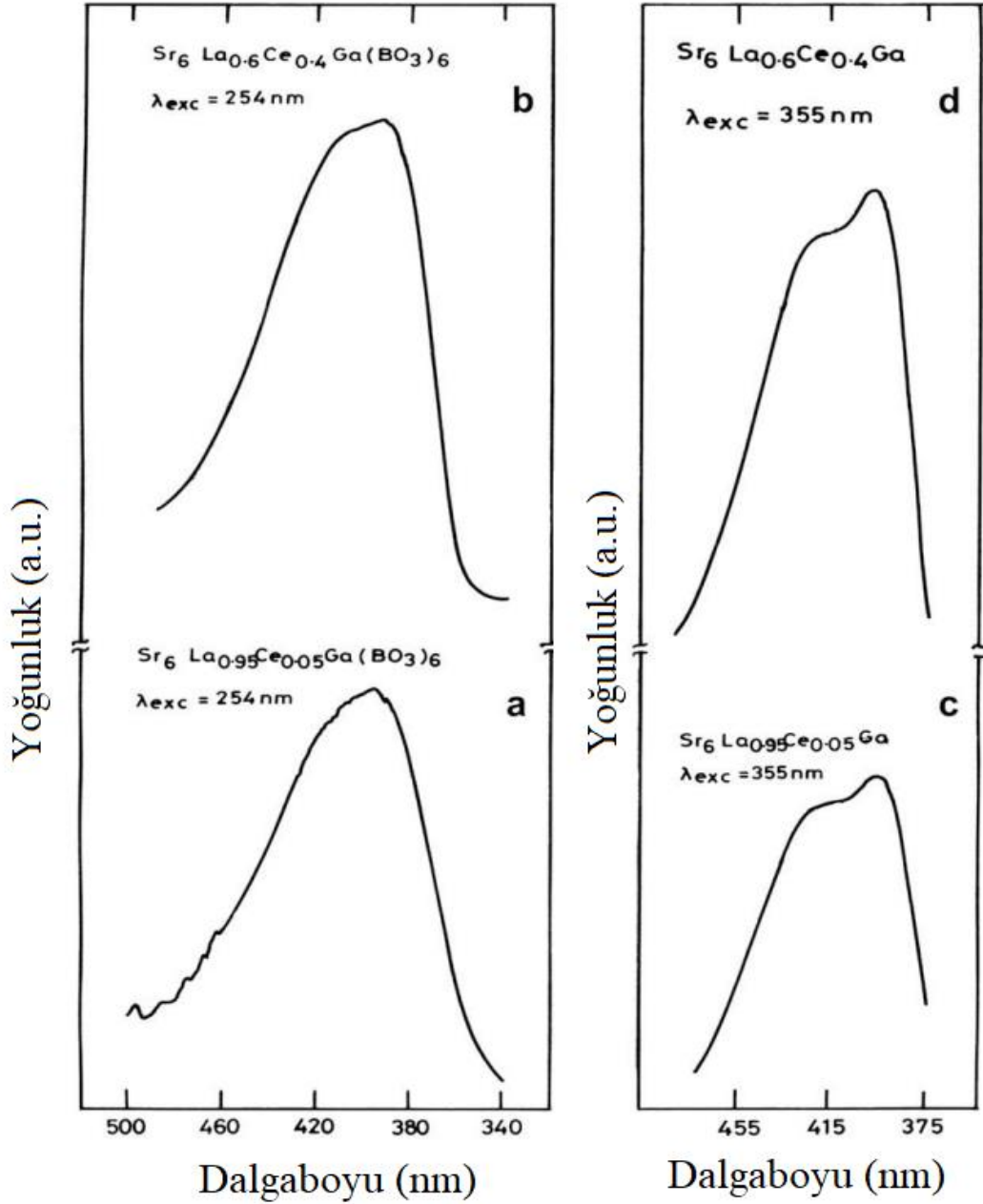
$\text{YBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$, $\text{LuBa}_3(\text{BO}_3)_3$, $\alpha\text{-YBa}_3(\text{BO}_3)_3$ ve LuBO_3 tozlarının örnekleri yüksek sıcaklıkta katı hal reaksiyon yöntemleri ile sentezlenmiş ve X-ışını uyarımlı lüminesans özellikleri araştırılmıştır. İncelenen tüm materyaller, 300-550 nm dalga boyu aralığında geniş bir emisyon bandı göstermektedir ve tepe merkezleri $\text{YBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ ve $\text{LuBa}_3(\text{BO}_3)_3$ için yaklaşık 385 nm, $\alpha\text{-YBa}_3(\text{BO}_3)_3$ için 415 nm ve LuBO_3 için 360 nm'dir [59].

$\text{RBO}_3 - \text{ScBO}_3$ diyagramları ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$ ve Nd) katı hal sentezi ile sentezlenmiş ve bu sistemlerde $\text{RSc}_3(\text{BO}_3)_4$, RBO_3 ve ScBO_3 'e dayalı katı çözümler tanımlanmıştır. $\text{RSc}_3(\text{BO}_3)_4$ 'ün tek kristalleri, $\text{LiBO}_2\text{-LiF}$ akışından spontan kristalizasyon yöntemiyle büyütülmüştür. Pr ve Nd içeren boratlar, Pr^{3+} : $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (~ 620 nm) ve $^3\text{P}_0 \rightarrow ^2\text{F}_2$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ (~ 655 nm) ve Nd^{3+} kaynaklı $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (875 nm) ve $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (1055 nm) elektron geçişleri ile ilişkili kırmızı/IR aralığında tipik lüminesansa sahip olduğu, ayrıca lüminesans yoğunluğu büyük ölçüde floroforların konsantrasyonuna bağlı olduğu görülmüştür. Şekil 1.7'de sentezlenen $\text{RBO}_3 - \text{ScBO}_3$ örneklerinin ($\text{R} = \text{Pr}$ (a), Nd (b)) fotolüminesans spektrumları gösterilmiştir [60].



Şekil 1.7: 1300 °C'de sentezlenen RBO₃ - ScBO₃ örneklerinin (R = Pr (a), Nd (b)) PL spektrumları [60].

Ce³⁺ ile aktive edilmiş Sr₆MGa(BO₃)₆ tipi boratlar üzerinde fotolüminesans çalışmaları [A = Sr; M = La, Gd, Lu; M' = Ga; M yerinde Ce³⁺], Sr₆YAl(BO₃)₆ [A = Sr; M = Y; M' = Al; Y bölgesinde Ce³⁺], LaSr₅YMg(BO₃)₆ [A = La, Sr; M = Y; M' = Mg ve La³⁺ yerinde Ce³⁺] ilk kez gerçekleştirilmiştir ve bu bileşikler indirgeyici atmosfer altında katı hal reaksiyonu ile sentezlenmiş, toz XRD, TG/DT, yoğunluk, parçacık boyutu, SEM, FTIR ve fotolüminesans teknikleri ile karakterize edilmiştir. Fotolüminesans spektrum grafiği Şekil 1.8'de gösterilmiştir. Düşük ve yüksek Ce³⁺ konsantrasyonları ile aktive edilen Sr₆LaGa(BO₃)₆'nın fotolüminesansı incelenmiş, iki yeni bileşik Sr₆CeGa(BO₃)₆ ve CeSr₅YMg(BO₃)₆ da sentezlenmiş ve incelenmiştir. Fotolüminesans çalışmalarında, 254 ve 355 nm uyarım altında, tüm bu bileşikler 400-420 nm civarında verimli mavi emisyon sergilemiştir. Bu bileşiklerin 254 nm uyarım altındaki lüminesans özellikleri, bilinen mavi lambda fosforları Ca₅(PO₄)₃F:Sb³⁺, Sr₂P₂O₇:Eu²⁺, Sr₅(PO₄)₃Cl:Eu²⁺ ile benzer sonuçlar vermiş ve 355 nm uyarım altındaki lüminesans bilinen mavi TV fosforu ZnS:Ag⁺ ile benzer gerçekleşmiştir. Bu çalışmada borat fosforlarının düşük basınçlı cıva buharlı (lpmv) lambalarda ve televizyon tüplerinde mavi bileşen olarak kullanılabilceği gösterilmiştir [61].

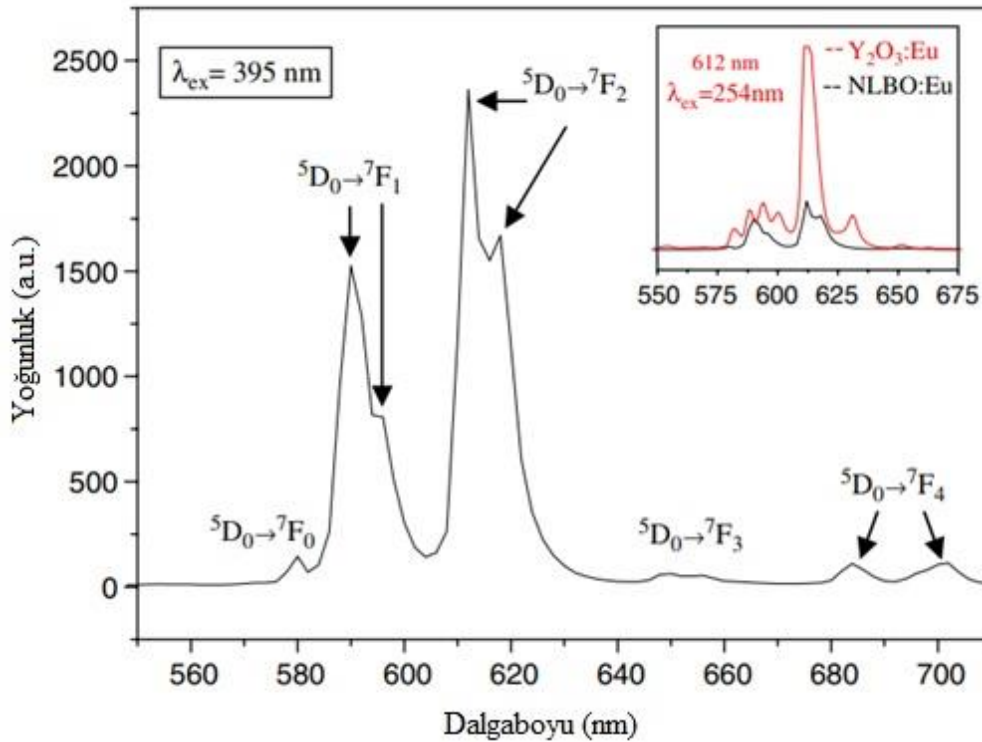


Şekil 1.8: (a) $Sr_6La_{0.95}Ce_{0.05}Ga(BO_3)_6$ ve (b) $Sr_6La_{0.6}Ce_{0.4}Ga(BO_3)_6$ 'nin 254 nm uyarımı altında emisyon spektrumları. (c) $Sr_6La_{0.95}Ce_{0.05}Ga(BO_3)_6$ ve (d) $Sr_6La_{0.6}Ce_{0.4}Ga(BO_3)_6$ 'nin 355 nm uyarımı altında emisyon spektrumları [61].

Katı hal reaksiyonu ile sentezlenen yeni Ce^{3+} ve Tb^{3+} ortak katkılı $Na_3La_2(BO_3)_3$ fosforu, Ce^{3+} ($5d$) seviyesinden Tb^{3+} (5D_3) seviyesine bir rezonans enerji transferine karşılık gelen yeşil bölgede 480 ila 650 nm arasında zenginleştirilmiş emisyon spektrumu sergilemiştir. Fosforun faz karakterizasyonları ve lüminesans özellikleri incelenmiş, enerji transfer mekanizmasının bir elektrik dipol-dipol etkileşimi olduğu gösterilmiştir. Deneysel sonuç,

optimum Ce^{3+} ve Tb^{3+} katkılanma konsantrasyonlarının sırasıyla %15 ve %10 olduğunu göstermiştir [62].

$Na_3La_2(BO_3)_3$ (NLBO), geniş şeffaflık aralığı ve yüksek hasar eşiği ile gelecek vaat eden bir NLO malzemesi olarak ilk kez katkılanma yapılmıştır. Lantanid iyonları (Tb^{3+} ve Eu^{3+}) iyonları NLBO fosforlarına katı hal reaksiyonu ile dope edilmiştir. Ln katkıli ($Ln=Tb^{3+}$, Eu^{3+}) sodyum lantan boratın lüminesans özellikleri UV ışını uyarımı altında araştırılmıştır. Emisyon spektrumu, NLBO kristalindeki Eu^{3+} iyonlarının lokal çevrelerini araştırmak için kullanılmıştır. Kırmızı fosfor için, NLBO: Eu^{3+} , ölçülen baskın emisyon piki, Eu^{3+} 'nin $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ geçişine atfedilen 613 nm'de gerçekleşmiştir. Lüminesans, NLBO kristal kafesindeki Eu^{3+} 'nin yerel simetrisinin inversiyon merkezine sahip olmadığını göstermektedir. 395 nm dalga boyunda UV uyarımı altında NLBO: Eu^{3+} 'nin optimum Eu^{3+} konsantrasyonu yaklaşık %30 mol'dür. Yeşil fosfor, NLBO: Tb^{3+} , 252 nm uyarılmış ışıkla 543'te parlak yeşil emisyon göstermiştir. Ölçülen konsantrasyon söndürme eğrisi, NLBO'daki maksimum Tb^{3+} konsantrasyonunun yaklaşık %20 olduğunu göstermiştir. Çalışmadaki Ln katkıli NLBO'nun (Tb^{3+} ve Eu^{3+}) lüminesans mekanizması analiz edilerek Şekil 1.9'daki grafikte gösterilmiştir [63].



Şekil 1.9: %30 Eu katkılanmış NLBO emisyon spektrumu. (EX yarığı: 2.5 nm; EM yarığı:2.5 nm) [63].

1.7 Nadir Toprak Elementleri

Nadir toprak elementlerinin birçok benzer özelliği vardır ve bu jeolojik tortularda sıklıkla birlikte bulunmalarına neden olur. Birçoğu tipik olarak oksit bileşikleri olarak satıldığı için "nadir toprak oksitleri" olarak da adlandırılırlar. Son derece kararsız prometyum elementi hariç, nadir toprak elementleri yer kabuğunda nispeten yüksek konsantrasyonlarda bulunur ve seryum, milyonda 68 parça ile yer kabuğunda en bol bulunan 25. elementtir. Şekil 1.10'de gösterildiği gibi, nadir toprak elementleri, periyodik element tablosunda lantan ile başlayan, skandiyum ve itriyumu içeren 17 elementten oluşan bir gruptur. Yer kabuğunda orta derecede bol miktarda bulunurlar, ancak bu onları ekonomik olarak kullanılabilir hale getirecek kadar yoğun değildir [64].

Şekil 1.10, periyodik element tablosunu göstermektedir. Tablo, elementlerin atom numaraları, sembolleri ve isimleri ile düzenlenmiştir. Elementler, Yan metal, Ametal, Metaller (Alkali metal, Alkali toprak metalleri, Lantanit Aktinit, Geçiş metalleri, Ara geçiş metalleri) ve Diğer ametaller (Halkenler, Soygaz) olarak sınıflandırılmıştır. Nadir toprak elementleri (HREE ve LREE) aşağıdaki gibidir:

Ağır nadir toprak elementleri, HREE							Hafif nadir toprak elementleri, LREE									
39	64	65	66	67	68	69	70	71	21	57	58	59	60	61	62	63
Y	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
88,9058	157,25	158,925	162,5	164,930	167,259	168,934	173,054	174,966	44,9559	138,905	140,116	140,907	144,242	(145)	150,36	151,964

Şekil 1.10: Periyodik tablodaki nadir toprak elementleri.

Nadir toprak elementleri, hibrit arabalardan rüzgar türbinlerine ve dizüstü bilgisayarlara kadar günümüz teknolojilerinin çoğunun temel bileşenlerinden biridir. Nadir toprak elementler savunma sanayisi, elektronik, enerji sistemleri vb. alanlarda kilit uygulamalar bulmaktadır. Örneğin, nadir topraklardan yapılan mıknatıslar, geleneksel olanlardan çok daha güçlüdür. Her yerde bulunan pil malzemesi haline gelen lityum gibi kritik enerji unsurları (ECE) ile birlikte, nadir toprak elementleri sürdürülebilir enerji sistemleri için gerekli olan stratejik unsurlar olarak ortaya çıkmıştır. Nadir toprak elementleri, nükleer, savunma, bilgi teknolojisi (BT) ve yeşil enerji seçenekleri (rüzgar, güneş, elektrikli araçlar

ve diğerleri) gibi çeşitli endüstrileri sürdürmek için stratejik ve kritik öneme sahiptir [64, 65].

Nadir Toprak Elementleri, 17 elementten oluşmaktadır (skandiyum (Sc), itriyum (Y) ve periyodik tabloda atom numaraları 57'den 71'e kadar olan 15 element, yani erbiyum (Er), lantan (La), iterbiyum (Yb) seryum (Ce), praseodimyum (Pr), neodim (Nd), prometyum (Pm), europiyum (Eu), gadolinyum (Gd), terbiyum (Tb), disprosyum (Dy), holmiyum (Ho), tulyum (Tm), samaryum (Sm) ve lutesyum (Lu)). Tablo 1.2'de nadir toprak elementlerinin kullanım alanları gösterilmiştir.

Tablo 1.2: Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları.

Atom Numarası	Element	Sembol	Kullanım Alanları
21	Skandiyum	Sc	Havacılık bileşenleri,
39	İtriyum	Y	Lazerler, mikrodalga filtreler
57	Lantan	La	Kamera lensleri, pil elektrotları
58	Seryum	Ce	Petrol rafinerilerinde
59	Praseodimyum	Pr	Mıknatıslar, lazerler, karbon aydınlatma
60	Neodim	Nd	Mıknatıslar, lazerler, seramik kapasitörler
61	Prometyum	Pm	Nükleer piller
62	Samaryum	Sm	Mıknatıslar, lazerler, nötron yakalama
63	Europiyum	Eu	Fosfor, lazerler, NMR üniteleri
64	Gadolinyum	Gd	Bilgisayar hafızaları, Mıknatıslar, lazerler,
65	Terbiyum	Tb	Floraslan lambalar, fosfor, lazerler
66	Disprosyum	Dy	Mıknatıslar, lazerler
67	Holmiyum	Ho	lazerler
68	Erbium	Er	Vanadyum çelik, lazerler,
69	Tulyum	Tm	Portatif X ray makineleri
70	İterbiyum	Yb	Kimyasal indirgenler, kızılötesi lazer
71	Lutesyum	Lu	PET tarama dedektörleri,

Nadir Toprak Elementleri (REE), özellikleri benzer olsa da iki gruba ayrılırlar. Hafif elementler 57 ila 63 atom numaralı (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm ve Eu) ve ağır elementler 64 ila 71 atom numaralı (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ve Lu) elementlerdir. REE'ler yüksek yoğunluk, yüksek erime noktası, yüksek iletkenlik ve yüksek termal iletkenlik özelliklerine sahiptir. Bir dizi nadir toprak minerali, değişken miktarlarda toryum ve uranyum içerir. REE'nin başlıca kaynakları, bastnaezit (karbonatitler ve ilgili magmatik kayalarda oluşan bir florokarbonat), mineral kum yataklarında yaygın olarak bulunan ksenotim (itriyum fosfat), alkali magmatik kayalarda oluşan loparit ve monazittir (bir fosfat). Nadir toprak elementleri diğer birçok mineralde bulunur ve fosfat kayalarından ve kullanılmış uranyum saflaştırılmasında yan ürünler olarak geri kazanılabilir. ABD, Brezilya, Güney Afrika ve Hindistan'da çıkarılan monazit, nadir toprak elementlerinin ve toryumun başlıca kaynağıdır [65].

1.8 Katıhal Reaksiyonu Yöntemi

Katıhal reaksiyonu yöntemi, istenen ürünü oluşturmak üzere reaksiyona giren iki uçucu olmayan katının ısıtılmasından oluşur. Katıhal reaksiyonu yöntemi, başlangıç malzemelerinden kimyasal reaksiyon sonucu yeni bir madde oluşturmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Katıhal yöntemi, çok farklı malzemeleri hazırlamak için kullanılabilir (karışık metal oksitler, sülfürler, nitrürler, alüminosilikatlar vb.). Nihai ürünler, enerji ve elektronik uygulamalar için yaygın olarak kullanılan polikristal malzemeler, tek kristaller, camlar ve ince film malzemeleri içerir. Katıhal reaksiyonunun hızı, yapısal özellikler, reaktanların şekli ve yüzey alanı, difüzyon hızı ile ilişkili termodinamik özellikleri gibi reaksiyon koşullarına bağlıdır. Nihai malzemelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri, kimyasal öncüler ve hazırlama teknikleri ile değişkenlik gösterir.

Katıhal yöntemi, malzeme sentezi için en eski sentetik prosedürlerden biridir. Yöntem için seçilen sıcaklık ve süre birçok faktöre bağlıdır. İstenen ürünü elde etmek için başarılı bir katıhal sentezi tasarlamak için tüm bu faktörlerin kapsamlı bilgisi gereklidir. Katıhal reaksiyonu yöntemi geleneksel olarak inorganik bileşikler hazırlamak için kullanılmaktadır. Bu yöntem, kolayca ölçeklenebilen ve takip edilmesi zor olmayan tekniklerden biridir [66]. Ayrıca yüksek sıcaklıklar ve solventsiz koşullar altında çok elementli fazlara esneklikleri nedeniyle yüksek uygulama potansiyeline sahiptir [67].

Katı hal sentezinin en geleneksel yoludur ve bugün bile en çok kullanılan yöntem olduğu söylenebilir, örneğin tüm yeni yüksek kritik sıcaklık süper iletkenleri ilk kez bu şekilde yapılmıştır. Katı hal reaksiyonlarının çoğu, oda sıcaklığında çok yavaş bir hızda meydana gelir ve hatta pratikte hiçbir reaksiyon oluşmaz. Bu nedenle bu reaksiyonların çoğu, reaksiyonun yeterli sürede gerçekleşmesi için reaksiyon hızını artırmak için yüksek sıcaklıklar gerektirir [68].

Katı hal reaksiyon yönteminde pahalı ekipman gerekmediğinden, bu yöntemin ana maliyetleri, kullanılan başlangıç malzemeleri ve ısıtma işlemi için enerji kullanımından kaynaklanmaktadır. Isıtma kapları, havanlar ve fırınlar uzun süre dayanır ve nadiren değiştirilmesi gerekir. Katı hal reaksiyonu reaksiyonları için katı formdaki reaktanları bulmak oldukça kolaydır, çünkü bunların çoğu normal şartlar altında özellikleri sabit olan maddelerdir. Katı hal reaksiyonları için kullanılacak çok sayıda farklı tipte oksijen veya karbonat bileşiği vardır. Ayrıca yöntem endüstriyel ve laboratuvar ölçeğinde kullanılabilir. Karışık metal oksitler, sülfürler, nitrürler, alüminosilikatlar gibi birçok malzeme türü bu şekilde sentezlenebilir. Katı hal reaksiyonu, reaksiyon yeterince uzun sürerse verimin her zaman yüksek olmasıyla diğer reaksiyonlardan ayrılır [69].

Katı hal reaksiyon yönteminin temel sorunu katı maddelerdeki difüzyondur. Malzemeler öğütülüp pelet haline getirilse de, moleküllerin katı halde malzemedan diğerine difüzyonu reaksiyonu sınırlayıcı faktördür. Bu reaksiyonların çoğunun çok fazla zaman ve yüksek sıcaklık gerektirmesinin nedeni de budur. Yüksek sıcaklığın uzun süre kullanılması da yüksek miktarda enerji tüketecek ve bu da bu yöntemin kullanım maliyetlerini arttırabilecektir. Diğer bir problem ise reaksiyon mekaniğinin çoğunun hala bilinmemesidir. Ayrıca, reaksiyon başladıktan sonra reaksiyonun izlenmesi zordur. Sonuçta nihai ürün ancak ölçülebilir ve istenen reaksiyonun elde edilip edilmediği görülebilir. Bu nedenle, reaksiyon parametrelerini değiştirmek ve en başta kullanılan malzemelerde kirlilik olmayan saf maddeler kullanmak en uygun olanıdır [68].

Katı hal reaksiyonu için malzeme seçerken, reaksiyonun fizibilitesi ve hızı göz önünde bulundurulmalıdır. Başlangıç malzemelerinin yapısı, yüzey alanı, reaktivite ve reaksiyonla ilişkili serbest enerji değişimi dikkate alınması gereken hususlardır. Ayrıca reaksiyon koşulları da dikkate alınmalıdır. Reaksiyon sıcaklığı, basıncı ve reaksiyon atmosferi, ne tür bir ürünün, hangi zamanda ve hangi bileşimden elde edileceğini belirleyen parametrelerdir.

Reaksiyon atmosferi, çoğu durumda nihai ürünün bileşimini belirleyecek olan inert, oksitleyici veya indirgeyici olabilir. Verilen reaksiyon parametrelerinde termodinamik olarak en kararlı ürün oluşacaktır [70].

Katıhal reaksiyonu yöntemi için önce kurutulmuş başlangıç malzemeleri istenilen miktarlarda tartılır ve daha sonra genellikle havan ve havaneli kullanılarak birlikte öğütülür. Bu genellikle başlangıç malzemesinden küçük miktarlarda (20 g'ın altında) yapılır ve daha yüksek miktarlar için bilyalı değirmen kullanılmaktadır. Malzemelerin karıştırılmasına yardımcı olmak için az miktarda uçucu solvent kullanılabilir. Çoğu zaman çözücü ya aseton ya da etanoldur. Bunlar birlikte, çözücü buharlaştıktan sonra katı karışıma dönüşen bir bulamaç oluşturur. Genellikle öğütülmüş kuru toz karışımı daha sonra bir pelet halinde preslenir. Bu, malzemelerin reaksiyona girmesi için temas alanını artırır, bu da difüzyon ve reaksiyon hızını artırır [70].

Daha sonra karışım, kimyasal olarak tepkimeye girmeyen ve yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemedir (platin, altın veya zirkonyum oksit gibi metaller veya oksitlerden) yapılmış bir kaba konur. Düşük ısı reaksiyonları için nikel veya alüminyum kaplar da kullanılabilir. Bu kaplar pota veya tekne olabilir. Potalar tipik olarak birkaç farklı boyutta fincan şeklindeki nesnelere. Çoğu zaman potalar, pota ile aynı malzemedir yapılmış bir kapakla kapatılır. Laboratuvarlarda genellikle küçük porselen potalar kullanılır. Kap malzemesinin saflığı ve reaksiyon koşulları, potaların güvenli çalışma sıcaklıklarını belirler. Basıncıdaki değişiklik veya karbon kullanımı, kullanılmış pota malzemesinin erime noktasını ciddi şekilde azaltabilir. Son olarak ürün, belirli bir süre fırında ısıtılır. Günümüzde fırınlarda ısıtma ve soğutma periyotlarının önceden programlanabildiği ısıtma programları bulunmaktadır. Bu, reaksiyonun gözetim olmadan devam etmesini mümkün kılar. Reaksiyona bağlı olarak, gerekli ısıtma ve soğutma süresi çok değişebilir. Bazı reaksiyonlar birkaç saat içinde yapılabilir, bazıları bir hafta sürebilir. Ayrıca reaksiyon basıncı da ayarlanabilir. Katı hal yöntemiyle yeni reaksiyonlar yapılırken çoğu zaman literatürde bulunan hesaplamalarla ve benzer reaksiyon türleriyle karşılaştırmak ve çoğu durumda, istenen reaksiyon için reaksiyon koşullarını optimize etmek bu şekilde mümkün olabilmektedir [71].

1.9 X-Işını Kırınım Metodu

X-ışınlarının 19. yüzyılın sonunda keşfinden ve X-ışınlarının kristaller tarafından kırınımı üzerine yapılan ilk çalışmalardan bu yana, malzeme karakterizasyonu için bu yöntemlerin

uygulanmasında büyük gelişmeler sağlanmıştır. Özellikle malzeme bilimi ve mühendisliği alanında, son teknoloji teknikler haline gelmek için çeşitli uygulamalar geliştirilmiştir [72].

X-ışını kırınımı yöntemi (XRD), minimum numune hazırlama gerektiren saf ve çok bileşenli maddelerin tahribatsız, hızlı, niteliksel ve niceliksel analiz tekniğidir [73]. Bir x-ışını kristal malzemeye çarptığında, yapısal fiziko-kimyasal özelliklerini yansıtan kırınım desenleri oluşturur. Her kristal madde bir model verir; aynı madde her zaman aynı deseni verir; ve bir madde karışımında her biri, diğerlerinden bağımsız olarak kendi modelini üretir [74]. Kristal yapı, kristallik derecesi, kristal boyutu ve atomik boşluk, kristal faz, geçiş ve bunların nicel oranı, mikro yapı, kimyasal türlerin nicel çözünürlüğü, izomorf ikameler, bilinmeyen kristal malzemeler ve katıları tanımlar [75]. X-ışını kırınım desenleri numunelerin kendilerini tanımlayan parmak izleri gibidirler. Karışımlar da bağımsız bileşen desenleri ürettiğinden, adli tıpta, nanomalzemelerde, katalizde ve jeokimyasal materyallerde yaygın kullanılan bir analitik tekniktir. Fazlar, yapılar, tercih edilen kristal yönelimleri ve gerinim, kristallik, orta tane boyutu ve kristal çatlaklar gibi farklı yapısal parametreler hakkında bilgi verir [76].

XRD tek dalgaboyuna sahip X-ışınlarının, kristal örnek ile yapıcı girişimine dayalıdır. Numuneye yönlendirilen bu X-ışınları, bir katot ışın tüpü tarafından üretilir, monokromatik ışınlar üretmek için filtrelenir ve konsantre hale getirilmek üzere toplanır. Gelen ışınların örnek ile etkileşimi, koşullar Bragg yasasını (Denklem 1.2) sağladığında yapıcı girişim oluşturur ve bir ışın üretir:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.2)$$

burada n bir tam sayıdır, λ X-ışınlarının dalga boyudur, d kırınım oluşturan düzlemler arası boşluktur ve θ kırınım açısıdır. Bragg yasası, X ışını radyasyonunun dalga boyunu, örnekteki kafes aralığını ve kristal örnekteki kırınım açısını tek bir denklemde toplamaktadır. Bu X ışınları daha sonra tespit edilir, işlenir daha sonra da sayılır. Örneği 2θ aralığında tarayarak, toz halindeki örneklerin gelişigüzel yönelimi nedeniyle kafesin tüm olası kırınım yönleri elde edilir. Kırınım piklerinin d-aralıklarına dönüştürülmesi, her bir bileşiğin bir dizi benzersiz d-aralığına sahip olması nedeniyle bileşiğin tanımlanmasına izin verir. Tipik olarak bu, d-aralıklarının standart referans desenleriyle karşılaştırılmasıyla elde edilir. X-ışını difraktometreleri üç temel unsurdan oluşur: bir X-ışını tüpü, bir numune tutucu ve bir X-ışını detektörü. X-ışınları, elektron üretmek için bir filamanı ısıtarak, bir voltaj

uygulayarak elektronları bir hedefe doğru hızlandırarak ve hedef malzemeyi elektronlarla bombardıman ederek bir katot ışın tüpünde üretilir. Elektronlar, hedef malzemenin iç kabuk elektronlarını yerinden çıkarmak için yeterli enerjiye sahip olduğunda, karakteristik X-ışını spektrumları üretilir [77].

1.10 Fotolüminesans

Lüminesans, maddelerin elektronik hallerinin harici bir kaynaktan gelen enerji tarafından uyarılması ve uyarma enerjisinin ışık olarak salınması olgusudur. Enerji maddeye ışık olarak gönderilirse, (ultraviyole veya X-ışını gibi) ise bu durumda fotolüminesans adını almaktadır [78].

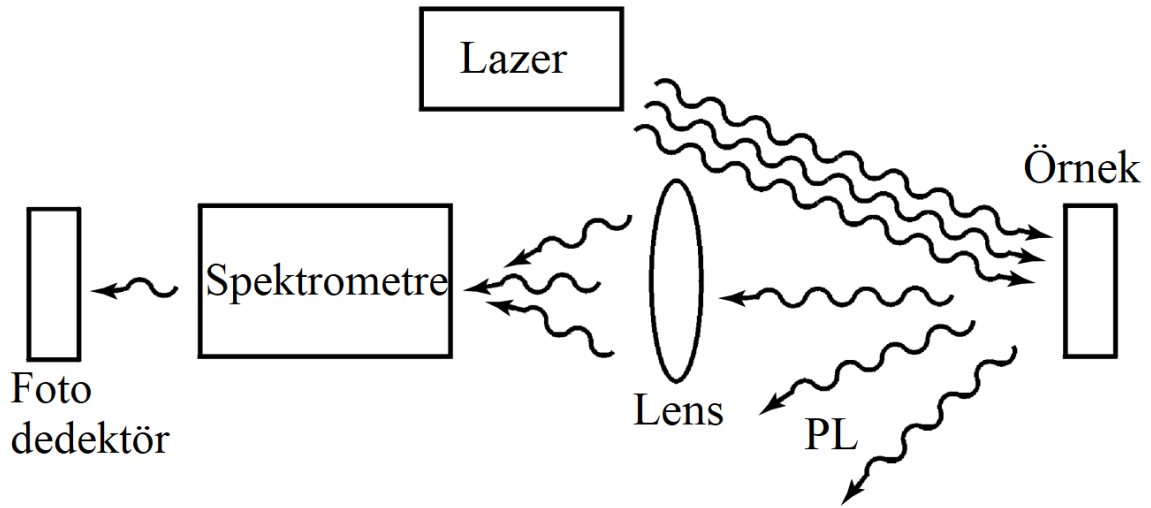
Fotolüminesans (PL) spektroskopisi, maddelerin optiksel özelliklerini incelemek için kullanılan temassız, tahribatsız bir yöntemdir. Fotolüminesans, floresans ve fosforesans olmak üzere ikiye ayrılır. Her ikisi de fotonun soğurulmasıyla meydana gelir ancak floresanstan sorumlu olan elektronik enerji geçişinde elektron dönüşünün değişmemesinden dolayı kısa sürede ($<10^{-5}$ s) sonuçlanmasıyla fosforesanstan farklıdır. Fosforesansta ise elektron dönüşünde bir değişiklik vardır, bu da uyarılmış halin daha uzun sürmesine (saniyeden dakikaya kadar) neden olur [79, 80].

Fotolüminesans araştırmaları, çeşitli malzeme parametrelerini karakterize etmek için kullanılabilir. Fotolüminesans spektroskopisi, elektriksel karakterizasyon sağlar ve seçici ve son derece hassas bir elektronik sondadır. Emisyon spektrumunun özellikleri, yüzey ve arayüzlerde kirlilik seviyelerini belirlemek, bant boşluğu tayini, safsızlık düzeyleri ve kusur tespiti, rekombinasyon mekanizmaları, malzeme kalitesi ve moleküler yapı tayini için kullanılabilir. Fotolüminesans sinyalinin şiddeti, yüzeylerin ve arayüzlerin kalitesi hakkında bilgi sağlar [80, 81].

Fotolüminesans yoğunluğunun değişimi, bir numunenin yüzeyindeki elektrik alanını haritalamak için kullanılabilir. Fotolüminesans analizi, çok az örnek manipülasyonu veya çevresel kontrolü gerektirir. Numune optik olarak uyarıldığından, elektrik kontakları ve bağlantı noktaları gereksizdir, yüksek dirençli malzemeler pratik bir zorluk oluşturmaz. Fotolüminesans analizinin temel sınırlaması, ışınımsal olaylara dayanmasıdır. Düşük kaliteli yarı iletkenler gibi zayıf ışımaya verimliliğine sahip malzemelerin sıradan fotolüminesans ile incelenmesi zordur. Benzer şekilde, safsızlık ve kusur durumlarının tanımlanması optik

aktivitelerine bağlıdır. Fotolüminesans, radyasyon seviyelerinin çok hassas bir probu olmasına rağmen, ışıkla zayıf bir şekilde etkileşen durumları incelemek için verimli olmayabilir [81].

Fotolüminesans analizi, yüzeylerin ve arayüzlerin karakterizasyonunda güçlü bir araçtır. Bir dizi deneysel teknik, arayüzler hakkında ayrıntılı mekanik bilgi sağlayabilmesine rağmen, çoğu arayüz araştırmasını yürüten optoelektronik endüstrisi, nihai olarak optik ve elektronik özelliklerle ilgilenir. Mekanik bilgi yararlıdır çünkü bu özelliklerle yakından ilişkilidir, ancak fotolüminesans analizi elektronik özellikleri doğrudan ortaya çıkarır. Diğer teknikler benzer erişim sağlayabilir, ancak tipik olarak daha karmaşık uyarma veya algılama şemaları gerektirirler. Şekil 1.11’de fotolüminesans ölçümleri için kurulan sistemin temel şeması gösterilmiştir [81].



Şekil 1.11: PL ölçümleri için tipik deneysel kurulum [81].

1.11 Fourier transform kızılötesi (FTIR) spektrometresi

Spektroskopi, astronomiden yaşam bilimlerine kadar çok çeşitli bilimlerde çok yönlü bir araçtır. Kızılötesi genellikle üç spektral bölgeye ayrılır: Yakın, orta ve uzak kızılötesi. Uzak kızılötesi (FIR) bölgesinde, özellikle karmaşık absorpsiyon ve emisyon modellerinin bulunduğu yaklaşık $1500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ (6,6 ila $20\text{ }\mu\text{m}$) [82, 83] dalga boyu aralığında “parmak izi bölgesi” olarak adlandırılan bölgede spektroskopi, kimyasal bileşiklere veya moleküllere özgü bulunan, özel bir öneme sahip olan ve malzeme bilimi, kimya, farmasötik bilimler ve yaşam bilimleri için gerekli bir araçtır. Ayrıca FIR bölgesindeki ışınların ciltteki kan akışını

arttırdığı ve yara iyileşmesini hızlandırdığı ispatlanmıştır. Bundan dolayı tıpta da kullanılmaktadır. En popüler teknik olarak Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) yaygın olarak kullanılmaktadır [84-86].

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) yönteminde IR radyasyonu bir numuneye gönderilir, radyasyonun bir kısmı numune tarafından emilir ve bir kısmı içinden geçer. Ortaya çıkan FTIR spektrumu, numuneye hastır ve numunenin özelliklerini göstererek hem moleküler yapıyı hem de moleküler ortamı yansıtır. Bu, kızılötesi spektroskopiyi çeşitli analiz türleri için kullanışlı hale getirir. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), ham verileri (interferogram) gerçek spektruma çevirmek için matematiksel süreci (Fourier dönüşümü) kullanır. FTIR, numunedeki organik ve inorganik bileşiklerin varlığını tanımlar. 600-4000 cm⁻¹ kızılötesi absorpsiyon frekans aralığına bağlı olarak, numunede hakim olan spesifik moleküler gruplar, spektroskopinin otomatik yazılımındaki spektrum verileri aracılığıyla belirleyebilir [87]. Fourier dönüşümü, Denklem 1.3’de ifade edilmiştir.

$$F(w) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt \quad (1.3)$$

FTIR yöntemi ile elde edilebilen bilgilerden bazıları şunlardır:

- Bilinmeyen malzemeleri tanımlayabilir
- Bir örneğin kalitesini veya tutarlılığını belirleyebilir
- Bir karışımdaki bileşenlerin miktarını belirleyebilir.

Kızılötesi spektroskopisi, yetmiş yılı aşkın bir süredir laboratuvarında malzeme analizi için bir çalışma tekniği olmuştur. Bir kızılötesi spektrum, malzemeyi oluşturan atomların bağları arasındaki titreşim frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon tepe noktalarına sahip bir numunenin parmak izini temsil eder. Her farklı malzeme benzersiz bir atom kombinasyonu olduğundan, iki bileşik tam olarak aynı kızılötesi spektrumu üretmez. FTIR’ın başlıca avantajları hız, duyarlılık, mekanik basitlik, dahili olarak kalibre edilmiş olmasıdır. Bu avantajlarıyla beraber, FTIR tarafından yapılan ölçümler son derece doğru ve tekrarlanabilir olur. Bu sebeplerden, hemen hemen her numunenin pozitif tanımlanması için çok güvenilir bir tekniktir [88].

FTIR sisteminde önce IR kaynağı, çeşitli IR dalga boylarına sahip geniş bantlı bir radyasyon yayar. IR kaynağı olarak genellikle 1550 Kelvin civarında ısıtılan bir SiC seramik kullanılır.

Monokromatör yerine, numuneden geçtikten sonra kızıl ötesi ışını analiz etmek için genellikle bir Michelson interferometresi kullanılır. IR radyasyonu, bu radyasyon üzerinde optik ters Fourier dönüşümü gerçekleştirerek onu modüle eden interferometreden geçer. Modüle edilmiş IR ışını daha sonra, içinde bulunan farklı moleküller nedeniyle onu farklı dalga boylarında emen bir gaz örneğinden geçirilir. Son olarak, bir dedektör IR radyasyonunun yoğunluğunu tespit eder (Şekil 1.12). Bir bilgisayar, gaz örneğinin IR spektrumunu üretmek için algılanan sinyal üzerinde Fourier dönüşümü sayısallaştırır ve gerçekleştirir [89].



Şekil 1.12: FTIR'ın temel bileşenleri.

1.12 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

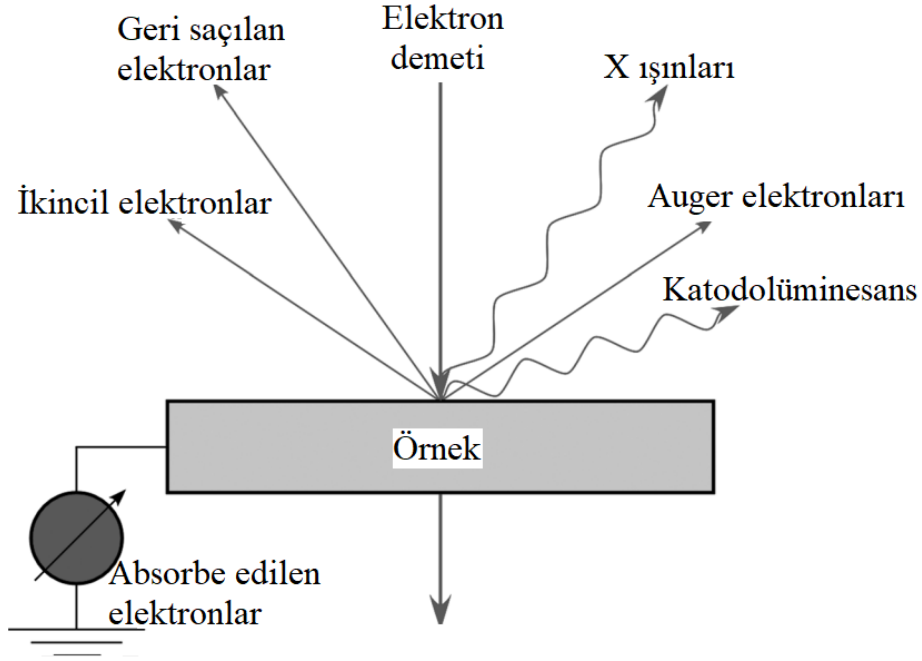
Taramalı elektron mikroskobu (SEM), dünya çapında endüstrinin birçok aşamasında yaygın olarak kullanılan önemli bir araştırma aracıdır. SEM, mikro yapı morfolojisi ve kimyasal bileşim karakterizasyonlarının incelenmesi ve analizi için mevcut en çok yönlü araçlardan biridir. Yardımsız göz, yaklaşık $1/60^\circ$ görüş açısına sahip nesnelere ayırt edebilir, bu da ~ 0.1 mm'lik bir çözünürlüğe yanıt verir (25 cm'lik görüş mesafesinde). Optik mikroskopi, optik lens aracılığıyla görsel açıyı genişleterek $\sim 2.000 \text{ \AA}$ çözünürlük sınırına kadar ulaştırmıştır. SEM, optik mikroskop kullanılarak mevcut tekniklerin sağladığından daha yüksek çözünürlüklü analiz ve inceleme sağlar. Ayrıca, optik mikroskoptan farklı olarak SEM, her biri belirli bir numunenin, cihazın veya devrenin fiziksel, kimyasal ve elektriksel özelliklerine ilişkin benzersiz bilgiler sağlayan çok çeşitli analitik modlar sunar. 1890'larda sayısız deneyde elektronların manyetik alan tarafından saptırılabilmesinin keşfinden beri, ışık kaynağının yüksek enerjili elektron ışını ile değiştirilmesiyle elektron mikroskobu geliştirilmiş ve SEM, numune hasarını ve kontaminasyonu ortadan kaldıran veya en aza indiren ve sürekli tahribatsız süreç içi denetimi sağlayan son gelişmeler nedeniyle araştırma ve üretim kalite kontrolünde artan uygulamalar bulmuştur [90, 91].

SEM yüksek düzeyde odaklanmış elektron ışını ile yüzeyini tarayarak bir nesnenin görüntülerini üreten elektron mikroskopları ailesine aittir. İşlem, elektronların bir nesnenin

atomları ile etkileşimini içerir ve nesnenin bileşimi ve topografyası hakkında bilgi içeren sinyaller oluşturur. Bileşen atomlarının düzenlenmesi, numune yüzeyinde 2D ışın taraması ile incelenir ve toplanan ikincil elektronlardan görüntü üretilir. Tarama deseni elektron ışını tarafından oluşturulur ve görüntü, ışının konumu ile algılanan sinyalin birleştirilmesiyle oluşturulur. SEM'in sisteminde kullanılan temel bileşenler şunlardır:

- Elektron tabancası adı verilen bir elektron kaynağı
- Lensler
- Tarama Bobinleri
- Sinyal toplamak için dedektörler
- Örnek Aşama
- Ekran/Veri çıkış cihazları

Taramalı elektron mikroskobu, şüphesiz malzeme bilimcileri ve malzeme mühendisleri için mevcut en yaygın kullanılan karakterizasyon araçlarından biridir. Günümüzde modern aletler inanılmaz çözünürlük seviyelerine ulaşmaktadır ve yerel kimya ve kristalografi hakkında bilgi sağlayan çeşitli aksesuarlarla donatılabilmektedir. Bu veriler, numuneden elde edilen morfolojik bilgilerle birlikte, çok sayıda uygulamada kullanılan malzemelerin mikro yapısını karakterize ederken önemlidir. Bir elektron ışını katı bir numune ile etkileşime girdiğinde üretilen ve mikroyapısal karakterizasyon için taramalı elektron mikroskobunda kullanılan sinyallerin şematik bir genel görünümü Şekil 1.13'de gösterilmektedir. En sık saptanan sinyaller yüksek enerjili geri saçılan elektronlar, düşük enerjili ikincil elektronlar ve X-ışınlarıdır, daha az yaygın sinyaller ise Auger elektronları, katodoluminesans ve ışın kaynaklı akımın ölçümlerini içermektedir. Taramalı elektron mikroskobunda görüntünün oluşturulduğu mekanizmalar nedeniyle, elde edilen mikrografların genellikle doğrudan yorumlanabilir olduğu görülmektedir; yani, görüntüdeki kontrast genellikle numunenin mikroyapısal özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Aynı zamanda, taramalı elektron mikroskobunda görüntülerin oluşturulduğu temel mekanizmalar oldukça basittir ve görüntüleme mekanizmaları tarafından tespit edilen mikroyapısal özellikleri ilişkilendirmeye yönelik çalışmalar, taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniğini son derece güçlü yapar.



Şekil 1.13: Gelen bir elektron ışını katı bir numune ile etkileşime girdiğinde oluşturulan olası sinyallerin şematik çizimi [95].

Geleneksel optik mikroskopi veya geleneksel transmisyon elektron mikroskobundan (TEM) farklı olarak, SEM'de odaklanmış bir elektron demeti numune boyunca rasterleştirilir ve numuneden yayılan sinyaller, gelen odaklanmış elektron demetinin konumunun bir fonksiyonu olarak toplanır. Bu nedenle, nihai görüntü numunenin yüzeyi boyunca sıralı bir şekilde toplanır. SEM'deki görüntü, odaklanmış bir olay elektron probunun numune ile etkileşimi nedeniyle yayılan sinyallerden oluşturulduğundan, SEM görüntülerinin anlaşılmasında ve ayrıca ilişkili analitik tekniklerde iki kritik konu söz konusudur: (i) olay elektron probu; ve (ii) gelen elektronların madde ile etkileşime girme şekli.

Bir taramalı elektron mikroskobundaki elektron-optik sistem, daha sonra numune boyunca rasterleştirilen küçük olay elektron sondasını oluşturmak için, aslında büyütme yerine küçültme üzere tasarlanmıştır. Bu nedenle, gelen sondanın boyutu, elektron kaynağına (veya tabancaya) ve yayılan elektronları daha sonra numune ile etkileşime giren ince bir ışına odaklayan elektromanyetik lens sistemine bağlıdır. Prob boyutu, görüntünün veya analitik ölçümlerin uzamsal çözünürlüğünü tanımlamada yer alan ilk parametredir. Ancak, görüntüyü oluşturmak için kullanılan sinyaller (örneğin ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, X ışınları) numunedeki gelen elektron ışınının çapından önemli ölçüde daha büyük olabilen bölgelerden yayılır. Bu nedenle, elde edilen görüntüdeki hem çözünürlüğü

hem de kontrastı anlamak için elektron madde etkileşimi, gelen elektron probunun çapı ile birlikte anlaşılmalıdır [92–96].

1.13 Tez hakkında ve Çalışmanın Amacı

Dünyadaki bor rezervi içerisinde ülkemiz birinci sıradadır. Bu yüzden bor ve bileşikleri ile yapılan tüm bilimsel çalışmalar ülkemiz için stratejik önem taşımaktadır. Pek çok alanda kullanılan bor bileşiklerinin farklı özelliklerinin ortaya çıkarılması ve var olan özelliklerinin geliştirilmesi ona daha fazla değer ve önem kazandıracaktır. Bundan dolayı bor ile ilgili çalışmaların artarak devam etmesi gerekmektedir. Bu çalışmanın amacı katkılanması hedeflenen bileşiklerin LED, gösterge, lazer ve floresan lamba uygulamalarında fosfor olarak kullanılabilmesinden dolayı bu bileşiklerinin sentezlenmesinin ekonomik ve stratejik yönden değer kazanmasıdır.

Çalışmamızda ilk defa $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ ve $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$ bileşiklerinin kristal örgü yapısında katyonik pozisyonlarına, Zr ve Y elementlerinin stokiyometrik oranları azaltılarak yerlerine nadir toprak elementlerinin yerleşmesi hedeflenerek katı-hal sentez yöntemi ile sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen bileşiklerin öncelikle fotoluminesans deneyleri yapılmış, bu bileşiklerin emisyon performansı, enerji seviyesi diyagramları ile açıklanmaya çalışılmıştır. Emisyon analizlerinin yanı sıra incelenen malzemenin yapısal özelliklerinin incelenmesi için FTIR, kristal yapı incelemesi için XRD, yüzey morfolojisinin analizi için SEM deneyleri yapılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Reaksiyonlarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Reaksiyonlarda kullanılan maddeler analitik saflıkta olup başlangıç maddesi olarak Y_2O_3 , Li_2CO_3 , H_3BO_3 , Na_2CO_3 , ZrO_2 , Nd_2O_3 , La_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Yb_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 kullanılmıştır. Kimyasal maddelerin tamamı Sigma Aldrich firmasından tedarik edilmiştir.

2.2 Cihaz ve Ekipmanlar

Katıhal kimyasal sentez için Protherm PLF 120/10 marka kül fırın kullanılmıştır. Kristal yapı tayini için homojenize hale getirilen toz karışım ile oluşturulmuş olan pelletlerle CuK α (λ : 1.54059 Å, 30 mA, 40 kV) radyasyonunda çalışan X-Pert Pro marka XRD cihazı kullanılmıştır. Optiksel özelliklerin belirlenmesinde fotoluminesans cihazı (PL) kullanılmıştır. Kriyostat içerisine yerleştirilen peletler kullanılarak 10-300 K sıcaklık aralığında ve 0.01 ve 1.04 W/cm² uyarma gücü yoğunluğunda PL deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yapısal özelliklerin belirlenmesinde ise KBr pelletleri oluşturulmuş ve 4000-400 cm⁻¹ ışın bölgesinde çalışan Perkin Elmer BX-2 marka FTIR spektrofotometresi kullanılmıştır. Numunelerin yüzey analizi için SEM görüntüleri, Zeiss EVO LS 10 model cihaz kullanılarak alınmıştır.

2.3 Deneysel Yöntem

Farklı katkı konsantrasyonlarına sahip numunelerin üretilmesi için geleneksel, basit, verimli ve ekonomik yol olarak katı hal sentez yöntemi seçilmiştir.

2.3.1 Katı- Hal Sentez Yöntemi

Hedeflenen bileşiği elde etmek için, bileşiğinin stokiometrik oranına uygun olarak kimyasal maddeler hassas terazide tartılmıştır. Hazırlanan kimyasal maddeler porselen havanda uzun bir süre öğütülerek toz haline getirilmiş ve iyice karıştırılmıştır. Karışım daha sonra platin kroze içine alınmıştır. Kroze kül fırına yerleştirilmiştir. Fırının sıcaklığı 400 °C'ye ayarlanmıştır. Madde bu sıcaklıkta 4 saat ısıtılarak kalsinasyona bırakılmıştır. Karışımın daha homojen olması ve tane boyutunun en aza indirilmesi için fırının çıkışında tekrar öğütülmüştür. Kül fırın yavaş yavaş sıcaklığı artacak şekilde ayarlanmış ve hazırlanan karışım 900 °C'de 18 saat ısıtılmıştır. Fırın programlanarak oda sıcaklığına kadar soğuyacak şekilde ayarlanmıştır.

2.4 Karakterizasyon Yöntemleri

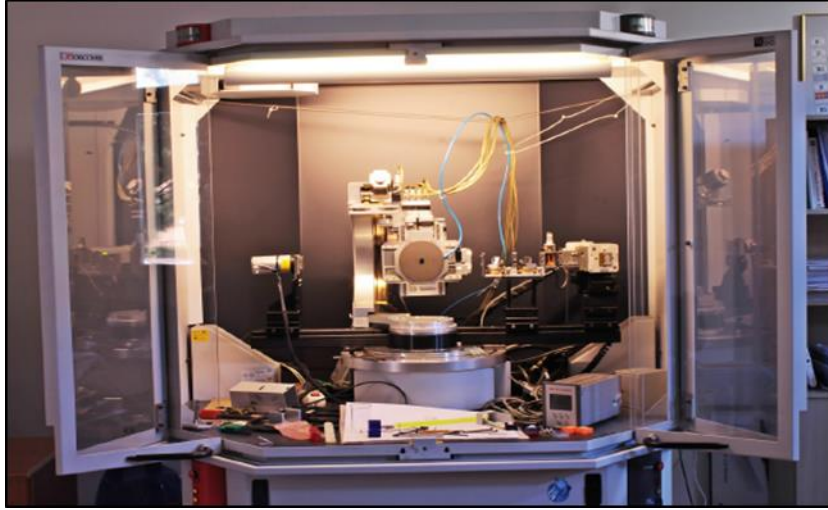
Elde edilen numunelerin karakterizasyonu için XRD, FTIR, SEM ve PL ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

2.4.1 X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD)

X-ışınları, 100 eV- 100 keV aralığında tipik foton enerjilerine sahip elektromanyetik radyasyondur. Kırınım çalışmalarında, 0.1 - 1 angstrom değerleri arasında(1 keV - 120 keV) aralığındaki küçük dalga boyuna sahip X-ışınları kullanılır. Pekçok atom ve molekülün yapısının araştırılmasında X-ışınlarının yoğun olarak kullanılmasının sebebi dalga boyu ile atomların boyutlarının yakın büyüklüklerde olmasıdır. Enerjik X ışınları, malzemelerin iç yapısına girebilir ve yığın yapısı ile ilgili bilgi sağlayabilir. Toz kırınım verileri genellikle kırınım yoğunluğunun saçılma açısı, 2θ veya düzlemler arası aralığın, d fonksiyonu olarak gösterildiği bir kırınım grafiği olarak sunulur. Difraktogram verileri, faz tanımlaması ve kafes parametrelerinin hesaplanması, kristallik derecesi, kristal boyutu ve kafes içinde mevcut olan gerinim için analiz edilebilir. Fosfor malzemelerinin yapısal karakterizasyonu için burada Şekil 2.1'de gösterilen PAN analitik X'pert PRO Xray kırınım ölçer kullanılmıştır. Enstrümantal parametreler Tablo 2.1'de özetlenmiştir. Bu doktora tez çalışmasında elde ettiğimiz ürünlerin toz XRD örgüsünü kaydetmek amacıyla X'per PRO (PANalytical) gelişmiş XRD cihazı kullanılmıştır. Bileşiklerin toz numuneleri numune tutucunun üzerine, numune katmanına yerleştirilmiştir.

Tablo 2.1 PAN analitik X'pert PRO X ışını difraktometresinin enstrümantal parametreleri.

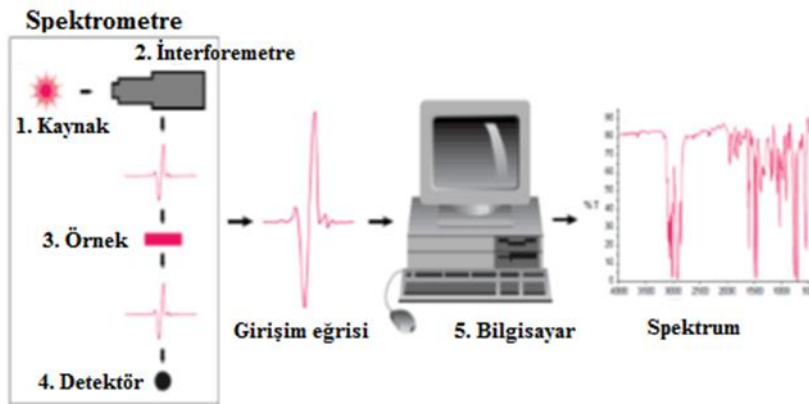
Enstrümantal Parametre	Karşılığı/Büyüklüğü
Gonyometre	Teta – teta modu
Gonyometre yarıçapı	240 mm
Tarama Türü	Sürekli
Diverjans yarıçapı	Sabit
Diverjans yarıçapı genişliği	0,5°
Numune uzunluğu	10 mm
Anot malzemesi	Cu



Şekil 2.1: Deneysel olarak kullanılan XRD cihazının ön görünüşü.

2.4.2 FTIR Deneyleri

Dipol momentinde bir değişiklik içeren bağların ve grupların titreşimleri, IR spektroskopisinin temelini oluşturan kızılötesi radyasyonun emilmesiyle sonuçlanır. Modern IR cihazları, gürültü oranını iyileştirmek için Fourier dönüşüm yöntemini kullanmaktadır. Geleneksel IR aletinden farklı olarak, FTIR aletinde numunede bulunan farklı tipteki bağların tüm titreşim modlarını uyarmak için tüm frekanslar aynı anda kullanılır. Bu durum deney süresini önemli ölçüde azaltır. Bu çalışmada, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ölçümleri, Perkin Elmer Spectrum BX II ile yapılmıştır. Şekil 2.2’de FTIR deneyi gösterilmiştir. Kızılötesi spektrum, 4.10^3 - 4.10^2 cm^{-1} aralığında Perkin Elmer BX-2 FTIR spektrofotometre ile elde edilmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.2: IR'nin blok diyagramı.



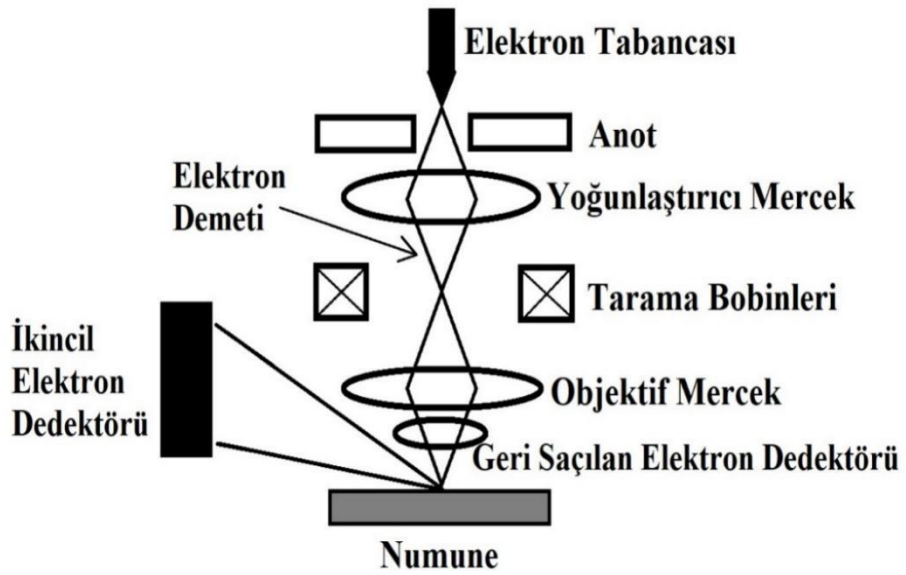
Şekil 2.3: Perkin Elmer Spectrum BX II.

2.4.3 SEM Cihazı ve Çekimleri

Elde edilen numunelerin mikro yapısal analizi ve morfolojik özellikleri (SEM) taramalı elektron mikroskobu (ZEISS EVO LS 10 model) ile incelenmiştir. Film örnek elde etmek amacıyla önce 1 mg örnek alınır ve 1 mL kendi çözücüleri içinde bir süre (5 dakika) ultrasonik homojenizatöre konulup dağıtılmıştır, bunun ardından süspansiyondan birer damla wafer (organik solventlerde “Cu” bakırdan yapılmış bant kullanılır, sulu solventlerde “C” karbondan yapılmış bant kullanılır) üzerine damlatılmıştır. Bir tam gün (yaklaşık 24 saat) etüvde tutularak çözücünün buharlaşması sağlanmıştır. SEM mikrografiklerinde çalışma değerleri gösterilmiştir. Şekil 2.4’te çalışmamızda kullanılan (SEM) taramalı elektron mikroskobu (ZEISS EVO LS 10 model cihaz) gösterilmiştir. Şekil 2.5’te ise (SEM) taramalı elektron mikroskobu şeması gösterilmiştir.



Şekil 2.4: ZEISS marka taramalı elektron mikroskop cihazı (SEM).



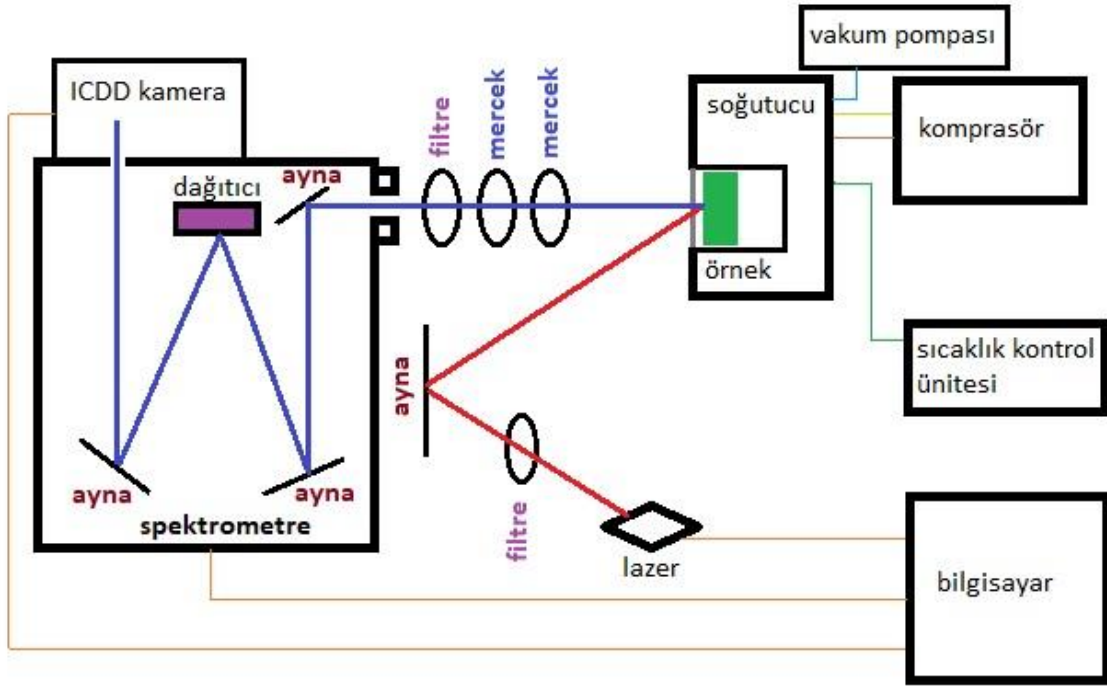
Şekil 2.5: Taramalı elektron mikroskobu (SEM) şeması.

2.4.4 Fotolüminesans (PL) Düzenegi

Fotolüminesans çekimleri için Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki düzenek kullanılarak sonuçlar alınmıştır. Örneklerin fotolüminesans ölçümlerinin alınması için kullanılan düzenegin fotoğrafı Şekil 2.6'da ve bu düzenegin blok diyagramı Şekil 2.7'de verilmiştir. Örnekler fotolüminesans ölçümleri için önce kapalı devirli soğutucuya 10K-300K aralığına konulmuştur. Ölçümlerde istenmeyen ışılardan korunabilmek amacıyla spektrometrenin girişinde 350 nm altını geçirmeyen filtre kullanılmıştır. Dalgaboyu 349 nm olan frekans değeri 1 kHz değerinde en fazla 120 μ J ortalama enerjili ışıma yapan Spectra-Physics marka Nd: YLFQ kitlemeli frekans üçleyicili lazer uyarma kaynağı olarak kullanılmıştır. Şekil 2.7'de görüldüğü gibi örneklerden gelen ışıma yarık genişliğı 3 mm veya daha az olabilen spektrometrenin girişine mercekler vasıtasıyla iletilerek odaklanması sağlanmıştır. Yarık genişliğı olarak 0.5 mm seçilmiştir. Andor Shamrock 500i spektrometresinde optik sinyaller odak uzaklığı 500 mm olan spektrometreye girerek, monokromatörler ile buna yardımcı olarak elirlri açılarda konulan aynalar vasıtasıyla 1200 line/mm dağıtıcı kullanılarak Andor iStar 320T yoğunlaştırılmış CCD dedektör cihazına düşürülmüştür. Gönderilmiş olan bu optik sinyaller bilgisayardaki Solis Tarama yazılımı vasıtasıyla çalıştırılan CCD dedektör cihazıyla elektrik sinyallerine dönüştürülmüştür. Son olarak bilgisayarla çizdirilerek fotolüminesans emisyon spektrum grafiğine (FL Şiddeti (k.b)-Dalgaboyu (nm) grafiğı) ulaşılmıştır.



Şekil 2.6: PL deneyi düzeneginin fotoğrafı.



Şekil 2.7: PL deneyinin blok diyagramı.

3. BULGULAR

3.1 Katı- Hal Yöntemi Kullanılarak Bu Tezde Yapılan Deneyler

Bütün deneyler 450 °C’de 4 saat süreyle kalsinasyon işlemine tabii tutulmuş gerekli hassas tartımlardan sonra agat havanda homojen bir karışım elde edilinceye kadar ezilmiştir. Daha sonra homojenize karışım planlanan sıcaklık derecesinde katıhal tepkimesine sokulmuştur.

Tablo 3.1: D – 1 ve D – 2 bileşiklerini oluşturan deneyler.

Deney Kodu	Deney Denklemi
Deney 1 (D – 1):	$\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{k}) + \text{ZrO}_2 (\text{k}) + 2(\text{H}_3\text{BO}_3) (\text{k}) \rightarrow \text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Deney 2 (D – 2):	$3\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Y}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 2\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3 + 3\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$

3.1.1 D – 1 ve D – 2 Bileşiğine Nd₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.2: D – 1 Bileşiğine Nd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katkılanan Madde (KM)	KM Miktarı
A-1	D – 1	Nd ₂ O ₃	Kütlece % 1
A-2	D – 1	Nd ₂ O ₃	Kütlece % 5
A-3	D – 1	Nd ₂ O ₃	Kütlece % 10

Tablo 3.3: D – 2 Bileşiğine Nd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katkılanan Madde (KM)	KM Miktarı
A-4	D – 2	Nd ₂ O ₃	Kütlece % 1
A-5	D – 2	Nd ₂ O ₃	Kütlece % 5
A-6	D – 2	Nd ₂ O ₃	Kütlece % 10

3.1.2 D – 1 ve D – 2 Bileşiğine La₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.4: D – 1 Bileşiğine La₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katkılanan Madde (KM)	KM Miktarı
A-7	D – 1	La ₂ O ₃	Kütlece % 1
A-8	D – 1	La ₂ O ₃	Kütlece % 5
A-9	D – 1	La ₂ O ₃	Kütlece % 10

Tablo 3.5: D – 2 Bileşimine La₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katkılanan Madde (KM)	KM Miktarı
A-10	D – 2	La ₂ O ₃	Kütlece % 1
A-11	D – 2	La ₂ O ₃	Kütlece % 5
A-12	D – 2	La ₂ O ₃	Kütlece % 10

3.1.3 D – 1 ve D – 2 Bileşimine Y₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.6: D – 1 Bileşimine Y₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katkılanan Madde (KM)	KM Miktarı
A-13	D – 1	Y ₂ O ₃	% 1
A-14	D – 1	Y ₂ O ₃	% 5
A-15	D – 1	Y ₂ O ₃	% 10

Tablo 3.7: D – 2 Bileşimine Y₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katkılanan Madde (KM)	KM Miktarı
A-16	D – 2	Y ₂ O ₃	% 1
A-17	D – 2	Y ₂ O ₃	% 5
A-18	D – 2	Y ₂ O ₃	% 10

3.1.4 D – 1 ve D – 2 Bileşimine Gd₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.8: D – 1 Bileşimine Gd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katkılanan Madde (KM)	KM Miktarı
A-19	D – 1	Gd ₂ O ₃	% 1
A-20	D – 1	Gd ₂ O ₃	% 5
A-21	D – 1	Gd ₂ O ₃	% 10

Tablo 3.9: D – 2 Bileşimine Gd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katkılanan Madde (KM)	KM Miktarı
A-22	D – 2	Gd ₂ O ₃	% 1
A-23	D – 2	Gd ₂ O ₃	% 5
A-24	D – 2	Gd ₂ O ₃	% 10

3.1.5 D – 2 Bileşimine La₂O₃ Gd₂O₃ Nd₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.10: D – 2 Bileşimine La₂O₃, Gd₂O₃, Nd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan-Artırılan madde ve miktarı
A-25	D – 2	La ₂ O ₃	0.021 gr	H ₃ BO ₃ %5↑
A-26	D – 2	Gd ₂ O ₃	0.024 gr	H ₃ BO ₃ %5↑
A-27	D – 2	Nd ₂ O ₃	0.022gr	H ₃ BO ₃ %5↑
A-28	D – 2	Gd ₂ O ₃	0.072gr	H ₃ BO ₃ %5↑
A-29	D – 2	La ₂ O ₃	0.0315gr	H ₃ BO ₃ %5↑
A-30	D – 2	Nd ₂ O ₃	0.031gr	H ₃ BO ₃ %5↑

3.1.6 D – 2 Bileşimine La₂O₃ Gd₂O₃ Nd₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.11: D – 2 Bileşimine La₂O₃, Gd₂O₃, Nd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan-Artırılan madde ve miktarı
A-31	<u>A-25</u> tekrar	La ₂ O ₃	0.021 gr	H ₃ BO ₃ %5↑
A-32	<u>A-26</u> tekrar	Gd ₂ O ₃	0.024 gr	H ₃ BO ₃ %5↑
A-33	<u>A-27</u> tekrar	Nd ₂ O ₃	0.022gr	H ₃ BO ₃ %5↑
A-34	<u>A-28</u> tekrar	Gd ₂ O ₃	0.072gr	H ₃ BO ₃ %5↑
A-35	<u>A-29</u> tekrar	La ₂ O ₃	0.0315gr	H ₃ BO ₃ %5↑
A-36	<u>A-30</u> tekrar	Nd ₂ O ₃	0.031gr	H ₃ BO ₃ %5↑

3.1.7 D – 1 Bileşimine La₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.12: D – 1 Bileşimine La₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan-Artırılan madde ve miktarı
A-37	D – 1	La ₂ O ₃	0.0182gr	ZrO ₂ ↓ %1
A-38	D – 1	La ₂ O ₃	0.091gr	ZrO ₂ ↓ %5
A-39	D – 1	La ₂ O ₃	0.182gr	ZrO ₂ ↓ %10

3.1.8 D – 1 Bileşğine Nd₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.13: D – 1 Bileşğine Nd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı
A-40	D – 1	Nd ₂ O ₃	0.0188gr	ZrO ₂ ↓ %1
A-41	D – 1	Nd ₂ O ₃	0.094gr	ZrO ₂ ↓ %5
A-42	D – 1	Nd ₂ O ₃	0.188gr	ZrO ₂ ↓ %10

3.1.9 D – 1 Bileşğine Gd₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.14: D – 1 Bileşğine Gd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı
A-43	D – 1	Gd ₂ O ₃	0.0203gr	ZrO ₂ ↓ %1
A-44	D – 1	Gd ₂ O ₃	0.101gr	ZrO ₂ ↓ %5
A-45	D – 1	Gd ₂ O ₃	0.203gr	ZrO ₂ ↓ %10

3.1.10 D – 1 Bileşğine Sm₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.15: D – 1 Bileşğine Sm₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı
A-46	D – 1	Sm ₂ O ₃	0.0259gr	ZrO ₂ ↓ %1
A-47	D – 1	Sm ₂ O ₃	0.128gr	ZrO ₂ ↓ %5
A-48	D – 1	Sm ₂ O ₃	0.259gr	ZrO ₂ ↓ %10

3.1.11 D – 2 Bileşimine Nd₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.16: D – 2 Bileşimine Nd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı
A-49	D – 2	Nd ₂ O ₃	0.0065gr	Y ₂ O ₃ ↓ %1
A-50	D – 2	Nd ₂ O ₃	0.032gr	Y ₂ O ₃ ↓ %5
A-51	D – 2	Nd ₂ O ₃	0.065gr	Y ₂ O ₃ ↓ %10

3.1.12 D – 2 Bileşimine Gd₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.17: D – 2 Bileşimine Gd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı
A-52	D – 2	Gd ₂ O ₃	0.007gr	Y ₂ O ₃ ↓ %1
A-53	D – 2	Gd ₂ O ₃	0.035gr	Y ₂ O ₃ ↓ %5
A-54	D – 2	Gd ₂ O ₃	0.07gr	Y ₂ O ₃ ↓ %10

3.1.13 D – 2 Bileşimine Sm₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.18: D – 2 Bileşimine Sm₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı
A-55	D – 2	Sm ₂ O ₃	0.0067gr	Y ₂ O ₃ ↓ %1
A-56	D – 2	Sm ₂ O ₃	0.033gr	Y ₂ O ₃ ↓ %5
A-57	D – 2	Sm ₂ O ₃	0.067gr	Y ₂ O ₃ ↓ %10

3.1.14 D – 2 Bileşğine Yb₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.19: D – 2 Bileşğine Yb₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı
A-58	D – 2	Yb ₂ O ₃	0.0076gr	Y ₂ O ₃ ↓ %1
A-59	D – 2	Yb ₂ O ₃	0.0384gr	Y ₂ O ₃ ↓ %5
A-60	D – 2	Yb ₂ O ₃	0.076gr	Y ₂ O ₃ ↓ %10

3.1.15 D – 2 Bileşğine Eu₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.20: D – 2 Bileşğine Eu₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı
A-61	D – 2	Eu ₂ O ₃	0.0068gr	Y ₂ O ₃ ↓ %1
A-62	D – 2	Eu ₂ O ₃	0.034gr	Y ₂ O ₃ ↓ %5
A-63	D – 2	Eu ₂ O ₃	0.068gr	Y ₂ O ₃ ↓ %10

3.1.16 D – 2 Bileşğine Nd₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.21: D – 2 Bileşğine Nd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı
A-65	D – 2	Nd ₂ O ₃	0	Y ₂ O ₃ ↓ %0
A-66	D – 2	Nd ₂ O ₃	0.0341	Y ₂ O ₃ ↓ %3
A-67	D – 2	Nd ₂ O ₃	0.0797	Y ₂ O ₃ ↓ %7
A-68	D – 2	Nd ₂ O ₃	0.1026	Y ₂ O ₃ ↓ %12
A-69	D – 2	Nd ₂ O ₃	0.0442	Y ₂ O ₃ ↓ %10

3.1.17 D – 2 Bileşğine Dy₂O₃ Maddeleri Katkılanarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.22: D – 2 Bileşğine Dy₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı
A-70	D – 2	Dy ₂ O ₃	0.0601	Y ₂ O ₃ ↓ %10
A-71	D – 2	Dy ₂ O ₃	0.0314	Y ₂ O ₃ ↓ %5

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1 Katı- Hal Yöntemi Kullanılarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

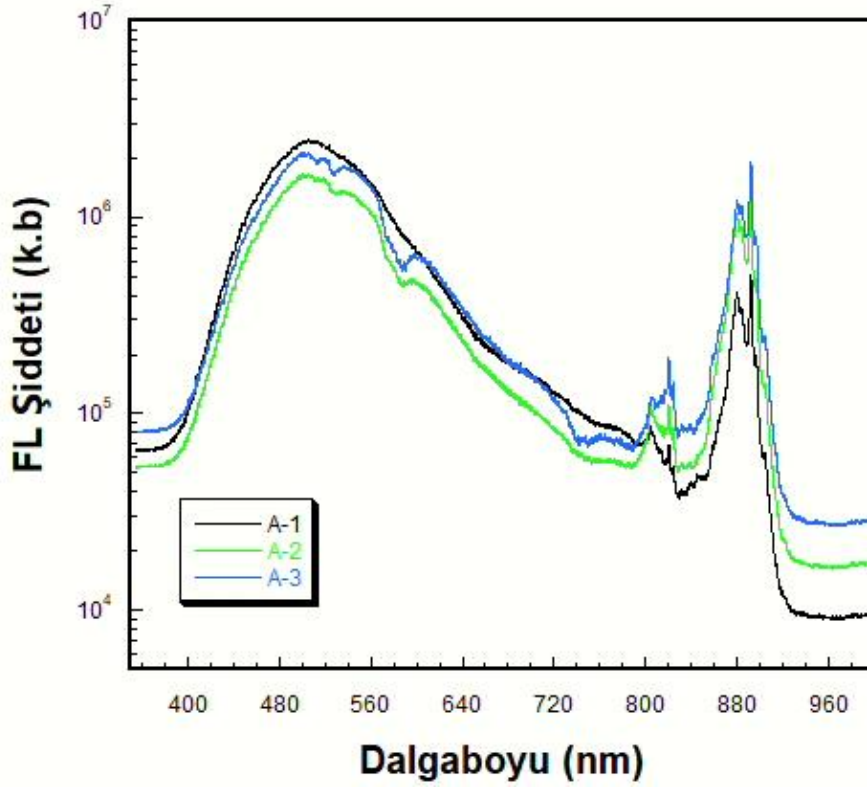
4.1.1 D – 1 ve D – 2 Bileşiğine Nd₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

Na₂Zr(BO₃)₂ bileşiğinin yapısına, farklı mol oranlarında Nd₂O₃ katkılama oranları aşağıdaki Tablo 4.1’de verilmiştir.

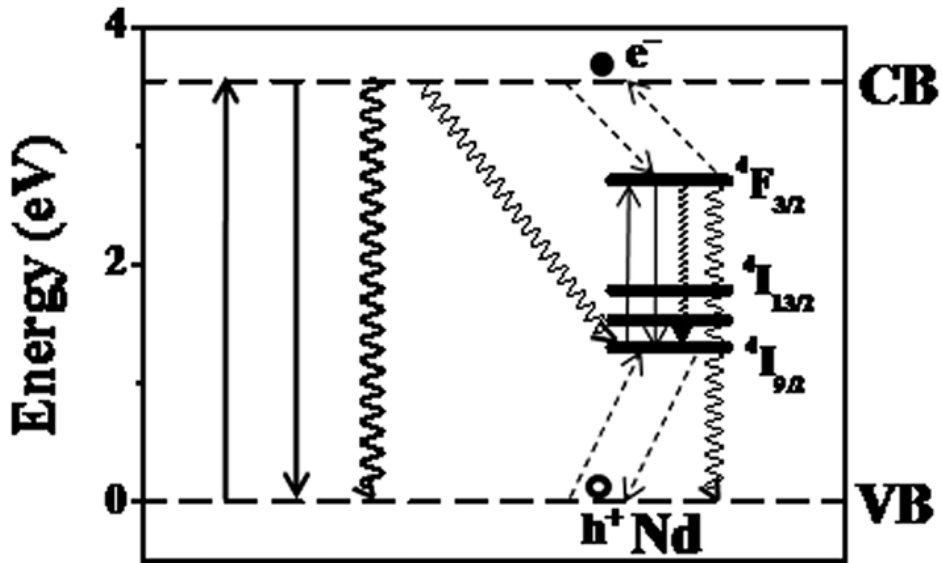
Tablo 4.1: D – 1 Bileşiğine Nd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

KOD	Deneyler	Katkılanan Madde (KM)	KM Miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-1	D-1	Nd ₂ O ₃	Kütlece % 1	18 saat	900 °C
A-2	D-1	Nd ₂ O ₃	Kütlece % 5	18 saat	900 °C
A-3	D-1	Nd ₂ O ₃	Kütlece % 10	18 saat	900 °C

A-1, A-2 ve A-3 deneylerinde Nd₂O₃ miktarı artırılarak Na₂Zr(BO₃)₂ bileşik yapısına katkılanan Nd⁺³ ile birlikte yeni bileşiğin PL sonuçları incelenmiştir (Tablo 4.1). Şekil 4.1’deki PL grafiğinde 875 nm dalgaboyunda şiddetli bir tepe olduğu gözlemlenmiştir. A-1, A-2 ve A-3 deneylerinde katkılanan madde miktarı arttırıldıkça 883 nm dalgaboyundaki oluşan tepenin de şiddetlendiği gözlemlenmiştir. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi, Neodyum katkılanarak yapılan bu deneylerin PL sonuçlarında ⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2} (883 nm) olan geçişten kaynaklanmaktadır. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi 809 nm’de olan pik, Neodyum için Jabloski diyagramında ⁴F_{5/2} → ⁴I_{9/2} (809 nm) olan geçişten kaynaklanmaktadır. Şekil 4.2’de Nd⁺³ için fotofiziksel süreçlerin tanımlanması için Jablonski diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 4.1 A-1, A-2 ve A-3 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.

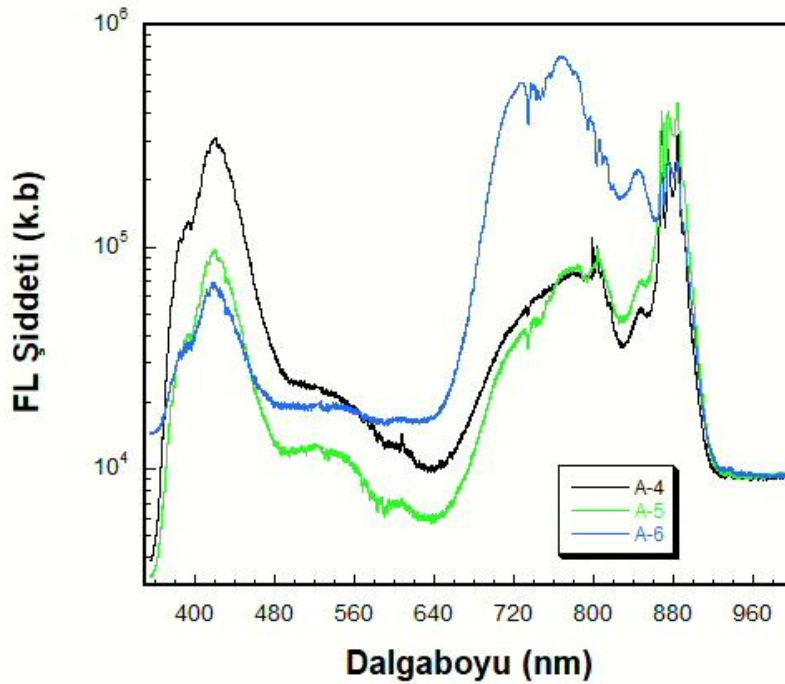


Şekil 4.2 Nd^{+3} için fotofiziksel süreçlerin tanımlanması için Jablonski diyagramı.

Tablo 4.2: D – 2 Bileşğine Nd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

KOD	Deneyler	Katkılanan Madde (KM)	KM Miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-4	D – 2	Nd ₂ O ₃	Kütlece % 1	18 saat	900 °C
A-5	D – 2	Nd ₂ O ₃	Kütlece % 5	18 saat	900 °C
A-6	D – 2	Nd ₂ O ₃	Kütlece % 10	18 saat	900 °C

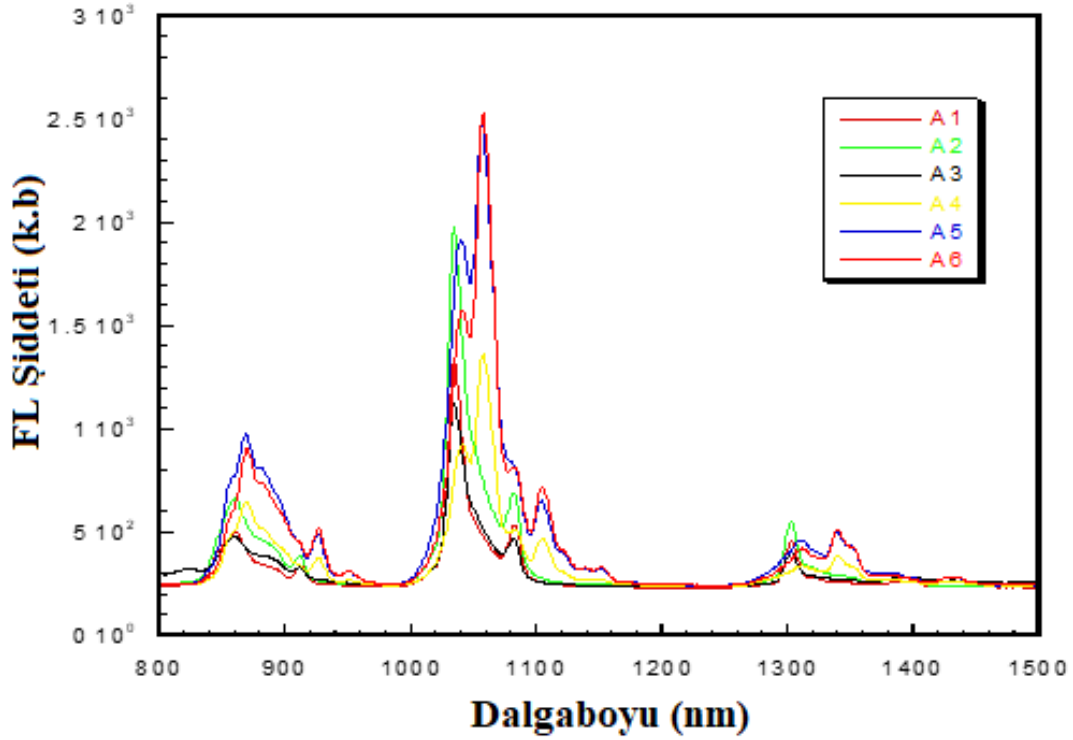
Li₃Y₂(BO₃)₃ bileşğine Nd⁺³ katkılanmış olan A-4, A-5 ve A-6 deneylerinde PL ve XRD sonuçları incelenmiştir (Tablo 4.2). Yapılan deneylerde Şekil 4.3’deki PL sonuçlarında 420 nm, 875 nm ve 880 nm de keskin pikler olduğu görülmüştür. Bu piklerin Neodyum için Jablonski diyagramında ⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2} (880 nm) ve ⁴F_{5/2} → ⁴I_{9/2} (810 nm) geçişlerinden kaynaklandığı görülmektedir.



Şekil 4.3 A-4, A-5 ve A-6 Deneyine ait fotoluminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.

Na₂Zr(BO₃)₂ bileşğine Nd⁺³ katkılanmış olan A-1, A-2 ve A-3 deneylerinde ve Li₃Y₂(BO₃)₃ bileşğine Nd⁺³ katkılanmış olan A-4, A-5 ve A-6 deneylerinde Şekil 4.4’de her 6 deneyde de 800 nm ile 1500 nm arasında ortak olan pikler görülmüştür. Piklerin

şiddetlerinin de katkılanan madde arttıkça arttığı gözlemlenmiştir. ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ geçişine karşılık gelen üç emisyon bandı yaklaşık 883 nm, 1069 nm ve 1346 nm merkezli emisyon pikleri, sırasıyla ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ve ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ geçişlerine atfedilebilir.



Şekil 4.4: A-1 A-2 A-3 A-4 A-5 A-6 Deneyine ait fotoluminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.

4.1.2 D – 1 ve D – 2 Bileşiğine La_2O_3 Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.3: D – 1 Bileşiğine La_2O_3 katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

KOD	Deneyler	Katkılanan Madde (KM)	KM Miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-7	D – 1	La_2O_3	Kütlece % 1	18 saat	900 °C
A-8	D – 1	La_2O_3	Kütlece % 5	18 saat	900 °C
A-9	D – 1	La_2O_3	Kütlece % 10	18 saat	900 °C

Tablo 4.3’de verilen A-7, A-8 ve A-9 deneylerinde La_2O_3 miktarı artırılarak $Na_2Zr(BO_3)_2$ bileşik yapısına katkılanan La^{+3} ile birlikte yeni bileşiğin PL sonuçları incelenmiş ancak bileşiğe ait fotoluminesans pikleri net olarak elde edilememiştir.

Tablo 4.4: D – 2 Bileşimine La_2O_3 katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

KOD	Deneyler	Katkılanan Madde (KM)	KM Miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-10	D – 2	La_2O_3	Kütlece % 1	18 saat	900 °C
A-11	D – 2	La_2O_3	Kütlece % 5	18 saat	900 °C
A-12	D – 2	La_2O_3	Kütlece % 10	18 saat	900 °C

Tablo 4.4'deki $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ bileşimine La^{+3} katkılanmış olan A-10, A-11 ve A-12 deneylerinde PL sonuçları incelenmiş ancak bileşiğe ait fotoluminesans pikleri net olarak elde edilememiştir.

4.1.3 D – 1 ve D – 2 Bileşimine Y_2O_3 Katkılanarak Yapılan Deneyler Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.5: D – 1 Bileşimine Y_2O_3 katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

KOD	Deneyler	Katkılanan Madde (KM)	KM Miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-13	D – 1	Y_2O_3	% 1	18 saat	900 °C
A-14	D – 1	Y_2O_3	% 5	18 saat	900 °C
A-15	D – 1	Y_2O_3	% 10	18 saat	900 °C

Tablo 4.5'de verilmiş olan A-13, A-14 ve A-15 deneylerinde Y_2O_3 miktarı artırılarak $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$ bileşik yapısına katkılanan Y^{+3} ile birlikte yeni bileşimin PL sonuçları incelenmiş ancak bileşimin fotoluminesans pikleri net olarak elde edilememiştir.

Tablo 4.6: D – 2 Bileşimine Y_2O_3 katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

KOD	Deneyler	Katkılanan Madde (KM)	KM Miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-16	D – 2	Y_2O_3	% 1	18 saat	900 °C
A-17	D – 2	Y_2O_3	% 5	18 saat	900 °C
A-18	D – 2	Y_2O_3	% 10	18 saat	900 °C

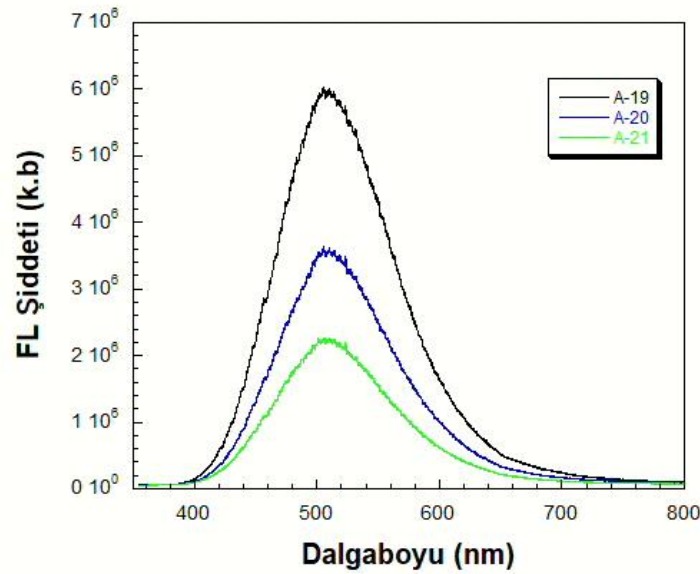
Tablo 4.6’da verilen $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ bileşiğine Y^{+3} katkılanmış olan A-16, A-17 ve A-18 deneylerinde PL sonuçları incelenmiş ancak itriyum elementinin fotolüminesans pikleri net olarak elde edilememiştir.

4.1.4 D – 1 ve D – 2 Bileşiğine Gd_2O_3 Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.7: D – 1 Bileşiğine Gd_2O_3 katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

KOD	Deneyler	Katkılanan Madde (KM)	KM Miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-19	D – 1	Gd_2O_3	% 1	18 saat	900 °C
A-20	D – 1	Gd_2O_3	% 5	18 saat	900 °C
A-21	D – 1	Gd_2O_3	% 10	18 saat	900 °C

Tablo 4.7’de verilen A-19, A-20 ve A-21 deneylerinde $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$ bileşik yapısına Gd_2O_3 katkılanarak elde edilen bileşiğin PL sonuçları incelenmiştir. Fotolüminesans sonuçlarında 520 nm da geniş bir pik olduğu ve katkılama miktarı arttıkça pikin şiddetinin azaldığı Şekil 4.5’teki grafikte gözlemlenmiştir. Grafikte katkılanan maddelerin karakteristik pikleri gözlemlenememiştir. Bu durum katkılanan maddelerin bu deneyde yapıya girmediğini göstermektedir.

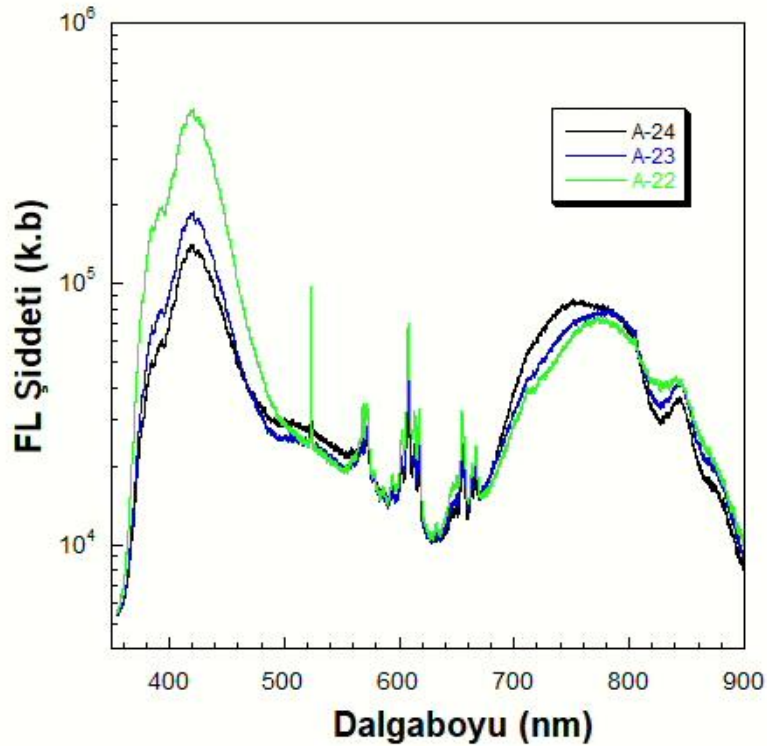


Şekil 4.5: A-19 A-20 A-21 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.

Tablo 4.8: D – 2 Bileşiğine Gd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

KOD	Deneyler	Katkılanan Madde (KM)	KM Miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-22	D – 2	Gd ₂ O ₃	% 1	18 saat	900 °C
A-23	D – 2	Gd ₂ O ₃	% 5	18 saat	900 °C
A-24	D – 2	Gd ₂ O ₃	% 10	18 saat	900 °C

Tablo 4.8’de gösterilen Li₃Y₂(BO₃)₃ bileşiğine Gd⁺³ katkılanmış olan A-22, A-23 ve A-24 deneylerinde PL sonuçları incelenmiştir. Şekil 4.6’daki fotolüminesans sonuçlarında 430 nm, 515 nm, 570 nm, 620 nm, 660 nm, 670 nm ve 850 nm da pikler oluştuğu ve katkılama miktarı arttıkça piklerin şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum katkılanan maddelerin karakteristik piklerinin oluştuğunu ve katkılama miktarı ile piklerin şiddetlerinin de arttığını göstermektedir. 780 nm de ise oluşan geniş pikin katkılama miktarı arttıkça fotolüminesans şiddetinin azaldığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla bu, 780 nm’deki pikin bileşiğin kendisinden kaynaklandığını göstermektedir.



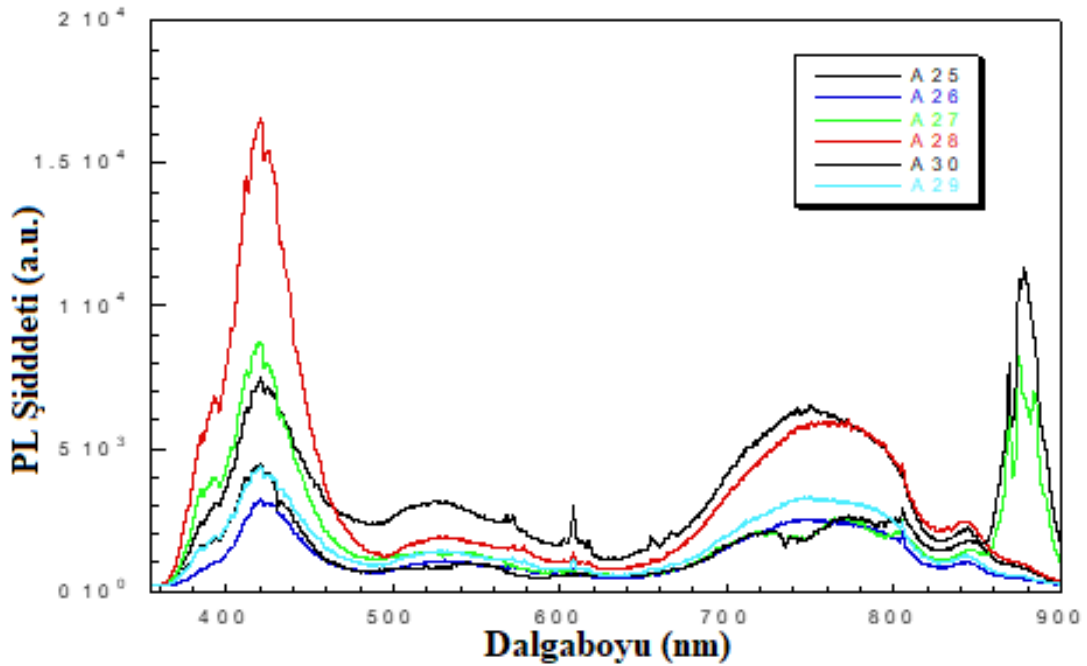
Şekil 4.6: A-22 A-23 A-24 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.

4.1.5 D – 2 Bileşimine La₂O₃ Gd₂O₃ Nd₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.9: D – 2 Bileşimine La₂O₃ Gd₂O₃ Nd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

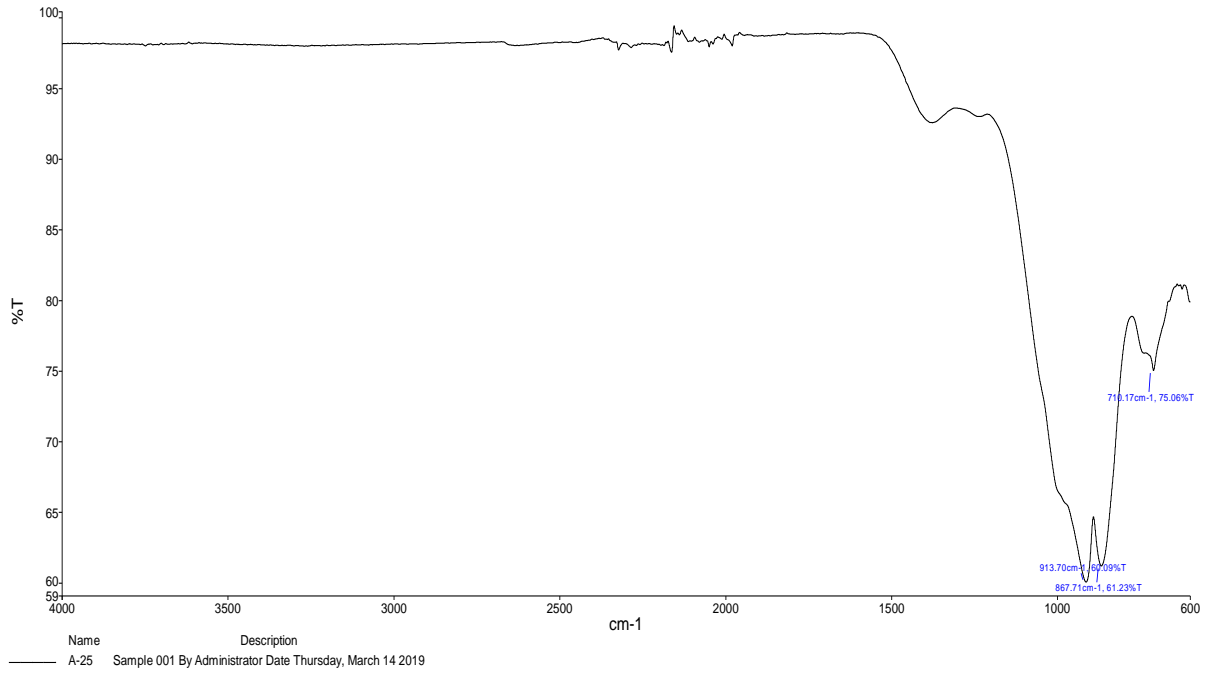
KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-25	D – 2	La ₂ O ₃	0.021 gr	H ₃ BO ₃ %5↑	18 saat	900 °C
A-26	D – 2	Gd ₂ O ₃	0.024 gr	H ₃ BO ₃ %5↑	18 saat	900 °C
A-27	D – 2	Nd ₂ O ₃	0.022gr	H ₃ BO ₃ %5↑	18 saat	900 °C
A-28	D – 2	Gd ₂ O ₃	0.072gr	H ₃ BO ₃ %5↑	18 saat	900 °C
A-29	D – 2	La ₂ O ₃	0.0315gr	H ₃ BO ₃ %5↑	18 saat	900 °C
A-30	D – 2	Nd ₂ O ₃	0.031gr	H ₃ BO ₃ %5↑	18 saat	900 °C

Tablo 4.9'daki Li₃Y₂(BO₃)₃ bileşimine La⁺³ Gd⁺³ Nd⁺³ katkılanmış olan A-25, A-26, A-27, A-28, A-29 ve A-30 deneylerinde PL ve FTIR sonuçları incelenmiştir. Yapılan deneylerde Şekil 4.7'deki PL sonuçlarında 420 nm, 610 nm, 800 nm ve 880 nm de pikler oluştuğu görülmüştür.

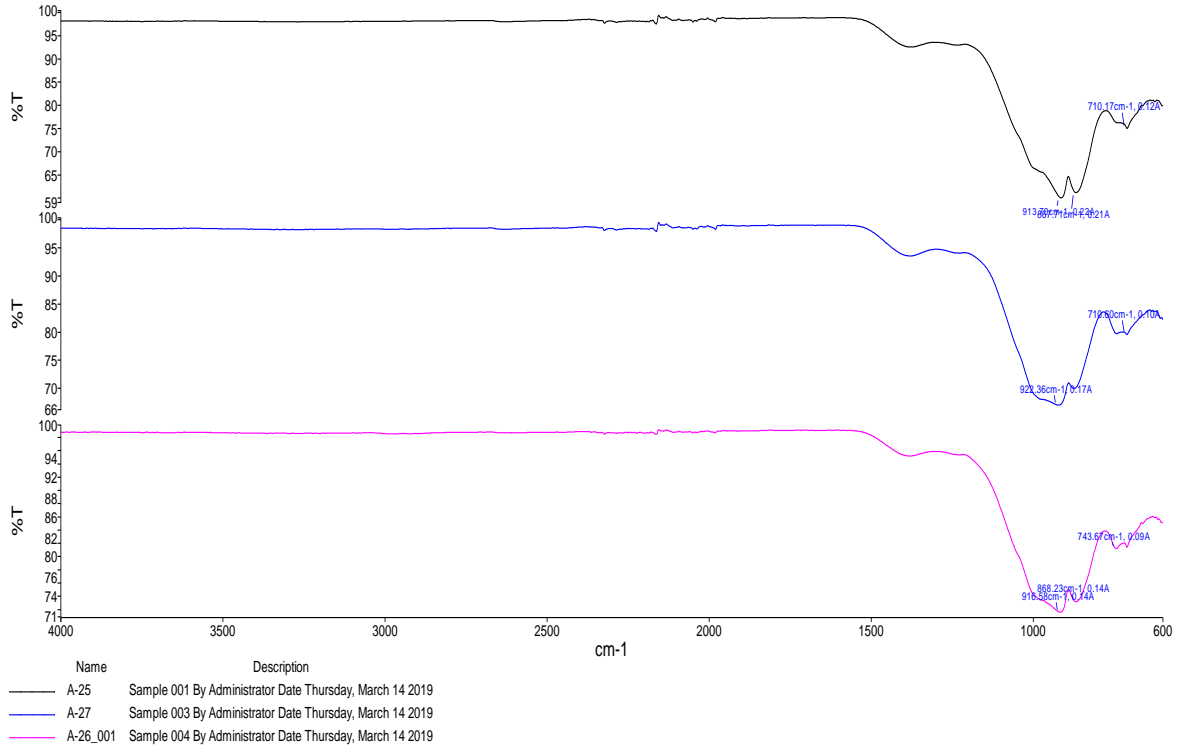


Şekil 4.7: A-25 A-26 A-27 A-28 A-29 A-30 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.

Tablo 4.9'daki $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ bileşiğine %5 mol La^{+3} katkılanmış olan A-25 deneyine ait FTIR grafiği Şekil 4.8'deki grafikte, $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ bileşiğine yine %5 mol La^{+3} Gd^{+3} Nd^{+3} katkılanmış olan A-25, A-26 ve A-27 deneylerine ait FTIR grafikleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.9'daki grafikte gösterilmiştir. Grafiklerde FTIR spektrum verileri katkılanan maddenin yapıya girdiğini desteklemektedir.



Şekil 4.8: A-25 Deneyine ait FTIR spektrum grafiği.



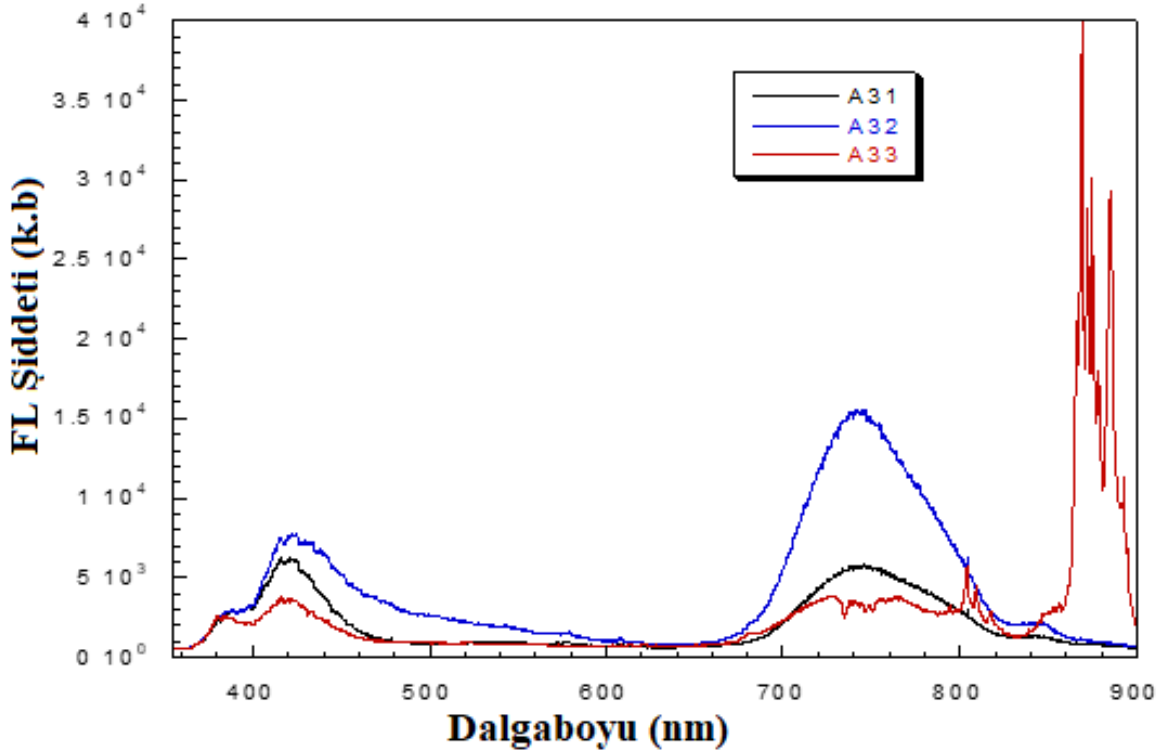
Şekil 4.9: A-25 A-26 A-27 Deneilerine ait FTIR spektrum grafiği.

4.1.6 D – 2 Bileşimine La₂O₃ Gd₂O₃ Nd₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.10: D – 2 Bileşimine La₂O₃ Gd₂O₃ Nd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

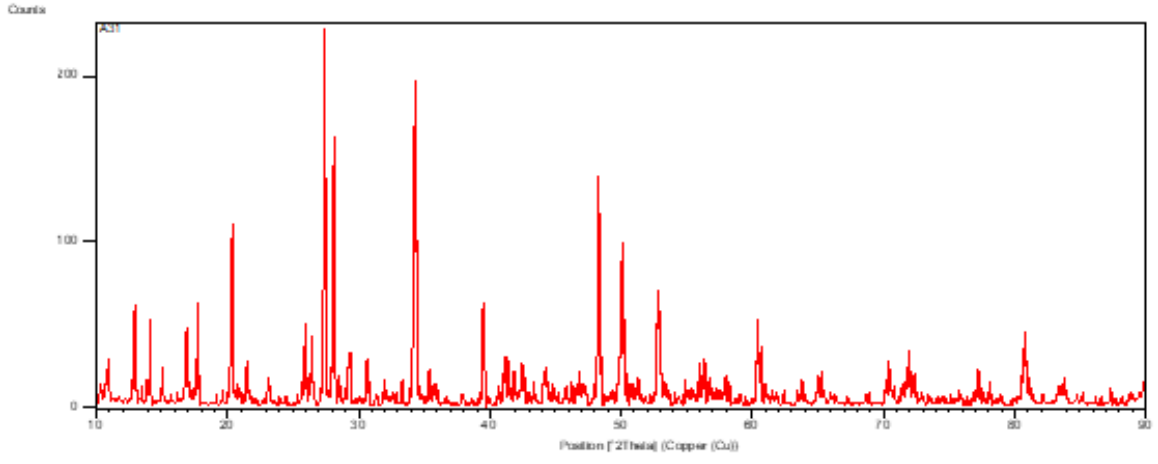
KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-31	<u>A-25</u> <u>tekrar</u>	La ₂ O ₃	0.021 gr	H ₃ BO ₃ %5↑	18 saat	800°C
A-32	<u>A-26</u> <u>tekrar</u>	Gd ₂ O ₃	0.024 gr	H ₃ BO ₃ %5↑	18 saat	800°C
A-33	<u>A-27</u> <u>tekrar</u>	Nd ₂ O ₃	0.022gr	H ₃ BO ₃ %5↑	18 saat	800°C
A-34	<u>A-28</u> <u>tekrar</u>	Gd ₂ O ₃	0.072gr	H ₃ BO ₃ %5↑	18 saat	800°C
A-35	<u>A-29</u> <u>tekrar</u>	La ₂ O ₃	0.0315gr	H ₃ BO ₃ %5↑	18 saat	800°C
A-36	<u>A-30</u> <u>tekrar</u>	Nd ₂ O ₃	0.031gr	H ₃ BO ₃ %5↑	18 saat	800°C

$\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ bileşiğine La^{+3} Gd^{+3} Nd^{+3} katkılanmış olan A-31, A-32, A-33, A-34, A-35 ve A-36 deneylerinde PL sonuçları incelenmiştir (Tablo 4.10). Yapılan deneylerde Şekil 4.10'daki PL sonuçlarında 420 nm, 750 nm, 805 nm ve 880 nm de keskin pikler oluştuğu görülmüştür.

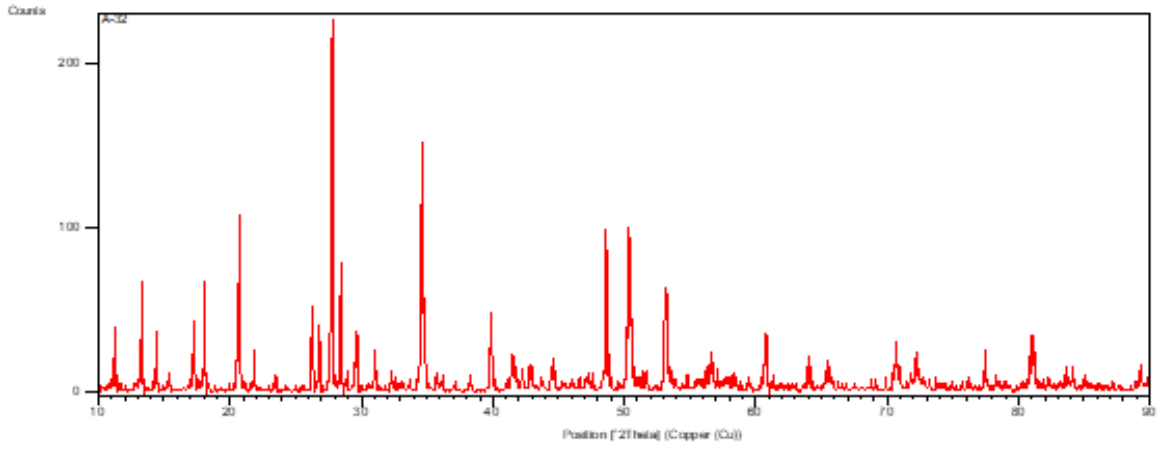


Şekil 4.10: A-31 A-32 A-33 Deneyine ait fotoluminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.

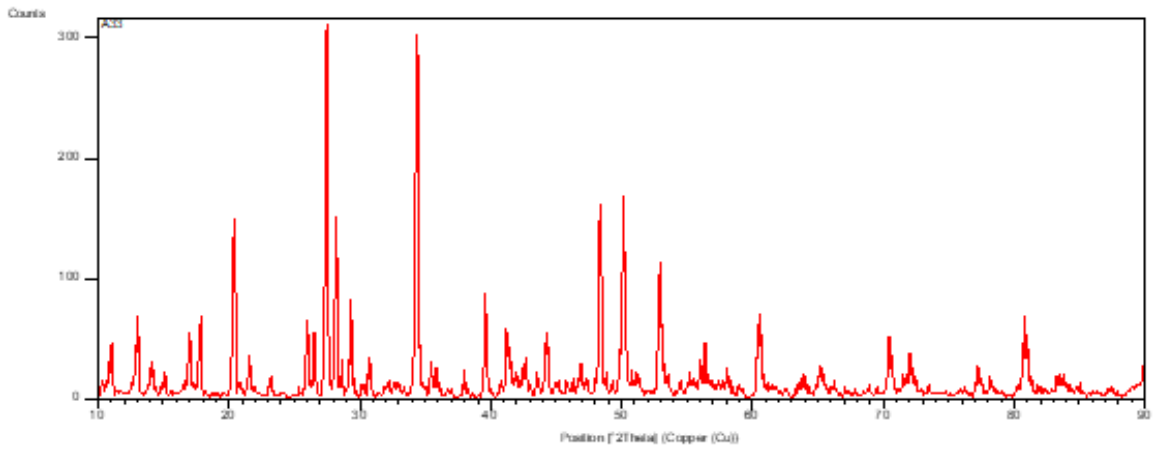
$\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ bileşiğine La^{+3} katkılanmış olan A-31 deneyine ait XRD grafiği Şekil 4.11'de, Gd^{+3} katkılanmış olan A-32 deneyine ait XRD grafiği Şekil 4.12'de ve Nd^{+3} katkılanmış olan A-33 deneyine ait XRD grafiği Şekil 4.13'te gösterilmiştir. X-ışınları toz kırınım desenleri incelendiğinde katkılanan maddelerin karakteristik pikleri tespit edilmiş $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ bileşik yapısına girdiği anlaşılmıştır.



Şekil 4.11: A-31 Deneyine ait XRD spektrum grafiği.



Şekil 4.12: A-32 Deneyine ait XRD spektrum grafiği.



Şekil 4.13: A-33 Deneyine ait XRD spektrum grafiği.

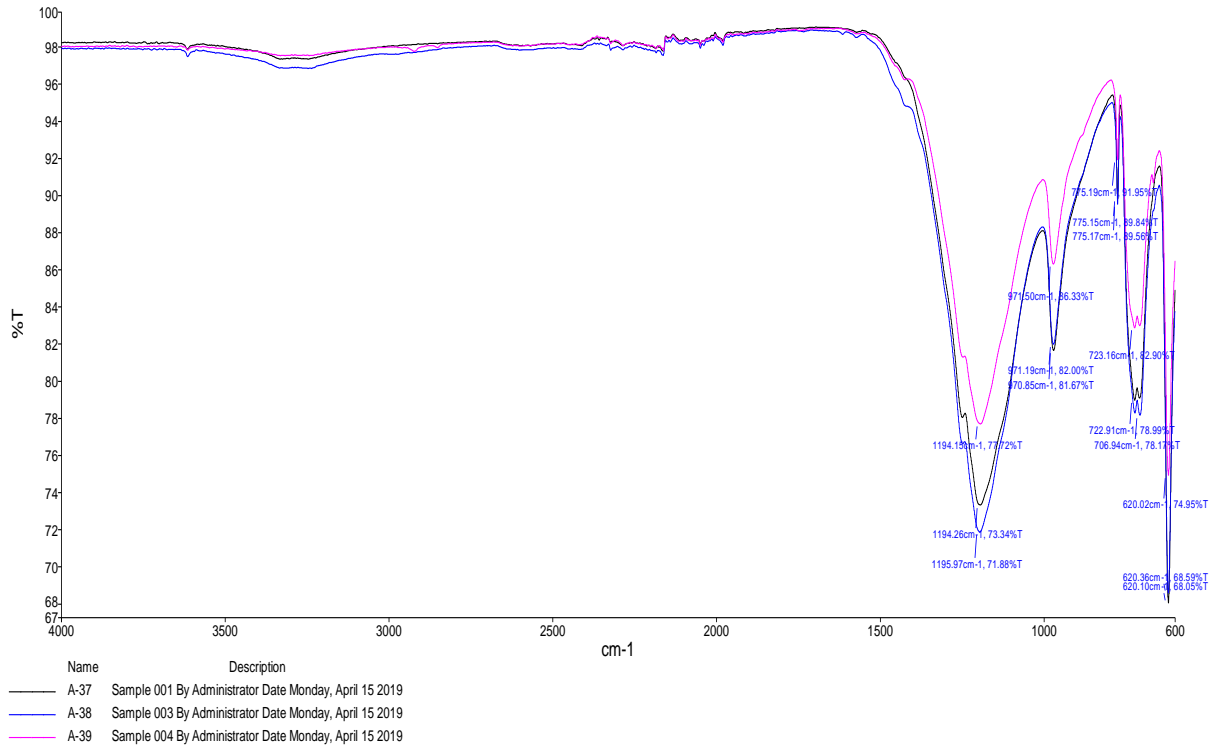
4.1.7 D – 1 Bileşimine La₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.11: D – 1 Bileşimine La₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-37	D-1	La ₂ O ₃	0.0182gr	ZrO ₂ ↓ %1	18 saat	800°C
A-38	D-1	La ₂ O ₃	0.091gr	ZrO ₂ ↓ %5	18 saat	800°C
A-39	D-1	La ₂ O ₃	0.182gr	ZrO ₂ ↓ %10	18 saat	800°C

Tablo 4.11'deki A-37, A-38 ve A-39 deneylerinde La₂O₃ miktarı artırılarak Na₂Zr(BO₃)₂ bileşik yapısına katkılanan La⁺³ ile birlikte yeni bileşiğin PL sonuçları incelenmiştir. Ancak bileşiğin fotoluminesans pikleri net olarak elde edilememiştir.

Na₂Zr(BO₃)₂ bileşik yapısına farklı oranlarda La⁺³ katkılanan A-37, A-38 ve A-39 deneylerine ait karşılaştırmalı FTIR grafiği Şekil 4.14'te gösterilmiştir. FTIR spektrum verileri katkılanan maddenin yapıya girdiğini desteklemektedir.



Şekil 4.14: A-37 A-38 A-39 Deneylerine ait FTIR spektrum grafiği.

4.1.8 D – 1 Bileşimine Nd₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.12: D – 1 Bileşimine Nd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-40	D – 1	Nd ₂ O ₃	0.0188gr	ZrO ₂ ↓ %1	18 saat	800°C
A-41	D – 1	Nd ₂ O ₃	0.094gr	ZrO ₂ ↓ %5	18 saat	800°C
A-42	D – 1	Nd ₂ O ₃	0.188gr	ZrO ₂ ↓ %10	18 saat	800°C

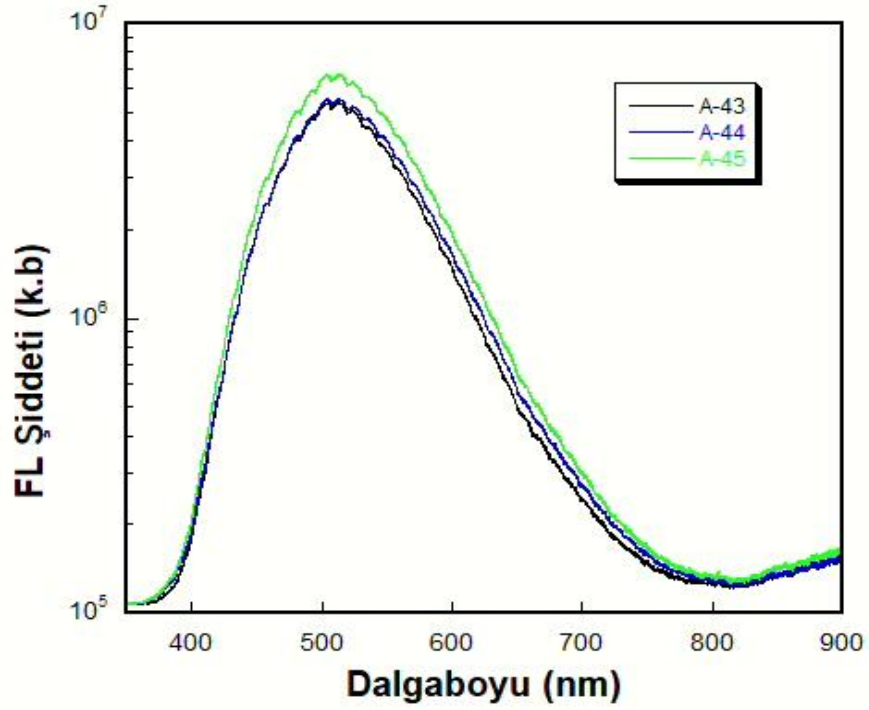
Tablo 4.12'deki A-40, A-41 ve A-42 deneylerinde Nd₂O₃ miktarı artırılarak Na₂Zr(BO₃)₂ bileşik yapısına katkılanan Nd⁺³ ile birlikte yeni bileşiğin PL sonuçları incelenmiştir. Ancak bileşiğin fotoluminesans pikleri net olarak elde edilememiştir.

4.1.9 D – 1 Bileşimine Gd₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.13: D – 1 Bileşimine Gd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

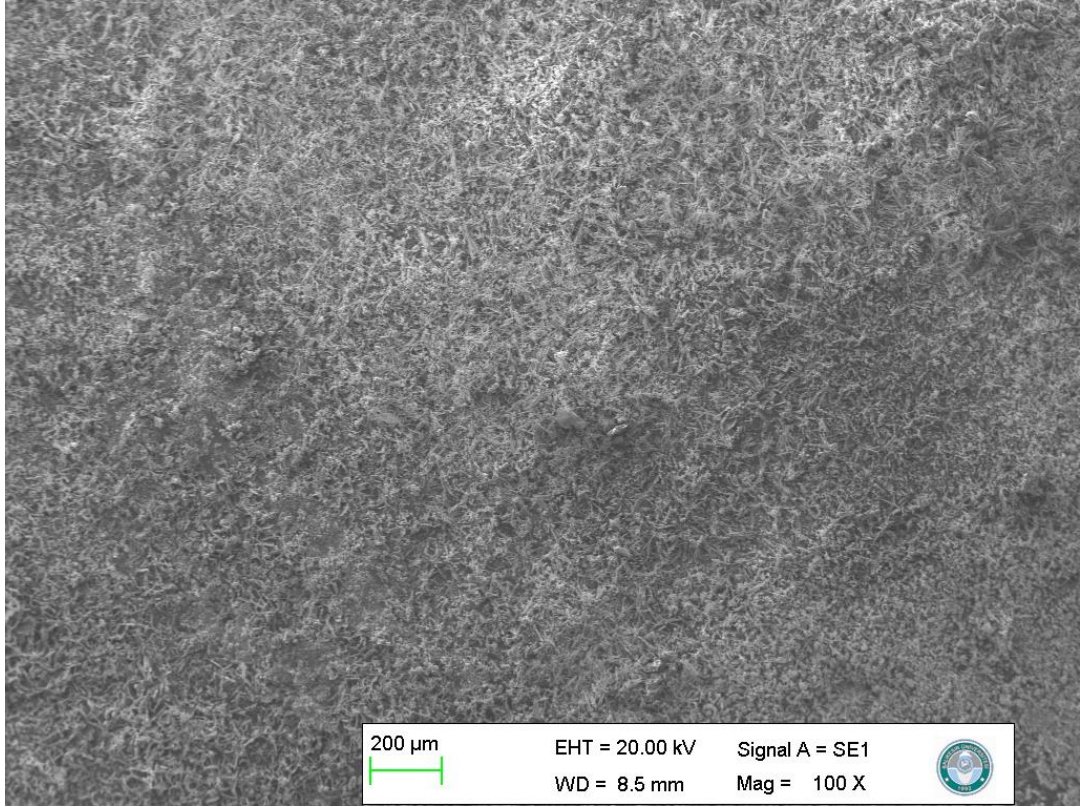
KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-43	D – 1	Gd ₂ O ₃	0.0203gr	ZrO ₂ ↓ %1	18 saat	800°C
A-44	D – 1	Gd ₂ O ₃	0.101gr	ZrO ₂ ↓ %5	18 saat	800°C
A-45	D – 1	Gd ₂ O ₃	0.203gr	ZrO ₂ ↓ %10	18 saat	800°C

Tablo 4.13'deki A-43, A-44 ve A-45 deneylerinde Gd₂O₃ miktarı artırılarak Na₂Zr(BO₃)₂ bileşik yapısına katkılanan Gd⁺³ ile birlikte yeni bileşiğin PL sonuçları incelenmiştir. Ayrıca A-45 deneyine ait SEM çekimleri de yapılmıştır. İyon yük dengesi kurulmadıkça tek fazlı bir oluşum olamaz. Diğer önemli bir nokta da katyonlar yük dağılımına uymak zorundadır. Yapılan deneylerde Şekil 4.15'deki PL sonuçlarında 520 nm de geniş ve güçlü bir pik olduğu görülmüştür. Katkılanan maddenin karakteristik pikleri oluşmamıştır. Dolayısıyla bu durum katkılanan maddenin bileşik yapısına giremediğini göstermektedir.

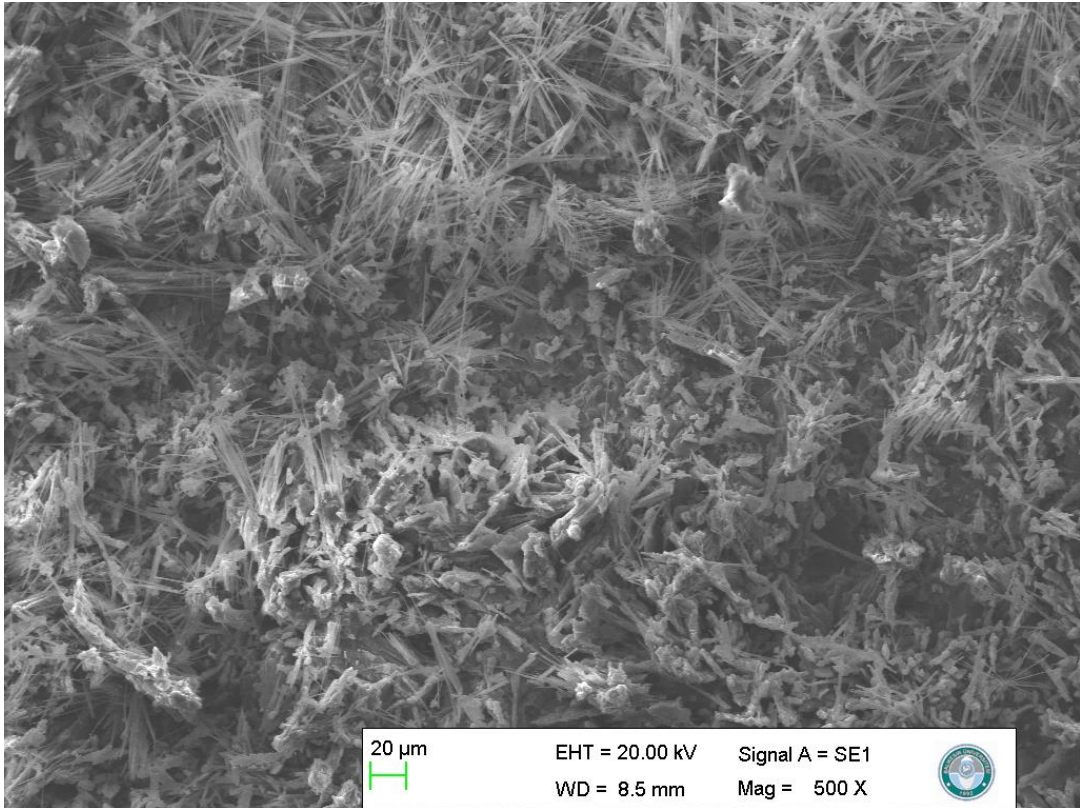


Şekil 4.15: A-43 A-44 A-45 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.

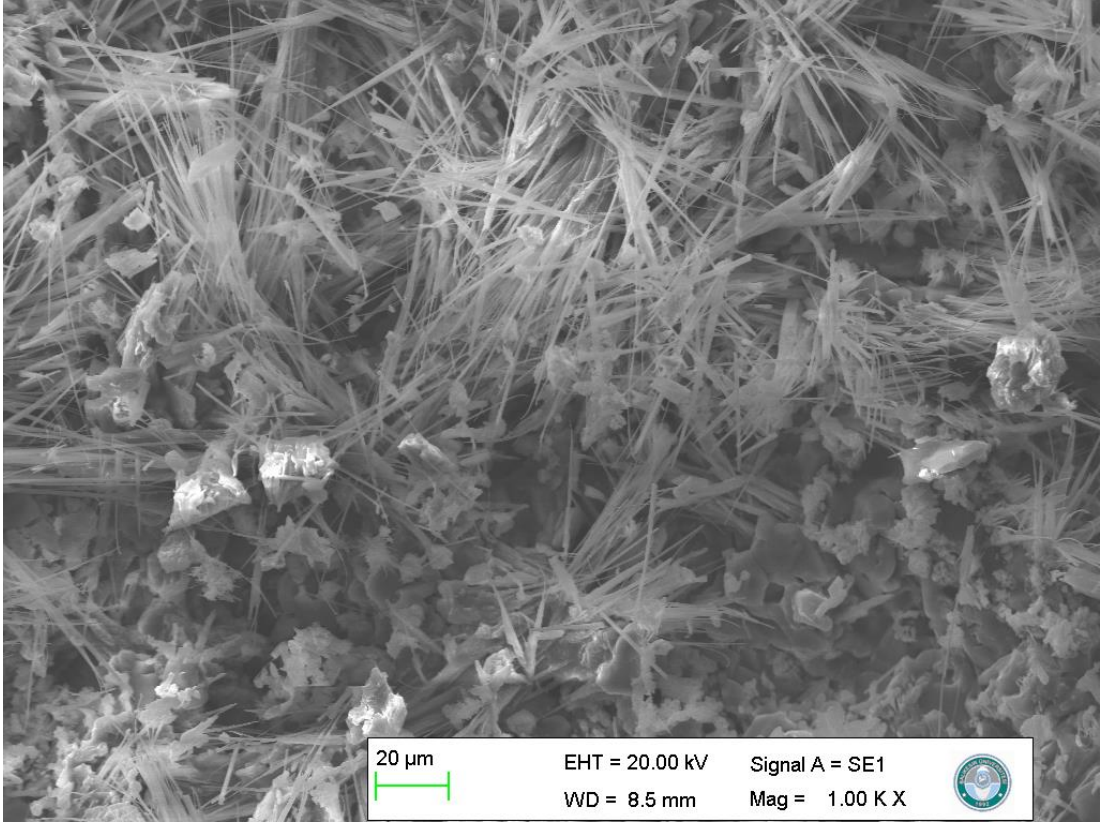
A-45 deneyine ait numunelerin mikro yapısal analizi ve morfolojik özelliklerini gösteren SEM grafikleri Şekil 4.16'dan Şekil 4.22'ye kadar verilmiştir. Yüzey topografyasına dayalı görüntü ZEISS EVO LS 10 taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak çekilmiştir. A-45 deneyine ait numunenin yüzey fotoğraflarına bakıldığında yüzeyde homojen dağılım gösterdiği, numune saflığının fazla olduğu görülmektedir.



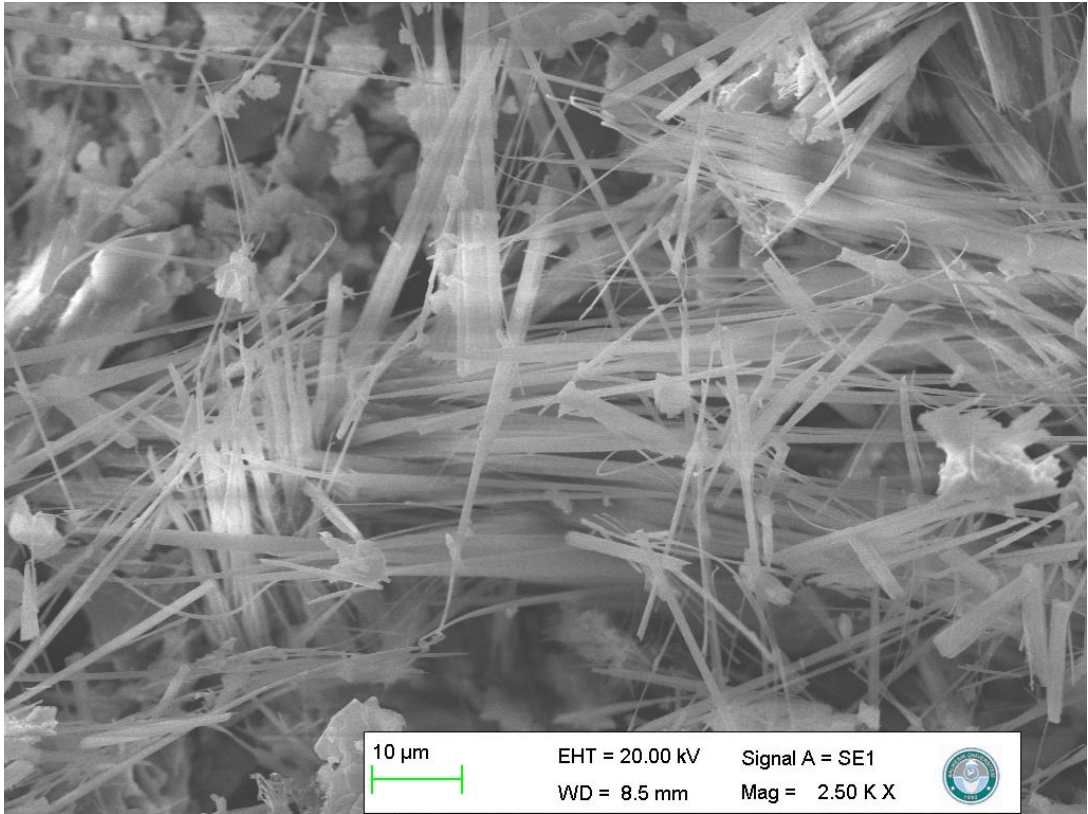
Şekil 4.16: A-45 Deneyine ait SEM grafiği (200 μm , Mag=100 X).



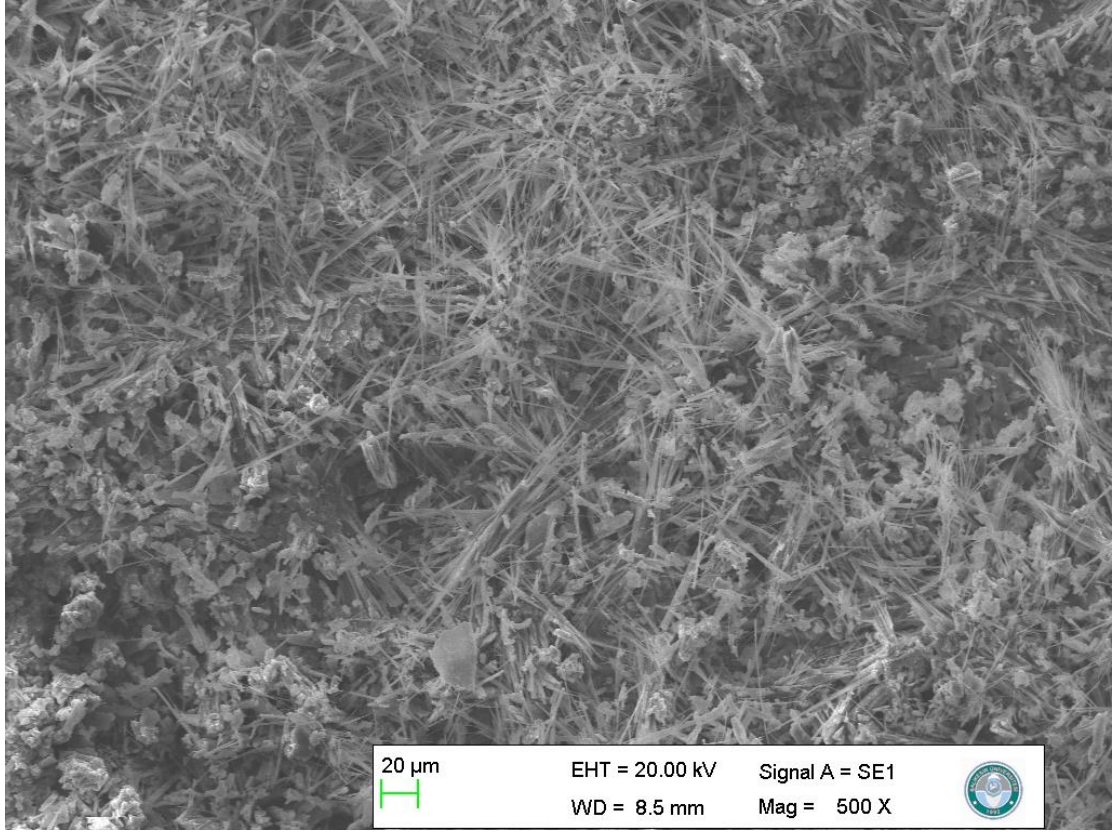
Şekil 4.17: A-45 Deneyine ait SEM grafiği (20 μm , Mag=500 X).



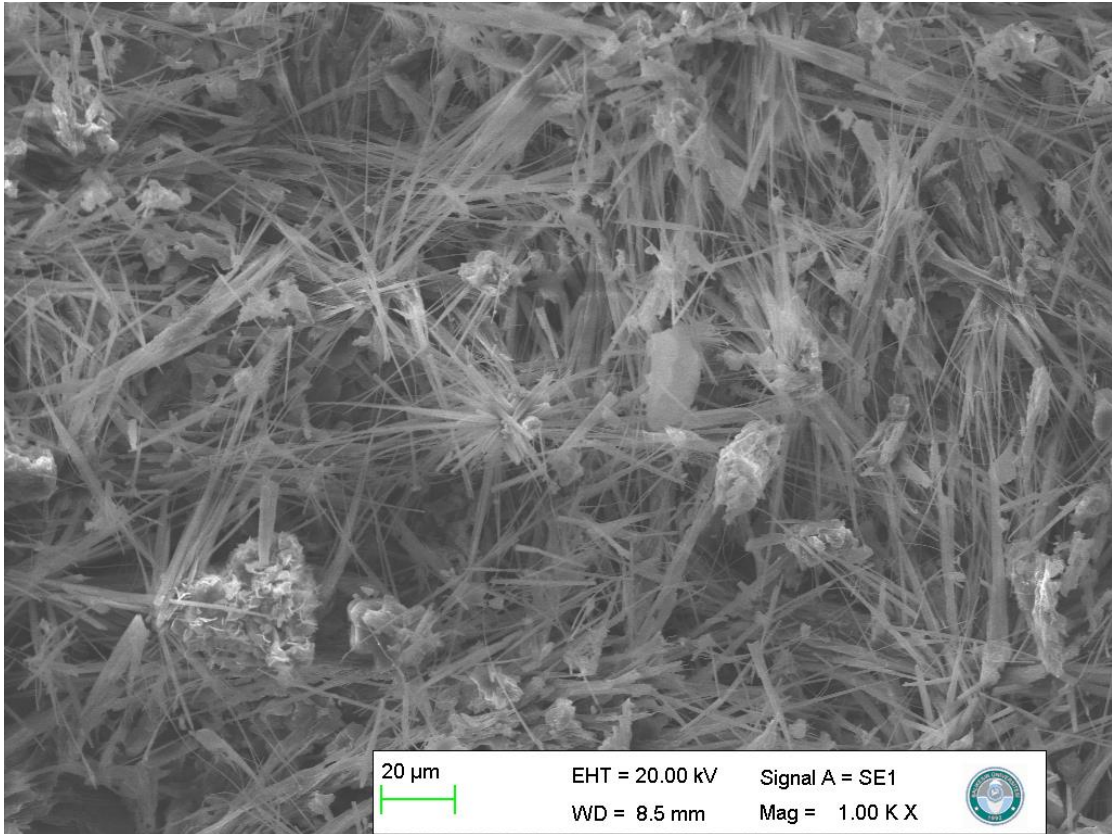
Şekil 4.18: A-45 Deneyine ait SEM grafiği (20 µm, Mag=1.00 K X).



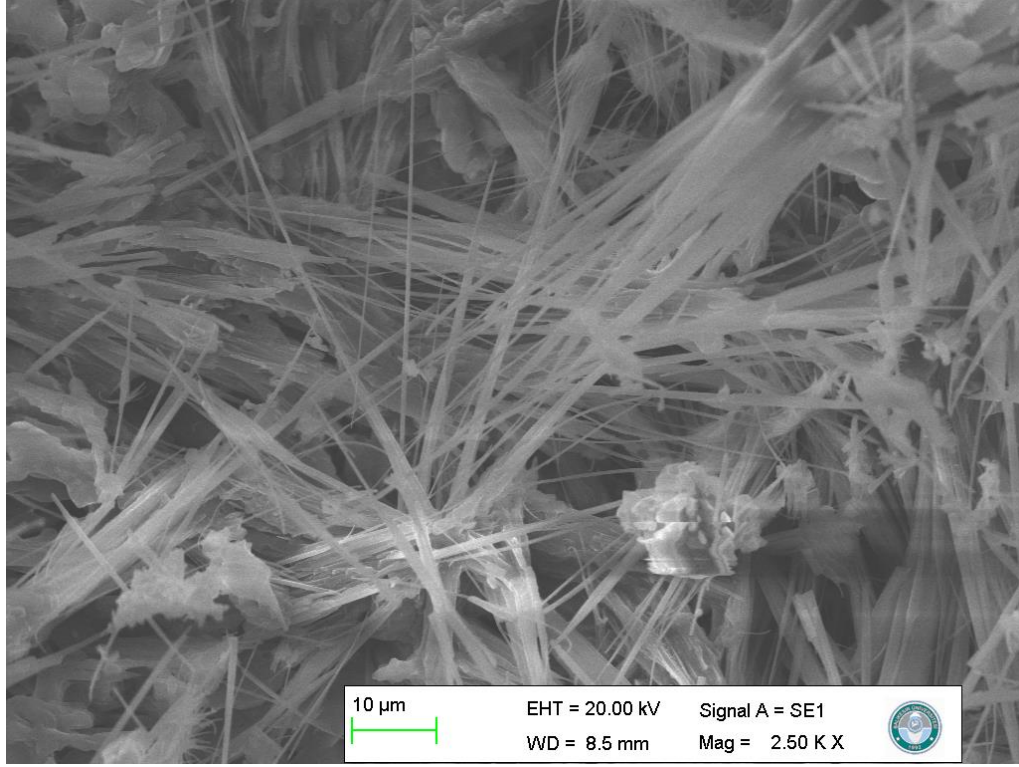
Şekil 4.19: A-45 Deneyine ait SEM grafiği (10 µm, Mag=2.50 K X).



Şekil 4.20: A-45 Deneyine ait SEM grafiği (20 μ m, Mag=500 X).



Şekil 4.21: A-45 Deneyine ait SEM grafiği (20 μ m, Mag=1.00 K X).



Şekil 4.22: A-45 Deneyine ait SEM grafiği (10 µm, Mag=2.50 K X).

4.1.10 D – 1 Bileşiğine Sm₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.14: D – 1 Bileşiğine Sm₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

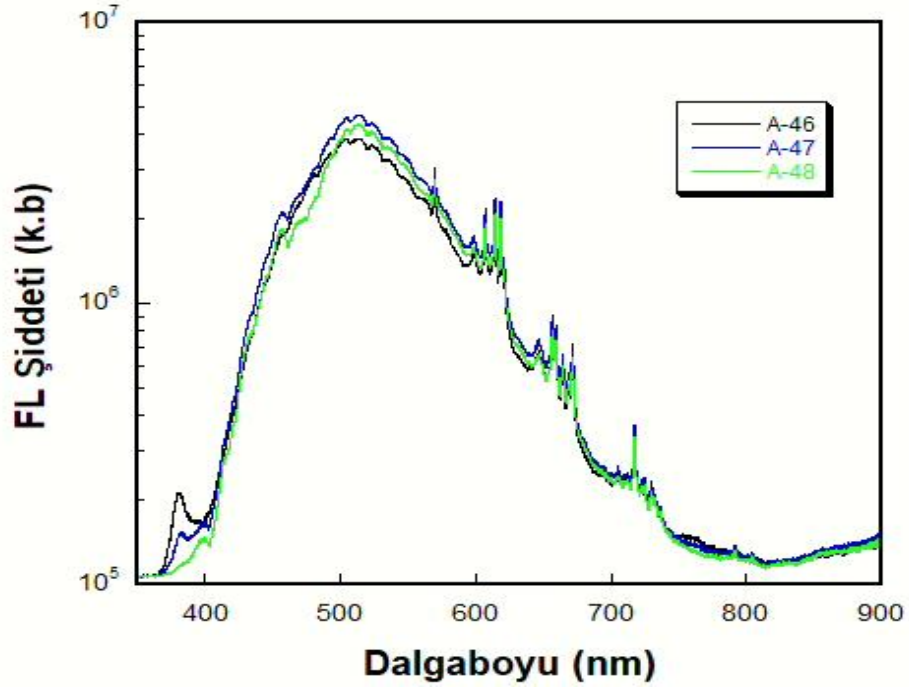
KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-46	D – 1	Sm ₂ O ₃	0.0259gr	ZrO ₂ ↓ %1	18 saat	800°C
A-47	D – 1	Sm ₂ O ₃	0.128gr	ZrO ₂ ↓ %5	18 saat	800°C
A-48	D – 1	Sm ₂ O ₃	0.259gr	ZrO ₂ ↓ %10	18 saat	800°C

Tablo 4.14'teki A-46, A-47 ve A-48 deneylerinde Sm₂O₃ miktarı artırılarak Na₂Zr(BO₃)₂ bileşik yapısına katkılanan Sm⁺³ ile birlikte yeni bileşiğin PL sonuçları Şekil 4.23'te gösterilmiştir. Şekil 4.24'te ise sıcaklık arttıkça grafikte en başta kusur merkezlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Kusur merkezleri sıcaklıkla aktifleşmiş ve pikler bu sebeple artış göstermiştir. Grafikte bant aralığının sıcaklıkla azaldığı görülmüştür. Bu yapının bant aralığının bu şekilde olduğu ilk kez çalışmamızda gösterilmiştir.

Ayrıca A-46 ve A-47 deneylerine ait SEM grafikleri Şekil 4.25'ten Şekil 4.39'a kadar her iki numune için de 7'şer fotoğraf alınarak incelenmiştir.

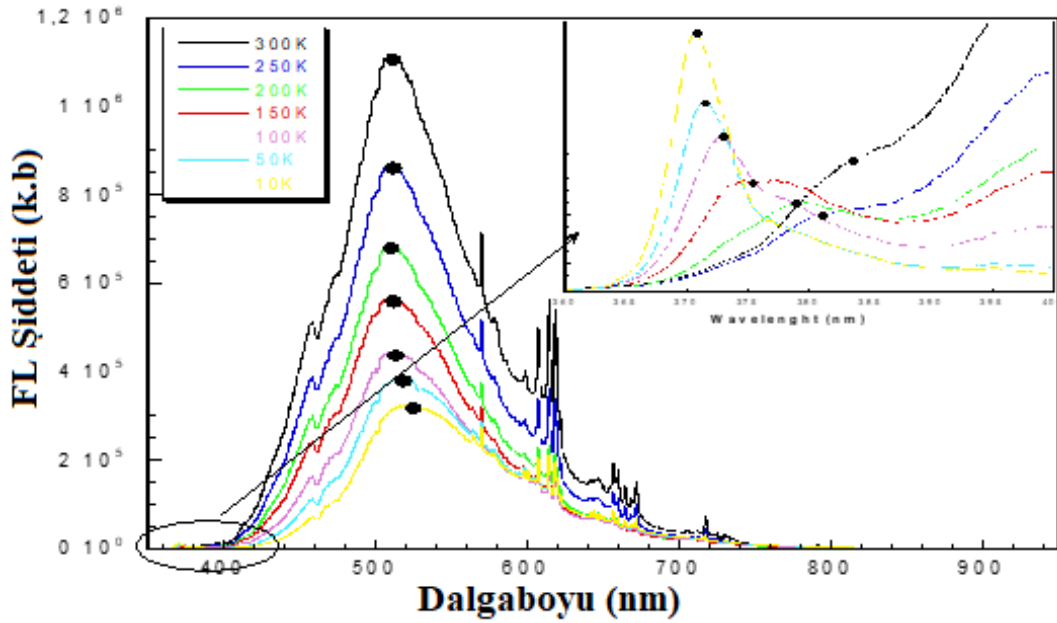
A-46, A-47 ve A-48 deneylerine ait Şekil 4.23'teki emisyon spektrumlarında oluşan pikler $^4G_{5/2}$ seviyesinden $^6H_{5/2}$, $^6H_{7/2}$, $^6H_{9/2}$ ve $^6H_{11/2}$ seviyelerine geçişlerden kaynaklanmaktadır. Emisyon spektrumları sırasıyla, Sm^{3+} 'ün görünür floresansı yeşil ışık (563 nm), turuncu ışık (600 nm), kırmızı ışık (647 nm) ve (704 nm) dört emisyon tepe noktası oluşturmuştur. Emisyon tepe noktaları Sm^{3+} 'nın karakteristik geçişlerinden kaynaklanmaktadır ve en yüksek tepe noktası 600 nm dalga boyundadır. En şiddetlenen pik, yine 600 nm civarında Sm^{3+} 'ün $^4G_{5/2}$ - $^6H_{7/2}$ geçişine bağlı yoğun lüminesans bandı oluşturmuştur.

Ayrıca, farklı Sm^{3+} katkılama konsantrasyonları ile sentezlenen bileşiğin fotolüminesans spektrumları oda sıcaklığında analiz edilmiştir. Farklı Sm^{3+} katkılama konsantrasyonları ile emisyon tepe noktalarının şekilleri ve konumları belirgin bir değişiklik göstermemiştir. $Na_2Zr_{1-x}Sm_x(BO_3)_2$ ($0,01 \leq x \leq 0,1$) için emisyon yoğunluğunun Sm^{3+} konsantrasyonuna bağımlılığı Şekil 4.23'te gösterilmiştir. Artan Sm^{3+} konsantrasyonuyla, emisyon sentezlenen fosforların yoğunluğu arttığı ve 0.05 molde maksimuma ulaştığı görülmüştür. Daha sonra, Sm^{3+} iyonunun mol konsantrasyonu bu konsantrasyon seviyesini aştığında, konsantrasyon söndürme nedeniyle emisyon yoğunluğu azalmıştır. Fosforlarda Sm^{3+} konsantrasyonunun söndürülmesi, Sm^{3+} - Sm^{3+} etkileşiminin de artan Sm^{3+} konsantrasyonu ile artması, sonuç olarak emisyon yoğunluğunun düşmesidir. Bu nedenle $Na_2Zr(BO_3)_2:Sm^{3+}$ fosfor içindeki optimum Sm^{3+} konsantrasyonunun 0,05 mol olduğu görülmektedir. Literatürde de yine Sm^{3+} için ideal konsantrasyon miktarının 0,05 mol olduğu görülmüştür.



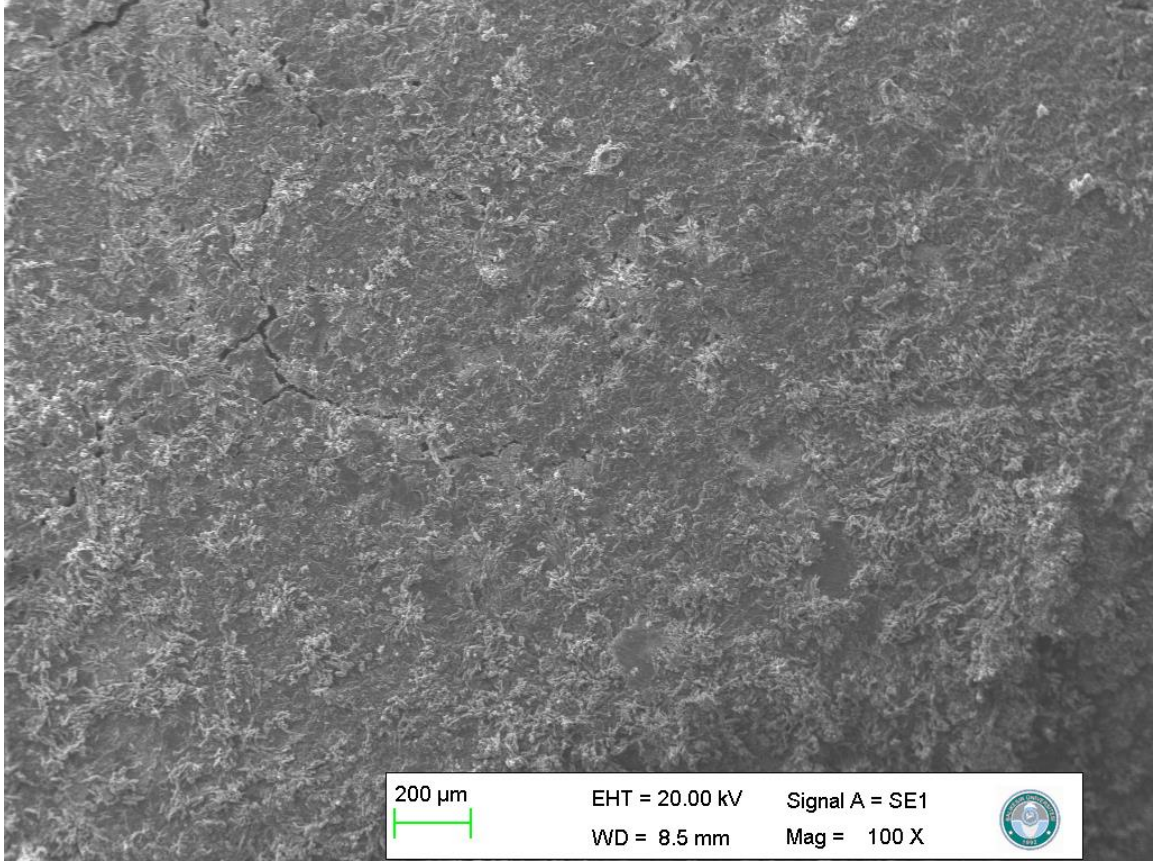
Şekil 4.23: A-46 A-47 A-48 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.

A-47 deneyine ait emisyon spektrumlarının sıcaklığa bağlı değişim grafiği Şekil 4.24'te gösterilmiştir. Grafikte sıcaklığın artmasıyla emisyon şiddetlerinin arttığı gözlemlenmiştir.

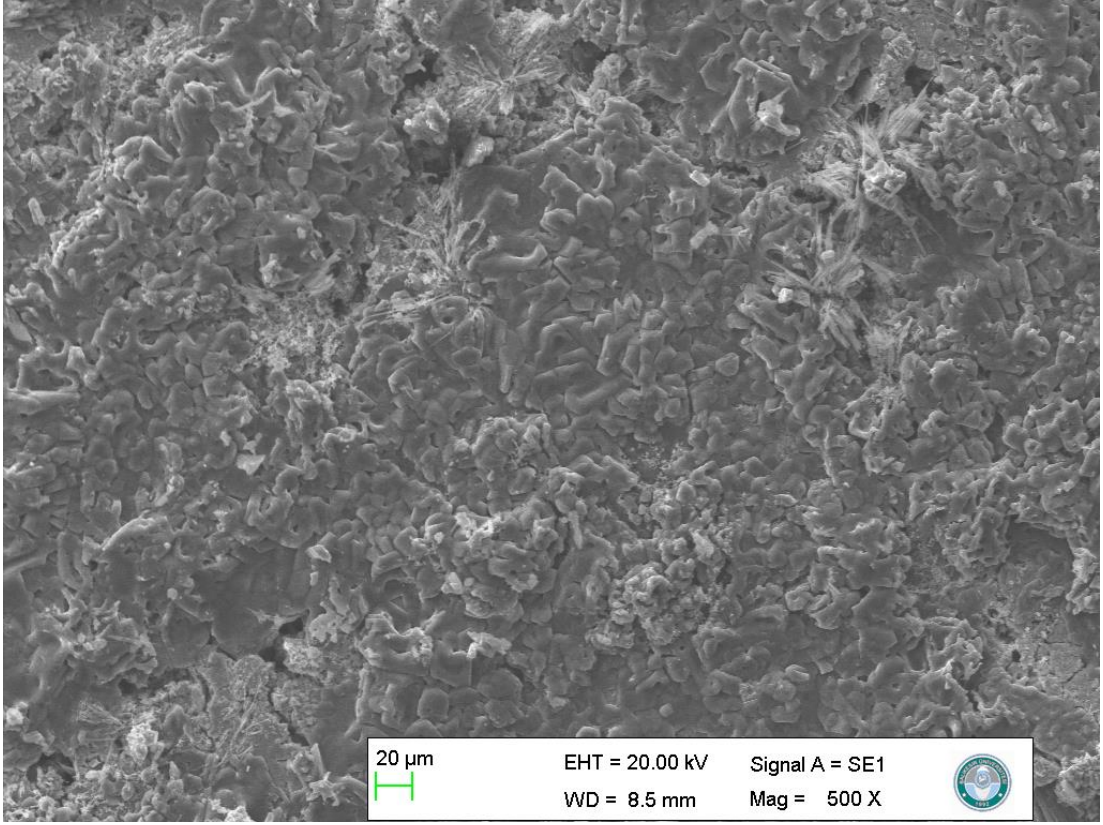


Şekil 4.24: A-47 Deneyine ait sıcaklığa göre fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.

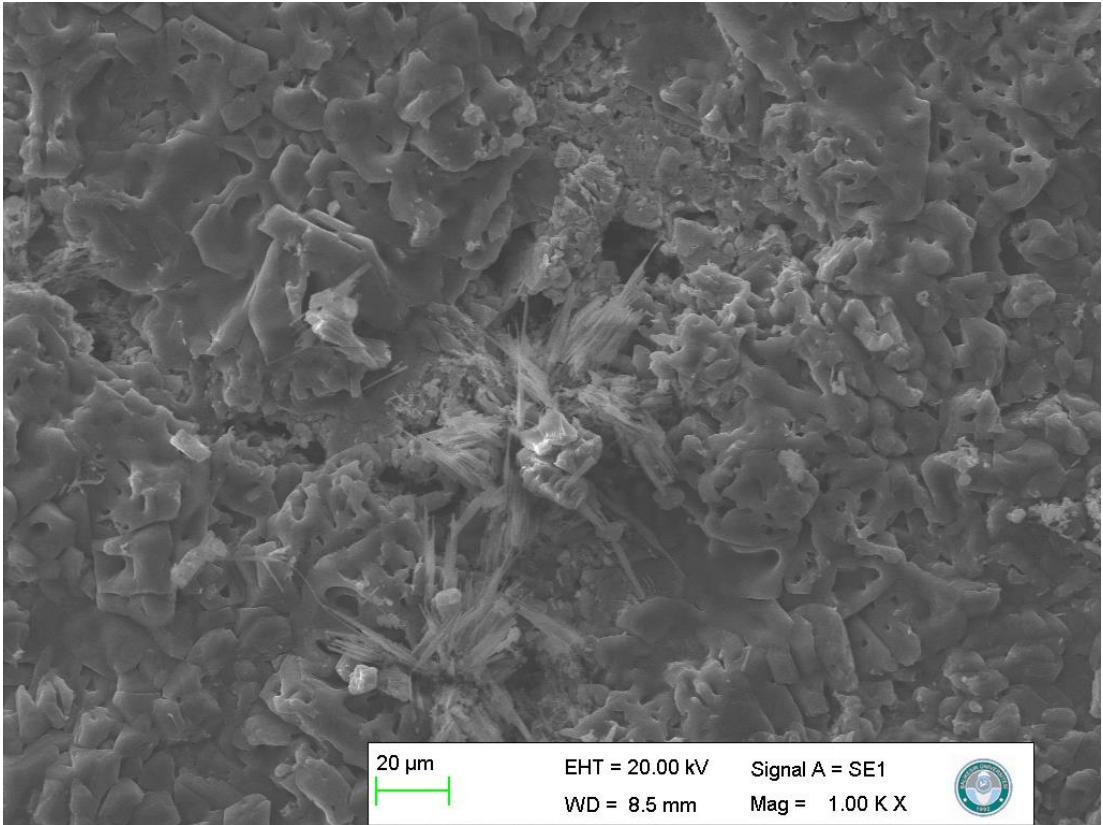
A-46 Deneyine ait numunelerin mikro yapısal analizi ve morfolojik özelliklerini gösteren SEM grafikleri Şekil 4.25'ten Şekil 4.31'e kadar verilmiştir. Yüzey topografyasına dayalı görüntü ZEISS marka EVO LS 10 taramalı elektron mikroskop cihazı (SEM) kullanılarak incelenmiştir. A-46 deneyine ait numunenin yüzey fotoğraflarına bakıldığında yine yüzey morfolojisinin homojen dağılım gösterdiği, saflığının fazla olduğu görülmektedir.



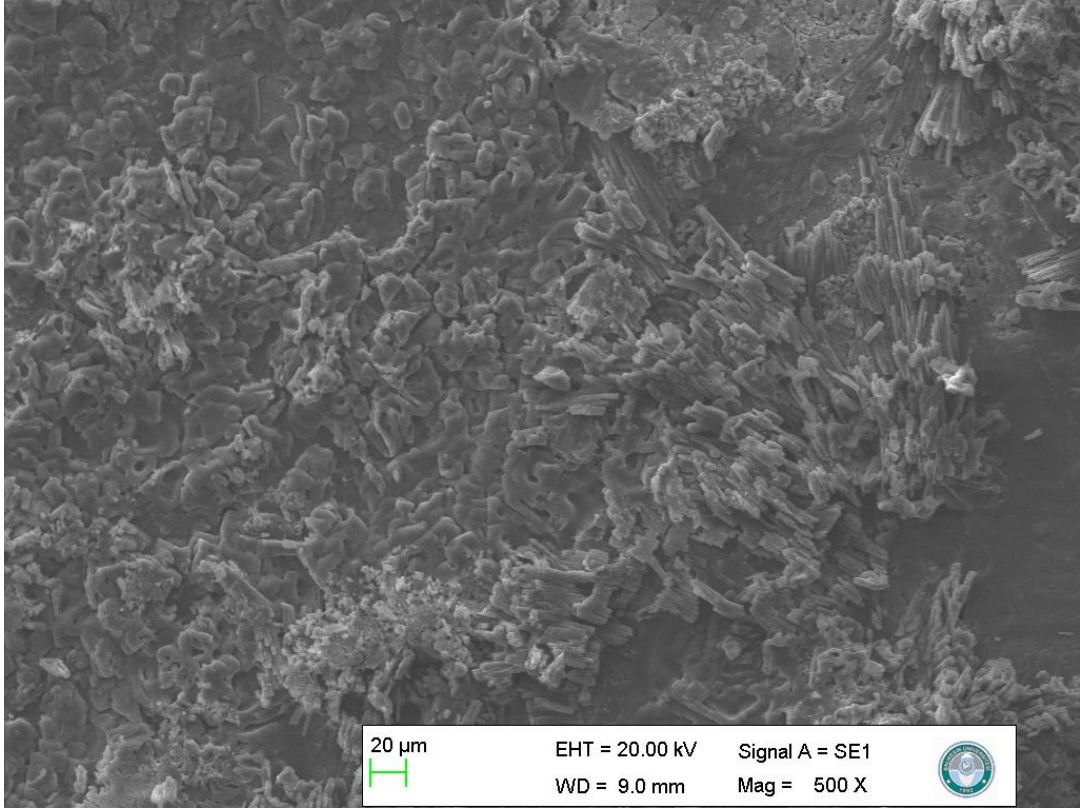
Şekil 4.25: A-46 Deneyine ait SEM grafiği (200 µm, Mag=100 X).



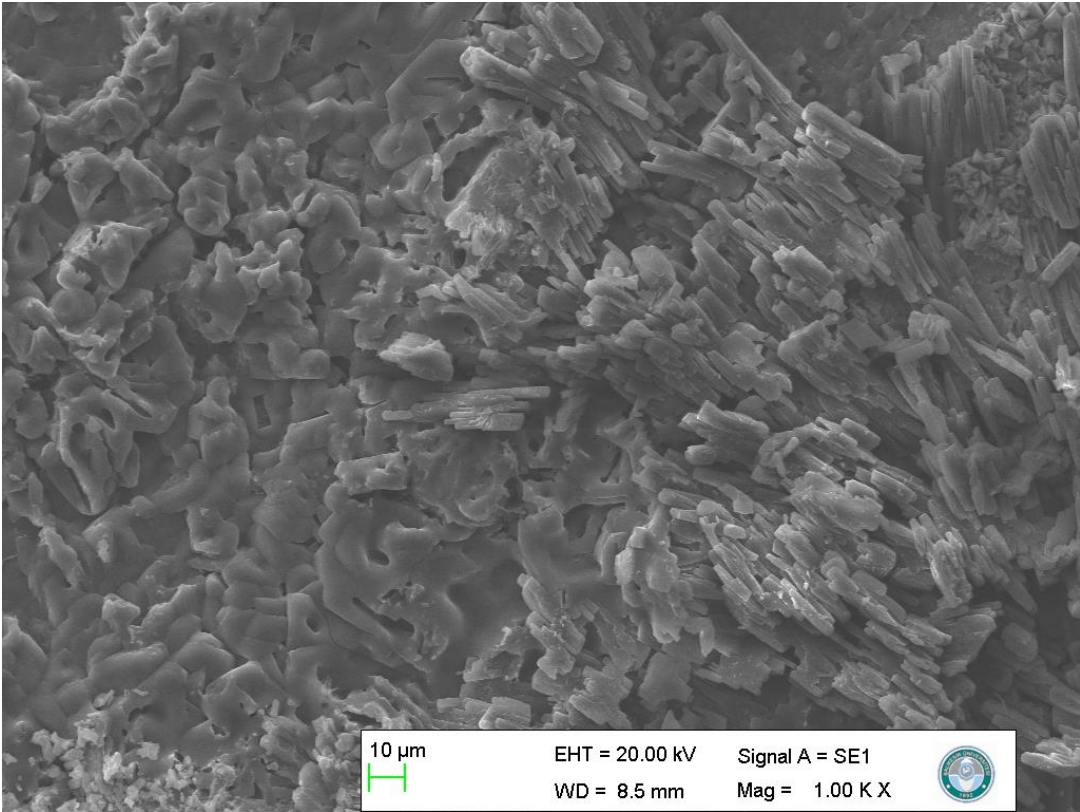
Şekil 4.26: A-46 Deneyine ait SEM grafiği (200 μm , Mag=100 X).



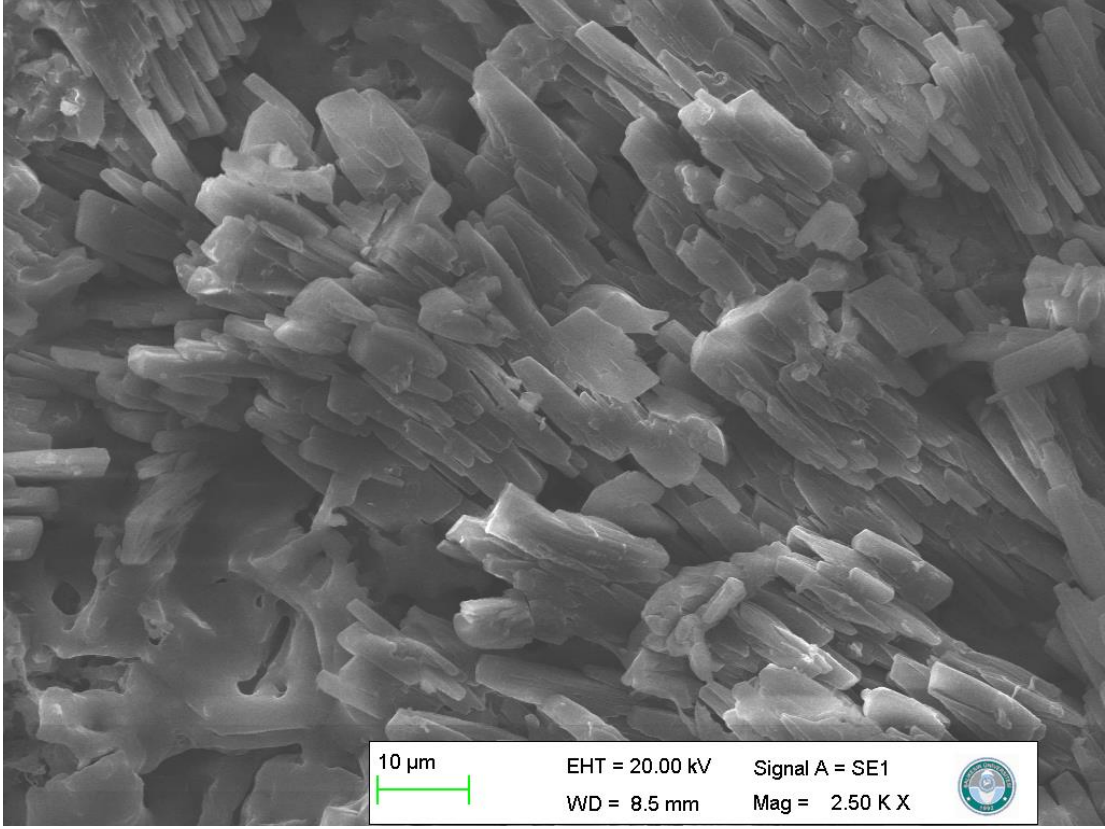
Şekil 4.27: A-46 Deneyine ait SEM grafiği (200 μm , Mag=100 X).



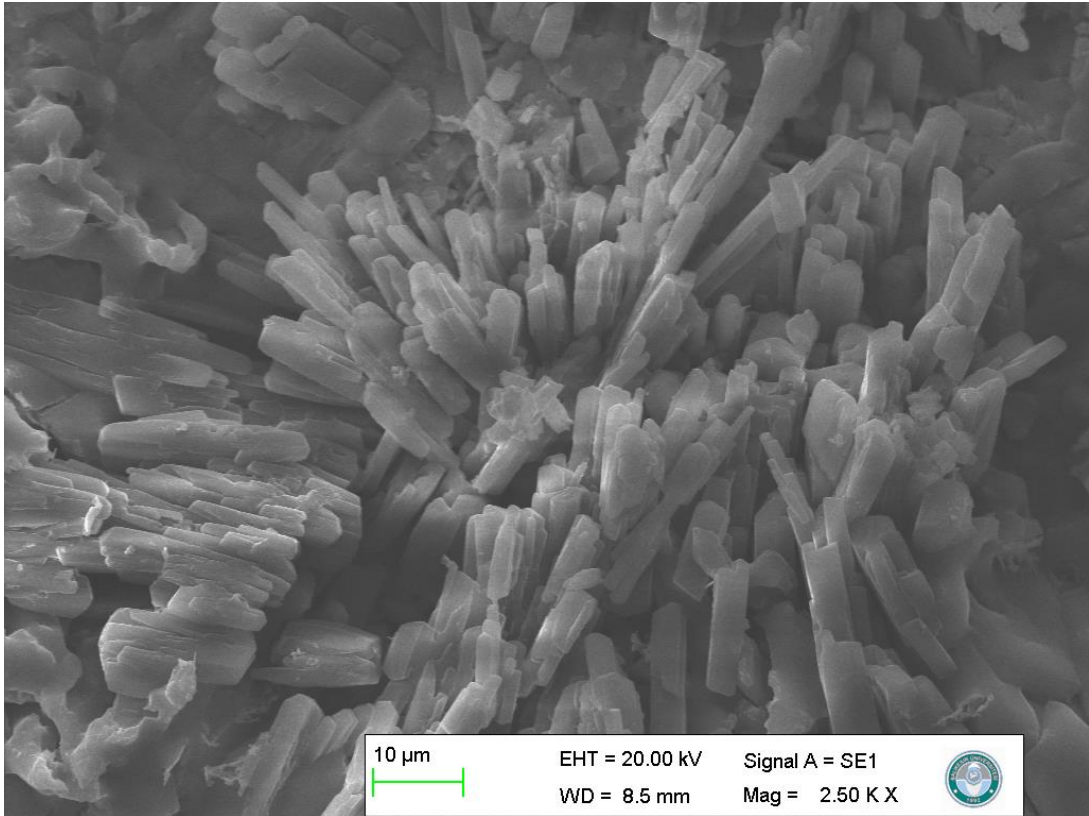
Şekil 4.28: A-46 Deneyine ait SEM grafiği (200 μm , Mag=100 X).



Şekil 4.29: A-46 Deneyine ait SEM grafiği (200 μm , Mag=100 X).

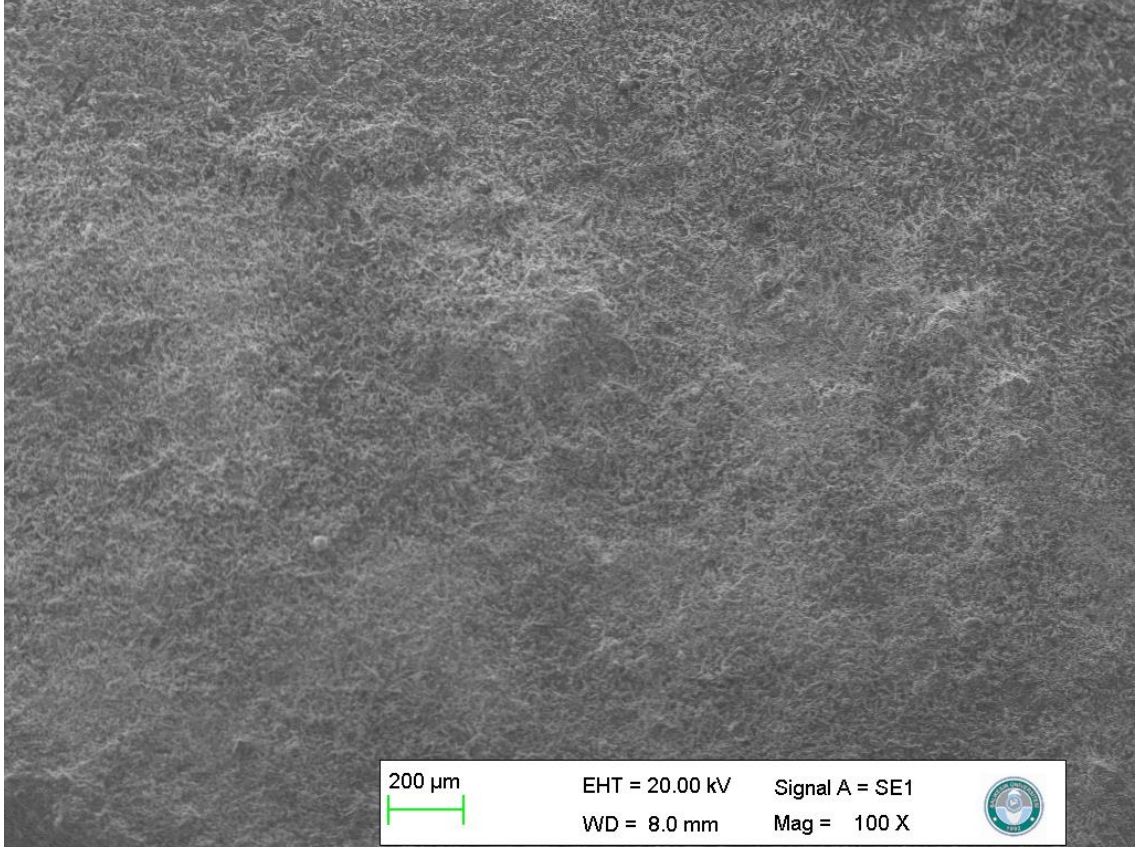


Şekil 4.30: A-46 Deneyine ait SEM grafiği (200 µm, Mag=100 X).

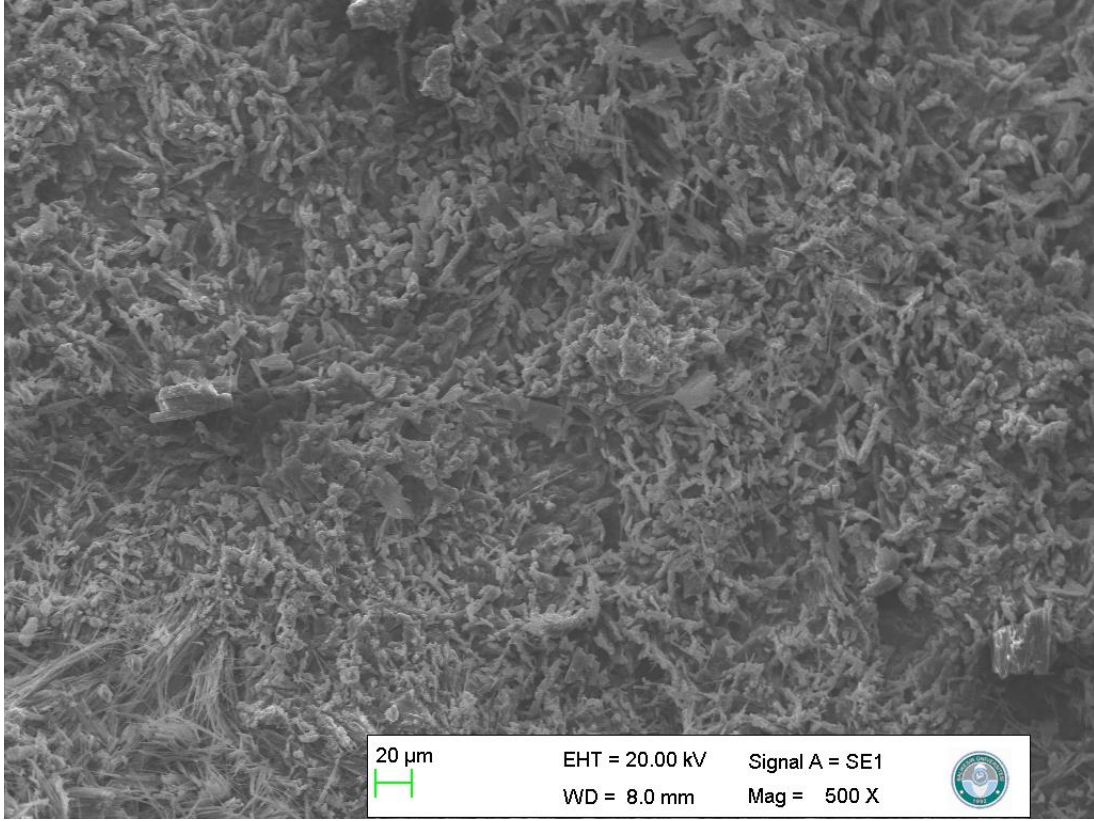


Şekil 4.31: A-46 Deneyine ait SEM grafiği (200 µm, Mag=100 X).

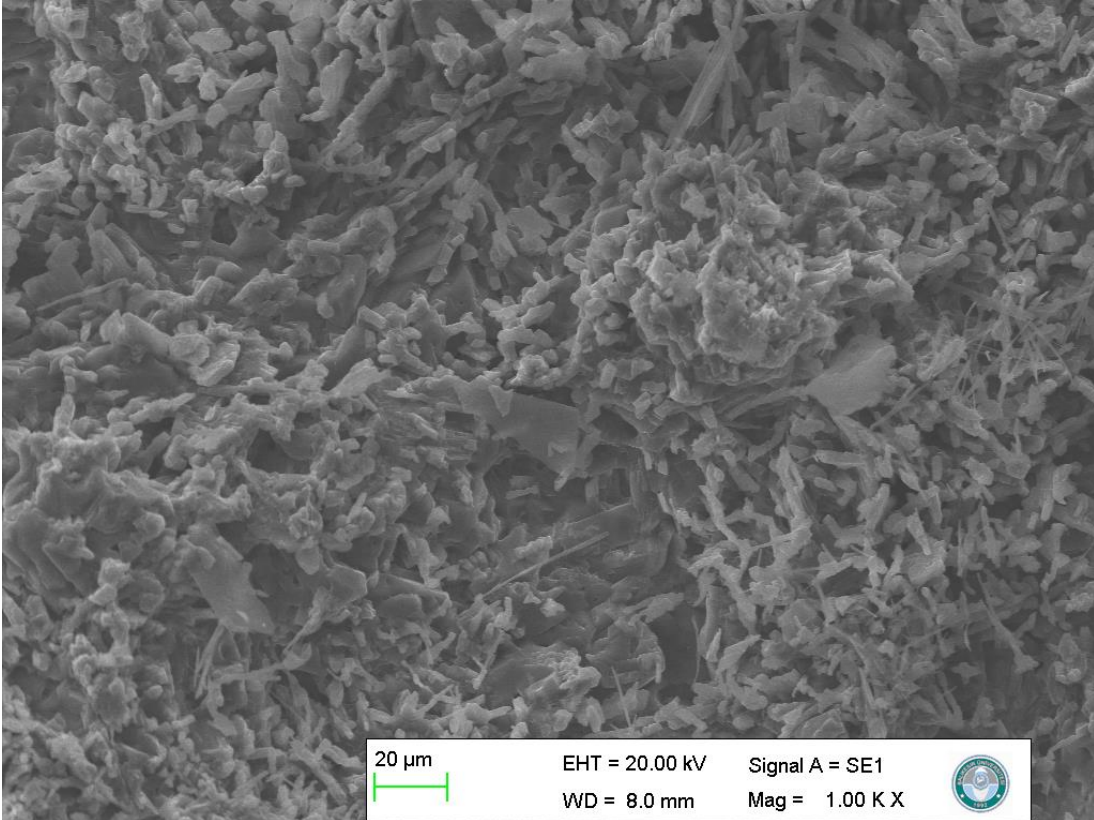
A-47 Deneyine ait numunelerin mikro yapısal analizi ve morfolojik özelliklerini gösteren SEM grafikleri Şekil 4.32'den Şekil 4.38'e kadar verilmiştir. Yüzey topografyasına dayalı görüntü ZEISS marka EVO LS 10 taramalı elektron mikroskop cihazı (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Sonuçta A-47 deneyine ait numunenin yüzey fotoğraflarında homojen dağılım gösterildiği görülmektedir.



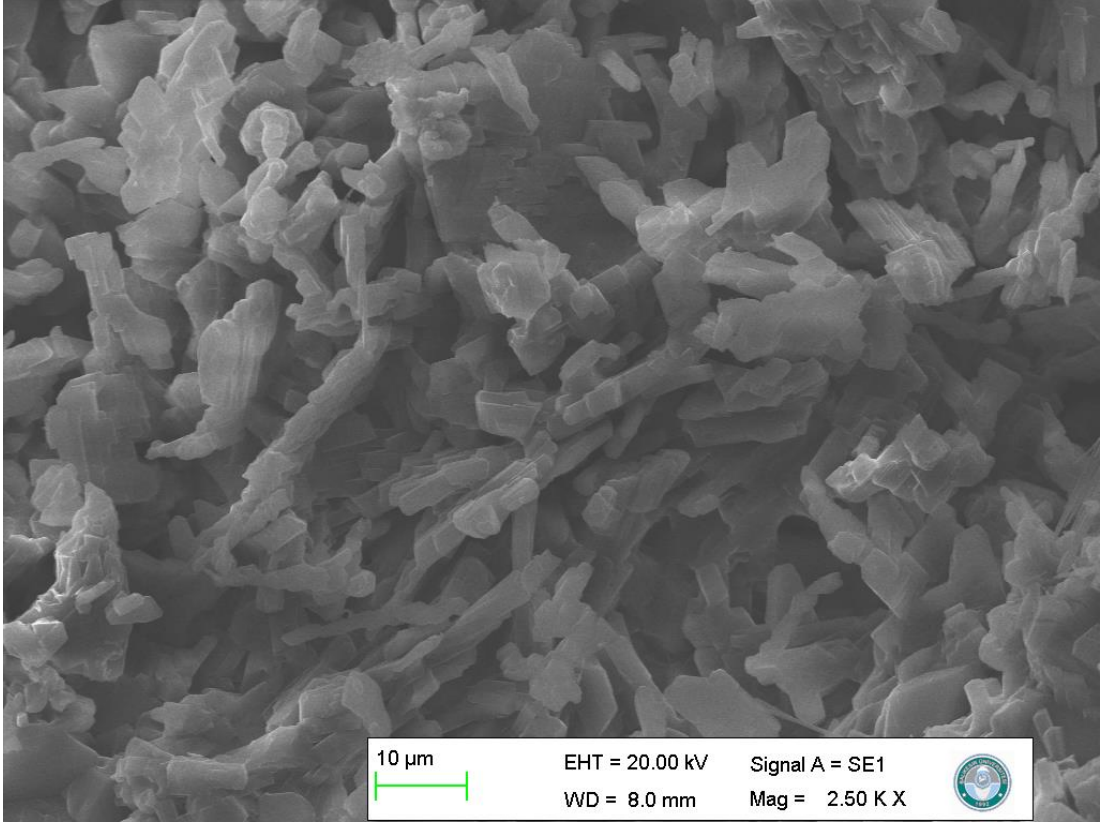
Şekil 4.32: A-47 Deneyine ait SEM grafiği (200 µm, Mag=100 X).



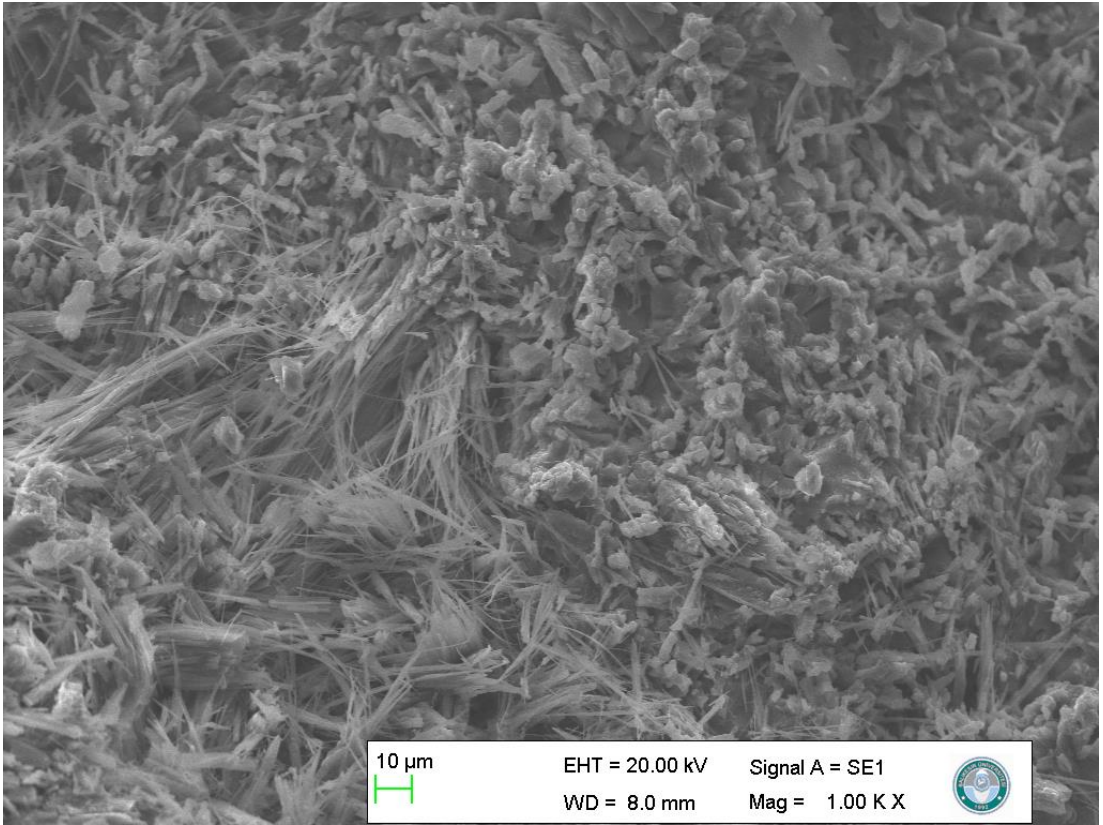
Şekil 4.33: A-47 Deneyine ait SEM grafiği (200 μ m, Mag=100 X).



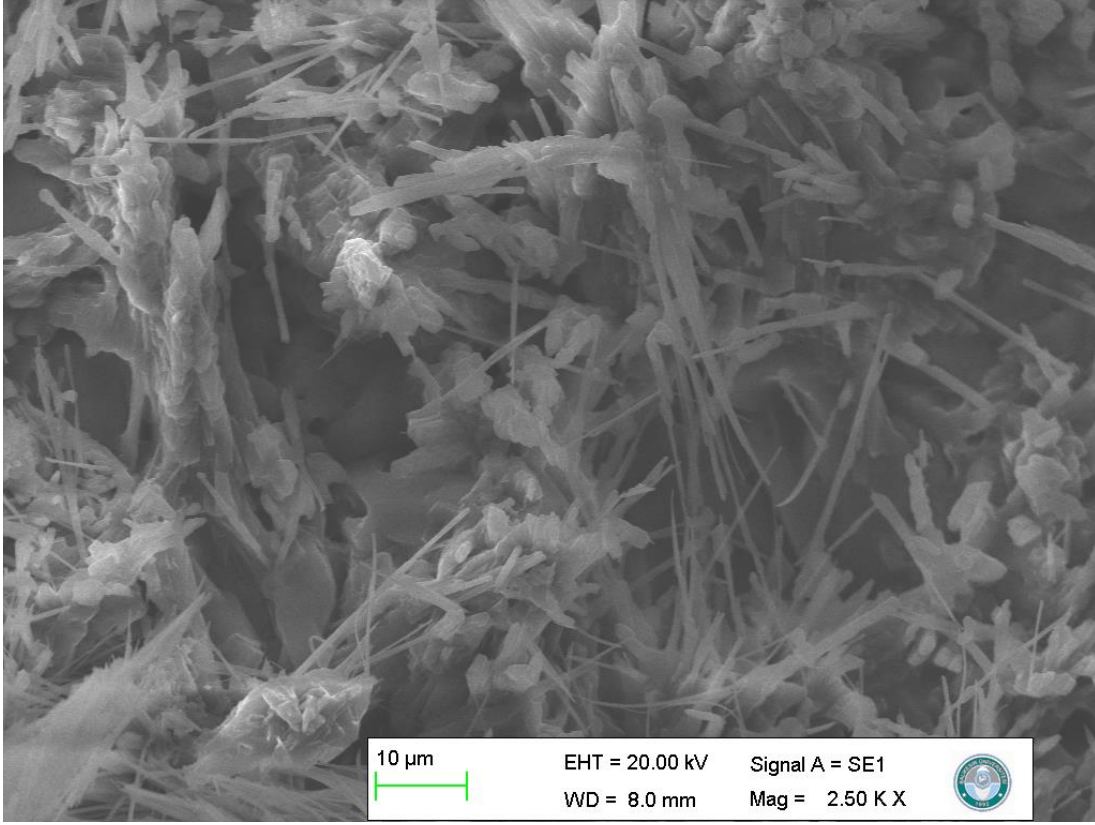
Şekil 4.34: A-47 Deneyine ait SEM grafiği (200 μ m, Mag=100 X).



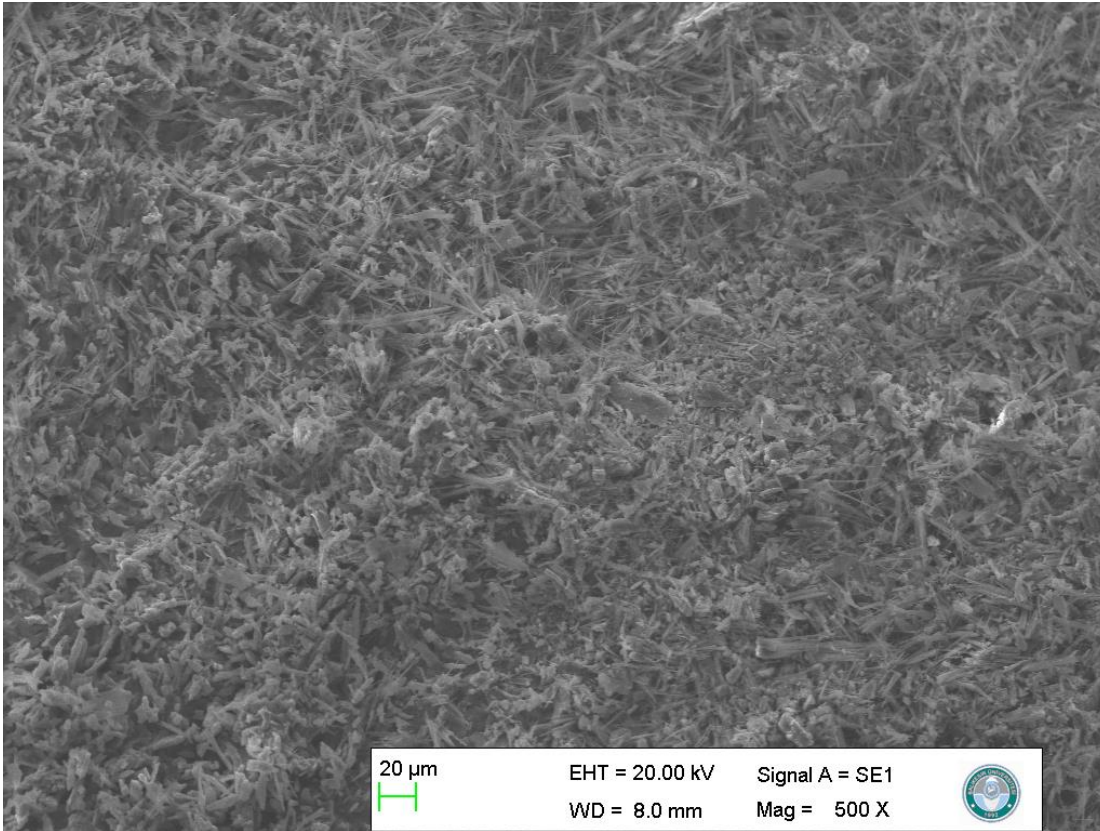
Şekil 4.35: A-47 Deneyine ait SEM grafiği (200 μm, Mag=100 X).



Şekil 4.36: A-47 Deneyine ait SEM grafiği (200 μm, Mag=100 X).



Şekil 4.37: A-47 Deneyine ait SEM grafiği (200 µm, Mag=100 X).



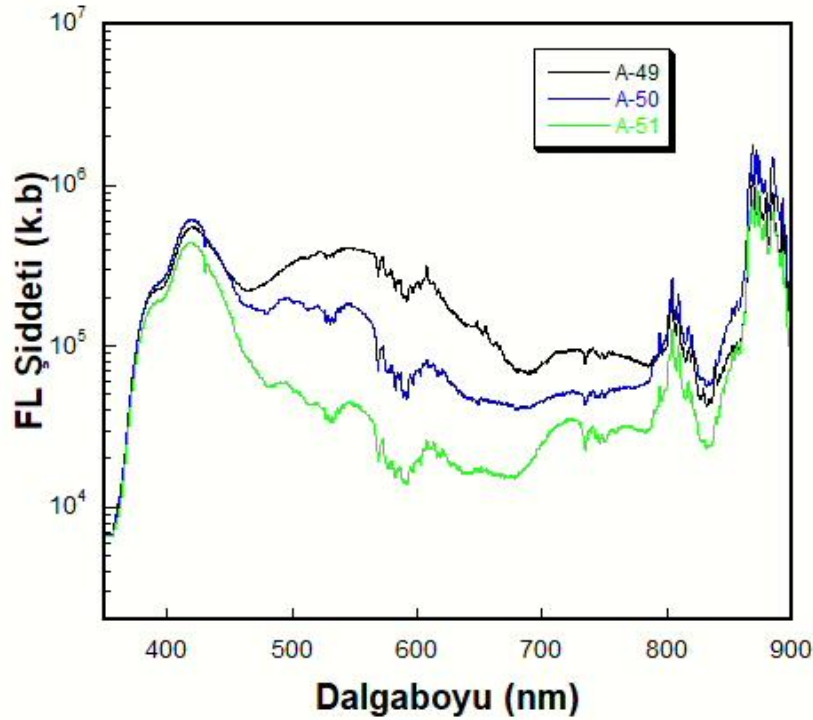
Şekil 4.38: A-47 Deneyine ait SEM grafiği (200 µm, Mag=100 X).

4.1.11 D – 2 Bileşiğine Nd₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.15: D – 2 Bileşiğine Nd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-49	D – 2	Nd ₂ O ₃	0.0065gr	Y ₂ O ₃ ↓ %1	18 saat	800°C
A-50	D – 2	Nd ₂ O ₃	0.032gr	Y ₂ O ₃ ↓ %5	18 saat	800°C
A-51	D – 2	Nd ₂ O ₃	0.065gr	Y ₂ O ₃ ↓ %10	18 saat	800°C

Tablo 4.15'teki Li₃Y₂(BO₃)₃ bileşiğine Nd³⁺ katkılanmış olan A-49, A-50 ve A-51 deneylerinde PL sonuçları incelenmiştir. Şekil 4.39'daki fotoluminesans grafiğinde de yine A-1, A-2, A-3, A-4, A-5 ve A-6 deneyleriyle uyumlu olarak iki keskin pik bölgesi ortaya çıkmıştır. Fotoluminesans sonuçlarında Jablonski diyagramında ⁴F_{3/2} seviyesinden ⁴I_{9/2} (883 nm) seviyesine olan geçişlerden ve ⁴F_{5/2} seviyesinden ⁴I_{9/2} (809 nm) seviyesine olan geçişlerden kaynaklandığı görülmektedir.



Şekil 4.39: A-49 A-50 A-51 Deneyine ait fotoluminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.

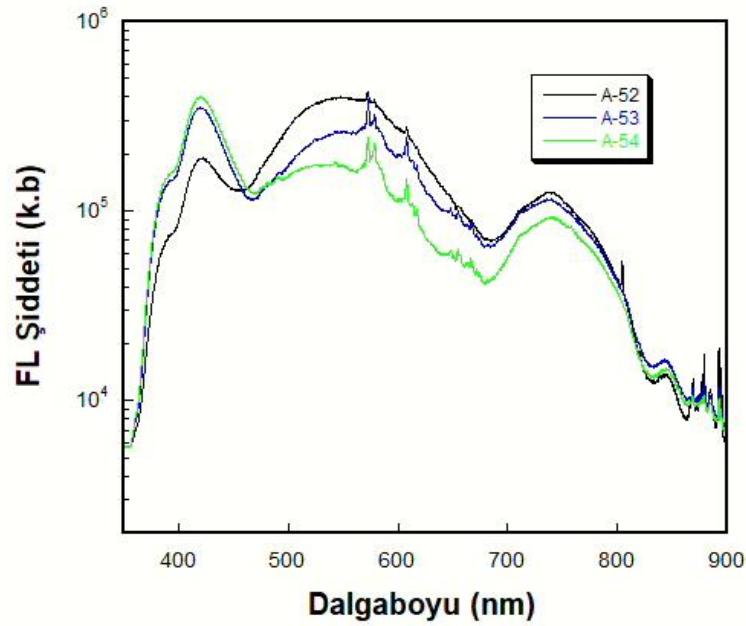
4.1.12 D – 2 Bileşiğine Gd₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.16: D – 2 Bileşiğine Gd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-52	D – 2	Gd ₂ O ₃	0.007gr	Y ₂ O ₃ ↓ %1	18 saat	800°C
A-53	D – 2	Gd ₂ O ₃	0.035gr	Y ₂ O ₃ ↓ %5	18 saat	800°C
A-54	D – 2	Gd ₂ O ₃	0.07gr	Y ₂ O ₃ ↓ %10	18 saat	800°C

Tablo 4.16'daki Li₃Y₂(BO₃)₃ bileşiğine Gd⁺³ katkılanmış olan A-52, A-53 ve A-54 deneylerinde PL sonuçları incelenmiştir. Şekil 4.40'daki fotoluminesans grafiğinde de görüldüğü gibi, 430 nm, 515 nm, 580 nm, 615 nm, 680 nm, 780 nm ve 840 nm de pikler oluştuğu görülmüştür.

Oluşan pikler Li₃Y₂(BO₃)₃ bileşiğine Gd⁺³ katkılanmış olan A-52, A-53 ve A-54 deneyleriyle uyumlu olarak benzer sonuçlar vermiştir. Bu sonuçlar ışığında katkılanan maddenin bileşik yapısına girmiş olduğu düşünülmektedir.



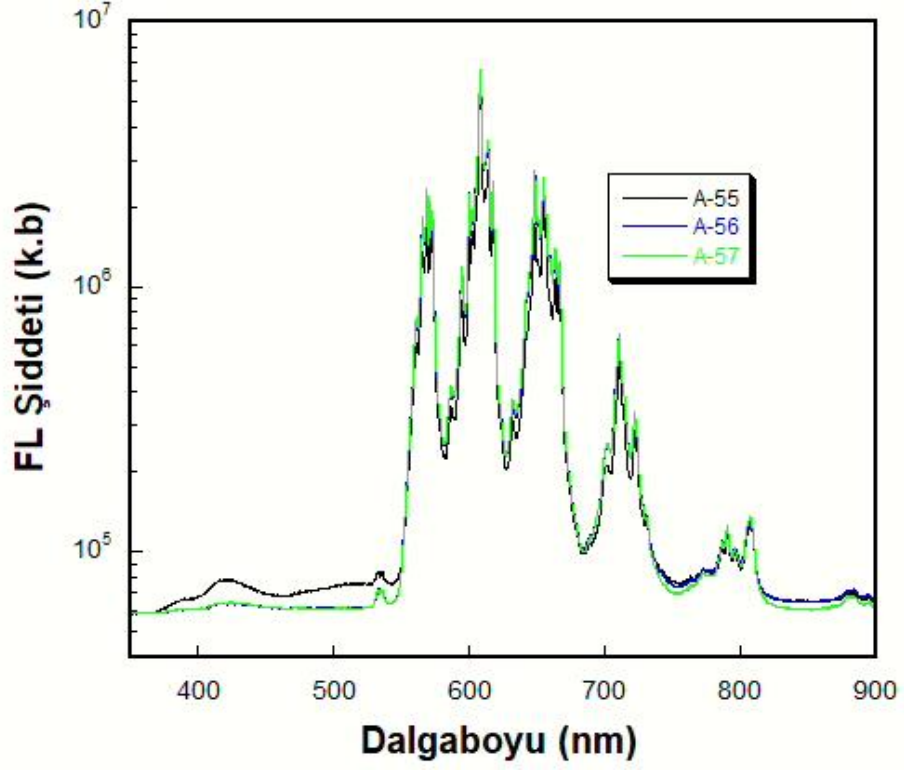
Şekil 4.40: A-52 A-53 A-54 Deneyine ait fotoluminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.

4.1.13 D – 2 Bileşiğine Sm₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

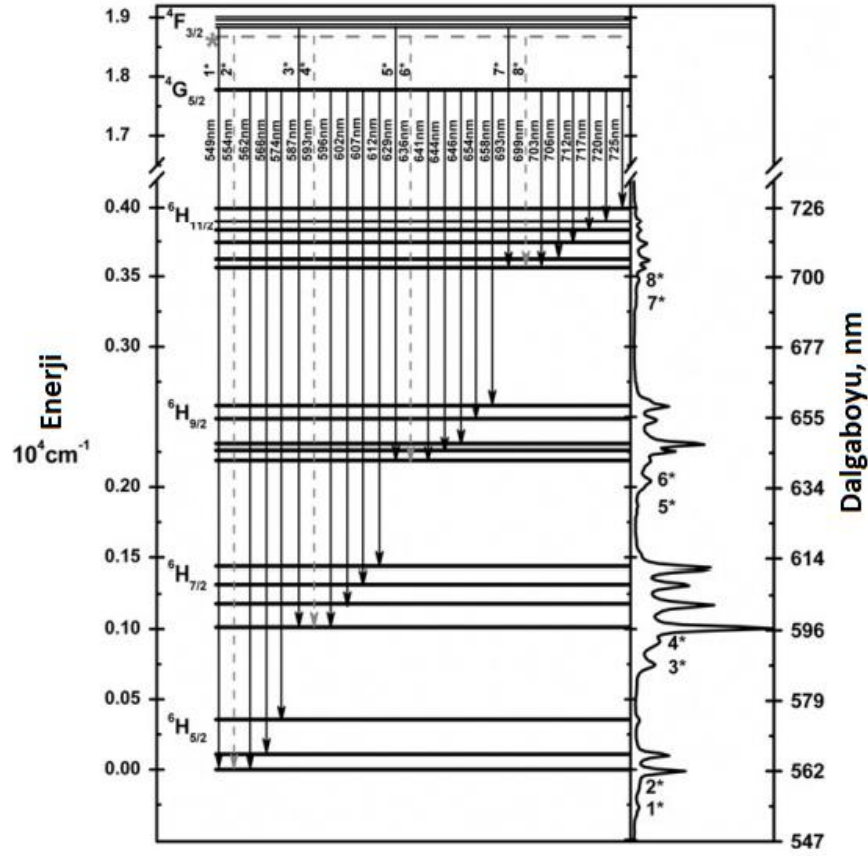
Tablo 4.17: D – 2 Bileşiğine Sm₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-55	D – 2	Sm ₂ O ₃	0.0067gr	Y ₂ O ₃ ↓ %1	18 saat	800°C
A-56	D – 2	Sm ₂ O ₃	0.033gr	Y ₂ O ₃ ↓ %5	18 saat	800°C
A-57	D – 2	Sm ₂ O ₃	0.067gr	Y ₂ O ₃ ↓ %10	18 saat	800°C

Tablo 4.17'deki Li₃Y₂(BO₃)₃ bileşiğine Sm⁺³ katkılanmış olan A-55, A-56 ve A-57 deneylerinde PL sonuçları incelenmiştir. A-55, A-56 ve A-57 lüminesansta çok kırmızı ışıldama yapmıştır. İlgili grafikte ana bileşiğin ışıldaması küçük olduğu için görünmemektedir. A-46, A-47 ve A-48 deneylerine ait emisyon spektrumlarında olduğu gibi emisyon spektrumlarında ⁴G_{5/2} seviyesinden ⁶H_{5/2}, ⁶H_{7/2}, ⁶H_{9/2} ve ⁶H_{11/2} seviyelerine geçişler gözlemlenmiştir. Emisyon spektrumları sırasıyla 563 nm, 600 nm, 647 nm ve 704 nm dört emisyon tepe noktası göstermiştir. Emisyon tepe noktaları Sm⁺³'nin karakteristik geçişlerinden kaynaklanmaktadır ve en yüksek tepe noktası 600 nm dalgaboyundadır. Şekil 4.41'de A-55, A-56 ve A-57 deneylerine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği gösterilmiştir. Şekil 4.42'de samaryum elementine ait enerji seviyesi diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 4.41: A-55 A-56 A-57 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.



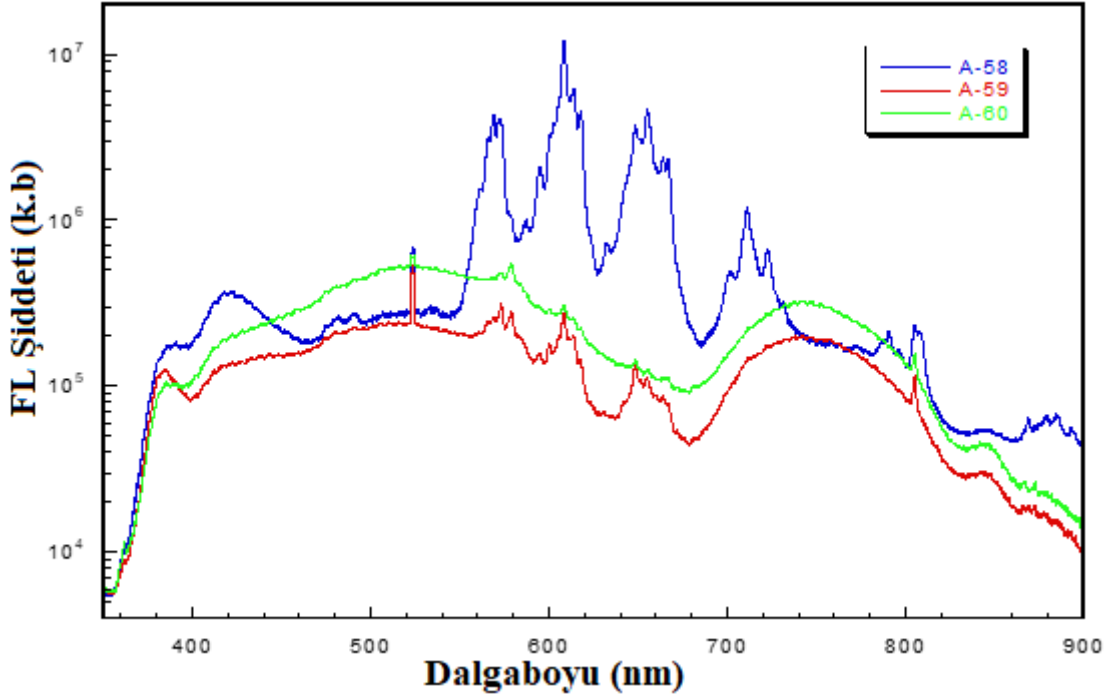
Şekil 4.42: Samaryum elementine ait enerji seviyesi diyagramı.

4.1.14 D – 2 Bileşiğine Yb_2O_3 Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.18: D – 2 Bileşiğine Yb_2O_3 katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-58	D – 2	Yb_2O_3	0.0076gr	$\text{Y}_2\text{O}_3 \downarrow$ %1	18 saat	800°C
A-59	D – 2	Yb_2O_3	0.0384gr	$\text{Y}_2\text{O}_3 \downarrow$ %5	18 saat	800°C
A-60	D – 2	Yb_2O_3	0.076gr	$\text{Y}_2\text{O}_3 \downarrow$ %10	18 saat	800°C

Tablo 4.18'deki $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ bileşiğine Yb^{+3} katkılanmış olan A-58, A-59 ve A-60 deneylerinde PL sonuçları incelenmiştir. Şekil 4.43'teki fotoluminesans grafiğinde, $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ bileşiğine katkılanmış olan Yb^{+3} elementine bağlı olarak 580 nm, 610 nm, 660 nm, 720 nm, 810 nm ve 880 nm karakteristik pikler oluşmuştur.



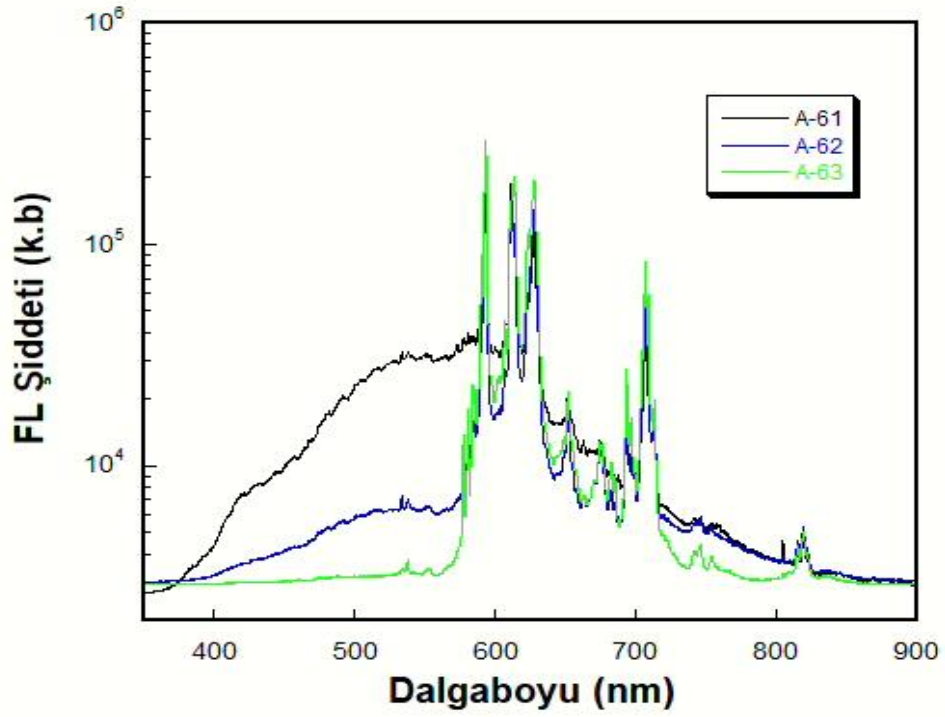
Şekil 4.43: A-58 A-59 A-60 Deneyine ait fotoluminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.

4.1.15 D – 2 Bileşiğine Eu_2O_3 Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.19: D – 2 Bileşiğine Eu_2O_3 katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-61	D – 2	Eu_2O_3	0.0068gr	$\text{Y}_2\text{O}_3 \downarrow$ %1	18 saat	800°C
A-62	D – 2	Eu_2O_3	0.034gr	$\text{Y}_2\text{O}_3 \downarrow$ %5	18 saat	800°C
A-63	D – 2	Eu_2O_3	0.068gr	$\text{Y}_2\text{O}_3 \downarrow$ %10	18 saat	800°C

Tablo 4.19'daki $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ bileşiğine Eu^{3+} katkılanmış olan A-61, A-62 ve A-63 deneylerinde PL ve XRD sonuçları incelenmiştir. Şekil 4.44'deki grafikte $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}$ fosforunun emisyon spektrumları gösterilmektedir. $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 'ye ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ ve 6) geçişlerine atanan Eu^{3+} iyonlarının PL spektrum grafiğinde Şekil 4.44'da sırasıyla 578 nm, 592 nm, 611 nm, 654 nm, 705 nm, 735 nm ve 807 nm'de keskin tepe noktaları sergilendiği görülmüştür.



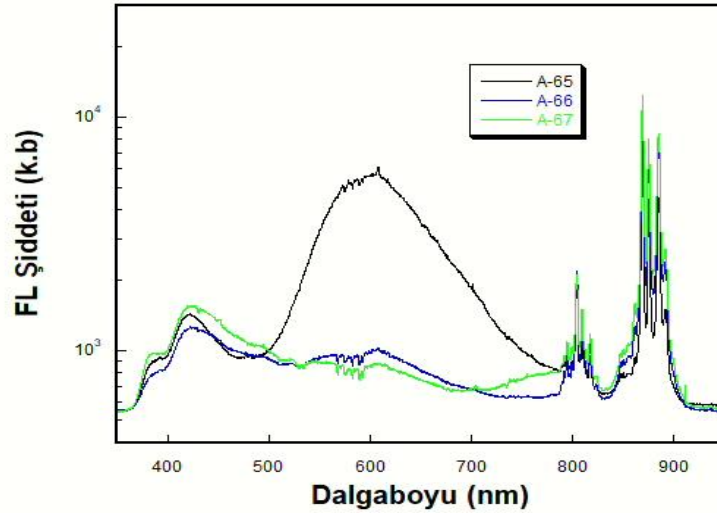
Şekil 4.44: A-61 A-62 A-63 Deneyine ait fotolüminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.

4.1.16 D – 2 Bileşiğine Nd₂O₃ Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.20: D – 2 Bileşiğine Nd₂O₃ katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

KOD	Deneyler	Katılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-65	D-2	Nd ₂ O ₃	0	Y ₂ O ₃ ↓ %0	18 saat	900 °C
A-66	D-2	Nd ₂ O ₃	0.0341	Y ₂ O ₃ ↓ %3	18 saat	900 °C
A-67	D-2	Nd ₂ O ₃	0.0797	Y ₂ O ₃ ↓ %7	18 saat	900 °C
A-68	D-2	Nd ₂ O ₃	0.1026	Y ₂ O ₃ ↓ %12	18 saat	900 °C
A-69	D-2	Nd ₂ O ₃	0.0442	Y ₂ O ₃ ↓ %10	18 saat	900 °C

Tablo 4.20'deki $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ bileşiğine Nd^{+3} katkılanmış olan A-64, A-65, A-66, A-67, A-68 ve A-69 deneylerinde PL sonuçları incelenmiştir. A-65 A-66 A-67 deneylerine ait emisyon spektrumu ve floransans eğrisi, Şekil 4.45'de gösterilmektedir. 467 nm'deki mavi emisyon, iki foton emiliminin ve $^2\text{D}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ geçişinin bir sonucudur. $^2\text{P}_{1/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 'ye karşılık gelen 442 nm'de güçlü bir mavi emisyon oluşturur. $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ geçişi 371nm, $^2\text{D}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ geçişi 421nm, $^2\text{P}_{1/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ geçişi 431 nm, $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ geçişi 467 nm ve $^4\text{G}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ geçişi 546 nm dalgaboyunda oluşmuştur. $^2\text{P}_{1/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ geçişine karşılık gelen emisyon, diğer emisyon bantlarından daha güçlüdür, 589 nm'de ve $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$ 'ye karşılık gelir. Yaklaşık 883 nm merkezli emisyon zirvesi, $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ geçişine atanabilir. 815 nm ve 759 nm'deki iki yakın kızılötesi emisyon zirvesi, sırasıyla $^2\text{D}_{5/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ ve $^2\text{D}_{3/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$ geçişlerindedir.



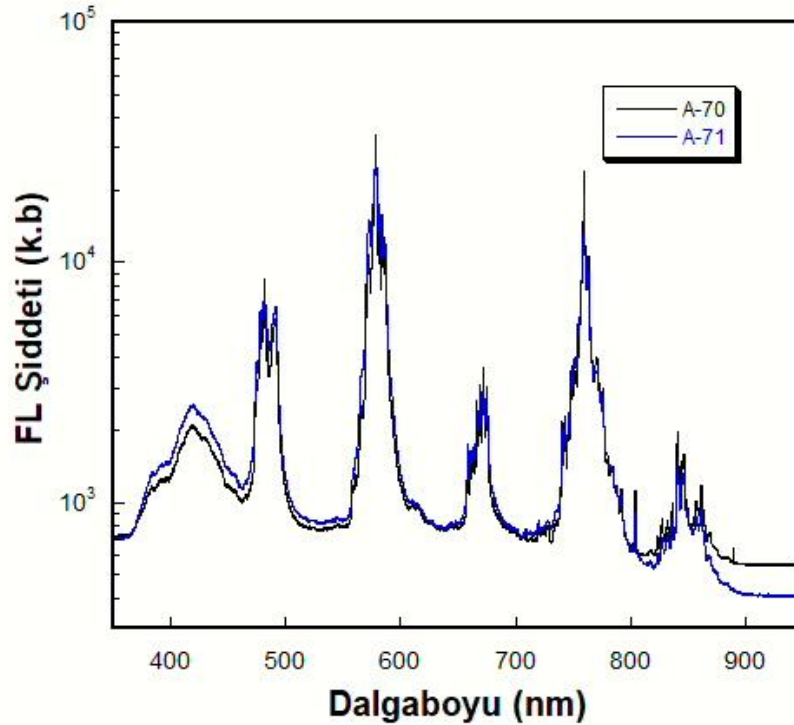
Şekil 4.45: A-65 A-66 A-67 Deneyine ait fotoluminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.

4.1.17 D – 2 Bileşiğine Dy_2O_3 Katkılanarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

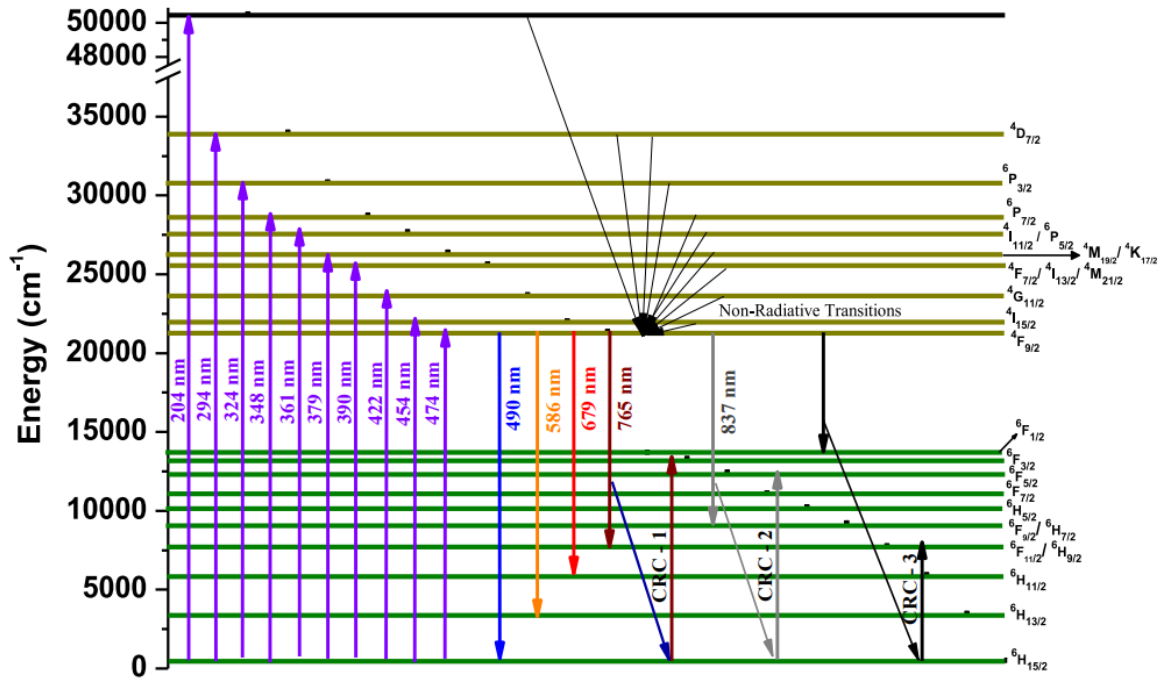
Tablo 4.21: D – 2 Bileşiğine Dy_2O_3 katkılanarak yapılan deneyler ve deney kodları.

KOD	Deneyler	Katkılan Madde (KM)	KM Miktarı	Azaltılan- Artırılan madde ve miktarı	Fırınlanma Süresi	Fırınlanma Derecesi
A-70	D – 2	Dy_2O_3	0.0601	$\text{Y}_2\text{O}_3 \downarrow$ %10	18 saat	900 °C
A-71	D – 2	Dy_2O_3	0.0314	$\text{Y}_2\text{O}_3 \downarrow$ %5	18 saat	900 °C

Tablo 4.21'deki $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ bileşiğine Dy^{3+} katkılanmış olan A-70 ve A-71 deneylerinde PL sonuçları incelenmiştir. Emisyon spektrumları, Şekil 4.46'da gösterildiği gibi, 349 nm uyarım altında Dy^{3+} (%5 ve %10) katkılı $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ numuneler için elde edilmiştir. İlk gözlemlenen emisyon zirvesi 400 nm ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$), sonrasında mavi renk $^4\text{F}_{9/2}$ 'den $^6\text{H}_{15/2}$ 'ye manyetik dipol (MD) geçişi nedeniyle 490 nm'de oluşmuştur. Bir sonraki pik, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ geçişi nedeniyle 586 nm'de sarı bölgede elektrik dipol geçişine bağlı olduğu görülmüştür. Elektrik dipolün manyetik dipole oranı, Dy^{3+} 'nin yerleştirildiği bölge simetrisinin bir ölçüsüdür. Bu Dy^{3+} iyonu katkılı $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ fosforunda, Dy^{3+} iyonu ters çevirme merkezi olmayan düşük simetrikli yerel bölgede yer alır, bu nedenle emisyon spektrumunda $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ geçişi belirgindir. Bu geçişin emisyon yoğunluğu en yüksek olmuştur. Üçüncü emisyon zirvesi, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ geçiş nedeniyle 679 nm'de kırmızı bölgede gözlenmiştir. Son zirve, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2} + ^6\text{F}_{11/2}$ geçiş nedeniyle 765 nm dalga boyunda uzak kırmızı (FR) bölgede tanımlanmıştır. Tüm bölgelerdeki emisyon yoğunlukları artmıştır. Daha sonra yakındaki kafes bölgelerine yerleştirilen Dy^{3+} iyonlarının yoğunlaşması nedeniyle emisyon yoğunlukları azalmaya başlamıştır. Şekil 4.47'de disprosyum elementine ait Jablonski diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 4.46: A-70 A-71 Deneyine ait fotoluminesans şiddetinin dalgaboyuna bağlı grafiği.



Şekil 4.47: Disprosyum elementine ait Jablonski diyagramı.

4.2 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, ilk defa katıhal kimyasal reaksiyonu yöntemiyle $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$ ve $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ bileşiklerinin yapılarına bazı nadir toprak elementlerinin farklı oranlarda sentezlenmesi ve özelliklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Yapılan çalışmalarda orijinal sonuçlar elde edilmiştir. Bileşiklerin sentezlenmesinde özellikle kristal örgü yapısında katyonik pozisyonlarına nadir toprak elementlerinin yerleşmesi hedeflenerek Zr ve Y elementlerinin stokiometrik oranları azaltılmış ve yerlerine bazı nadir toprak elementleri katkılanarak bu malzemelerin öncelikle fotoluminesansları alınmış, bu fosforların emisyon performansı, enerji seviyesi diyagramları ile açıklanmıştır. Emisyon analizlerinin yanı sıra incelenen optik malzemenin yapısını, kristal ve yapısal detaylarını anlamak için XRD, SEM ve FTIR çalışmaları da yapılmıştır.

Ek olarak PL grafikleri yorumlanmış ve literatür taraması yapılarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen PL analiz sonuçları değerlendirildiğinde $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$ ve $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ bileşiklerinde bazı nadir toprak elementlerinin kristal yapıya girdiği ve pozitif PL sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Lüminesans miktarı da belirli katkı oranlarında maksimum olmuştur.

Özet olarak, nadir toprak elementleri ile katkılanmış bu yüksek kaliteli fosfor malzemeler, ilk kez oda sıcaklığında katıhal kimyasal reaksiyonu yolu ile başarıyla hazırlanmıştır. Hazırlanan malzemelerin LED, gösterge, lazer ve floresan lamba uygulamalarında kullanılabileceği öngörülmektedir.

5. KAYNAKLAR (IEEE)

- [1] Ms. C. Smallwood, *Boron Environmental Health Criteria 204*, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, USA, World Health Organization, Geneva, 1–9, 1998.
- [2] F. M. Fishel, *Pesticide Toxicity Profile: Boric Acid*. Young, 2005. <http://edis.ifas.ufl.edu>.
- [3] F. H. Nielsen, “Boron- An Overlooked Element of Potential Nutritional Importance”, *Nutrition Today*, 23, 1, 4-7, (1988).
- [4] K. L. Bamford, Synthesis and Reactivity of Electron-Deficient Boron Species. 2021. PhD Thesis. University of Toronto (Canada), Jun-2021.
- [5] A. R. Oganov, and V. L. Solozhenko, “Boron: a hunt for superhard polymorphs”, *Journal of Superhard Materials*, 31.5: 285-291, (2009).
- [6] U. B. Demirci, P. Miele, P. G. Yot, “Boron-Based (Nano-)Materials: Fundamentals and Applications”. *Crystals*, 6, 118, (2016). <https://doi.org/10.3390/cryst6090118>
- [7] V. Kochkodan, N. B. Darwish, and N. Hilal, “The chemistry of boron in water”. *Boron separation processes*, 35-63, (2015).
- [8] D. Schubert, *Boron Oxides, Boric Acid, and Borates*. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (Ed.), 2011. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0215181519130920.a01.pub3>
- [9] R. F. Moseman, Chemical Disposition of Boron in Animals and Humans, *Environmental Health Perspectives*, 102 (suppl 7), 113–117, 1994. <https://doi.org/10.2307/3431973>.
- [10] J. P. Meyn, T. Jensen, G. Huber, “Spectroscopic properties and efficient diode-pumped laser operation of neodymium-doped lanthanum scandium borate”. *IEEE journal of quantum electronics*, 30(4), 913-917, (1994).
- [11] S. Trofimenko, *Recent advances in poly (pyrazolyl) borate (scorpionate) chemistry*. *Chemical Reviews*, 93.3: 943-980, (1993). DOI: 10.1021/cr00019a006
- [12] P. Becker, “Borate materials in nonlinear optics”. *Advanced Materials*, 10.13: 979-992, (1998).

- [13] C. Chen, Y. Wang, B. Wu, K. Wu, W. Zeng, and L. Yu, "Design and synthesis of an ultraviolet-transparent nonlinear optical crystal Sr₂Be₂B₂O₇". *Nature*, 373.6512: 322-324, (1995). doi: 10.1038/373322a0
- [14] Z. E. Lin and G. Y. Yang, "Oxo boron clusters and their open frameworks". *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011.26: 3857-3867, (2011). doi: 10.1002/ejic.201100270
- [15] D. A. Keszler, *Borates: Solid State Chemistry*. In Encyclopedia of Inorganic Chemistry; King, R. B., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 1, 318– 327, 1994.
- [16] C. T. Chen and G. Z. Liu, "Recent Advances in Nonlinear Optical and Electro-optical Materials". *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 16, 203– 243, (1986). DOI: 10.1146/annurev.ms.16.080186.001223
- [17] C. Chen, et al., *Nonlinear optical borate crystals: Principals and applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [18] M. Mutailipu, M. Zhang, Z.H. Yang, and S.L. Pan, "Targeting the Next Generation of Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Materials: Expanding from Borates to Borate Fluorides to Fluorooxoborates". *Acc. Chem. Res.*, 52, 791– 801, (2019). DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00649
- [19] T. Sasaki, Y. Mori, M. Yoshimura, Y. K. Yap, T. Kamimura, "Recent Development of Nonlinear Optical Borate Crystals: Key Materials for Generation of Visible and UV Light". *Mater. Sci. Eng.*, 30, 1– 54, (2000). DOI: 10.1016/S0927-796X(00)00025-5
- [20] E. L. Belokoneva, "Borate Crystal Chemistry in Terms of the Extended OD Theory: Topology and Symmetry Analysis". *Crystallogr. Rev.*, 11, 151– 198, (2005). DOI: 10.1080/08893110500230792
- [21] L. Cheng, Q. Wei, H. Q. Wu, L. J. Zhou, and G. Y. Yang, "Ba³M₂[B₃O₆(OH)]₂[B₄O₇(OH)₂] (M = Al, Ga): Two Novel UV Nonlinear Optical Metal Borates Containing Two Types of Oxoboron Clusters". *Chem. - Eur. J.*, 19, 17662– 17667, (2013). DOI: 10.1002/chem.201303088
- [22] T. T. Tran, H. W. Yu, J. M. Rondinelli, K. R. Poeppelmeier, P. S. Halasyamani, "Deep Ultraviolet Nonlinear Optical Materials". *Chem. Mater.*, 28, 5238– 5258, (2016). DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02366

- [23] H. W. Huang, Y. He, Z. S. Lin, L. Kang, and Y. H. Zhang, “Two Novel Bi-Based Borate Photocatalysts: Crystal Structure, Electronic Structure, Photoelectrochemical Properties, and Photocatalytic Activity under Simulated Solar Light Irradiation”. *J. Phys. Chem. C*, 117, 22986– 22994, (2013). DOI: 10.1021/jp4084184
- [24] K. K. Shen, S. Kochesfahani, and F. Jouffret, “Zinc Borates as Multifunctional Polymer Additives”. *Polym. Adv. Technol.*, 19, 469– 474, (2008). DOI: 10.1002/pat.1119
- [25] Y. X. Yu, J. Zhao, and A. E. Bayly, “Development of Surfactants and Builders in Detergent Formulations”. *Chin. J. Chem. Eng.*, 16, 517– 527, (2008). DOI: 10.1016/S1004-9541(08)60115-9
- [26] F. L. Qin and R. K. Li, “Predicting Refractive Indices of the Borate Optical Crystals”. *J. Cryst. Growth*, 318, 642– 644, (2011). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.08.037
- [27] G. Aka and A. Brenier, “Self-frequency Conversion in Nonlinear Laser Crystals”. *Opt. Mater.*, 22, 89– 94, (2003). DOI: 10.1016/S0925-3467(02)00351-8
- [28] Boric acid and borate used as excipients, EMA/CHMP/765436/2012 Rev. 1*, Committee for Human Medicinal Products (CHMP). 11 November 2021.
- [29] ECETOC. 1997. Ecotoxicology of some inorganic borates. Special report No 11, Interim report, March 1997.
- [30] R. L. Rasmussen, J. G. Morse, K. W. Morse, *Main Group Elements*, Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition), Academic Press, 1-30, 2003. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00398-7>
- [31] M. Mutailipu, K.R. Poeppelmeier, and S. Pan, “Borates: A rich source for optical materials”. *Chemical Reviews*, 121.3: 1130-1202, (2020). doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00796
- [32] O. A. Fayinka, “Boric acid--a useful preservative for urine samples”. *The African Journal of Medical Sciences*, 2.4: 377-385, (1971).
- [33] I. A. Porter and J. Brodie, “Boric acid preservation of urine samples”. *Br. Med. J.* 2:352-355. (1969).
- [34] P. G. Watson and B. I. Duerden. “Laboratory assessment of physical and chemical methods of preserving urine specimens”. *J. Clin. Pathol.* 30:532-536. (1977).

- [35] U. S. Dept. of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological profile for boron*. TP-91/05. 1992.
- [36] G. W. Ware, *The pesticide book*. Fresno, CA: Thomson Publications. 2000.
- [37] W. G. Woods, "An introduction to boron: History, sources, uses, and chemistry". *Environ. Health Persp.* 102: 5-11, (1994). doi:10.1289/ehp.94102s75
- [38] R. Arun Kumar, "Borate Crystals for Nonlinear Optical and Laser Applications: A Review", *Journal of Chemistry*, Article ID 154862, 6 pages, (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/154862>
- [39] C. F. Dewey Jr., W. R. Cook Jr., R. T. Hodgson, J. J. Wynne, "Frequency doubling in $\text{KB5O8} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to 217.3 nm". *Applied Physics Letters*, 26.12: 714-716, (1975).
- [40] C. Chen, B. Wu, A. Jiang, G. You: *Sci. Sinica (Ser. B)*, 28, 235, 1985 "A New-Type Ultraviolet SHG Crystal- $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ". *Science in China Series B-Chemistry, Biological, Agricultural, Medical & Earth Sciences*, 28(3), 235-243, (1985).
- [41] C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li, and S. Lin, "New nonlinear-optical crystal: LiB_3O_5 ", *J. Opt. Soc. Am. B*, 6(4), 616-621, (1989).
- [42] P. K. Tawalare, "Luminescent inorganic mixed borate phosphors materials for lighting". *Luminescence*, 37(8), 1226-1245, (2022).
- [43] H. Hellwig, J. Liebertz, L. Bohatu, "Exceptional large nonlinear optical coefficients in the monoclinic bismuth borate BiB_3O_6 (BIBO)". *Solid State Communications*, 109.4: 249-251, (1998).
- [44] G. Aka, A. Kahnharari, D. Vivien, J. M. Benitez, F. Salin, J. Godard, "A new non-linear and neodymium laser self-frequency doubling crystal with congruent melting: $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ (GdCOB)", *European journal of solid state and inorganic chemistry*, 33(8), 727-736, (1996).
- [45] T. Y. Fan, R. L. Byer, "Diode laser-pumped solid-state lasers", *IEEE journal of Quantum Electronics*, 24(6), 895-912, (1988).

- [46] P. R. Rani, “Comprehensive investigations on luminescence properties of rare earth ions Sm, Dy Ho and Nd doped BaPdAlFB glasses for photonic applications”, 2021. ir.kluniversity.in.
- [47] S. Saha, H.J. Kim, A. Khan, J. Cho, S. Kang, and A.V. Ntarisa, “Synthesis and luminescence studies of Dy³⁺ doped Li₃Sc (BO₃)₂ polycrystalline powder for warm white light”. *Ceramics International*, 48.8: 10667-10676, (2022), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.281>.
- [48] D. Lu, Z. Pan, H. Yu, H. Zhang, and J. Wang, “Exploration of Yb³⁺: ScBO₃-a novel laser crystal in the rare-earth ion doped orthoborate system”. *Optical Materials Express*, 5.8: 1822-1833, (2015). doi:10.1364/OME.5.001822
- [49] N. I. Steblevskaya, M. V. Belobeletskaya, M. A. Medkov, and D. K. Shlyk, “Luminescent Properties of La_{0.95}Eu_{0.05}BO₃: M and La_{0.95}Eu_{0.05}(BO₂)₃: M Borates (M= Tb, Bi) Synthesized by the Extraction-Pyrolytic Method”. *Rus. J. In. Chemistry*, 67(8) 1228-1238, (2022). <https://doi.org/10.1134/S0036023622080265>
- [50] A. Herrmann, E. Tsekrekas, D. Möncke, and A. G. Clare, “Luminescence-site symmetry correlations in Dy³⁺ doped alkali-alkaline earth orthoborates of the type XZBO₃ with X= Li, Na, K and Z= Mg, Ca, Ba”. *Journal of Luminescence*, 241: 118429, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118429>.
- [51] A. Haberer, R. Kaindl, and H. Huppertz, “Synthesis and crystal structure of the praseodymium orthoborate λ-PrBO₃”. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 65.10: 1206-1212, (2010). <https://doi.org/10.1515/znb-2010-1005>
- [52] S. Lemanceau, G. Bertrand-Chadeyron, R. Mahiou, M. El-Ghozzi, J. C. Cousseins, P. Conflant, and R. N. Vannier, “Synthesis and Characterization of H-LnBO₃ Orthoborates (Ln= La, Nd, Sm, and Eu)”. *Journal of Solid State Chemistry*, 148.2: 229-235, (1999). <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8437>.
- [53] W. Dai, Y. Fan, M. Xu, and F. Shen, “Preparation, structure, and luminescent properties of Dy³⁺-doped borate Ca₃La₃(BO₃)₅: Dy³⁺ for potential application in UV-LEDs”. *Journal of Applied Physics*, 129.9: 093101, (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0040364>
- [54] Y. Dai, S. Yang, Y. Shan, C. G. Duan, H. Peng, F. Yang, and Q. Zhao, “Single-composition white light emission from Dy³⁺ doped Sr₂CaWO₆”. *Materials*, (2019), 12.3: 431,2019. doi:10.3390/ma12030431.

- [55] Z. Xia, X. Wang, Y. Wang, L. Liao, and X. Jing, "Synthesis, structure, and thermally stable luminescence of Eu²⁺-doped Ba₂Ln (BO₃)₂Cl (Ln= Y, Gd and Lu) host compounds". *In. Chemistry*, 50(20) 10134-10142, (2011). doi:10.1021/ic200988w
- [56] S. İflazoğlu, "Dy³⁺ Katkılı BaB₄O₇ Bileşiğinin Sentezlenmesi ve Optiksel Özelliklerinin Araştırılması". *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 22.1: 33-44, Feb. 2022. doi:10.35414/akufemubid.1011824
- [57] W. Zhang, S. Liu, Z. Hu, Y. Liang, Z. Feng, and X. Sheng, "Preparation of YBO₃: Dy³⁺, Bi³⁺ phosphors and enhanced photoluminescence". *Materials Science and Engineering: B*, 2014, 187: 108-112, (2014). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.05.006>.
- [58] J. Zhong, W. Zhao, Y. Zhuo, C. Yan, J. Wen, and J. Brgoch, "Understanding the blue-emitting orthoborate phosphor NaBaBO₃: Ce³⁺ through experiment and computation". *Journal of Materials Chemistry C*, 7(3), 654-662, (2019). doi: 10.1039/C8TC05629C
- [59] C. Duan, J. Yuan, and J. Zhao, "Luminescence properties of efficient X-ray phosphors of YBa₃B₉O₁₈, LuBa₃ (BO₃)₃, α-YBa₃ (BO₃)₃ and LuBO₃". *Journal of Solid State Chemistry*, 178(12), 3698-3702, (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.09.026>.
- [60] A. Y. Jamous, A. B. Kuznetsov, K. A. Kokh, V. A. Svetlichnyi, N. G. Kononova, V. S. Shevchenko, A. A. Ryadun, A. E. Kokh, "Study of RBO₃-ScBO₃ phase diagrams and RSc₃ (BO₃)₄ orthoborates (R= La, Pr and Nd)". *Journal of Alloys and Compounds*, 905, 164162, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164162>.
- [61] R. Sankar, "Efficient blue luminescence in Ce³⁺-activated borates, A₆MM'(BO₃)₆". *Solid state sciences*, 10(12) 1864-1874, (2008). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.03.029>.
- [62] M. Yang, L. Liu, F. Chen, "Enhanced luminescence properties and energy transfer in novel Ce³⁺ and Tb³⁺ co-doped Na₃La₂(BO₃)₃ green-emitting phosphor". *Materials Letters*, 88, 116-118, (2012). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.07.105>
- [63] Z. Li, J. Zeng, G. Zhang, Y. Li, "A new promising phosphor, Na₃La₂ (BO₃)₃: Ln (Ln= Eu, Tb)". *Journal of Solid State Chemistry*, 178.12: 3624-3630, (2005). ISSN 0022-4596, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.09.018>.

- [64] Indian Minerals Yearbook 2019 (Part- III : Mineral Reviews) 58th Edition, *Rare Earths* (Advance Release) Government of India Ministry of Mines Indian Bureau of Mines, September, 2020.
- [65] P. Krishnamurthy, “Rare Metal (RM) and Rare Earth Element (REE) Resources: World Scenario with Special Reference to India”. *J Geol Soc India*. 95, 465–474, (2020). <https://doi.org/10.1007/s12594-020-1463-7>
- [66] V. Grover, B. P. Mandal, A. K. Tyagi, *Solid State Synthesis of Materials*. In: Tyagi, A.K., Ningthoujam, R.S. (eds) Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials. Indian Institute of Metals Series. Springer, Singapore, 2021. https://doi.org/10.1007/978-981-16-1807-9_1
- [67] A. Kumar, S. Dutta, S. Kim, T. Kwon, S. S. Patil, N. Kumari, S. Jeevanandham, and I. S. Lee, “Solid-State Reaction Synthesis of Nanoscale Materials: Strategies and Applications”, *Chem. Rev.* 122(15), 12748–12863, (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00637>
- [68] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Second edition, John Wiley & Sons, pp. 407, 2013.
- [69] D. D. Sarma, “A new class of magnetic materials: Sr₂FeMoO₆ and related compounds”, *Current Opinion in Solid State and Materials*, 5(4), 261-268, (2001). doi:10.1016/S1359-0286(01)00014-6.
- [70] B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot, M. Figlarz, *Preparative methods in Solid State Chemistry*, Academic press, 29, 429, 1979.
- [71] W. H. Swanger, F. R. Caldwell, “Special refractories for use at high temperature”, *Bureau of Standards Journal of Research*, 1930.
- [72] J. Epp, *X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization*, Editor(s): Gerhard Hübschen, Iris Altpeter, Ralf Tschuncky, Hans-Georg Herrmann, Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods, Woodhead Publishing, Pages 81-124, 2016. ISBN 9780081000403, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>.

- [73] P. Debye, P. Scherrer, “Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen”, *Mathematisch-Physikalische Klasse*. 1-5, (1916).
- [74] A. W. Hull, “A new method of chemical analysis”. *Journal of the American Chemical Society*, 41(8), pp.1168-1175, (1919).
- [75] R. Das, E. M. Ali, S. B. A. Hamid, “Current Applications of X-Ray Powder Diffraction - A Review”, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 38, 95. (2014).
- [76] T. L. Alford, L. C. Feldman and J. W. Mayer, *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*, Springer, Boston, 2007.
- [77] J. R. Connolly, *Introduction to X-Ray Powder Diffraction*; Spring, 2007.
- [78] S. Shionoya, *Photoluminescence*. In: Vij, D.R. (eds) *Luminescence of Solids*. Springer, Boston, MA, 1998. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5361-8_3
- [79] T. Aoki, *Photoluminescence Spectroscopy*. In *Characterization of Materials*, E.N. Kaufmann (Ed.), 2012. <https://doi.org/10.1002/0471266965.com058.pub2>
- [80] P. M. V. Raja and A. R. Barron, *Photoluminescence, Phosphorescence, and Fluorescence Spectroscopy*. Rice University, 2022. <https://chem.libretexts.org/@go/page/55883>
- [81] T. H. Gfroerer, *Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces*. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (eds R.A. Meyers and G.E. McGuire), 2006. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2510>
- [82] J. Xiang, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy Instrumentation and Integration with Thermogravimetry", *Masters Theses & Specialist Projects*. Paper 2572, (2018). <https://digitalcommons.wku.edu/theses/2572>
- [83] H. Hu, X. Yang, F. Zhai, D. Hu, R. Liu, K. Liu, Z. Sun, and Q. Dai, “Far-field nanoscale infrared spectroscopy of vibrational fingerprints of molecules with graphene plasmons”, *Nat. Commun.* 7, 12334, (2016).
- [84] P. Jacquinet, “New developments in interference spectroscopy”, *Rep. Prog. Phys.*, 23, 267, (1960).

- [85] J. Connes and P. Connes, “Near-Infrared Planetary Spectra by Fourier Spectroscopy”. *I. Instruments and Results, J. Opt. Soc. Am.* 56, 896, (1966).
- [86] P. R. Griffiths and J. A. de Haseth, “Fourier transform infrared spectrometry”, 2nd ed. (John Wiley & Sons, New York, 2007)
- [87] P. M. Shameer, P. M. Nishath, Chapter 8 – Exploration and enhancement on fuel stability of biodiesel: A step forward in the track of global commercialization, Abul Kalam Azad, Mohammad Rasul, In Woodhead Publishing Series in Energy, Advanced Biofuels, Woodhead Publishing, 2019, 181-213, ISBN 9780081027912, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102791-2.00008-8>.
- [88] T. Nicolet, *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Thermo Nicolet Corporation, 2001. <https://nicoletcz.cz>
- [89] J. M. Chalmers, P. R. Griffiths. *Handbook of vibrational spectroscopy*. New York: J. Wiley, 2002.
- [90] M. Postek, *The Scanning Electron Microscope*, CRC Press, Inc., New York, NY, 1997.
- [91] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, D. Joy, *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)*. In: Zhou, W., Wang, Z.L. (eds) *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. Springer, New York, NY. pp 1–40, 2006. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1
- [92] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, 2nd edn, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York; Germany and USA. 1998.
- [93] P. J. Goodhew, J. Humphreys, and R. Beanland, “Electron Microscopy and Analysis”; 3rd edn, Taylor & Francis, London, New York. 2001.
- [94] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer and J. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3rd edn, Springer, New York. 2003.
- [95] D. Brandon and W. D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*, 2nd edn, John Wiley & Sons, West Sussex, UK. 2008.

[96] D. C. Joy, A. D. Romig and J. I. Goldstein (eds), *Principles of Analytical Electron Microscopy*, Plenum Press, New York, London. 1986.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Ahmet AYAZ
Doğum tarihi ve yeri : 1988 - Osmangazi
e-posta : ayazahmet@msn.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Fizik	2015
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Fizik Öğretmenliği	2012
Lise	Bursa Osmangazi Gazi Anadolu Lisesi	2007

Bursa Yiğitler Anadolu İmam Hatip Lisesi'nde fizik öğretmeni 2013 – devam ediyor.

Yayın Listesi

Zeybek, O., Ayaz, A., Öztürk, M.K. et al. Fractal size, occupied fraction study with annealing of heterostructure based Al_xGa_{1-x}N. J Mater Sci: Mater Electron 29, 2040–2044 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8116-7>