

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



**KATILARDA NADİR TOPRAK METALLERİNİN OPTİKSEL  
ÖZELLİKLERİ VE SPEKTROSKOPİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SEYFEDDİN ÇABUK**

**BALIKESİR, HAZİRAN - 2019**

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



**KATILARDA NADİR TOPRAK METALLERİNİN OPTİKSEL  
ÖZELLİKLERİ VE SPEKTROSKOPİSİ**

**YÜKSEK LISANS TEZİ**

**SEYFEDDİN ÇABUK**

**Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Orhan ZEYBEK (Tez Danışmanı)**

**Prof. Dr. Ali TEKE**

**Dr. Öğr. Üyesi Ali ÇETİN**

**BALIKESİR, HAZİRAN - 2019**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Seyfeddin ÇABUK tarafından hazırlanan “KATILARDA NADİR TOPRAK METALLERİNİN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ VE SPEKTROSKOPİSİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 14.06.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Prof. Dr. Orhan ZEYBEK

Üye  
Prof. Dr. Ali TEKE

Üye  
Dr. Öğr. Üyesi Ali ÇETİN



.....  
.....  
.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

**Bu tez alışması Balıkesir Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeler Birimi tarafından 2017/034 nolu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

**KATILARDA NADİR TOPRAK METALLERİNİN OPTİKSEL  
ÖZELLİKLERİ VE SPEKTROSKOPİSİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
SEYFEDDİN ÇABUK  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ORHAN ZEYBEK)  
BALIKESİR, HAZİRAN - 2019**

Bu çalışmanın amacı, bor katkılı bileşiklerin yapısal ve optiksel özelliklerini incelemektir.

Sentezlediğimiz  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  bileşiğine, nadir toprak elementi oksidi olan,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , kütlece  $\%x=0.5, 1.0, 5.0, 10.0$  ağırlık oranlarında sentezlenen saf maddeye katkılıdırıldı. Saf  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  bileşiğine Neodimyum metalinin kristal örgü boşluklarına girmesi hedeflendi. Sentezlenen bileşiğin yapısal ve optiksel özellikleri X-Işınları Toz Kırınımı (XRD), Fotoluminesans (PL) ve Kızılötesi Spektroskopisi (IR) ile incelendi.

XRD sonuçlarına göre, nadir toprak elementi olan Neodimyum iyonunun,  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  bileşiğinin kristal örgüsünü bozmadan, kristal boşluklarına homojen bir şekilde dağıldığı görüldü.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  kütlece  $\%10.0$  oranında katkılılandırılma yapıldığında ise, saf  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  bileşiğine ait kristal yapının korunduğu halde,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  'in ortamdaki  $\text{B}_2\text{O}_3$  ile tepkimeye girerek  $\text{Nd}(\text{BO}_3)$  bileşiği oluşturduğu bulundu.

PL sonuçlarına göre, saf  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  bileşiği en büyük PL şiddetine sahip olduğu görüldü. Kütlece değişik yüzde oranlarında  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ile katkılılandırıldığında PL şiddetleri azaldığı görüldü. Yüksek dalgaboylarında PL şiddetleri  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  miktarına bağlı olarak yüksek değerler almaktadır.

IR sonuçlarına göre, IR geçirgenlik şiddetleri katkı miktarı artıkça azalmakta olduğu görüldü. IR absorpsiyon şiddetleri ise katkılama artıkça arttığı bulundu.

**ANAHTAR KELİMELER:**  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  bileşiği,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , yapısal ve optiksel özellikler.

## ABSTRACT

**OPTICAL PROPERTIES AND SPECTROSCOPY OF RARE EARTH  
METALS IN SOLIDS  
MSC THESIS  
SELEN DURUKAN  
BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
PHYSICS  
(SUPERVISOR: PROF. DR. ORHAN ZEYBEK )  
BALIKESİR, JUNE 2019**

The aim of this study is to investigate the structural and optical properties of boron doped compounds.

The synthesized  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  compound with rare earth element oxide,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , was added to the pure substance synthesized by weight of  $x = 0.5, 1.0, 5.0, 10.0$ . The pure  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  compound was targeted to enter the neodymium metal into the crystalline mesh gaps. The structural and optical properties of the synthesized compound were investigated by X-Ray Powder Diffraction (XRD), Photoluminescence (PL) and Infrared Spectroscopy (IR).

According to the XRD results, it was seen that the rare earth element Neodymium ion had a homogeneous distribution to the crystal cavities without disturbing the crystal lattice of  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  compound. When  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  was added by 10.0% by mass, the crystalline structure of the pure  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  compound was protected, but  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  was reacted with  $\text{B}_2\text{O}_3$  in the medium to form the  $\text{Nd}(\text{BO}_3)$  compound.

According to the results of PL, pure  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  compound was found to have the greatest PL intensity. PL intensities were decreased when added to different percentages by  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . In high wavelengths, PL intensities are high values depending on the amount of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

According to IR results, IR transmissivity intensities decreased as the amount of additives increased. IR absorption intensities were found to increase as the doping increased.

**KEYWORDS:**  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  compound,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , structural and optical properties.

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ .....	iv
TABLO LİSTESİ .....	v
SEMBOL LİSTESİ .....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Giriş .....	1
1.2 Bor ve Bileşikleri .....	1
1.3 Lüminesansın Temel Mekanizması .....	2
1.4 Metal Borat Bileşikleri.....	3
1.5 Çalışmanın Amacı.....	4
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>5</b>
2.1 Kullanılan Materyaller .....	5
2.2 Kullanılan Cihazlar .....	6
2.2.1 X-Işınları Toz Kırınımı (XRD).....	7
2.2.2 Fotolüminesans Spektrometresi (PL).....	10
2.2.3 Kızılötesi Spektroskopisi (IR) .....	13
<b>3. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>17</b>
3.1 Deneysel Tasarım .....	17
3.2 XRD Analizleri .....	17
3.3 PL Analizleri .....	24
3.3 IR Analizleri .....	26
<b>4. SONUÇLAR.....</b>	<b>28</b>
4.1 XRD Sonuçları.....	28
4.2 PL Analizleri .....	28
4.2 IR Analizleri .....	28
<b>5. KAYNAKLAR.....</b>	<b>29</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1: Bragg Yasası .....	7
Şekil 2.2: XRD cihazının genel görünümü.....	9
Şekil 2.3: PL'in temel ışınım prensibi .....	11
Şekil 2.4: Işınım spektrofotometresinin blok diyagramı .....	12
Şekil 2.5: PL deney düzeneği şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.6: IR'nin fonksiyonel blok diyagramı .....	15
Şekil 3.1: SS-5 kodlu saf $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)$ deneyine ait XRD grafiği .....	22
Şekil 3.2: SS-1 kodlu $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3).x \text{Nd}_2\text{O}_3$ , $x=0.5$ deneyi grafiği .....	20
Şekil 3.3: SS-2 kodlu $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3).x \text{Nd}_2\text{O}_3$ , $x=1.0$ deneyi grafiği .....	21
Şekil 3.4: SS-3 kodlu $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3).x \text{Nd}_2\text{O}_3$ , $x=5.0$ deneyi grafiği .....	21
Şekil 3.5: SS-4 kodlu $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3).x \text{Nd}_2\text{O}_3$ , $x=10.0$ deneyi grafiği .....	22
Şekil 3.6: Bileşiklerin karşılaştırmalı XRD grafikleri .....	22
Şekil 3.7: PL grafikleri .....	25
Şekil 3.8: IR geçirgenlik grafikleri .....	26
Şekil 3.9: IR absorpsiyon grafikleri.....	26
Şekil 3.10: Saf $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ 'ün IR spektrumu .....	26



## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Tablo 3.1:</b> XRD, PL ve IR için kullanılan tepkimeler. ....	17
<b>Tablo 3.2:</b> XRD parametreleri tablosu .....	19
<b>Tablo 3.3:</b> XRD parametreleri tablosu .....	24

## SEMBOL LİSTESİ

<b>Sembol</b>		<b>Adı</b>
<b>XRD</b>	:	X-Işınları Toz Kırınımı
<b>PL</b>	:	Fotoluminesans
<b>IR</b>	:	Kızılötesi Spektroskopisi

## ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, bilgi birikimi ve tecrübesi ile her zaman katkı yapan çok kıymetli tez danışmanlarım, Prof. Dr. Halil GÜLER'e ve Prof. Dr. Orhan ZEYBEK'e

Daima yanımda olan, bana güvenen, destek olan ve yardımını hiç esirgemeyen grup arkadaşlarıma,

Tez çalışmamın her anında yanımda olan, hep karşılıksız destek veren, onların haklarını hiç bir zaman ödeyemeyeceğim çok değerli anneme, babama, kardeşlerime ve sözlüme çok teşekkür ederim.

Balıkesir, Haziran 2019

Seyfeddin ÇABUK

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Giriş

Bu bölümde bor ve metal boratlar hakkında bilgi verilecektir. Son olarakda çalışmanın amacı belirtilecektir.

## 1.2 Bor ve Bileşikleri

Bor, Al, Ga, In ve Tl'yi de içeren periyodik tablonun 13 element grubunun bir üyesi olarak periyodik cetvelde bulunmaktadır. Borun atom numarası 5, bor atomun kütlesi 11, bir ana oksidasyon durumu (+3) ve doğal olarak oluşan iki kararlı izotop ( $^{10}\text{B}$  ve  $^{11}\text{B}$ ) vardır. Bor bir litofil elementtir ve kimyası genel olarak Si grubuna diğer grup 13 elementlerinden daha yakındır.

Bor, kayalarda, toprakta ve suda her yerde bulunan bir elementtir. Her zaman oksijene bağlı borlu bileşikler formunda yüksek konsantrasyonlu, ekonomik boyutta bor mineral birikintileri nadirdir ve genellikle volkanizma veya hidrotermal aktivite geçmişi olan kurak alanlarda bulunur. Bu tür kaynaklar Türkiye'de, ABD'de ve diğer bazı ülkelerde bol miktarda bulunmaktadır [1]. Borat-mineral konsantreleri ve rafine ürünler dünya çapında üretilip yoğun bir şekilde satışı olmaktadır. Borun kullanım alanları çok yaygındır: cam ve ilgili vitre uygulamalarında, çamaşır ağartıcılarında, yangın geciktiricilere, gübrelerde mikro besin olarak ve birçok başka amaç için kullanılırlar [2]. Borun çeşitli kimyası ve önemi, boratların, tetrahedral bağlanma modellerinin yanı sıra, trigonal bağlanma ve biyolojik işlevselliği olan, biyolojik önemi olan organik fonksiyonel gruplarla kompleksler oluşturma gibi üstün özellikleri barındırmaktadır [3].

Bor hafif bir elementtir ve yüzey ortamındaki iyonik ve çözünen türler uçucu olma eğilimindedir. Kayaların kimyasal olarak ayrışması sırasında, B çözündürülür ve  $\text{BO}^{2-}$ ,  $\text{B}^4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{BO}_3^{3-}$  and  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  gibi birkaç anyon oluşturur [4].

Bor bileşikleri deterjan endüstrisinde temizleme yardımcıları olarak yaygın şekilde kullanılmakta ve pH kontrolü için tamponlar da dahil olmak üzere çok çeşitli endüstriyel kullanımlara sahiptir [5]. Bor pentahidrat, yalıtım fiberglası ve sodyum perborat ağartıcı üretiminde çok büyük miktarlarda kullanılmaktadır [6]. Bor bileşikleri ayrıca borosilikat camların imalatında, metalürjide akı olarak ve çelik alaşımlarının imalatında da geniş bir kullanım alanına sahiptir [7]. Borik asit, tekstil cam elyafında, bir alev geciktirici ve hafif bir antiseptik olarak selüloz yalıtımında yaygın olarak kullanılır [8]. Amorf B, yeşil renk sağlamak için piroteknik işaret fişeklerinde ve roketlerde ateşleyici olarak kullanılır [9].

### 1.3 Lüminesansın Temel Mekanizması

Enerjinin emilimini ve ardından ışık yayılmasını içeren olaylar, genel olarak lüminesans terimi altında sınıflandırılmaktadır. Bir fotonun emilimi ile uyarılması, flüoresan veya fosforlu ana teknik olarak önemli ışıldayan türlerin sınıfına yol açmaktadır. Genel olarak, floresans "hızlı" (ns zaman ölçeği) iken, fosforesans "yavaş" (daha uzun zaman ölçeği, saatlere veya hatta günlere kadar) [10]. Kimyasal ve biyokimyasal sistemlerin özelliklerini ölçmek için ışıldama yöntemlerinin kullanımı son yıllarda çok artmıştır. "Lüminesans" terimi, 1888'de Wiedemann tarafından, termik olarak uyarılmış maddelerden gelen ışık emisyonu ile ortalama kinetik enerjilerini arttırmadan başka yollardan uyarılan moleküllerden gelen ışık emisyonunu ayırt etmek için tanıtıldı.

Siyah bir cisim için beklenenden fazla ışık yayılması, ışık yayılması olarak tanımlanır. Bu emisyon, katı elektronik sistemin bir tür önceden uyarılması yoluyla katı içinde depolanan enerjinin salıverilmesidir, örneğin bu, görünür, kızılötesi (IR) veya hatta ultra-mor (UV) ışık ve iyonlaştırıcı radyasyon tarafından indüklenebilir. Yayılan ışığın radyasyonundan birinin daha uzun bir dalga boyuna sahip olduğunu belirtmek önemlidir [11]. Ayrıca, yayılan ışığın dalga boyu, ışıldayan malzemenin

parmak izi olarak görünür. Malzemenin ışınım enerjisini saklama yeteneği, lüminesans dozimetrisinde önemlidir ve genellikle, elektron tuzağı olarak adlandırılan tuzak seviyeleri gibi davranan, kirlilik atomları ve yapısal kusurlar gibi çeşitli aktivatörlerin varlığı ile ilişkilidir. Lüminesans aksi halde floresans veya fosforesans olarak adlandırılabilir. Farklı isimler uyarma ve ışık emisyonu arasındaki gecikmeden kaynaklanmaktadır. Eksitasyon sırasında oluşan lüminesans floresans, diğer taraftan 10 nano-saniyeden daha fazla bir gecikme varsa lüminesans daha sonra fosforesans olarak adlandırılmaktadır [12].

Lüminesans sürecinde, bir malzemede radyasyon olduğunda, enerjisinin bir kısmı daha uzun dalga boyunda bir ışık olarak emilir ve yeniden yayılır (Stokes yasası). Lüminesans işleminde, yayılan ışığın dalga boyu, ışınım ışınımının değil, ışıldayan bir maddenin özelliğidir. Yayılan ışık görünür ışık, ultraviyole veya kızılötesi ışık olabilir. Kara cisim ışınımını içermeyen ışık yayılması, iki aşamayı içerir: (1) Bir katı malzemenin elektronik sisteminin daha yüksek enerji durumuna uyarılması ve (2) müteakiben foton ya da sadece ışık emisyonu şeklindedir [13-15].

#### **1.4 Metal Borat Bileşikleri**

Borat bileşikleri son yüzyıl boyunca kristalografik çalışmaların yoğun bir konusu olmuştur. Susuz ana grubun veya geçiş metal borat bileşiklerinin hazırlanmasına karşı büyük bir ilgi vardır [16, 17]. Tercih edilen bor bileşikleri kalsiyum, çinko, bakır, kobalt, magnezyum, kadmiyum, gümüş, nikel ve demir vb. gibi metal borat bileşiklerdir (lantanit ve aktinit seri elementleri dâhil).

Son zamanlarda borun üç köşeli veya dört yüzlü koordinasyonları ile elde edilebilen on binlerce yapı türünden dolayı susuz ana grup veya geçiş metal borat bileşiklerinin hazırlanması için büyük bir ilgi bulunmaktadır [18-22]. Birçok metal borat doğrusal olmayan optik ve lazer uygulamalarında önemli uygulamalar gerçekleştirmektedir [23]. Bunların aynı zamanda önemli manyetik, katalitik ve fosforişil özellikleri de bulunmaktadır [24-26]. Bahsedilen uygulamalardan dolayı metal boratlar endüstriyel arenada birçok teknolojik uygulama alanı bulmaktadır.

## 1.5 Çalışmanın Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, bor katkılu bileşikleri kullanarak, ısıldama özelliğine sahip nadir toprak elementlerinin oksitlenmiş halini katkılayarak ortaya çıkan ürünün yapısal ve optiksel olarak incelemektir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1 Kullanılan Materyaller

Bu tez çalışmasında  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ 'nin sentezi için başlangıç reaktantları olarak  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  reaktifleri kullanılmıştır. Bunlar ilave arıtma uygulanmadan kullanılan ve Merck'ten tedarik edilen ticari reaktiflerdir.

Reaksiyonlar açık havada fırın Protherm PLF 120/10 trademark tarafından gerçekleştirilmiştir. XRD verileri Cu K $\alpha$  radyasyonlu (50 kV, 40 mA ve  $\lambda$ : 1.54060 Å) Rikagu X-ışını kırınımölçeri (Model, Dmax 2200) kullanılarak toplanmıştır. Kızılötesi spektrum 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde Mattson Genesis II-FTIR spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. Metal iyonlar,  $\text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  UNICAM 929 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) kullanılarak analiz edilmiştir. Farklı termal analizlere sahip (TG & DTA) ve farklı tarama kalorimetresine sahip termogravimetri NETZSCH STA 409 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kalibrasyon ise bu çalışmada 10  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 'lik bir tarama sıcaklığında nitrojen gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Ağırlık ve sıcaklık kalibrasyonu 20 - 1200  $^{\circ}\text{C}$  aralığında gerçekleştirilmiştir. Birim hücre parametrelerinin düzenlenmesi POWD program (etkileşimli bir Toz Kırınımı Veri Yorumlama ve İndeksleme Programı Ver. 2.2.) tarafından hesaplanmıştır [14].

Sentez işlemi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: 0.02 mol (5.841 g)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.01 mol (2.918 g)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve 0.02 mol (1.241 g)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  seramik havanda homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra karışım platin bir kaba aktarılmıştır ve fırının içerisine yerleştirilmiştir. Bahsedilen bileşik dört adımla elde edilmiştir. İlk olarak sıcaklık dakika başına 15  $^{\circ}\text{C}$ 'lik bir artışla 450  $^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkarılmıştır. 450  $^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saat boyunca bekletildikten sonra numune fırından çıkarılmış ve soğutulmuştur.



Karışım homojen oluncaya kadar iyice ezildikten ve karıştırıldıktan sonra fırının içine tekrar yerleştirilmiştir. İkinci olarak; sıcaklık dakika başına 1 °C arttırılarak 600 °C'ye kadar yükseltilmiştir ve numune 600 °C'de 3 saat boyunca bekletilmiştir. Üçüncü evrede numune dakika başına 1 °C artışla 900 °C'ye ısıtılmıştır ve 900 °C'de 12 saat boyunca bekletilmiştir. Son olarak; ürün dakika başına 1 °C'lik bir azaltma ile oda sıcaklığında soğutulmuştur. 900 °C'de daha iyi kristal formlar elde edilmiştir. Bu yüzden süreç için en uygun sıcaklığın 900 °C olduğu belirlenmiştir.

Reaksiyona girmeyen reaktiflerden kurtulmak için nihai ürün sıcak saf su ile yıkanmıştır ve 4 saat boyunca 60 °C'de kurutulmuştur. Elde edilen ürünün ağırlığı 2.824 g (teorik olarak 2.942 g beklenmiştir) olmuştur. Bu yüzden verim etkililiği %96 olarak hesaplanmıştır. Ürünün rengi neredeyse pembe-gül rengindedir.

## **2.2 Kullanılan Cihazlar**

Bu tez çalışmasında, sentezlenmiş ürün temel olarak yapısal özelliklerini belirlemek için X-ışını toz kırınımı ve IR bölgesinde davranışı hakkında bilgi almak için Fourier Dönüşümlü IR (FTIR) spektroskopik tekniği ve optiksel özellikleri belirlemek için de fotoluminesans spektroskopisi kullanılmıştır.

Bu bölüm sentezlenmiş ürünü nitelemek için kullanılan çeşitli prensip ve enstrümantasyon tekniklerine genel bir bakış sunmaktadır. Bu çalışmada ürünün yapısının tanımlanması ve doğrulanması için X-ışını toz kırınımı (XRD) kullanılmıştır. XRD aynı zamanda parçacık boyutu ve kristal evresini belirlemek için de kullanılabilir. XRD'nin teorisi ve enstrümantasyonu üzerine açıklama bu bölümde verilecektir. XRD nanoyapılı organik ve inorganik maddelerin yapısını analiz etmek için güçlü bir alettir.

Çok yönlü spektrofotometrelerin geliştirilmesi ve spektroskopik tekniklerdeki gelişmeler bir maddenin numunesinin analiz edilmesinde önemli gelişmelere sebep olmuştur. Bu bölüm aynı zamanda üç büyük spektroskopik metot olan XRD,



girişim oluşacaktır. Bir kristal içindeki her rasyonel düzlem atomları tek bir açıda (sabit bir dalga boyundaki X-ışınları için) kırınımına uğrayacaktır. Gelen X-ışınlarının, geliş açısının ve atomların kristal kafes düzlemleri arasındaki boşluğun dalga boyu arasındaki genel ilişki Bragg Yasası olarak bilinmektedir ve aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$n \lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1)$$

Bu denklemde; n (bir tamsayı) yansıma sırasını,  $\lambda$  gelen X-ışınlarının dalga boyunu, 'd' kristalin düzlemler arası boşluğunu ve ' $\theta$ ' geliş açısını göstermektedir.

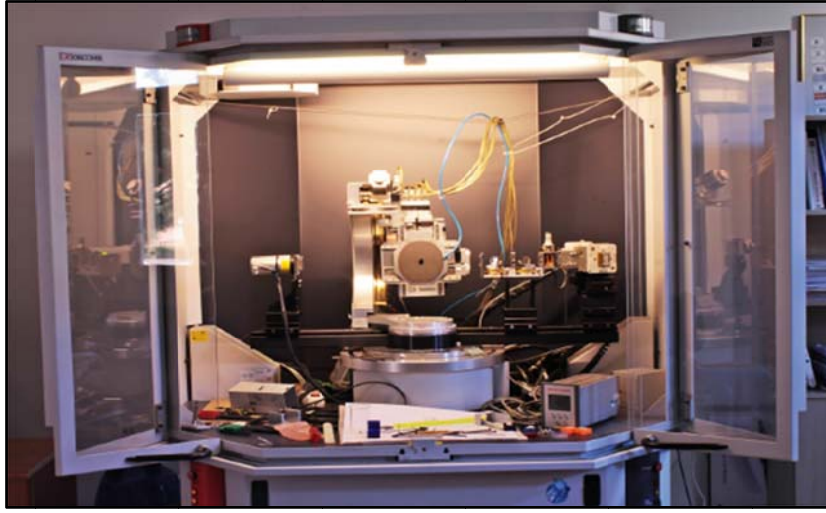
### **Enstrümantasyon:**

XRD üç temel elemandan oluşmaktadır:

- ❖ X-ışın tüpü,
- ❖ numune tutucu ve
- ❖ X-ışın detektörü.

X-ışınları elektron üretmek için ince bir teli ısıtarak, voltaj uygulaması ile elektronları bir hedefe doğru hızlandırarak ve hedef maddeyi elektron yağmuruna tutarak katot bir ışın tüpü içerisinde üretilmektedir. Elektronlar hedef maddenin iç kabuk elektronlarını çıkarmak için yeterli enerjiye sahip olduğu zaman X-ışını spektrumları üretilmektedir. Bu spektrumlar en yaygınları  $K_{\alpha}$  ve  $K_{\beta}$  olmak üzere birkaç bileşenden oluşmaktadır.  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\alpha 1}$  ve  $K_{\alpha 2}$ 'nin bir parçası olarak oluşmaktadır.  $K_{\alpha 1}$  az daha kısa bir dalga boyuna ve  $K_{\alpha 2}$ 'nin iki katı kadar bir yoğunluğa sahiptir. Spesifik dalga boyları hedef maddenin (Cu, Fe, Mo, Cr) karakteristiğidir. Kırınım için gerekli olan monokromatik X-ışınlarını üretmek için folyo veya kristal monokromatörlerle filtreleme gerekmektedir.  $K_{\alpha 1}$  and  $K_{\alpha 2}$ , her ikisinin de ağırlıklı ortalamaları kullanacak şekilde dalga boyu bakımından yeterince yakındır. 1.5418Å dalga boyuna sahip  $CuK_{\alpha}$  radyasyonu ile tek kristal kırınımı için bakır en yaygın hedef maddedir. Bu X-ışınları numunenin üzerine hizalanır ve yönlendirilir. Numune ve detektör döndürülürken, yansıtılan X-ışınlarının yoğunluğu kaydedilir. Numuneye tesir eden uyarıcı X-ışınlarının geometrisi Bragg denklemi için yeterli olduğu zaman yapıcı girişim meydana gelir ve yoğunlukta bir pik oluşur. Bir detektör bu X-ışın

sinyalini kaydeder, işler ve sinyali yazıcı veya bilgisayar monitörü gibi bir cihaza çıktı olarak veren sayım oranına dönüştürür.



**Şekil 2.2:** XRD cihazının genel görünümü.

XRD görüntüsünde pik pozisyonları X-ışın hüzmesinin kristal kafes tarafından kırınıma uğratıldığı yerde oluşmaktadır. Bu örgüden türetilen ‘d’ boşluğunun tek seti mineralin ‘parmak izini almak’ için kullanılabilir. XRD şu şekildedir: X-ışın detektörü kırınıma uğrayan X-ışınlarını toplamak için bir kola monte edilirken ve  $2\theta$  açısında dönerken numune kolime edilmiş X-ışın hüzmesinin güzergâhında  $\theta$  açısında dönmektedir [27, 28]. Açığı korumak ve numuneyi döndürmek için kullanılan alete açı ölçer denir. Tipik toz örgüleri için veriler X-ışın taramasında önceden kurulu olan  $\sim 5^\circ$  ila  $70^\circ$  arası açılarda  $2\theta$ ’de toplanmaktadır.

### **Uygulamalar:**

XRD en yaygın olarak bilinmeyen kristalli maddelerin (örn. mineraller, inorganik bileşenler) tanımlanması için kullanılmaktadır [29]. Bilinmeyen katıların belirlenmesi jeoloji, çevre bilimi, madde bilimi, mühendislik ve biyoloji alanlarındaki çalışmalar için kritik öneme sahiptir.

Bu çalışmada bütün nano yapıların toz XRD örgüsünü kaydetmek amacıyla X’per PRO (PANalytical) gelişmiş XRD aleti kullanılmıştır. Sentezlenmiş toz numuneleri numune tutucunun üzerine yerleştirilmiştir ve o da numune katmanına monte edilmiştir.

### 2.2.2 Fotolüminesans Spektrometresi (PL)

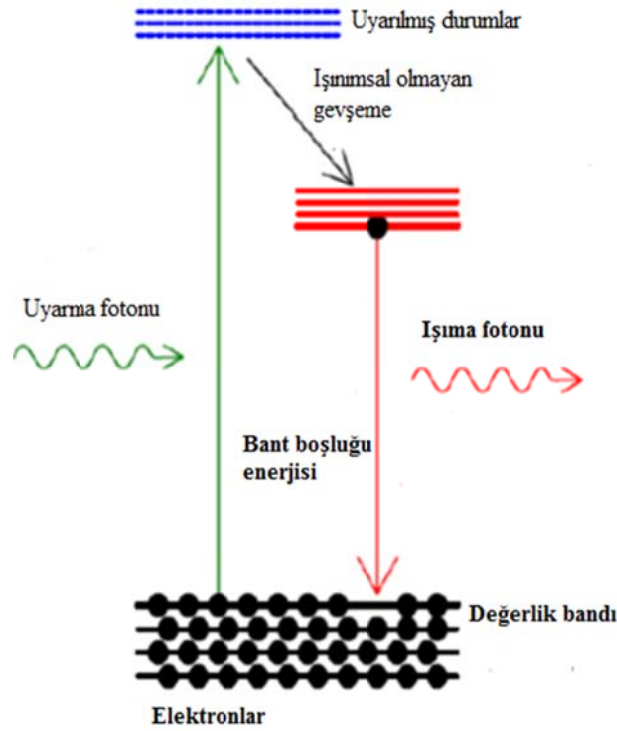
Fotolüminesans (PL) optik uyarma altında bir maddeden ışığın anlık yayımıdır. Numunedeki farklı bölgeleri ve eksitasyon konsantrasyonlarını incelemek için uyarma enerjisi ve yoğunluğu seçilmektedir. PL incelemeleri birçok madde parametresini karakterize etmek için kullanılabilir. PL spektroskopisi elektriksel (mekanik karşıtı olarak) karakterizasyon sağlamaktadır ve ayrık elektronik durumların seçici ve aşırı hassas araştırma aracıdır. Emisyon spektrumunun özellikleri yüzey, ara yüz ve kirlilik seviyelerinin belirlenmesi ve alaşım bozukluklarının ve ara yüz pürüzlüğünün ayarlanması için kullanılabilir.

PL sinyalinin yoğunluğu yüzeylerin ve ara yüzlerin kalitesi üzerinde bilgi sağlamaktadır. Atımlı uyarmı altında geçici PL yoğunluğu dengesizlik ara yüzünün ve kütle durumlarının kullanım ömrünü vermektedir. Uygulanan bir ön gerilim altında PL yoğunluğunun varyasyonu bir numunenin yüzeyindeki elektriksel alanın haritalanması için kullanılabilir.

Ek olarak, termal olarak aktif hale getirilmiş süreçler sıcaklıkla PL yoğunluğunda değişikliklere sebep olmaktadır. Numune optik olarak uyarıldığı için, elektrik kontakları ve bağlantı noktaları gereksizdir ve yüksek dirençli maddeler hiçbir uygulama problemi teşkil etmemektedir. Ayrıca; zaman-kararlı PL çok hızlı olabilir ve bu da onu bir maddedeki en hızlı süreçleri karakterize ederken kullanışlı hale getirmektedir. Düşük kaliteli dolaylı kuşak aralığı yarı iletkenler gibi zayıf radyasyon etkililiğine sahip maddelerin olağan PL ile çalışılması zordur. Benzer bir şekilde; kirlilik ve kusur durumlarının belirlenmesi onların optik aktivitelerine bağlıdır. PL'nin çok hassas bir radyasyon seviye probu olmasına rağmen, ışıkla zayıf bir şekilde bağlanan durumları çalışmak için ikincil kanıtlara güvenilmelidir.

Yarıiletkenler dâhil olmak üzere tüm katılar elektronların iletilmesi için sözde “enerji boşluklarına” sahiptir. Enerjide boşluk kavramını anlamak için ilk olarak bir katıdaki elektronların bazılarının atomlara tam olarak bağlanmadığı, tek atomlar için oldukları, ama bir atomdan diğerine atlayabileceği düşünülmelidir [28]. Gevşek

şekilde bağlanmış bu elektronlar farklılık gösteren miktarlarda bir katı içerisinde bağlanmaktadır ve bu yüzden oldukça fazla farklı enerjiye sahiptir. Belli bir değerin üzerinde enerjiye sahip olan elektronlara iletim elektronları denir, belli bir değerin altında enerjiye sahip olan elektronlara da değerlik elektronları denir. Bu durum iletim ve değerlik kuşağı olarak etiketlendikleri Şekil 2.3 diyagramında gösterilmektedir. İletim ve değerlik elektron durumları arasında bir enerji boşluğu bulunmaktadır. Normal koşullar altında elektronların değerlik ve iletim kuşakları arasında enerjiye sahip olmaları yasaklanmıştır.

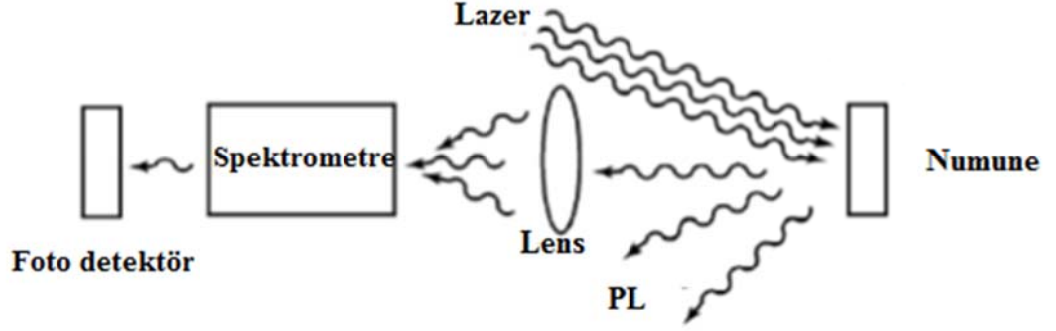


Şekil 2.3: PL'in temel ışım prensibi.

PL basittir, çok yönlüdür ve malzemeye zarar verici değildir. PL çalışması için gerekli olan enstrümantasyon sadedir: optik bir kaynak ve optik bir güç metre ya da spektrofotometre. PL düşük iletkenliğe ya da gelişmemiş kontak teknolojisine sahip olan madde sistemleri için özellikle çekicidir. Sürekli PL dalga yoğunluğunun ve spektrumunun ölçülmesi hızlıdır ve açıktır. Diğer taraftan; geçici PL'nin incelenmesi özellikle eğer yeniden yapılandırma süreçleri hızlı ise daha zorlayıcıdır. Tekli foton sayımı gibi zaman- kararlı algılama için kullanılan enstrümantasyon daha pahalı ve daha karmaşık olabilmektedir. Bu yüzden PL maddelerdeki hızlı geçici davranışların çalışılması için mevcut olan sınırlı tekniklerden birisidir.

### Enstrümantasyon:

PL’i ölçmek için kullanılan aletin blok diyagramı ve temel bileşenleri Şekil 2.4’de gösterilmektedir. Ultraviyole- görülebilir bir kaynaktan gelen elektromanyetik radyasyon dalga boyu selektörü içerisinde hücre boyunca spektrofotometrede olduğu gibi geçmektedir [30].



Şekil 2.4: Işınım spektrofotometresinin blok diyagramı.

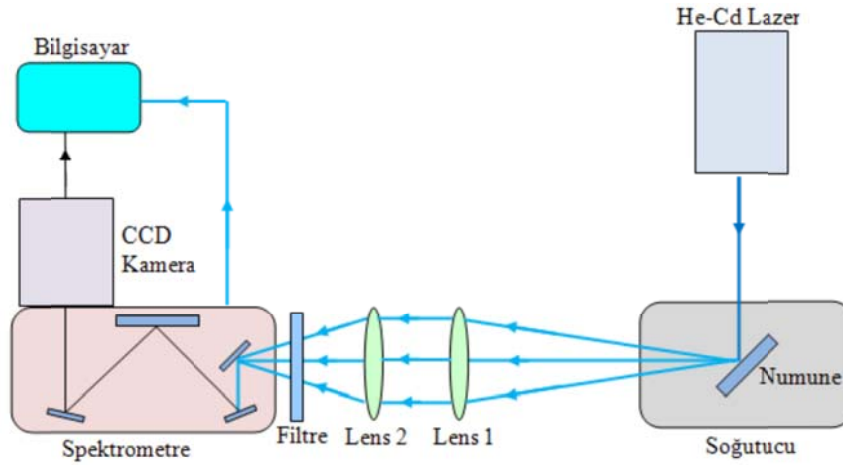
PL ölçümleri için kullanılmış olan birkaç uyarıcı radyasyon kaynağının arasından Merkür-ark lambası ve 150 W Xenon gaz deşarj lambası en sıklıkla kullanılan kaynak olmuştur [31]. Merkür-ark lambası süreklilikten ziyade çizgisel spektrumları yaydığı için gelen radyasyonun dalga boyunun tarandığı aletlerde kullanılamaz. Bir spektrofotometredeki absorpsiyon ölçümünden farklı olarak, hücreden var olan yayılmış radyasyonun bir kısmı ölçülmektedir. Işıyan radyasyon farklı dalga boylarında merkezlenmiş olan geniş bantlarda yayılabildiği için hücre ve detektör arasında yayılan radyasyonun güzergâhında ikinci bir dalga boyu selektörüne ihtiyaç duyulmaktadır.

Yayılan radyasyon uyarıcı radyasyondan gelen olası spektral karışmalardan dolayı emici ölçümlerde olduğu gibi genellikle uyarıcı radyasyon doğrultusunda ölçülmemektedir. PL hücre içerisinde birçok konumda ve gelen radyasyonla ilgili birçok açıda ölçülmüştür.

En yaygın uygulama yayılan radyasyonun uyarıcı radyasyonun güzergâhından 90 °C’de ve hücrenin merkezinde ölçülmesidir. Detektörden gelen sinyal gerekirse ve karakter tabanlı ekrana yönlendirilirse çoğaltılmaktadır.

### PL Spektrumları:

Tarama aletleri iki tür spektrum elde etmek için kullanılabilir. Uyarmanın meydana geldiği dalga boyu tarandığında eğer yayınım gözlemlendiği dalga boyu sabit tutulursa spektrum bir uyarma spektrumudur. Eğer yayının gözlemlendiği dalga boyu tarandığında uyarma radyasyonunun dalga boyu sabitse spektrum bir emisyon spektrumudur. Şekil 2.5’de PL deney düzeneği yer almaktadır.



Şekil 2.5: PL deney düzeneği şematik gösterimi.

### 2.2.3 Kızılötesi Spektroskopisi (IR)

Kızılötesi spektroskopisi (IR) [32-34] organik, inorganik, polimerik, kristalli ve koordinasyon bileşenlerinin tanımlanması ve karakterizasyonu için kullanılan aletlerden biridir. Elektromanyetik spektrumun IR bölgesinin yaklaşık olarak 50-12,500  $\text{cm}^{-1}$  arası bir aralığı kapsadığı düşünülmektedir. Genellikle üç bölgeye ayrılmaktadır: yakın IR (12,500-4,000  $\text{cm}^{-1}$ ), orta IR (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) ve uzak IR (400-50  $\text{cm}^{-1}$ ). Orta IR en yaygın olarak standart laboratuvar araştırmaları için kullanılan bölgedir, çünkü titreşimsel geçişlerin çoğunu kapsamaktadır. Uzak IR bölgesi de inorganik bileşenlerle ilgilenildiği zaman eşit derecede önemli olmaktadır. Spektroskopinin çoğu formuyla, spektrum dalga numarasına karşı numunenin emilimi ya da geçişinin bir planıdır. IR dört ana özelliğe sahiptir; bunlar (i) mevcut bantların sayısı, (ii) dalga numara konumları, (iii) bantların şekli ve (iv) bantların yoğunluklarıdır. Molekülün yapısını bildikten sonra çok temel ya da yüksek derecede



simetrik molekülerin olması durumunda kızılötesi bir spektrumda ortaya çıkması beklenen bantların sayısını tahmin etmek mümkündür.

### **Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrokopisi (FTIR):**

FTIR spektrometrisi karşılaşılan sınırlamaların üstesinden gelmek amacıyla geliştirilmiştir. Temel zorluk yavaş tarama süreci olmuştur. Bireyselden ziyade aynı anda bütün kızılötesi frekansların ölçülmesi için bir yöntem ihtiyacı duyuldu. İnterferometre denilen çok basit bir optik cihazı çalıştıran bir çözüm geliştirildi. İnterferometre kendi içerisinde “şifrelenmiş” tüm kızılötesi frekanslara sahip olan eşsiz bir sinyal türü üretmektedir. Sinyal genellikle bir saniye civarı sürede çok hızlı bir şekilde ölçülebilmektedir. Bu yüzden numune başına harcanan zaman elemanı birkaç dakikadan birkaç saniyelik bir duruma azaltılmaktadır.

Çoğu interferometre gelen kızılötesi hüzmeyi alıp onu iki optik hüzmeye bölen bir hüzmeye ayırıcı içermektedir. Bir hüzmeye yerinde sabit olan bir düz aynadan yansımaktadır. Diğer hüzmeye bu aynanın hüzmeye ayırıcıdan çok kısa bir mesafe uzağa (genellikle birkaç milimetre) hareket etmesini sağlayan bir mekanizma üzerinde bulunan düz aynadan yansımaktadır. İki hüzmeye sıralı aynalarından yansımaktadır ve hüzmeye ayırıcıda tekrar buluştukları zaman yeniden birleşmektedir.

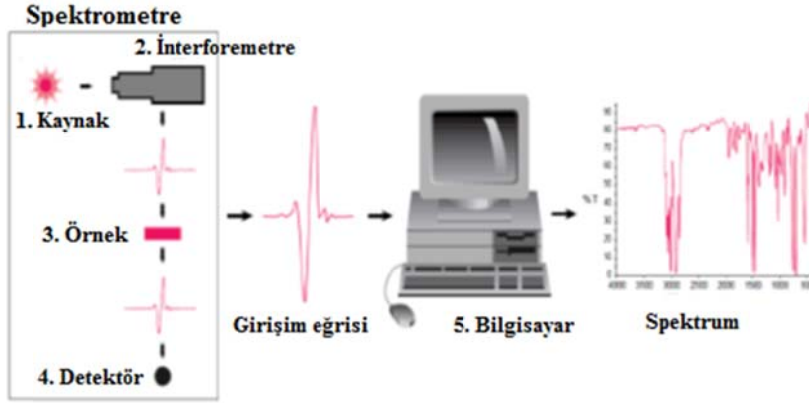
Bir hüzmeye seyahat ettiği güzergâh sabit bir uzunluk olduğu ve diğeri de aynası hareket ettiği sürece sürekli değiştiği için, interferometreden çıkan sinyal birbiri ile “karışık” bu iki hüzmeye sonucudur. Ortaya çıkan sinyale, sinyali oluşturan her veri noktasının (hareket eden ayna pozisyonunun bir fonksiyonu) kaynaktan gelen her kızılötesi frekansı hakkında bilgi sahibi olduğu özelliğine sahip olan girişim eğrisi denir. Bunun manası şudur ki; girişim eğrisi ölçülürken aynı anda tüm frekanslar ölçülüyor olmaktadır. Bu sebepten ötürü girişim eğrisinin kullanımı aşırı hızlı ölçümler sağlamaktadır.

Analizci tanımlama yapmak için bir frekans spektrumuna (her bireysel frekanstaki yoğunluk planı) ihtiyacı duyduğundan dolayı, ölçülen girişim eğrisi sinyali direk olarak yorumlanamamaktadır. Bireysel frekansların “çözümlemesi” için bir araca ihtiyacı duyulmaktadır. Bu durum Fourier dönüşümü denilen iyi tanımlanmış bir matematiksel teknik aracılığıyla başarılabilmektedir. Bu dönüşüm

kullanıcıya analiz için istenen spektral bilgileri sağlayan bilgisayar tarafından gerçekleştirilmektedir.

### Enstrümantasyon:

Şekil 2.6’da gösterildiği gibi, normal enstrümental süreç aşağıdaki gibidir:



Şekil 2.6: IR'nin fonksiyonel blok diyagramı.

**1. Kaynak:** Kızılötesi enerji parlayan bir kara cisim kaynağından yayılmaktadır. Bu hüzmeye numuneye (ve son olarak detektöre) verilen enerjinin miktarını kontrol eden bir aralık boyunca geçmektedir.

**2. İnterferometre:** Hüzmeye “spektral kodlamanın” yer aldığı interferometreye girmektedir. Bunun sonucunda oluşan girişim eğrisi sinyali interferometreden çıkmaktadır.

**3. Numune:** Hüzmeye gerçekleştirilen analizin türüne bağlı olarak numunenin yüzeyine yansıtıldığı veya yüzeyi boyunca iletildiği yer olan numune bölümüne girmektedir. Burası numunenin eşsiz karakteristikleri olan enerjinin spesifik frekanslarının absorbe edildiği yerdir.

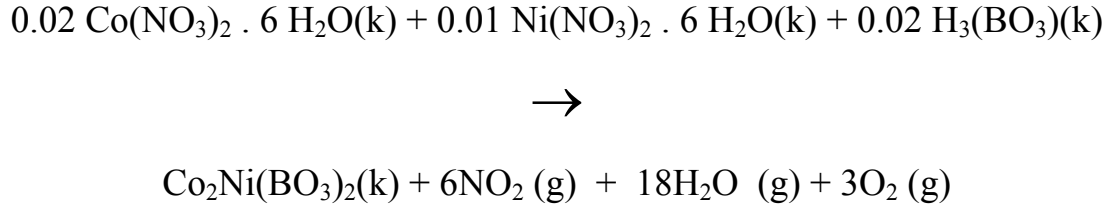
**4. Detektör:** Hüzmeye son olarak nihai ölçüm için detektöre geçmektedir. Kullanılan detektörler özel girişim eğrisi sinyalini ölçmek için özel olarak tasarlanmıştır.

**5. Bilgisayar:** Ölçülen sinyal sayılara dönüştürülmekte ve Fourier dönüşümünün gerçekleştiği bilgisayara gönderilmektedir. Nihai kızılötesi spektrum daha sonra yorumlama ve sonrasında yapılacak olan kullanımlar için kullanıcıya sunulmaktadır.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1 Deneysel Tasarım

Bu tez çalışmasında  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2(\text{k})$ 'nin katı hal sentezi için yapılan temel kimyasal reaksiyon XRD, PL ve IR analizleri göz önünde bulundurularak aşağıda verilen kimyasal denklem önerilebilir:



Bu araştırmada kullanılan kodlar, katkılama maddeleri tablo şeklinde Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

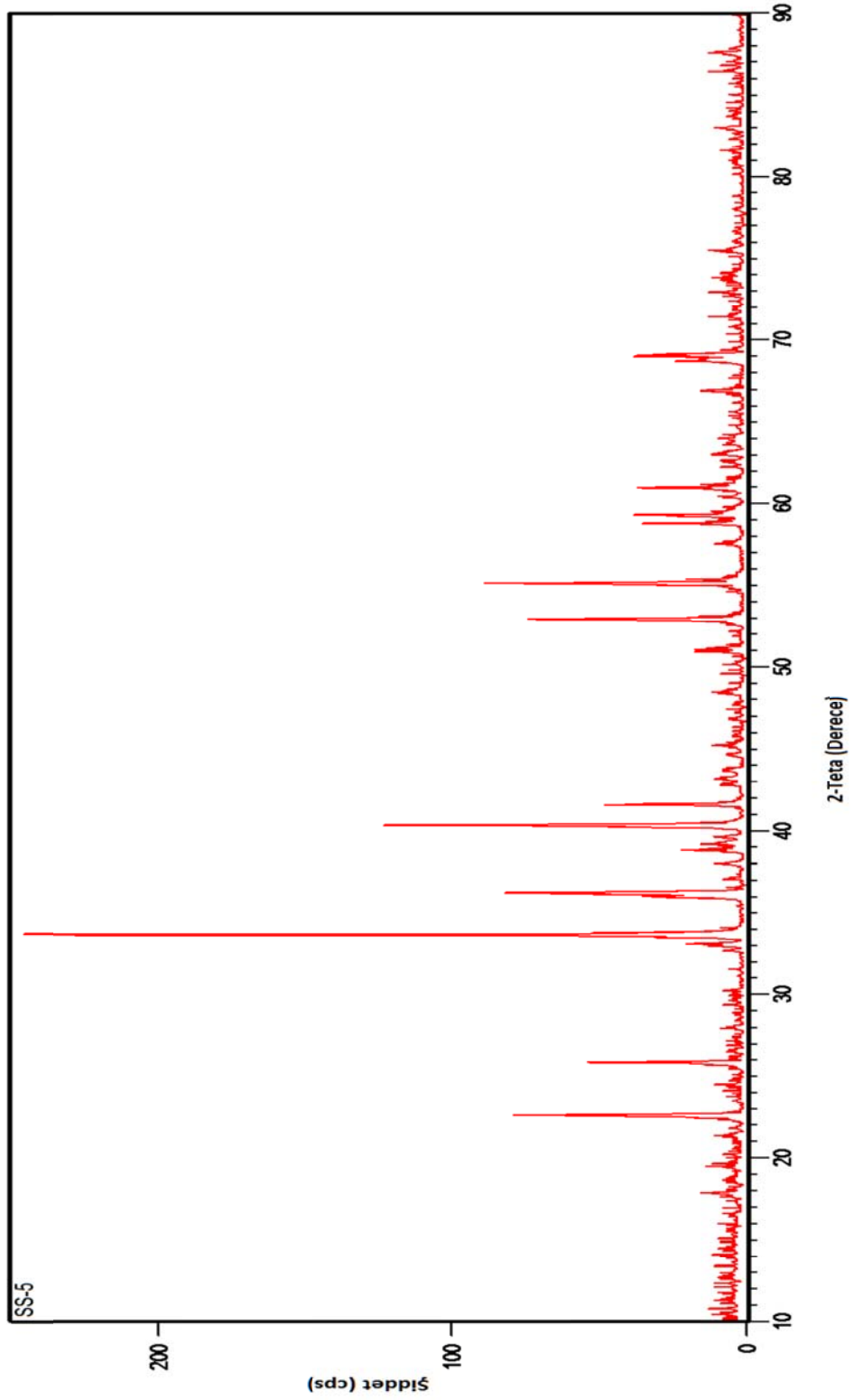
**Tablo 3.1:** XRD, PL ve IR için kullanılan tepkimeler.

KOD	Tepkimeye giren madde	Katkılan Madde	Kütlece Oran	XRD	PL	IR
SS-1	0.75 gr $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	% 0.5	✓	✓	✓
SS-2	0.75 gr $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	% 1	✓	✓	✓
SS-3	0.75 gr $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	% 5	✓	✓	✓
SS-4	0.75 gr $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	% 10	✓	✓	✓
SS-5	saf $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_3$	-	-	✓	✓	✓

#### 3.2 XRD Analizleri

Şekil 3.1'de XRD grafiği verilen SS-5 kodlu deneyin analizinde elde edilen maddenin daha önce literatürde belirtildiği sentez şartları ile aynen tekrarlanmış, kendi laboratuvar ortamımızda hedeflenen maddenin saf bir şekilde sentezlendiğini,

XRD verilerinin bire bir uyumlu olması ile anlaşılmıştır. Bu durum Şekil 3.1 ve Tablo 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: SS-5 kodlu saf  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)$  deneyine ait XRD grafiği.

**Tablo 3.2:** SS-5 kodlu saf  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  bileşiği ve literatürde  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  bileşiğine ait verilen karşılaştırmalı XRD parametreleri tablosu.

SS-5 kodlu saf $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ bileşiği		$\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ bileşiğinin literatür verileri [35]	
“d”	Şiddet	“d”	Şiddet
4.25	4	4.22	3
3.93	30	3.96	32
3.45	18	3.47	19
3.19	2	3.20	2
2.71	10	2.72	9
2.66	100	2.67	100
2.48	35	2.49	38
2.32	5	2.35	5
2.35	6	2.33	7
2.27	3	2.28	4
2.24	50	2.25	53
2.18	21	2.18	22
2.09	3	2.08	3
1.80	8	1.80	9
1.79	6	1.79	7
1.73	30	1.73	33
1.67	40	1.67	41
1.60	3	1.61	3
1.57	15	1.57	13
1.56	14	1.56	15
1.53	3	1.53	3
1.52	20	1.52	22
1.47	7	1.47	7
1.40	6	1.40	6
1.37	12	1.37	12
1.36	20	1.36	19
1.32	2	1.32	2
1.29	5	1.29	5

Sentezlediğimiz  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  bileşiğine nadir toprak elementi oksidi olan,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , kütlece  $\%x=0.5, 1.0, 5.0, 10.0$  ağırlık oranlarında sentezlenen saf maddeye katkılanarak , daha önce deneysel bölümde anlatıldığı üzere katı-hal kimyasal sentezle  $900\text{ }^\circ\text{C}$  de tekrar fırınlanarak Neodimyum metalinin kristal örgü boşluklarına girmesi hedeflenmiştir.

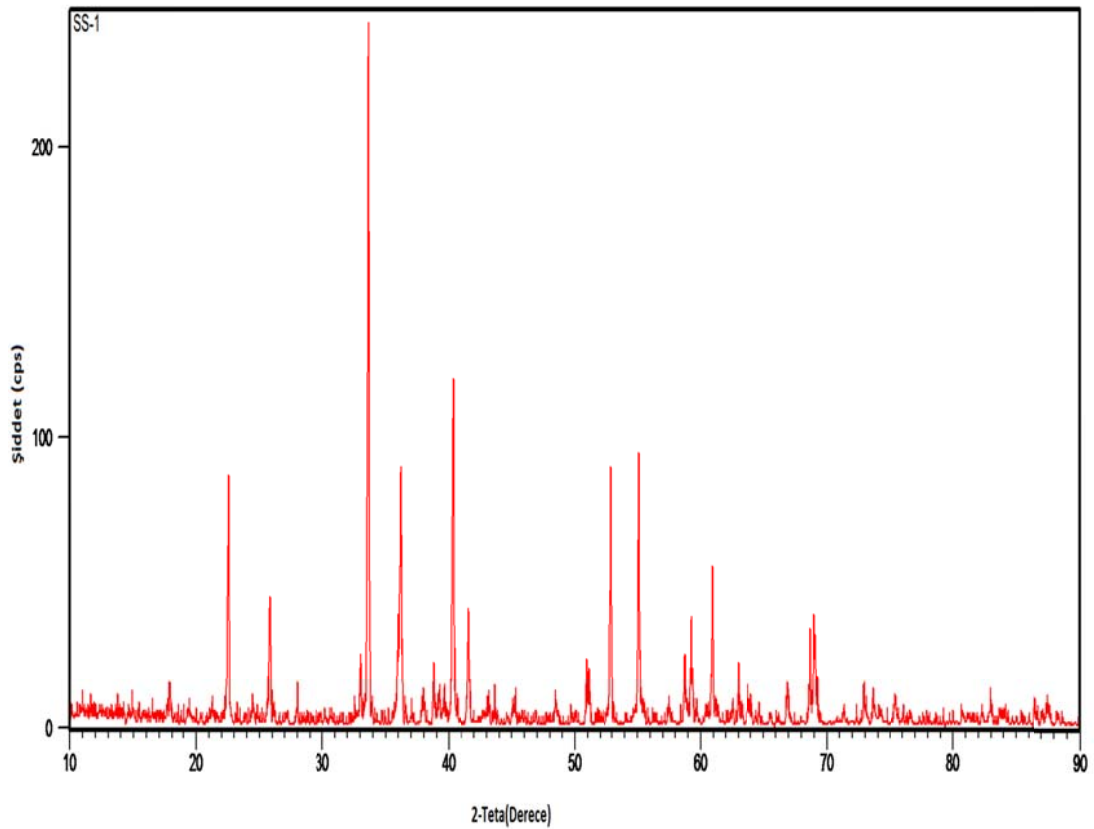
Bu deneysel çalışmalar sonucu elde edilen numunelerin XRD grafikleri sırasıyla şu şekilde verilebilir:

Şekil 3.2, (SS-1 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2 \cdot x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=0.5$  ),

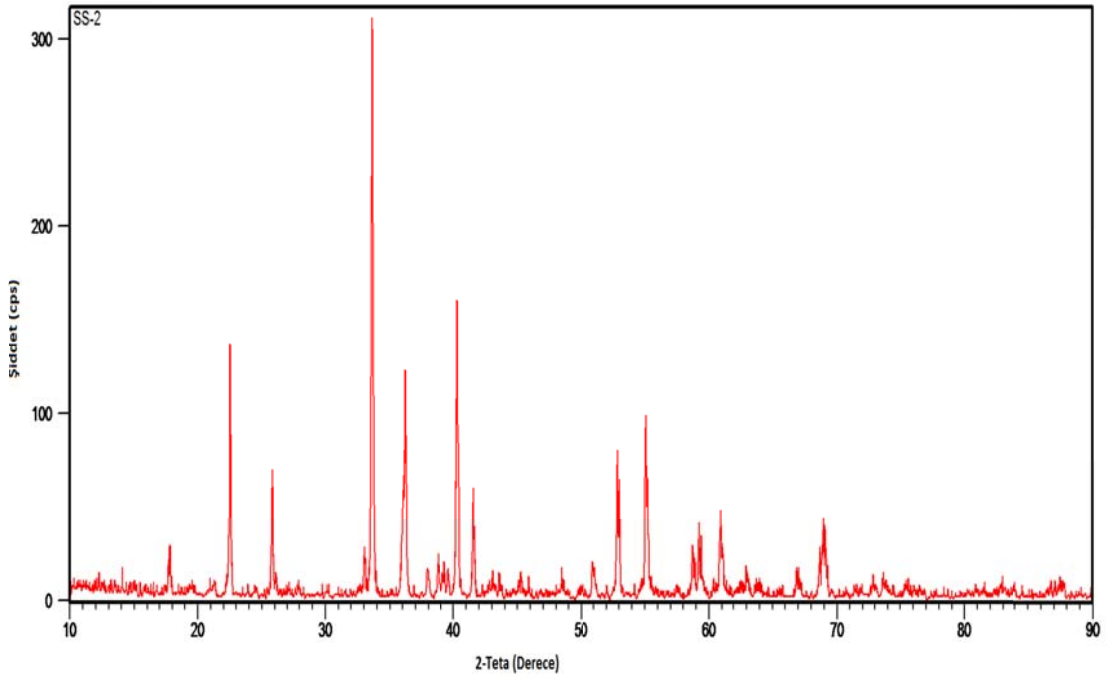
Şekil 3.3, (SS-2 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2 \cdot x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=1.0$  ),

Şekil 3.4, (SS-3 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2 \cdot x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=5.0$  ) ve

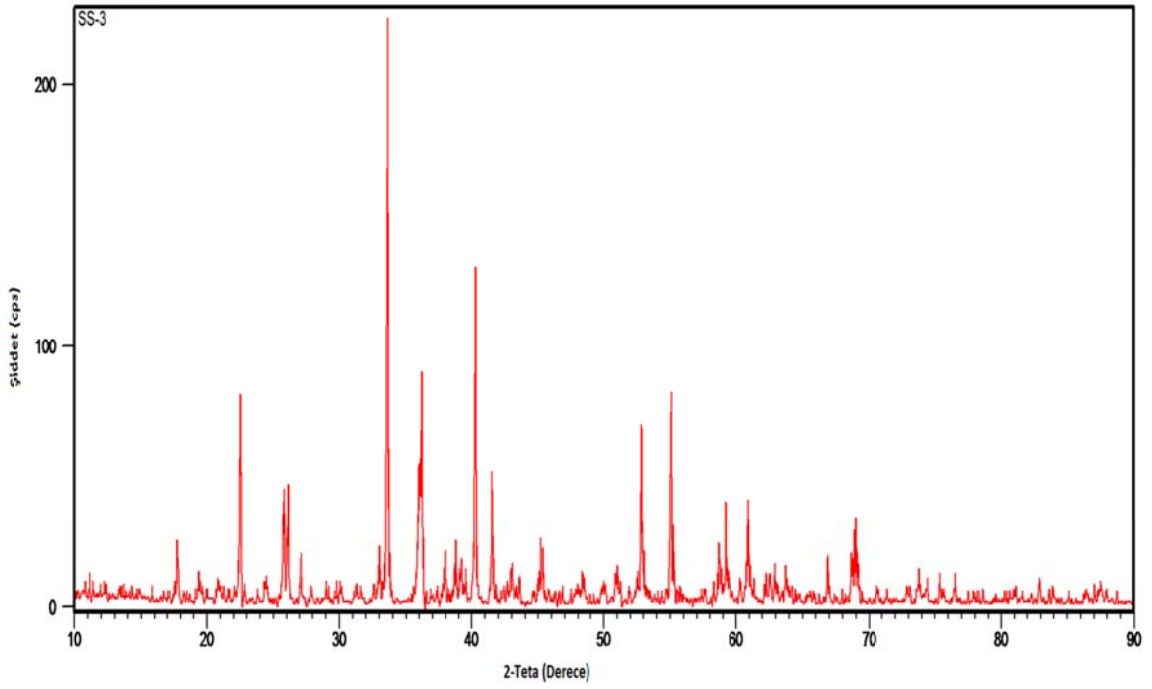
Şekil 3.5, (SS-4 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2 \cdot x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=10.0$  ) verilmiştir.



Şekil 3.2: SS-1 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2 \cdot x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=0.5$  deneyine ait XRD grafiği.

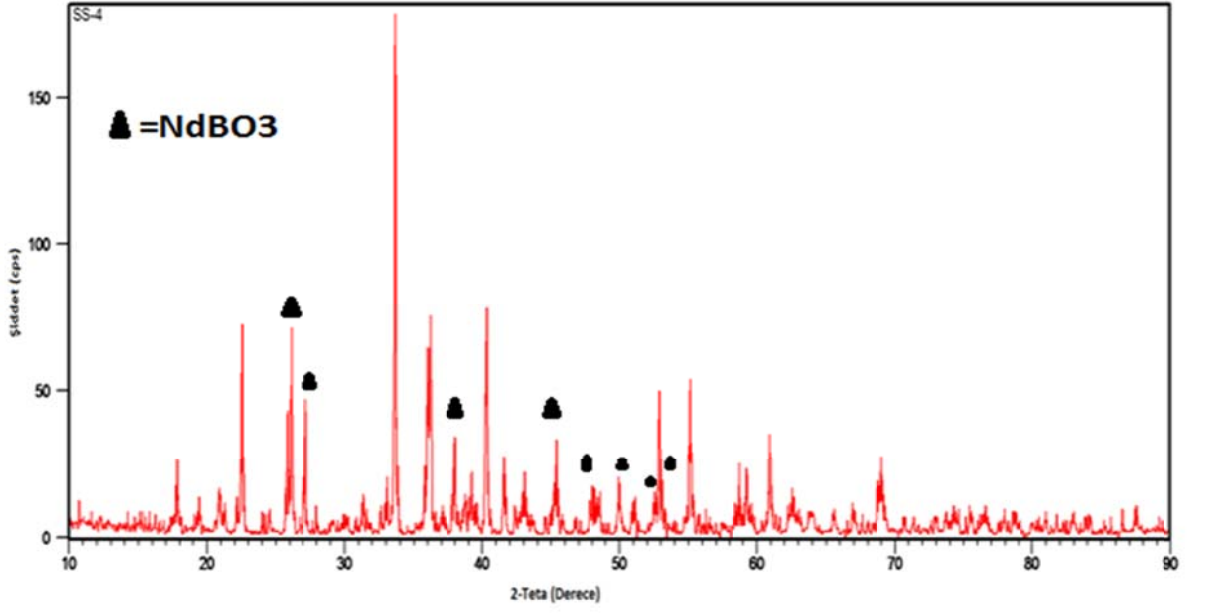


Şekil 3.3: SS-2 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=\%1.0$  deneyine ait XRD grafiği.



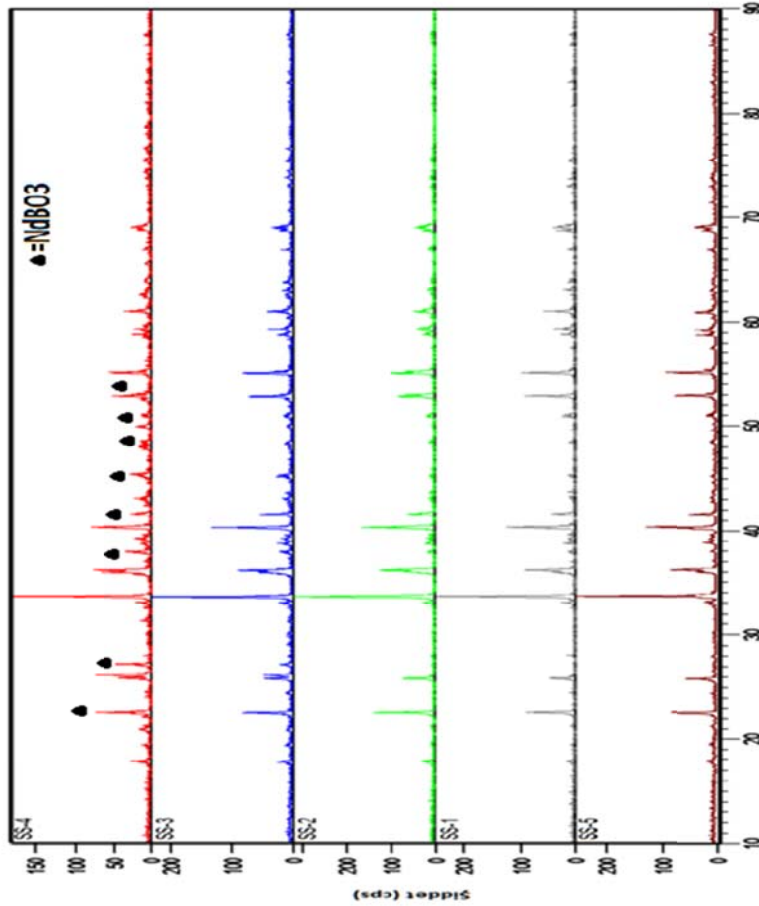
Şekil 3.4: SS-3 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=\%5.0$  deneyine ait XRD grafiği.





Şekil 3.5: SS-4 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=\%10.0$  deneyine ait XRD grafiği.

Yapılan deneylerdeki, XRD grafiklerindeki değişimi görsel olarak daha iyi gözlemleyebilmek için karşılaştırmalı grafikler de Şekil 3.6’da verilmiştir.



Şekil 3.6: SS-5 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)$ , SS-1 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=\%0.5$ , SS-2 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=\%1.0$ , SS-3 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=\%5.0$  ve SS-4 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=\%10.0$  bileşiklerin karşılaştırmalı XRD grafikleri.

SS-1, SS-2 ve SS-3 kodlu XRD verileri analiz edildiğinde değerlerin saf sentezlenen  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  bileşiği ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Buradan çıkan sonuca göre kütlece değişik yüzde oranlarında  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ile katkılandırılarak, (%x=0.5, 1.0, 5.0) sentezlenen bileşiklerde nadir toprak elementi olan Neodimyum iyonunun,  $\text{Nd}^{+3}$ 'ün, kristal örgüdeki boşluklara,  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  bileşiğinin kristal örgüsünü bozmadan, kristal boşluklarına homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.

SS-4 kodlu deneyde ise Neodimyum Oksitce,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  kütlece %10.0 oranında katkılandırılma yapıldığında ise, XRD grafiğinde görüldüğü üzere, saf  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  bileşiğine ait kristal yapının korunduğu görülmekle beraber, yapıda  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  'e ait XRD parametreleri (ICDD 21-579) görülmemektedir fakat bunun yanında kristal örgüye girmeye fazla orandaki  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  'in ortamdaki  $\text{B}_2\text{O}_3$  ile tepkimeye girerek  $\text{Nd}(\text{BO}_3)$  (ICDD 12-756) bileşiğine dönüştüğü ve bu bileşiğe ait XRD pik değerlerine rastlanılmıştır.

Karşılaştırma için SS-4 kodlu deneye ait XRD değerleri,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , (ICDD 21-579) ve  $\text{Nd}(\text{BO}_3)$  bileşiğine ait (ICDD 12-756) XRD değerleri Tablo 3.3'de verilmiştir.

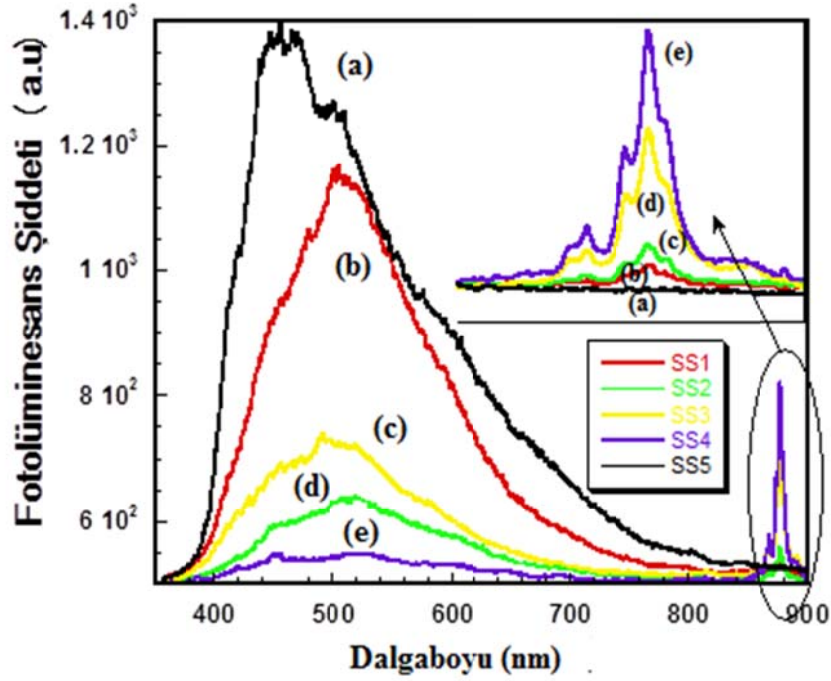
Görsel olarak  $\text{Nd}(\text{BO}_3)$  bileşiğine ait faza ait yüksek şiddetteki pikler SS-4 kodlu XRD grafiğinde işaretlenerek ayrıca gösterilmiştir. Bu değerlendirme sonucuna göre,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 'ün kütlece %10 değerinde homojen dağılımda  $\text{Nd}^{+3}$ 'ün kristal yapıya hepsinin girmedığı ve girmeyen kısmının ise  $\text{Nd}(\text{BO}_3)$  olarak sentezlenen bileşikte ikincil faz olarak kaldığı görülmektedir.

**Tablo 3.3:** SS-4 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2 \cdot x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=\%10.0$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ (ICDD 21-579) ve  $\text{Nd}(\text{BO}_3)$  (ICDD 12-756) bileşiğine ait karşılaştırmalı XRD parametreleri tablosu.

$\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2 \cdot x \text{Nd}_2\text{O}_3$ , $x=\%10.0$		$\text{Nd}_2\text{O}_3$ (ICDD 21-579)		$\text{Nd}(\text{BO}_3)$ (ICDD 12-756)	
“d”	Şiddet	“d”	Şiddet	“d”	Şiddet
4.97	10	3.20	100	4.273	18
4.57	4	2.772	60	4.039	10
4.23	4	2.613	8	3.427	100
3.94	35	2.362	8	3.300	50
3.44	21	2.174	14	2.865	18
3.41	40	2.016	2	2.763	6
3.28	22	1.959	70	2.701	6
2.85	5	1.90	2	2.520	18
2.66	100	1.797	8	2.438	6
2.49	29	1.709	4	2.377	45
2.48	39	1.670	65	2.236	12
2.37	15	1.634	6	2.217	6
2.29	6	1.598	8	2.138	12
2.24	38	1.565	6	2.019	8
2.17	14	1.529	2	2.003	40
2.10	7	1.506	4	1.904	20
1.997	14	1.407	4	1.893	20
1.886	3	1.385	10	1.828	30
1.823	8	1.364	6	1.744	20
1.789	4	1.324	4	1.727	12
1.729	16	1.288	4	1.714	6
1.665	27	1.271	18	1.650	6
1.570	10	1.239	10	1.646	8
1.558	9			1.581	14
1.519	18			1.519	12
1.484	5			1.486	10
1.455	3			1.425	16
1.423	4			1.410	4
1.396	4			1.387	4
1.361	10			1.381	8
1.245	3			1.358	6
1.214	3			1.381	8
1.151	2			1.358	6

### 3.3 PL Analizleri

PL deneylerinde, PL grafiklerindeki değişimi görsel olarak daha iyi gözlemleyebilmek için karşılaştırmalı grafikler birarada Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



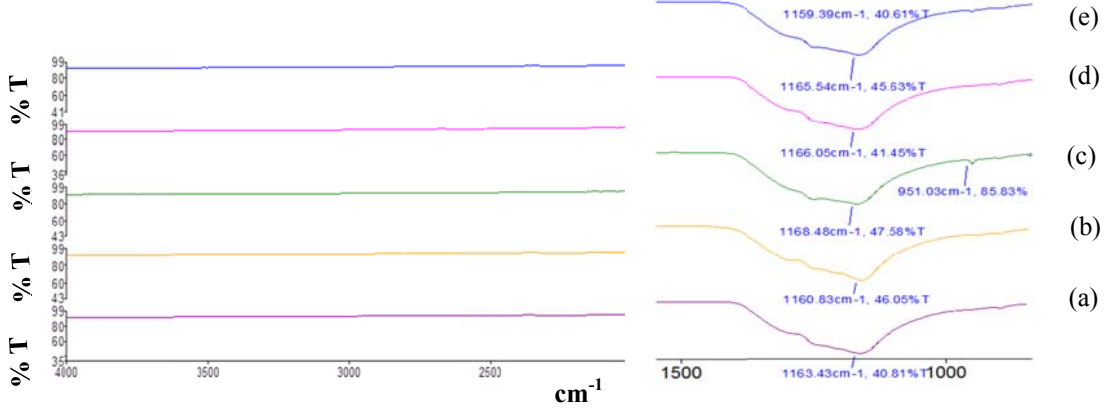
Şekil 3.7: PL grafikleri: (a) SS-5 kodlu saf  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ , (b) (SS-1 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=0.5$ ), (c) (SS-2 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=1.0$ ), (d) (SS-3 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=5.0$ ) ve (e) (SS-4 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=10.0$ ).

Şekil 3.7 (a) saf  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_3$  bileşiği için PL sonuçlarını göstermektedir. 440 nm’de en büyük şiddeti göstermektedir. SS-1, SS-2 ve SS-3 kodlu PL verileri analiz edildiğinde değerlerin saf sentezlenen  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  bileşiğine göre daha düşük PL şiddetlerine sahip olmakta ve kütlece değişik yüzde oranlarında  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ile katkılandırılarak, ( $x=0.5, 1.0, 5.0$ ) sentezlenen bileşiklerde nadir toprak elementi olan Neodimyum iyonunun,  $\text{Nd}^{+3}$ ’ün, kristal örgüdeki boşluklara,  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  bileşiğinin kristal örgüsünü bozmadan, kristal boşluklarına homojen bir şekilde dağılmakta ve katkılama miktarı arttıkça yaklaşık 500 nm civarında PL şiddetleri azalmaktadır.

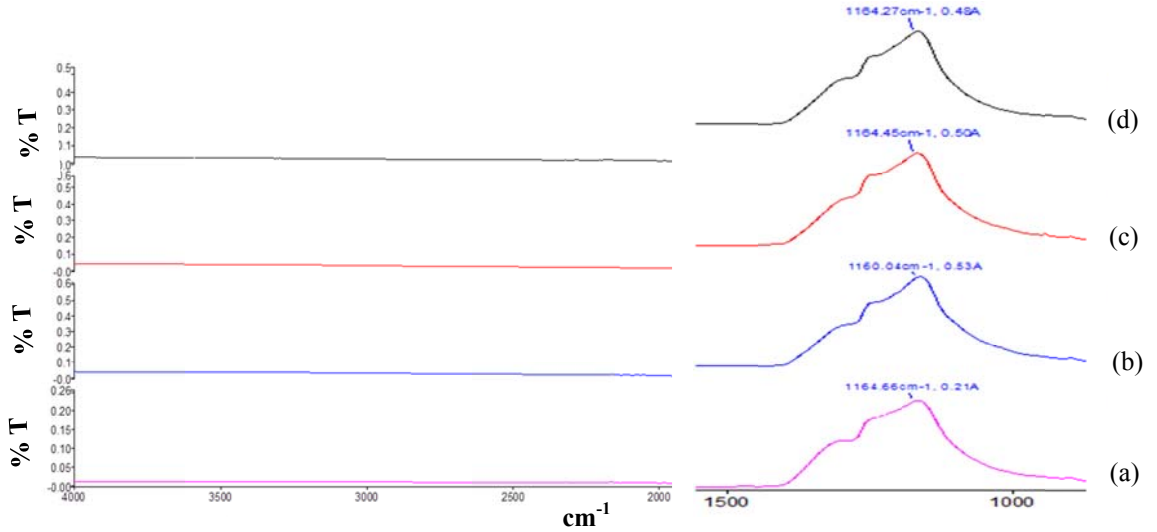
SS-4 kodlu numune de ise 500 nm’de PL şiddeti en azdır. Buna karşılık 900 nm dalgaboyunda ise katkılama miktarı arttıkça PL şiddetleri artmaktadır.

### 3.4 IR Analizleri

Şekil 3.8’de geçirgenlik IR grafikleri, Şekil 3.9’da absorpsiyon IR grafikleri görülmektedir.

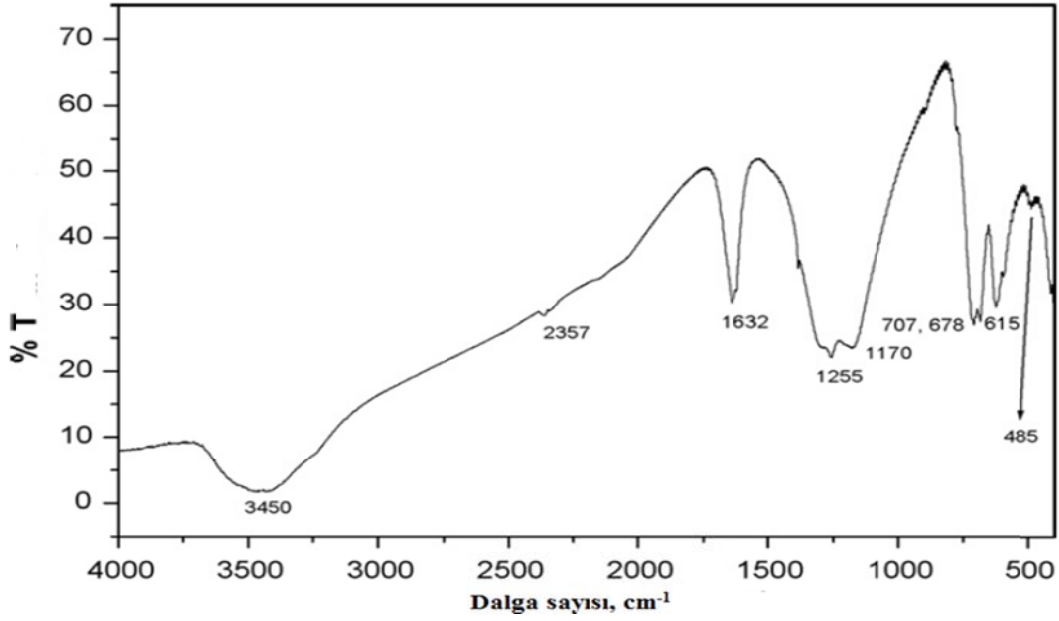


**Şekil 3.8:** IR geçirgenlik grafikleri: (a) SS-5 kodlu saf  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ , (b) (SS-1 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3).x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=0.5$ ), (c) (SS-2 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3).x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=1.0$ ), (d) (SS-3 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3).x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=5.0$ ) ve (e) (SS-4 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3).x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=10.0$ )



**Şekil 3.9:** IR absorpsiyon grafikleri: (a) SS-5 kodlu saf  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ , (b) (SS-1 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3).x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=0.5$ ), (c) (SS-2 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3).x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=1.0$ ), (d) (SS-3 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3).x \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $x=5.0$ ).

IR geçirgenlik grafikleri saf (a) SS-5 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  için yüksek bir geçirgenliğe sahiptir. Katkılama miktarı arttıkça geçirgenlik miktarı azalmaktadır. IR absorpsiyon grafiklerinde ise katkı maddesinin yüzdesine bağlı olarak bir artış göstermektedir. Saf SS-5 kodlu  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  bileşiği için oda sıcaklığında IR grafiği Şekil 3.10’da verilmiştir.



Şekil 3.10: Saf  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ 'ün IR spektrumu.

Şekil 3.10'daki tepe değerleri  $\text{BO}_3^{-3}$  fonksiyonel grup ile karşılaştırılabilir. Düzlemsel olarak, üçgensel  $\text{BO}_3^{-3}$  grup, dalga sayısı  $\nu_3$ :1000-1300  $\text{cm}^{-1}$  (B-O arasında asimetrik, esnek, geniş ve güçlü),  $\nu_1$ :900-1000  $\text{cm}^{-1}$  (B-O arasında simetrik gerilme, esnek B-O bandı, zayıf),  $\nu_2$ :650-800  $\text{cm}^{-1}$  (düzlem dışı eğilme, keskin ve güçlü) ve , esnek B-O bandı, zayıf) ve  $\nu_4$ :450-650  $\text{cm}^{-1}$  (düzlem içi eğilme, orta).  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ 'ün kristal yapısı  $\text{BO}_3^{-3}$ 'ün temel yapı ünitesine benzemektedir.

## 4. SONUÇLAR

### 4.1 XRD Sonuçları

XRD verileri analiz edildiğinde değerlerin saf sentezlenen  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  bileşiği ile uyum içersinde olduğu görülmektedir. Kütlece değişik yüzde oranlarında  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ile katkılandırılarak, (%x=0.5, 1.0, 5.0) sentezlenen bileşiklerde nadir toprak elementi olan Neodimyum iyonunun,  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  bileşiğinin kristal örgüsünü bozmadan, kristal boşluklarına homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  kütlece %10.0 oranında katkılandırılma yapıldığında ise, saf  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  bileşiğine ait kristal yapının korunduğu halde,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  'in ortamdaki  $\text{B}_2\text{O}_3$  ile tepkimeye girerek  $\text{Nd}(\text{BO}_3)$  bileşiği oluşmaktadır.

### 4.2 PL Sonuçları

Saf  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  bileşiği en büyük PL şiddetine sahiptir. Kütlece değişik yüzde oranlarında  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ile katkılandırıldığında PL şiddetleri azalmaktadır. Yüksek dalgaboylarında PL şiddetleri  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  miktarına bağlı olarak yüksek değerler almaktadır.

### 4.3 IR Sonuçları

IR geçirgenlik şiddetleri katkı miktarı artıkça azalmaktadır. IR absorpsiyon şiddetleri ise katkılama artıkça artmaktadır.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] Luo, Z., Huang, Y., Montes, M., Jaque, D., “Improving The Performance of A Neodymium Aluminum Borate Microchip Laser Crystal by Resonant Pumping”, *Applied Physics Letter.*, 85(5), 715-718, (2004).
- [2] Brody, J.R., Kern, S.E., “Sodium boric acid: a tris-free, cooler conductive medium for DNA electrophoresis”, *Biotechniques*, 36(2), 214-217, (2004).
- [3] Gao, J.H., Li, R.K., “Rb<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> With A Noncentrosymmetric Structure”, *Acta Crystallographica Section C*, 63, 12-17, (2007).
- [4] Keszler, D.A., Akella, A., “Buetschliite Derivative K<sub>2</sub>Zr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>”, *Inorg. Chem.*, 33, 1554-1557, (1994).
- [5] Miessen, M., Hoppe, R., “Quaternary Monoborates of Alkali Metals: Na<sub>4</sub>Li<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>”, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 536(5), 101-104, (1985).
- [6] Miessen, M., Hoppe, R., “New Borates of Alkali Metals: CsLi<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>”, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 536(5), 92-95, (2004).
- [7] Chen, X., Li, M., Chang, X., Zang, H., Xiao, W., “Synthesis and Crystal Structure of a novel pentaborate, Na<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>”, *Journal of Solid State Chemistry*, 180(5), 1658-1661, (2007).
- [8] Bruce King R., *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Chichester: John Wiley, 354-364, (1994).
- [9] Adams, R.M., Boron, *Metallo-Boron Compounds and Boranes*, New York: Wiley-Interscience, (1964).
- [10] Smith, R.A., Mc Brom, R.B., *Boron Compounds, Oxides, Acid, Borates*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, New York: Wiley, (1992).
- [11] Muetterties, E.L., *The Chemistry of Boron and Its Compounds*, New York: John Wiley Publ., (1967).
- [12] Wells, A.F., *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford: Carendon Pres, (1975).
- [13] Byrappa, K., Pushcharovky, D.Y., “Crystal Growth and Characterization”, *Journal of Alloy and Compounds*, 24, 269-272, (1992).



- [14] Chen, G., Wu, Y., Fu, P., “Synthesis and Crystal structure of a new cesium barium borate, CsBaB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>”, *Journal of Solid State Chemistry*, 180(8), 2194-2196, (2007).
- [15] Robert, W.S., Lenore, J.K., “A new noncentrosymmetric orthoborate Ba<sub>2</sub>Zn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>”, *Material Research Bulletin*, 29(11), 1203-1205, (1994).
- [16] Zhang, G., Wu, Y., Fu, P., Wang, G., Pan, S., Chen, C., “A New Nonlinear Optical Borate Crystal Na<sub>3</sub>La<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>”, *Chem Lett.*, 5, 456-460, (2001).
- [17] Shekhovtsov, A.N., Tolmachev, A.V., Dubokiv, M., Dolzhenkova, E.F., Korshikova, T.I., Grinyov, B.V., Baumer, V.N., Zelenskaya, O.V., “Structure and Growth of Pure and Ce<sup>+3</sup>-doped Li<sub>6</sub>Gd(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Single Crystals”, *Journal of Crystal Growth*, 242, 167-170, (2002).
- [18] He, X.L., Chen, V., Gramlich, C., Baerlocher, T., “Synthesis, Structure and Thermal Stability of Li<sub>3</sub>AlB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>”, *Journal of Solid State Chemistry*, 163, 369-372, (2002).
- [19] Zhang, Y., Chen, X.L., Liang, J.K., Xu, T., Xu, Y.P., “Phase relations in the system Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Journal of Alloys and Compounds*, 327, 1-6, (2001).
- [20] Smith, R.W., Keszler, D.A., “Structure and Properties of Orthoborate SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>”, *Journal of Solid State Chemistry*, 93(2), 430-433, (1991).
- [21] Zorko, A., Arcon, D., Nuttall, C., Lappas, A., “X-band ESR study of 2D spin gap system SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 699, 272-276, (2004).
- [22] Lucas, F., Jaulmes, S., Quarton, M., Guillen, F., Fouassier, C., “Crystal Structure of SrAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Eu<sup>2+</sup> Luminescence”, *Journal of Solid State*, 150, 404-407, (2000).
- [23] Pan, S., Smit, J.P., Marvel, M.R., Stern, C.L., Watkins, B., Poeppelmeier, K.R., “Synthesis, structure and properties of Pb<sub>2</sub>CuB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>”, *Materials Research Bulletin*, 41, 916-919, (2006).
- [24] Baykal, A., Synthesis and Characterization of Alkaline Earth and Rare Earth Borophosphate Compounds, Ph.D.Thesis, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Chemistry, METU, Ankara, (1999).
- [25] Byrappa, K., *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Frankfurt: Pergamon Pres, Vol.21, (1991).

- [26] Geballe, T.H., “Introduction to the Special Issue on High-Tc Superconductors”, *Journal of Crystal Growth*, 85, 567-570, (1987).
- [27] Wu, E., POWD (An Interactive Powder Diffraction Data Interpretation and Indexing Program Version 2.2.), School of Physical Science, Flinders University of South Australia, Bedford Park, S.A. 5042, Australia, (1995).
- [28] Suryanarayana, C., Norton, M., *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*, New York: Springer Science & Business Media, (1998).
- [29] Clayden, J., Greeves, N. and Warren, S., *Organic Chemistry*, Oxford University Press. (2012).
- [30] Gore, M., *Spectrophotometry & Spectrofluorimetry*, New York: Oxford University Press, (2000).
- [31] Atkins, P. and Julio, de P., *Physical Chemistry for the Life Sciences*, New York: Oxford University Press, (2006).
- [32] Price, N., Dwek, R. and Wormald, M., *Principles and Problems in Physical Chemistry for Biochemists*, New York: Oxford University Press, (1997).
- [33] Willard, H.H., Merritt, L.L., Dean, J.A., Settle, F.A., *Instrumental Methods of Analysis*, 6th Edition, New Delhi: CBS Publishers and Distributors, 105-111, (1986).
- [34] Nahata, A., Dixit, V.K., “Spectrofluorimetric Estimation of Scopoletin in *Evolvulus alsinoides* Linn. And *Convolvulus Pluricaulis* Choisy”, *Indian J. Pharm Sci.*, 70, 834-837, (2008).
- [35] Tekin, B., Guler, H., “Synthesis and crystal structure of dicobalt nickel orthoborate,  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ ”, *Materials Chemistry and Physics*, 108(1), 88-91, (2008).