T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

BORATLI LUMİNESANSLARIN FARKLI YÖNTEMLERLE ELDE EDİLİŞİ VE LUMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Proje No: FDK-4432

Proje Türü: NAP

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN

Fen Fakültesi/ Kimya Bölümü

Araştırmacılar:
Elif SARIOĞLAN
Arş. Gör. Serkan DAYAN

Fen Bilimleri Enstitüsü /Kimya Bölümü

KASIM 2016
KAYSERİ

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya FDK-2013-4432 proje kodu ile maddi destek sağlayan Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine (ERÜ- BAP) teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER iv
ÖZET 1
ABSTRACT 2
GİRİŞ 3
AMAÇ VE KAPSAM 3
GENEL BİLGİLER 4
1.1. Lüminesansın Tanımı 4
1.2. Lüminesans Mekanizması 6
1.3. Bor Elementinin Genel Özellikleri 8
1.4. Bor Elementinin Kristal Yapısı 8
1.5. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 8
1.6 Boratlar 9
1.6.1. Boratlı Bileşiklerinin Sınıflandırılması ve Boratlı Bileşikler ile İlgili Yapılmış Çalışmalar 10
1.7. Boratlı Bileşiklerin Yüksek Teknolojide Kullanım Alanları 11
1.8. Katı Hal Tepkimeleri 15
2. GEREÇ VE YÖNTEM 17
2.1. GEREÇ 17
2.1.1 Baryum karbonat ($BaCO_3$) 17
2.1.2 Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) 17
2.1.3 Bor oksit (B_2O_3) 17
2.1.4 Gadolinyum (III) oksit (Gd_2O_3) 17
2.1.5 Lityum karbonat (Li_2CO_3) 17
2.1.6 Terbiyum (III, IV) oksit (Tb_4O_7) 18
2.1.7 Sodyum karbonat Na_2CO_3 18
2.1.8 Borik asit (H_3BO_3) 18
2.1.9 Seryum (IV) oksit (CeO_2) 18
2.1.10 Samaryum (III) oksit (Sm_2O_3) 18
2.1.11 Neodimyum (III) oksit (Nd_2O_3) 18
2.1.12 Lantan (III) oksit (La_2O_3) 19
2.2 Kullanılan Cihazlar 19
2.2.1 Fırın 19
2.2.2 X-ışını Toz Difraktometresi (XRD) 19
2.2.3 Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termal Gravimetri (TG) 19
2.2.4 Fotoluminesans Spektrofotometresi (PL) 19

2.2.5 Analitik Terazi 20
2.2.6 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) 20
2.2.7. Termolüminesans Spektrofotometresi (TL) 20
2.3 Yöntem 20
3. BULGULAR 21
3.1 $Li_6Ce(BO_3)_3:La^{3+}$ ışıldar sisteminin incelenmesi 21
3.2 $Li_6La(BO_3)_3$: Nd^{3+} ışıldar sisteminin incelenmesi 32
3.3. $Ba_3B_2O_6$: Gd^{3+} ışıldar sisteminin incelenmesi 42
3.4. $Ba_3B_2O_6$: Sm^{3+} ışıldar sisteminin incelenmesi 46
3.5 $Ba_2Ca(BO_3)_2$: Gd^{3+} ışıldar sisteminin incelenmesi 52
3.6. $Ba_2Ca(BO_3)_2$: Sm^{3+} ışıldar sisteminin incelenmesi 59
3.7. $Ca_3B_2O_6$: Gd^{3+} ışıldar sisteminin incelenmesi 65
3.8. $NaCa(BO_3)_3$: Tb^{3+} ışıldar sisteminin incelenmesi 69
TARTIŞMA VE SONUÇ 77
KAYNAKLAR 79

TABLO VE ŞEKİLLER LİSTESİ

Tablo-1.1. En Yaygın Olarak Kullanılan Aktivatör İyonları 6
Şekil 1.1. Enerji Band Modeli 7
Çizelge-3.1. $Li_6Ce_{(1-x)}L^{3+}$ sistemindeki başlangıç madde miktarları 21
Şekil 3.1. $Li_6Ce(BO_3)_3$ 'e %1'lik La^{3+} katkılanması neticesinde oluşan termogram 22
Şekil-3.2. $Li_6Ce(BO_3)_3$ 'e %5'lik La^{3+} katkılanması neticesinde oluşan termogram 23
Şekil-3.3. $Li_6Ce(BO_3)_3$ 'a %10'luk La^{3+} katkılanması neticesinde oluşan termogram 24
Şekil-3.4. $Li_6Ce(BO_3)_3$: %1 La^{3+} 660°C'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni 25
Şekil-3.5. $Li_6Ce(BO_3)_3$: %5 La^{3+} 660°C'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni 26
Şekil-3.6. $Li_6Ce(BO_3)_3$: %10 La^{3+} 660°C'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni 26
Şekil-3.7. $Li_6Ce(BO_3)_3$: %1 La^{3+} 750°C'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni 27
Şekil-3.8. $Li_6Ce(BO_3)_3$: %5 La^{3+} 750 °C'de fırınlanması sonucunda kaydedilen XRD toz deseni 28
Şekil-3.9. $Li_6Ce(BO_3)_3$: %10 La^{3+} 750 °C'de fırınlanması sonucunda kaydedilen XRD toz deseni 29
Şekil-3.10. $Li_6Ce(BO_3)_3$: La^{3+}' 293 nm de uyarma ışıma spektrumu 30
Şekil-3.11. $Li_6Ce(BO_3)_3$: %La^{3+}'un 335 nm de uyarma ışıma spektrumu 30
Şekil-3.12. $Li_6Ce(BO_3)_3$: La^{3+}'un 350 nm de uyarma ışıma spektrumu 30
Şekil-3.13. $Li_6Ce(BO_3)_3$: La^{3+}'un 278 nm de uyarma ışıma spektrumu 31
Şekil-3.14. $Li_6Ce(BO_3)_3$: La^{3+} sisteminin 40.000 kat büyütülmüs SEM görüntüsü. 31
Çizelge-3.2. $Li_6La_{(1-x)}(BO_3)_3$ Nd^{3+} sistemindeki başlangıç madde miktarları 32
Şekil-3.15. $Li_6La(BO_3)_3$ DTA/TG/DTG termogramı 33
Şekil-3.16. $Li_6La(BO_3)_3$:%1 Nb^{3+} DTA/TG termogramı 34
Şekil-3.17. $Li_6La(BO_3)_3$:%5 Nb^{3+} DTA/TG/DTG termogramı 34

Şekil-3.18. $Li_6La(BO_3)_3$:%10 Nb^{3+} DTA/TG/DTG termogramı 35
Şekil-3.19. $Li_6La(BO_3)_3$:%1 Nd^{3+} ışıldarının SEM görüntüsü 36
Şekil-3.20. $Li_6La(BO_3)_3$:%1Nd^{3+} ışıldarının farklı bölgesinden alınan SEM görüntüsü..... 36
Şekil-3.21. $Li_6La(BO_3)_3$:% 5Nd^{3+} ışıldarının SEM görüntüsü 37
Şekil-3.22. $Li_6La(BO_3)_3$:%10 Nd^{3+} ışıldarının SEM görüntüsü 38
Şekil-3.23. $Li_6La(BO_3)_3$:%10 Nd^{3+} ışıldarının SEM görüntüsü 39
Şekil-3.24. $Li_6La(BO_3)_3$: Nd^3 ışıldarının PL uyarılma grafikleri 40
Şekil-3.25. $Li_6La(BO_3)_3$: $Nd+^3$ ışıldarının PL ışıma grafikleri..... 41
Çizelge-3.3. $Li_6La(BO_3)_3$: $Nd+^3$ ışıldarının ışıma ve uyarılma noktaları..... 41
Çizelge-3.4. $Ba_{3-x}B_2O_6$ L^{3+} sistemindeki başlangıç madde miktarları 42
Şekil-3.26. $Ba_3B_2O_6$'ın termogramı. 43
Şekil-3.27. $Ba_3B_2O_6$: %1 Gd_2O_3' in DTA/TG/DTG termogramı..... 43
Şekil-3.28. $Ba_3B_2O_6$: %1 Gd^{3+} 1000 ^oC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen XRD toz deseni. 44
Şekil-3.29. $Ba_3B_2O_6$: %5 Gd^{3+} 1000 ^oC' de fırınlanması sonucunda kaydedilen XRD toz deseni. 44
Şekil-3.30. $Ba_3B_2O_6$: %10 Gd^{3+} 1000 ^oC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen XRD toz deseni 45
Şekil-3.31. $Ba_3B_2O_6$:Gd^{3+} kristal sistemine farklı katkılama oranlarının ışıldamaya etkisi..... 46
Çizelge-3.5. $Ba_{3-x}B_2O_6$ L^{3+} sistemindeki başlangıç madde miktarları 46
Şekil-3.32. $Ba_3B_2O_6$:%1 Sm^{3+} sisteminin TG/DTG/DTA eğrileri..... 47
Şekil-3.33. $Ba_3B_2O_6$:%1 Sm^{3+} 1150^oC'de ısıl işlemler sonucunda kaydedilen toz deseni 48
Şekil-3.34. $Ba_3B_2O_6$:%5 Sm^{3+} 1150 ^oC'de ısıl işlemler sonucunda kaydedilen toz deseni 49
Şekil-3.35. $Ba_3B_2O_6$:%10 Sm^{3+} 1150^oC'de ısıl işlem sonucunda kaydedilen toz deseni..... 50
Şekil-3.36. $Ba_3B_2O_6$:%1 Sm^{3+} kristal sisteminin ışıma ve uyarılma grafiği..... 50
Şekil-3.37. $Ba_3B_2O_6$:%5 Sm^{3+} kristal sisteminin ışıma ve uyarılma grafiği..... 51
Şekil-3.38. $Ba_3B_2O_6$:%10 Sm^{3+} kristal sisteminin ışıma ve uyarılma grafiği..... 51
Şekil-3.39. $Ba_2Ca(BO_3)_2$ %1 Gd^{3+} katkılanması neticesinde oluşan termogram. 52
Şekil-3.40. $Ba_2Ca(BO_3)_2$ %5 Gd^{3+} katkılanması neticesinde oluşan DTA/TG termogramı..... 53
Şekil-3.41. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %10 'luk Gd^{3+} katkılanması neticesinde oluşan termogram 53
Şekil-3.42. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %1 Gd^{3+} 820^oC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni..... 54
Şekil-3.43. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %5 Gd^{3+} 820^oC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni..... 55
Şekil-3.44. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %10 Gd^{3+} 820 ^oC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen XRD toz deseni ... 55
Şekil-3.45. SEM görüntüleri (a) % 1 mol Gd^{3+} katkılı $Ba_2Ca(BO_3)_2$ (b) % 5 mol Gd^{3+} katkılı $Ba_2Ca(BO_3)_2$ (c) % mol Gd^{3+} katkılı $Ba_2Ca(BO_3)_2$ 58
Şekil-3.46. %1 %5, %10 mol Gd^{3+} katkılanan $Ba_2Ca(BO_3)_2$ ışıldarının PL spektrumu..... 59
Şekil-3.47. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %1'lik Sm^{3+} katkılanması neticesinde oluşan termogram. 60
Şekil-3.48. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %5'lik Sm^{3+} katkılanması neticesinde oluşan termogram. 61
Şekil-3.49. $Ba_2Ca(BO_3)_2$:%10 Sm^{3+} DTA/TG termogramı 61
Şekil-3.50. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %1 Sm^{3+} 820^oC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni. 62
Şekil-3.51. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %5 Sm^{3+} 820 ^oC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni. 62
Şekil-3.52. 12. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %10 Sm^{3+} 820 ^oC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni. ... 63
Şekil-3.53. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %1 Sm^{3+} sisteminin uyarma ve ışıldama grafiği..... 63
Şekil-3.54. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %5 Sm^{3+} sisteminin uyarma ve ışıldama grafiği..... 64
Şekil-3.55. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %10 Sm^{3+} sisteminin uyarma ve ışıldama grafiği..... 64
Şekil-3.56. $Ba_2Ca(BO_3)_2$ Sm^{3+} farklı oranlarda katkılamanın uyarma ve ışıldamaya etkisi 65
Şekil-3.57. $Ca_3B_2O_6$:%1 Gd^{3+} 1000 ^oC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni..... 66
Şekil-3.58. $Ca_3B_2O_6$:%5 Gd^{3+} 1000 ^oC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni..... 67
Şekil-3.59. $Ca_3B_2O_6$:10 Gd^{3+} 1000^oC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni..... 68

Şekil-3.59. $Ca_3B_2O_6$: Gd^{3+} kristal sisteminin farklı katkılama oranlarındaki ışıldama özelliklerinin incelenmesi..... 68
Şekil-3.60. 10. $NaCa(BO_3)_3$:%1 Tb^{3+} 800 ^oC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni..... 69
Şekil-3.61. $NaCa(BO_3)_3$:%5 Tb^{3+} 800^oC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni. 70
Şekil-3.62. $NaCa(BO_3)_3$:%10 Tb^{3+} 800^oC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni. 71
Şekil-3.63. $NaCa(BO_3)_3$:% Tb^{3+} sisteminin PL çıktıları..... 71
Şekil-3.64. Işıldarların termolüminesans spektrofotometresi ile elde edilen grafiği..... 73
Şekil-3.65. $NaCa(BO_3)_3$:%1 Tb^{3+}ışıldarının SEM görüntüsü..... 74
Şekil-3.66. $NaCa(BO_3)_3$:%5 Tb^{3+} ışıldarının SEM görüntüsü..... 75
Şekil-3.67. $NaCa(BO_3)_3$:%10 Tb^{3+} ışıldarının SEM görüntüsü..... 76

ÖZET

Bu çalışmada literatürde bulunmayan daha önce çalışılmamış 8 farklı alkali ve toprak alkali elementlerin (Li, Ce, Ba, Ca,, Na) farklı kombinasyonlarının borlu bileşiklerine Lantanit (L) grubu elementlerinden Gd^{3+}, La^{3+}, Sm^{3+}, Nd^{3+}, Tb^{3+}, Tb^{4+} iyonlarını içeren oksitleri katkılanarak katıhal tepkimesi uygulandı. Her bir katkılamada lantanit katkısının ışıldara etkisini inceleyebilmek için %1, %5 ve %10 L olarak bir seri borlu ışıldarlar elde edildi. Sonuçta 24 farklı bileşiğin karakterizasyonu için XRD, DTA/TG ve SEM cihazlarından yararlanıldı. Oluşan ışıldarlara hem UV lamba altında hem de fotoluminesans spektrofotometreyle bakılarak ışıma özellikleri belirlendi. Ayrıca bazı ışıldarların termoluminesans özelliği gösterdiği de belirlendi.

Bu grup ışıldarların viyole bölgesinden başlayıp sarı, turuncu kırmızı renklerde UV lamba ışığı altında şiddetli ışıma yaptıkları gözlendi.

ANAHTAR KELİMELER: Luminesans, boratlı ışıldarlar, Gd^{3+}, La^{3+}, Sm^{3+} , Nd^{3+}, Tb^{3+}, Tb^{4+}

ABSTRACT

In this study, 8 different compounds which were not studied in the literature and which have not been studied previously have been obtained. Oxides of lanthanide (L) group elements (Gd^{3+}, La^{3+}, Sm^{3+}, Nd^{3+}, Tb^{3+} and Tb^{4+}) were doped to the boron compounds of different combinations of alkaline and alkaline earth elements (Li, Ce, Ba, Ca and Na). And solid state reaction was applied. A series of boron compounds containing 1%, 5% and 10% lanthanide were obtained in order to examine the lanthanide glow effect in each dope process. As a result, XRD, DTA / TG and SEM devices were used for the characterization of 24 different compounds. Radiation properties were determined by observing both the UV lamps and the photoluminescence spectrophotometer. It has also been shown that some of the materials show thermoluminescence properties.

This group of phosphors was observed to be violently irradiated in violet, yellow and orange colors in the UV lamp light.

KEYWORDS: Luminescence, borate phosphors, Gd^{3+}, La^{3+}, Sm^{3+} , Nd^{3+}, Tb^{3+}, Tb^{4+}

GİRİŞ

AMAÇ VE KAPSAM

Bu projenin amacı literatür ışığında alkali ve toprak alkali metal içeren daha önce çalışılmamış borat bazlı malzemelere lantanit grubu elementlerinden belli bir stokiyometride katkılama yaparak oluşturulan karışımlara yüksek sıcaklık fırınlarından yararlanarak katı hal tepkimesi uygulamaktır. Ayrıca bu malzemelerin XRD, DTA/TG, SEM gibi spektroskopik yöntemlerden yararlanarak karakterizasyonlarını yapmak daha sonra da elde edilen ışıldarlar bileşiklerin PL ve TL yöntemi ile ışıma özelliklerini tespit edip kullanım alanlarını belirlemektir.

GENEL BİLGİLER

1.1. Lüminesansın Tanımı

Lüminesans, görünür bölgede bir ışık olup, atom veya molekülün dışarıdan verilen bir enerji ile uyarılması sonucu oluşan elektromanyetik radyasyon için kullanılan genel bir terimdir. Lüminesansın diğer elektromanyetik ışınımlardan temel farkı, atom veya molekülün ısısında bir değişme olmadan yayımlanabilmesidir. Bu özelliği nedeni ile soğuk ışık olarak da adlandırılır (Thomsen 2004). Lüminesans veren materyaller enerjiyi soğurabilir, bir kısmını depolayabilir ve onu ışığa dönüştürebilir [1]. 1888 yılında Alman fizikçi E. Wiedmann, farklı maddelerin soğurdukları enerjiyi ısı üretmeksizin ışık olarak yaymasını lüminesans olarak tanımlamıştır. Floresans ve fosforesans olayları lüminesans terimi içinde birleştirilmiştir. Uyarma süresi içinde devam eden ışımaya floresans, uyarıcı kaynak kapatıldıktan sonra da belirli bir süre devam eden ışımaya ise fosforesans adı verilmiştir. Lüminesans özelliği gösteren maddeler uyarıcı kaynaklarına göre, fotolüminesans, elektrolüminesans, katotolüminesans, sonulüminesans, radyolüminesans, termolüminesans, tribolüminesans şeklinde sınıflandırılmaktadır. Karakteristik gecikme süresi olarak bilinen τc; bileşiğin ışıma enerjisini soğurmasından sonra meydana gelir ve lüminesans gecikme sürelerine göre alt sınıflara ayrılır. Gecikme süresi (τc) 10^{-8} saniyeye eşit veya küçükse olay floresans ve 10^{-8} saniyeden büyük ise de fosforesans olarak tanımlanmaktadır. Fosforesans 10^{-4} saniyeden daha az ise kısa, dakikalı sürelerde ise uzun, saatlik sürelerde ise çok uzun ve 10 saatten fazla süreli ışıma yapıyorlarsa süper ışıldarlar olarak sınıflandırılmaktadır.

Işıldar maddeler, genelde sülfür, selenür, oksisülfür, borat, alüminat, galat, arsenat, niobat, fosfat, silikat, alüminosilikat, sülfat, titanat ve halojenür gibi iyonları içeren çok sayıda anorganik tuzları kapsayan kristalin maddelerdir [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. Bu ışıldar maddeler,

katı-katı yüksek sıcaklık tepkimeleri ile kristal fazda bileşikler olarak elde edilebilirler ve soğurdukları enerjiyi uzun bir sürede veya hemen ışık olarak yayımlama özelliğine sahiptirler. Fosforlar veya lüminofosforlar olarak da bilinen ışıldar maddeler, yüksek teknoloji malzemeleri olmanın yanında aydınlatma, reklam, ışıklandırma tüpleri, x-ışını görüntüleyicileri, x-ışını sensörleri, katot ışını tüpleri, lazerler, optik hafızalar, ürün kodlama, güvenlik, kaza önleme, diş hekimliği, plazma (PDP), projeksiyon panelleri, düşük voltaj ekranları, fiber optik termometreleri gibi günlük yaşam alanlarında da yaygın şekilde kullanılmaktadırlar [10, 11, 12].

Uzun süreli ışıldarlar elde etmek için yapılan ilk çalışmalar yaklaşık 100 yıl öncesine dayanmaktadır. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen ilk ışıldar bileşik ZnS:Cu^{+}'dır ve ışıma süresi yaklaşık 40 dakikadır. Bileşikte Cu^{+} iyonları elektron tuzaklarının oluşmasını sağlayarak ışıma süresini uzatmaktadır. Bu sebeple ikinci bir metal iyonu katkısı ile ışıma süresinin daha fazla uzayacağı düşünülerek ZnS: Cu^{+},Co^{2+} ışıldarı elde edilmiş ve yaklaşık 1.5 saat ışıma yaptığı görülmüştür. ZnS tipi birçok ışıldarlar da geliştirilerek, gece görüş malzemeleri ve gösterge panellerinde kullanılmıştır [13]. Etkili ve uzun süreli bir ısıma için konut kristalin kimyasal yapısı, aktivatör ve yardımcı aktivatörün türü, katkı oranı, katkı işlemi ve süresi ile katkı sıcaklığı önemli değişkenlerdendir.

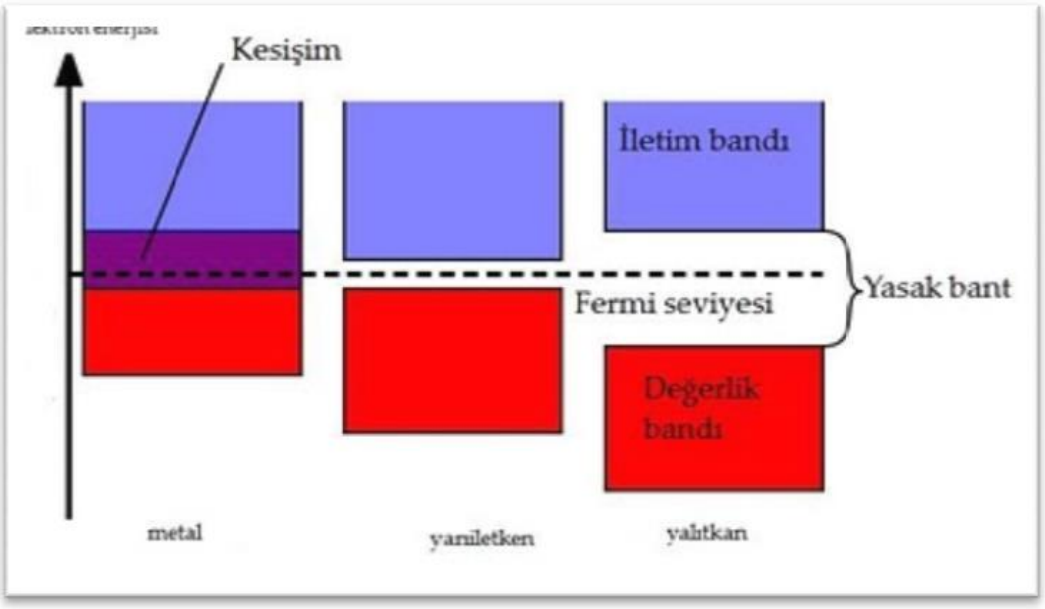
Işıldarların kristal yapısı içerisine çok düşük derişimlerde aktivatör atomlar yerleştirilerek değerlik ve iletim bandı arasında ek enerji bandları oluşturulabilir. Aktivatör iyon uyarma ve ışıma sürecinde aktif bir merkez olarak yer alır. Yaygın kullanılan bazı aktivatör iyonlar Tablo 1.1.'de listelenmiştir.

Tablo-1.1. En Yaygın Olarak Kullanılan Aktivatör İyonları

Geçiş Tipi	Önemli Örnekler	Renk Aralığı	Diğerleri
$s^2 \rightarrow$ sp geniş band	Sb^{3+} Sn^{2+}	Mavi-Yeşil Görünür	Tl^{+}, Ga^{+} Bi^{3+}, In^{+}
$d \rightarrow$ f geniş band (50 nm)	Eu^{2+} Ce^{3+}	Mavi-Yeşil UV-Yeşil	
$d_t \rightarrow d_e$ geniş ve dar band	Mn^{2+}	Yeşil-Turuncu	Mn^{4+}, Fe^{3+} Cr^{3+}, Ni^{2+}
f $\rightarrow$f dar band	Eu^{3+} Tb^{3+}	Kırmızı Yeşil	Pr^{3+}, Nd^{3+} Tm^{3+}, Dy^{3+} Er^{3+}, Ho^{3+}

1.2. Lüminesans Mekanizması

Oluşma şekli aslında tam olarak anlaşılamayan lüminesansın ana mekanizması yalıtkan iyonik bir kristalin enerji-band modeli ile açıklanabilir. Bu modelde elektronların, band olarak adlandırılan farklı enerji seviyelerinde olduğu kabul edilir. En düşük enerji bandı değerlik bandı (valans band), en yüksek enerji bandı iletim bandı (conduction band) ve bu iki bant arasındaki boşluk yasak band olarak adlandırılır (Şekil-1.1.).



Şekil 1.1. Enerji Band Modeli

Kusursuz bir kristalde bu yasak bandda hiç elektron bulunmaz. Ancak doğada bir takım kristaller (kuvars ve feldspat gibi) bu ideal durumu her zaman sağlamazlar ve kristal yapılarının içinde bir takım kusurlar barındırabilirler (Vandenberghe 2004). Gözlenen kusurlardan en yaygını nokta kusurlardır. Noktasal kusur tipleri, yapısal (intrinsic) ve yapısal olmayan (extrinsic) kusur tipleri olarak sınıflandırılır. Yapısal kusurlar, herhangi bir atomun olması gereken yerde olmaması sonucu oluşan boşluklar veya herhangi bir atomun olması gereken yerden başka bir yerde olması sonucu yani yanlış dizilim sonucu oluşan kusurlardır. Yapısal olmayan kusurlar ise dışardan kristal yapıya gelen katkılar veya yabancı bir atomun kristal yapı içine yerleşmesi sonucu oluşan kusurlardır. Bir kristal kusuru eğer elektron veya onun geride bıraktığı değişik yakalama özelliğine sahip ise yük taşıyıcı bir kusur merkezi (tuzak) olarak davranır ve karşıt yükü çeker. Bu tür kusurlar yasaklı bölgede yarı kararlı enerji seviyelerinin oluşmasına neden olurlar. Bu yarı kararlı enerji seviyeleri de nükleer radyasyon soğurmasını gerçekleştirirler ve lüminesans olayı gerçekleşmiş olur [1].

1.3. Bor Elementinin Genel Özellikleri

Yer kabuğunda 51. yaygın element olarak boratlar ve borosilikatlar halinde yer alan bor elementi, yaklaşık 3 ppm'lik konsantrasyon değerine sahiptir. Kimyasal sembolu "B" olup, periyodik cetvelde IIIA grubunun metal olmayan tek elementidir. Bor elementinin erime sıcaklığı 2300 °C, kaynama sıcaklığı ise 4000 °C 'dir. Elementlerden karbon ve silisyum elementlerine benzerliği en fazla ve oksijene karşı afinitesi (kimyasal reaksiyona girme isteği) çok yüksek olan bir elementtir. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 olan bor elementinin amorf bir toz halindeki rengi koyu kahverengi ve cok gevrek; sert yapılı monoklinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir. Kristal haldeki elementel borun elde edilmesi icin yuksek basınc ve sıcaklık gereklidir. Kristal bor, amorf bordan sertlik ve kırılganlık gibi fiziksel özellikleri bakımından daha tercih edilir özelliklere sahiptir.

1.4. Bor Elementinin Kristal Yapısı

Bor elementinin dış yörüngesinde 3 tane elektron bulunduğundan 3 tane bağ yapabilir. Bor kristalinin birim hücresinde 12 bor atomu yer almaktadır. 12 bor atomu içeren birimlerin birbirine farklı bağlanmasıyla üç farklı kristal yapı meydana gelir. Bu kristal yapılar ;

1.Alfa-rombohedral

2.Tetragonal

3.Beta-rombohedral

1.5. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Elementel bor, oda koşullarında kararlıdır ve 800 °C ve üstü sıcaklıklarda yükseltgenerek farklı oksitler oluşturur. Sulu ortamda çözünmeyen bor, kaynatıldığında oksitlerine çok az dönerek yavaşça çözünür. Bor, nitrik asit haricinde mineral asitlerine karşı da oldukça dayanıklıdır. Bor oksitleri veya elementel bor, kömür tozu gibi karbonlu bileşiklerle havasız ortamda 1250-1600

°C gibi yüksek sıcaklıklarda işleme tabi tutulduğunda bor karbüre döner. Ayrıca, elmastan sonra bilinen en sert malzeme olan kübik bor nitrürü oluşturmak için yüksek basınç ve yüksek sıcaklık gibi ilave şartlar gerekir. Bor yanıcıdır ve tutuşma sıcaklığı yüksektir. Buna ilaveten yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır.

1.6 Boratlar

Birçok endüstri dalında yaygın bir kullanım alanı bulunan boratların önemi gittikçe artmaktadır. Bir bor ürünü bazı durumlarda bir başka bor ürününün yerini tutabilmesine rağmen, bugün için bor bileşiklerinin görevini aynı kalitede ve ucuzlukta görebilecek bir başka ürün yoktur. Bu da bor ürünlerinin kullanımını artıran en önemli hususlardan biridir. Bor minerallerinin islenmesiyle ana maddeler olan boraks ve borik asit elde edilir. Bu ana maddelerden çıkılarak, organik ve anorganik çok sayıda bor bileşiği elde edilmiştir. Bor ürünleri birçok endüstri dalının ana ham maddesidir. Üstün özellikleri nedeniyle dünyada en çok kullanılan elementlerden olmakla birlikte elementer olarak kullanım alanı oldukça sınırlıdır. Günümüzde plazma gösteri panelleri, büyük televizyon gösterileri için kullanılan en iyi cihazlardan biridir. Bununla birlikte bu gösteri panellerinin ışıldama etkinliği, zaman kararlılığı, yasam süresi ve renk saflık performansı gibi özelliklerinin iyileştirilmesi gereklidir. Metal borat bileşikleri bu amaç için kullanılabilecek oldukça uygun bileşiklerdir. UV ışın yayan medikal lambalardaki Eu:SrB_4O_7 bileşiği, yüksek etkili floresans lambalardaki yeşil ışık yayan Ce,Tb:$GdMgB_5O_{10}$ bileşiği ve yüksek çözünürlüklü televizyonların plazma gösteri panellerindeki kırmızı ışık yayan Eu:$(Y,Gd)BO_3$ bileşiği nadir toprak metali içeren boratlı bileşiklere birer örnektir [14]. Bor tuzlarının birlikte bulunduğu bileşikler çoğu zaman silikatlar ve diğer elementlerin oksijenli

bileşiklerdir. Na, Ca ve Mg ile oluşturduğu bileşikleri en yaygın bulunanlarıdır. Na-, Na-Ca-, Mg-, Mg-Ca-, Sr-borat minerallerinin sayısı yüzü aşkındır [15]. Çok sayıda borat bileşiği doğal yollardan oluşmuş mineraller içinde hidratize bir formda bulunmaktadır. Susuz boratlar borik asit ve metal oksitlerin yüksek sıcaklık eritişi yoluyla, hidratize boratlar ise sulu çözeltilerden kristallendirme uygulanarak elde edilebilir. Boratların stokiyometrisi, $KB_5O_8.4H_2O$, $Na_2B_4O_7.10H_2O$, CaB_2O_4 ve $Mg_3B_7O_{13}Cl$ örneklerinde olduğu gibi, anyonların yapıları hakkında pek az bilgi vermektedir. Bu anyonlar, oksijen atomları üzerinden birbirine bağlanmış BO_3 veya BO_4 birimleri içermektedir. Kısacası boratlar BO_3 ve/veya BO_4 birimleri içeren halkalı ya da çizgisel birimler içeren kristal yapılı bileşiklerdir. Bu yapıları belirleyen temel ilkeler silikatlardaki ilkelere benzer. Nitekim boratların cam oluşturucu özellikleri silikatlarla benzerlik oluşturmaktadır [16]. Birçok metal borat bileşiği nonlineer optik materyal ve lazer materyali olarak bilinir [17]. Bu bileşikler üzerine yapılan araştırmalar daha önceden elde edilemeyen dalga boyu ve güç özelliklerindeki lazer ışınlarının üretimini mümkün kılmıştır [18].

1.6.1. Boratlı Bileşiklerinin Sınıflandırılması ve Boratlı Bileşikler ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Bor-oksijen bileşiklerindeki bağı anlayabilmek ve katı borat bileşiklerinin yapısal sınıflamasını yapabilmek için aşağıda bulunan ifadeleri göz önüne almak gerekir [19].

i) Borat bileşiklerinde bor atomu oksijen atomu ile üçlü veya dörtlü koordinasyonda bulunur.

ii) Tetrahedral bor atomunun toplam bor atomuna oranı, katyon yükünün toplam bor atomuna oranına eşittir.

iii) Kristal yapılı boratlar polimerik veya monomerik yapıda olabilir. Monomer, dimer, trimer, tetramer, pentamer ve çok boyutlu ağların varlığı mevcuttur.

iv) Daha yüksek kristal boratlarda, temel yapı bor atomlarıyla oksijen atomlarının birbiri ile yer değiştirmesi ile oluşmuş altı atomlu bir halkadır.

v) Halkalar, sıfır, bir, iki veya muhtemelen üç tane tetrahedral bor atomu içerebilir.

vi) Trimerik halkalar, daha yüksek polianyonları (tetramer ve pentamer) oluşturmak için tetrahedral bor atomlarından kırılabilirler.

vii) Polianyonlar; zincirleri, tabakaları ve üç boyutlu ağları oluşturabilmek için paylaşılmış ortak oksijen atomları ile birbirlerine bağlanırlar.

viii) Bazı nadir ve sentetik türleri içeren boratlar, karbonatlar ve silikatlar gibi sistemlerle yapısal benzerlikler gösterirler [19,20,21].

Ortoborat bileşiklerinden olan ve nadir toprak metali içeren $Ca_3La_3(BO_3)_5$ bileşiği geleneksel katı-hal reaksiyonları kullanılarak sentezlenmiştir. Başlangıç maddeleri olarak analitik saflıktaki La_2O_3, $CaCO_3$ ve H_3BO_3 maddeleri kullanılmış, hazırlanan katı karışımı 900 oC' de 10 saat ısıtıldıktan sonra 1150 ^{0}C' de 24 saat bırakılmıştır. Yavaş bir şekilde oda sıcaklığına soğutulan ürünün yapı analizi X-ışını toz difraksiyonu ile yapılmıştır. Elde edilen bileşik hekzagonal kristal yapısında olup, uzay grubu P63mc' dir. Hücre parametreleri ise a=10.5319(3) Å, b=6.4077(1) Å olup, Z=2' dir [17].

Güler. H ve arkadaşları ZnB_4O_7 ve $Zn_3(BO_3)_2$ bileşiklerinin termal ortamda katı-hal kimyasal reaksiyonları ile sentezlenmesine çalışmışlardır [22].

1.7. Boratlı Bileşiklerin Yüksek Teknolojide Kullanım Alanları

Katı-hal boratlarının sentezine, karakterize edilmesine, malzeme işlenmesine ve cihaz geliştirilmesine yönelik aktivite sürekli bir artış göstermiştir. Yeni borat malzemelerin geniş bir

kullanım alanı bulması araştırmacıları bu yöne sevk etmiştir. Borat bazlı malzemeler, UV yayıcı medikal lambalarda fosforesans kaynağı [Eu:SrB_4O_7] olarak, yüksek verimli floresan lambalarda yeşil ışık yayıcı bileşen [Ce, Tb:$GdMgB_5O_{10}$] olarak, televizyonda yüksek netlikte görüntü veren plazma ekran panellerinde kırmızı ışık yayıcı bileşen [Eu:(Y, Gd)BO_3] olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. β-BaB_2O_4 (BBO), LiB_3O_5 (LBO) ve $CsLiB_3O_5$ (CLBO) gibi borat kristalleri sayesinde bugün artık, daha önce katı-hal sistemleriyle elde edilemeyen dalga boylarında ve gücünde lazer ışığı üretilebilmektedir. Bu performans karakteristiklerinden dolayı söz konusu kristaller malzeme işlenmesinde, tıpta, araştırma/geliştirme alanlarında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Temel bilgiye katkı düzeyinde ise boratlar üzerindeki araştırmalar, başka herhangi bir tipte malzeme ile ulaşılamayan bazı fiziksel özelliklere sahip yeni bileşiklerin keşfi ve teşhisi için özel fırsatlar ortaya koymaktadır. Makro ölçekli bu özellikler, mikro ölçekte bakıldığında, çok küçük olan bor atomunun bir oksit matriksi içine dağılması sonucu oluşan benzersiz kristal yapılardan ve elektronik özelliklerden ileri gelmektedir.

$Ca_4GdO(BO_3)_3$ oksit boratın etkin bir NLO kristali olduğu gösterilmiştir [3]. Non-lineerite, 1 pm/V'dir. 532 nm'deki hasar eşiği 1 GW/cm^2 değerindedir ve yüksektir. 532 nm'lik ışık üretiminde % 50'den büyük bir dönüşüm verimi elde edilmektedir. Kristallerdeki atomik bileşim modifiye edilmek suretiyle 1064 nm'lik Nd bazlı lazerlerin üçüncü harmoniği yanında 830-970 nm aralığını kapsayan temel dalga boyları da kritik olmayan faz uyumlu bir tarzda üretilebilmektedir [4]. Kendi kendini katlayan (self-doubling) lazer materyalleri üretmek ve bu suretle uygun yeşil lazer ışığı kaynakları elde etmek üzere Gd yerine, Nd ve Yb atomları da eklenebilir [5, 6, 7, 8].

Birçok metal borat bileşiği nonlineer optik materyal ve lazer materyali olarak bilinir [9]. Bu bileşikler üzerine yapılan araştırmalar daha önceden elde edilemeyen dalga boyu ve güç

özelliklerindeki lazer ışınlarının üretimini mümkün kılmıştır [10]. Tek renkli, oldukça düz, yoğun ve aynı fazlı paralel dalgalar halinde yayılan, genliği yüksek, güçlü ışın demetine lazer adı verilir. Optik frekans bölgesi yaklaşık olarak 10^{12} hertz ile $3x10^{15}$ hertz arasında yer alır. Bu bölge, kırmızı ötesi ışınlarını, görünür bölge ışınlarını ve elektromanyetik spektrumun morötesi ışınlarını kapsar [11]. Her elementin atom yapısında yalnız o elemente özgü olan elektron yerleşim düzeni vardır; yani o elementteki atomların elektronları kararlı yörüngeleri olan belli bir enerji düzeyinde bulunurlar. Yörüngelerinde kararlı olarak bulunan elektronların, dışarıdan gelen bir enerji ile uyarılıp bir üst yörüngeye çıkarak tekrar eski kararlı konumuna dönmesi sırasında aldığı enerjiyi dışarıya salma işlemi lazerin ana prensibini oluşturmaktadır. Eğer atom dalga boyu (rengi) kendisine uygun düşmeyen bir ışık demeti (dalga boyu) ile uyarılmıs ise enerjisini sürekli ışın seklinde yayar; eğer kendisine tam olarak uygun düşen bir ışık demeti ile uyarılmış ise çok kısa bir sürede yerleştirildiği ışık demeti ile aynı doğrultuda ve daha parlak bir ışık demeti seklinde ışır, bu 'bindirilmiş (yükseltilmiş) ışınım' olayıdır [11]. Bir bilesiğin yapısındaki bor-oksijen grupları nonlineer optik etkinin gözlenebilmesi için önemli bir faktördür, buna katyonlar da etkide bulunur.

Katyonlar içinde, alkali metal ve toprak alkali metaller, onların değerlik orbitalleri enerji seviyeleri nedeni ile en uygun olanlarıdır [12]. Nadir toprak metali iyonlarının, benzer koordinasyon yapısının yanında benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğu çok iyi bilinir. Bu iyonlar kısmen ya da tamamen diğer nadir toprak metali veya metal iyonları ile yer değiştirdiğinde istenilen özelliklerde NLO materyaller (nonlineer optik, doğrusal yapıda olmayan ışınsal malzeme) elde edilmiş olur [13]. Geçiş metali içeren borat bileşikleri katalitik aktivite, eşsiz manyetik davranış ve geri dönüşümlü Li-iyon kullanımı gibi önemli özelliklere sahiptirler [14]. Bunun yanında nadir toprak metali içeren borat bileşiklerinin, genellikle fosforlar olarak isimlendirilen yaygın kullanım alanları bulunur.

Zhiguo. X ve arkadaşları $Ba_2Lu(BO_3)_2Cl$'e $Eu^{2+/}Eu^{3+,}Tb^{3+}$ katkılayarak yeşil renkte ışıma yapan bileşiği katı hal yöntemiyle 1000 ºC' de sentezlemişlerdir [23].

Xinguo Z ve arkadaşları $Ba2Mg(BO3)_2$ 'a Eu^{2+} katkılayarak sarı renkte ışıma yapan bileşiği katı hal yöntemiyle 950 ºC' de sentezlemişlerdir [24].

Zhang. Y ve arkadaşları $KSr_4(BO_3)_3$'a Eu^{3+} katkılayarak kırmızı renkte ışıma yapan bileşiği katı hal yöntemiyle 800 ºC' de sentezlemişlerdir [25].

Chongfeng. G ve arkadaşları $MSr_4(BO_3)_3$'a Ce^{3+} (M= Li ve Na) katkılayarak mavi renkte ışıma yapan bileşiği katı hal yöntemiyle 750 ºC' de sentezlemişlerdir [26].

Shyichuk. A.A ve arkadaşı $Sr_3Y_2(BO_3)_3$'a Eu^{3+} katkılayarak kırmızı renkte ışıma yapan bileşiği sol-gel yöntemiyle 900 ºC' de sentezlemişlerdir [27].

İnorganik boratların mevcut birçok yapısal türü, BaB_2O_4, LiB_3O_5 özellikle ultraviyole bölgede mükemmel doğrusal olmayan optik malzemelerdir (NLO). Bazı araştırmacılar, borat ailesinden ultraviyole bölgede doğrusal olmayan optik materyal arayışı içersindedirler. Son zamanlarda bulunan PbB_4O_7 (PBO) ve SrB_4O_7 (SBO) bu aile içersinde yer almaktadır [1]. Doğrusal olmayan optik materyaller, lazerlerin frekans dönüşümünde kullanılırlar [2].

Fosfor malzemeler genel olarak yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonlarıyla ya da sol-jel prosesiyle üretilmekte ya da sentezlenmektedir. Sentez esnasında, yüksek saflıkta başlangıç kimyasalları ve safsızlıklardan ana matriks oluşturulmaktadır, yani belirli stokiyometride aktivatör ve ko-aktivatör maddeler birbiriyle karıştırılarak kristal kafes içine difüze etmektedir. Fosfor sentezi ise hazırlanacak olan fosfor tipine göre değişiklik göstermektedir [3].

Nadir toprak elementleri günümüzde, ileri teknoloji gerektiren birçok endüstriyel ürünlerin yapısına girmekte, kullanım alanları her geçen gün artmaktadır. Bu elementler, metalürji sanayisinde çeliğin dayanıklılığını, ısıl karalılığını arttırmak, seramik ve cam sanayisinde

kullanılan yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerin üretiminde önemli bir yere sahiptir. Sabit mıknatıslarda, renkli televizyon ve x ışını tüplerinde, flüoresan lambalarda kullanılmaktadır

[4]. Pyroborat yapısındaki Sr_2B_2O bileşiği geleneksel katı-hal yöntemleri kullanılarak hazırlanmıştır. Başlangıç maddeleri olarak analitik saflıktaki $SrCO_3$, KFB_4 ve H_3BO_3 bileşikleri kullanılmıştır. Bu maddelerden uygun oranlarda hazırlanan karışım, bir platin krozeye aktarılmıştır. Elde edilen ürünün X ışını difraksiyon analizi, kristal yapının monoklinik, uzay grubunun C_2 olduğunu göstermiştir. Bileşiğe ait hücre parametreleri; a=6.485(1) Å, b=9.165(1) Å, c=3.971 Å olup, Z=2' dir. Kristal yapıyı, sonsuz iki boyutlu tabakaları oluşturmak için birbirine bağlanan B_2O_5 ve CuO_4 grupları ile tabakalar arasındaki B atomları oluşturmaktadır [5]. Tetramer yapısındaki CoB_4O_7 bileşiği geleneksel katı-hal yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Ürünün kristal yapısı tek- kristal X-ışını difraksiyonu kullanılarak aydınlatılmıstır. Elde edilen ürünün kristal yapısı ortorombik olup, uzay grubu Pbca2' dır. Hücre parametreleri; a=8.1189(7) Å, b=8.621(1) Å, c=13.737(1) Å olup, Z=8'dir.

1.8. Katı Hal Tepkimeleri

1912 yılından itibaren, özellikle A. Hedvall, G. Tammann ve W. Jander tarafından, katı maddelerin toz karışımları arasındaki reaksiyonlar incelenmeye başlamıştır. Böylece, bütün metallerin ve anorganik tuzların, uygun sıcaklıklarda ve her bir maddenin erime noktasının çok altında, katı faz reaksiyonuna girebilme yeteneğinde oldukları anlaşılmıştır. Katı-hal reaksiyonları, katı bir fazın bileşiminde ya da atomik düzeninde değişimin olduğu kimyasal işlemleri içerir. Katı-hal reaksiyonlarını gerçekleştirmek, sıvı ve gaz fazı reaksiyonlarını gerçekleştirmekten daha zordur. Genellikle ekzotermik reaksiyonlar olup, bu reaksiyonlarda oluşan kristaller, giriş kimyasalları ve ürünler arasındaki Gibbs enerjisinin farklı olmasından dolayı meydana gelir. Katıların etkileşimleri, yapılarında bulunan kristal kusurlarına bağlıdır.

Bu reaksiyonlarda, nokta kusurları oldukça önemli rol oynar. Teknolojik açıdan öneme sahip katı-hal reaksiyonları toz giriş kimyasalları arasında meydana gelir.

2. GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. GEREÇ

Projede kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri şöyledir.

2.1.1 Baryum karbonat ($BaCO_3$)

%98 saflıkta ve beyaz renkte bulunan katı haldeki kristal Merck firmasının ürünü olup molekül ağırlığı 197,3359 g/mol, erime noktası 811 ^oC, kaynama noktası 1450 ^oC ve yoğunluğu 4,286 g/cm^3 tür.

2.1.2 Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$)

%99 saflıkta ve beyaz renkte bulunan katı haldeki kristal Roth firmasının ürünü olup molekül ağırlığı 100,0869 g/mol, erime noktası 1339 ^oC ve yoğunluğu 2,75 g/ cm^3 tür.

2.1.3 Bor oksit (B_2O_3)

%99.98 saflıkta bulunan katı haldeki kristal Alfa Aesar firmasının ürünüdür ve molekül ağırlığı 69,62 g/mol dür.

2.1.4 Gadolinyum (III) oksit (Gd_2O_3)

% 99.9 saflıktaki kristalin katı Alfa-Aesar firmasının ürünüdür. Molekül agırlıgı 362.50 g/mol, erime noktası 2420 °C ve yogunlugu 7.407 g/cm3'dür. Gd_2O_3' tin x-ısını toz deseni Ek 23. 'de, DTA/TG termogramı ise Ek 24.' de görülmektedir.

2.1.5 Lityum karbonat (Li_2CO_3)

%99,998 saflıktaki beyaz renkli kristalin katı Sigma Aldrich ürünüdür. Molekül ağırlığı 73.89, erime noktası 618 C' dir.

2.1.6 Terbiyum (III, IV) oksit (Tb_4O_7)

% 99.99 analitik saflıktaki kristalin katı Alfa Aesar firmasının ürünüdür. Molekül agırlıgı 747,70 g/mol, yogunlugu 7,3 g/cm3'dür. Erime ve kaynama noktası yoktur, 27 yüksek sıcaklıklarda terbium (III) oksit' e bozunur.

2.1.7 Sodyum karbonat Na_2CO_3

%99,5 saflıktaki beyaz renkli kristalin katı Sigma Aldrich ürünüdür. Molekül ağırlığı 105,99 g/mol erime noktası 851'dir.

2.1.8 Borik asit (H_3BO_3)

% 99.5 saflıktaki kristalin katı Merck firmasının ürünüdür. Molekül agırlıgı 61.83 g/mol, erime noktası 169°C ve kaynama noktası 300°C, yogunlugu 1.485 g/cm3'dür. Triklinik kristal sisteminde kristallenen katının birim hücre parametreleri a=492.50 pm, b=1020.5 pm, c=989.82 pm; α=140.51°, β=94.55°, γ=71.09° ve V=287.00x10^6 pm^3' dür

2.1.9 Seryum (IV) oksit (CeO_2)

% 99.9 saflıktaki kristalin katı Acros Organics firmasının ürünüdür. Molekül ağırlığı 172.11 g/mol, erime noktası 2400 °C ve kaynama noktası 3500 °C, yoğunluğu 7.65 g/cm^3'dür.

2.1.10 Samaryum (III) oksit (Sm_2O_3)

% 99.9 saflıktaki kristalin katı Acros-Organics firmasının ürünüdür. Molekül agırlıgı 348.72 g/mol, erime noktası 2355 °C ve yoğunlugu 8.347 g/cm^3'dür.

2.1.11 Neodimyum (III) oksit (Nd_2O_3)

% 99.9 saflıktaki kristalin katı Acros-Organics firmasının ürünüdür. Molekül agırlıgı 336.48 g/mol, erime noktası 2233 °C ve kaynama noktası 3760 °C, yoğunluğu 7.24 g/cm^3'dür.

2.1.12 Lantan (III) oksit (La_2O_3)

% 99.99 saflıktaki kristalin katı Acros firmasının ürünüdür. Molekül agırlıgı 325.82 g/mol, erime noktası 2315 °C ve kaynama noktası 4200 °C, yogunlugu 6.51 g/cm3'dür.

2.2 Kullanılan Cihazlar

2.2.1 Fırın

Katı hal tepkimelerinin gerçekleştirmek için Anorganik kimya II laboratuvarında bulunan 1300 ^oC sıcaklığa kadar ulaşabilen kül fırını kullanıldı.

2.2.2 X-ışını Toz Difraktometresi (XRD)

Kristal toz deseni analizleri için bruker axs d8 advance model XRD cihazı kullanıldı. CuKα tüpü içeren cihaz $2\theta = 10^o$-90^o ve 0,002 ^{o}/s tarama adımında çalışmaktadır.

2.2.3 Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termal Gravimetri (TG)

Işıldar maddelerin termal davranışlarının ve sentez şartlarının belirlenebilmesi amacıyla Erciyes Üniversitesi TAUM da yer alan Perkin Elmer Diamond marka TG/DTA/DTG cihazı kullanıldı. Ölçümler azot gazı atmosferi altında 10 derece/dakika ısıtma hızıyla gerçekleştirildi.

2.2.4 Fotoluminesans Spektrofotometresi (PL)

Işıldar maddelerin uyarma ve ışıma özellikleri amacıyla KMÜ Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan PTI (Photon Thecnology International) Quanta Master 30 phosphorescence/flourescence Ksenon kaynaklı cihaz 200-900 nm aralığında yapabilmektedir.

2.2.5 Analitik Terazi

Maddelerin stokiyometrik oranlarının bulunmasında Anorganik Kimya (II) laboratuvarında bulunan 220- 0,01 gram aralığında tartım yapabilen terazi kullanıldı.

2.2.6 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

Sentezlenen kristal sistemlerin yüzey özelliklerinin incelenmesi ERÜ-TAUM de bulunan LEO marka LEO440 model cihazla yapıldı. Cihaz 5x-300.000x arası büyütme kapasitesi ile çalışabilmektedir.

2.2.7. Termolüminesans Spektrofotometresi (TL)

TL ölçümleri KMÜ de bulunan RA-04 manuel tip TLD Reader-Analyzer cihazı kullanılarak yapıldı. Radyasyon kaynağı olarak kaynak aktivitesi 7.44 Gy/dakika olan ^{90}Sr–^{90}Y beta ışını kullanıldı. Tüm ışınlama işlemleri oda sıcaklığında (~20°C) gerçekleştirildi.

2.3 Yöntem

Bu çalışmada malzemeler klasik katı hal sentez yöntemi ile sentezlendi.

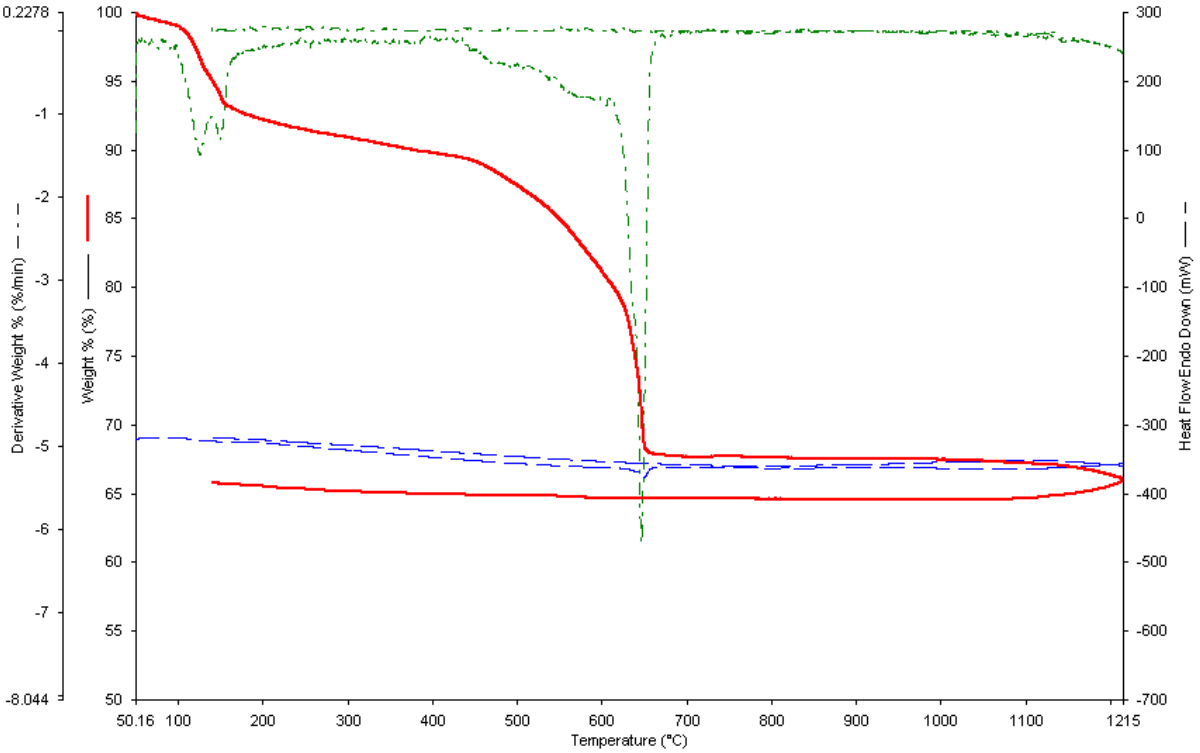
3. BULGULAR

3.1 $Li_6Ce(BO_3)_3$:La^{3+} ışıldar sisteminin incelenmesi

Çizelge-3.1. $Li_6Ce_{(1-x)}L^{3+}$ sistemindeki başlangıç madde miktarları

Işıldar Sistem $Li_6Ce(1-x)(BO_3)_3\%L_X$	Li_2CO_3 (mol)	H_3BO_3 (mol)	CeO_2 (mol)	La_20_3 (mol)
% 1	3	3	0,99	0,005
%5	3	3	$0,95CeO_2$	0,0025
% 10	3	3	O,9	0,05

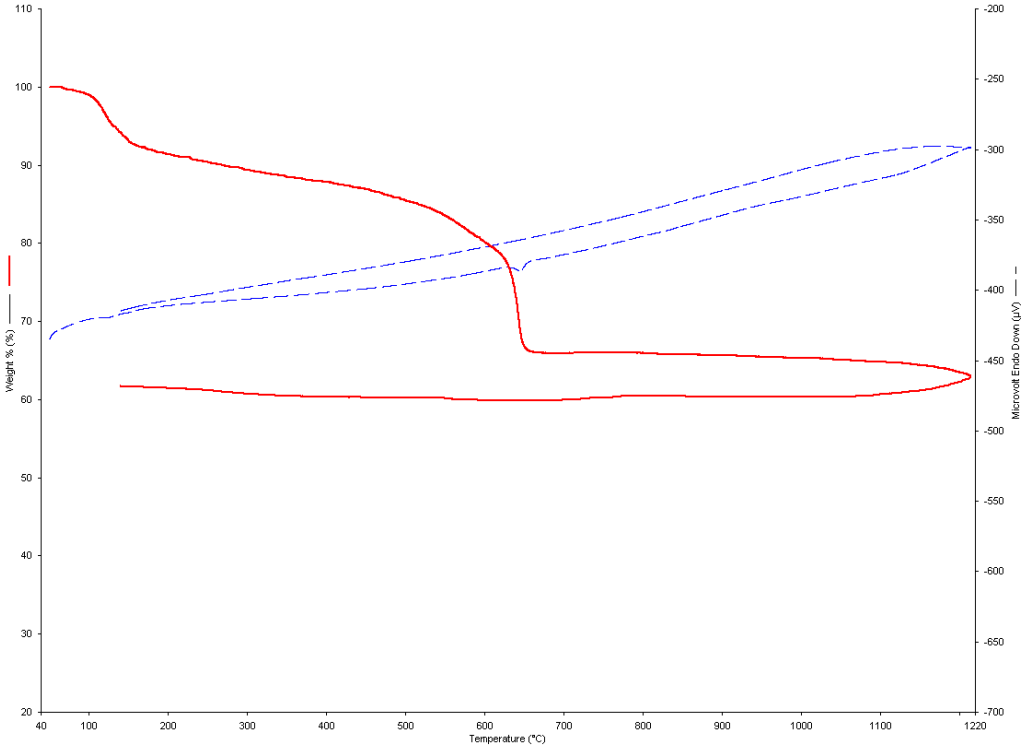
$Li_6Ce(BO_3)_3$: La^{3+} ; Li_2CO_3, H_3BO_3, La_2O_3, ve CeO_2 başlangıç maddelerinden %1, %5 ve %10 La^{3+} içerecek şekilde stokiyometrik oranlarda alınan katılar agat havanda 2 saat öğütüldü ve elde edilen karışımın termal davranışları TG/DTA sistemi ile incelendi. TG/DTA termal analiz sonuçları Şekil-3. 1,2 ve 3.'deki termogramda görülmektedir.



Şekil 3.1. $Li_6Ce(BO_3)_3$ 'e %1'lik La^{3+} katkılanması neticesinde oluşan termogram

$$3Li_2CO_3 + 0{,}99CeO_2 + 3H_3BO_3 + 0{,}005La_2O_3 \rightarrow Li_6Ce_{0,99}(BO_3)_3 + 0{,}01\ La^{3+} + 4{,}5\ H_2O + 3CO_2$$

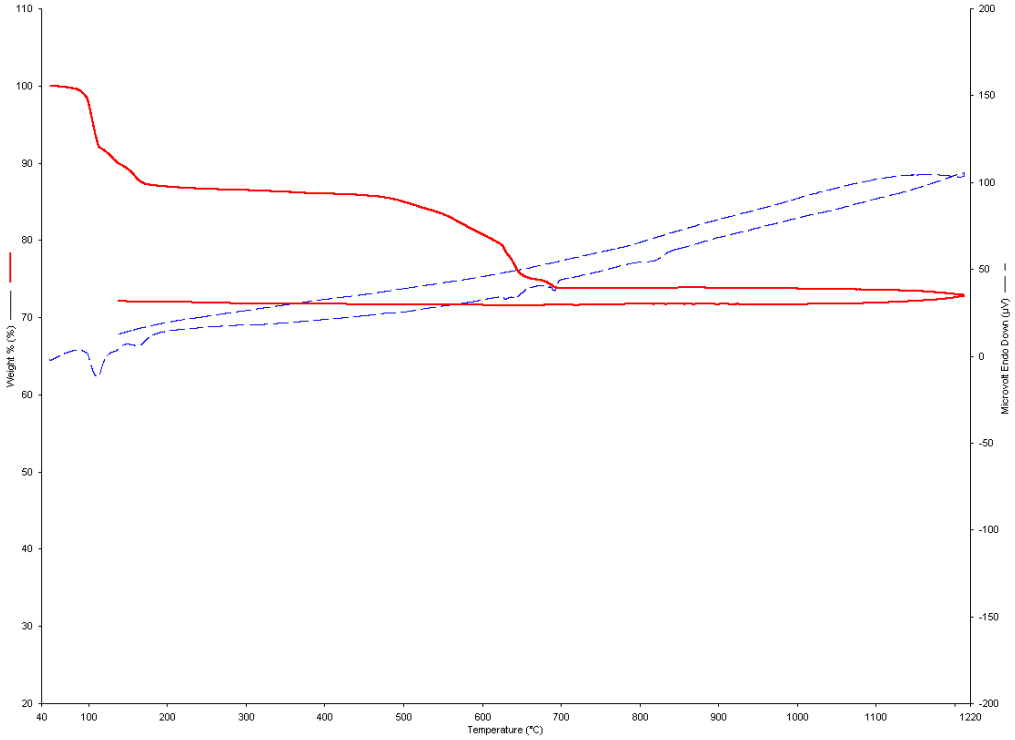
Yukarıdaki tepkimeye göre teorik olarak yapılan hesaplamalar sonucunda %1 La^{3+} içeren ışıldarın oluşma tepkimesinde % 23 CO_2 çıkışı ve % 14 H_2O çıkışı olması gerektiği belirlendi. Termogramların değerlendirilmesi ile deneysel ve teorik değerlerin uyumlu olduğu tespit edildi.



Şekil-3.2. $Li_6Ce(BO_3)_3$ 'e %5'lik La^{3+} katkılanması neticesinde oluşan termogram

$3Li_2CO_3 + 0{,}95CeO_2 + 3H_3BO_3 + 0{,}0025La_2O_3 \rightarrow Li_6Ce_{0,95}(BO_3)_3 + 0{,}05\ La^{3+} + 4{,}5\ H_2O + 3CO_2$

Teorik olarak yapılan hesaplamalar sonucunda %23,1163 CO_2 ve %14,1940 H_2O olduğu görülmüştür. Termogramların değerlendirilmesi ile deneysel ve teorik değerlerin uyumlu olduğu tespit edildi.



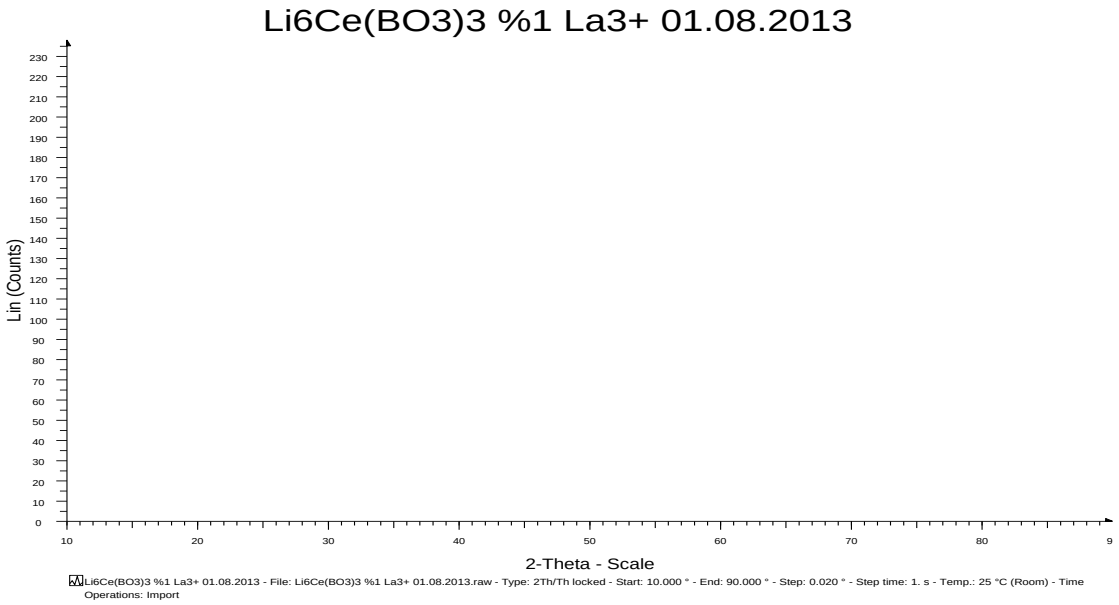
Şekil-3.3. $Li_6Ce(BO_3)_3$ 'a %10'luk La^{3+} katkılanması neticesinde oluşan termogram

$3Li_2CO_3 + 0{,}9CeO_2 + 3H_3BO_3 + 0{,}05La_2O_3 \rightarrow Li_6Ce_{0,9}(BO_3)_3 + 0{,}1\ La^{3+} + 4{,}5\ H_2O + 3CO_2$

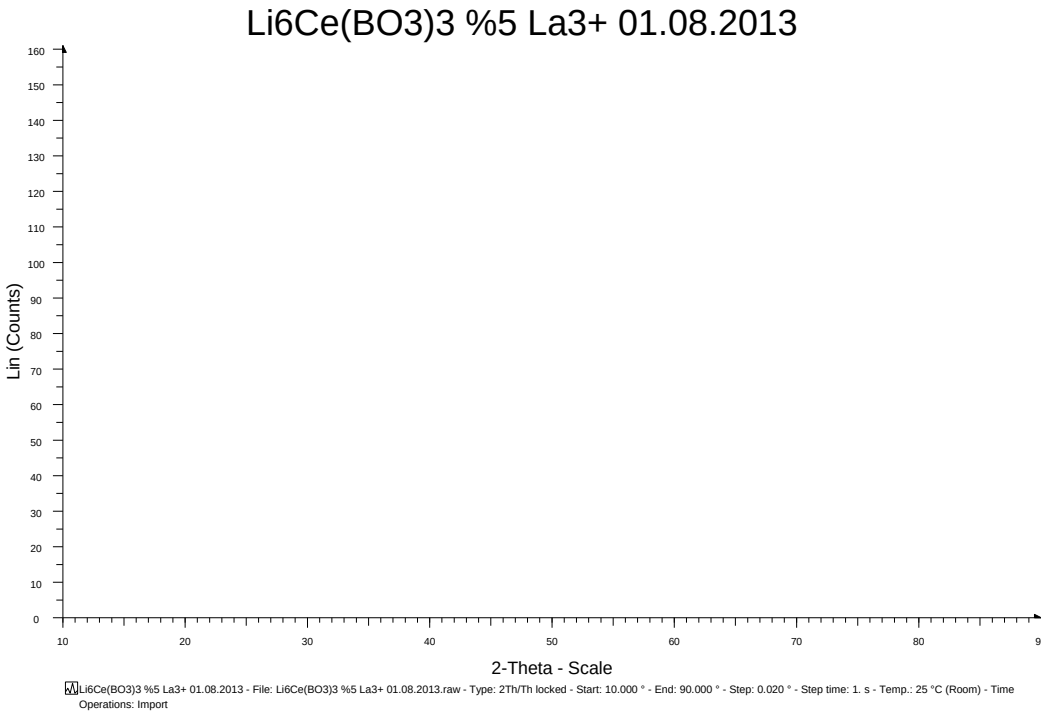
Teorik olarak yapılan hesaplamalar sonucunda %22.8279 CO_2 ve %14,0169 H_2O olduğu görüldü. Termogramların değerlendirilmesi ile deneysel ve teorik değerlerin uyumlu olduğu tespit edildi.

2 saat mekanik öğütme uygulanan karışımların, TG/DTA termogramlarından elde edilen bilgilere göre 660 ^oC ve 750 ^oC sıcaklıkta, kül fırınında 6 saat süre ile katı hal tepkimesi gerçekleştirildi. Katılar ısıl işlemden sonra agat havanda tekrar öğütüldü ve x-ışını toz difraksiyon desenleri kaydedildi. Kaydedilen XRD toz desenleri Şekil-3.4-6. ' da ve Şekil-3.7-9.' da görülmektedir. Bu desenlerden görüldüğü üzere 770 ^oC sıcaklıkta yapılan katı hal tepkimelerinde maddelere ait olan toz desenlerinin zemin ışımasının arttığı ve 660 ^oC lik fırınlamanın bu maddeler için uygun sıcaklık değeri olduğu belirlendi.

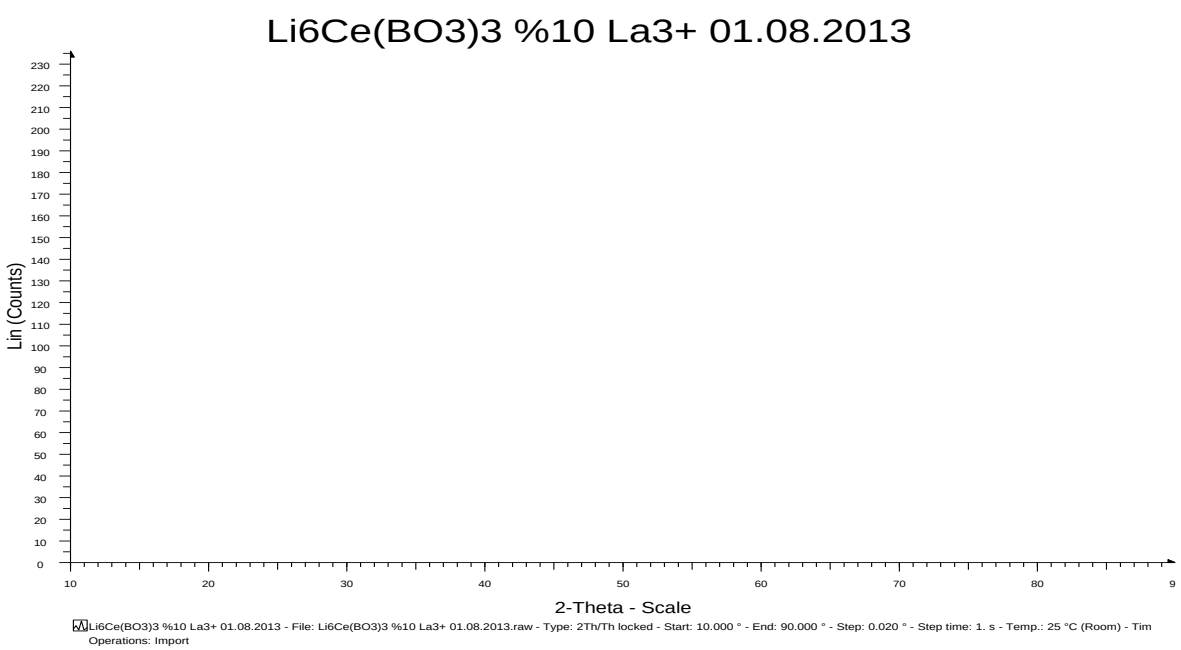
Maddelerin UV ışık altında mor renkte ışıma yaptıkları belirlendi. $Li_6Ce(BO_3)_3$: La^{3+}' un 660 ^oC ısıl işlem sonunda elde edilen fazının yaklaşık 0.5 gramı iyi bir öğütme sağlandıktan sonra fotoluminesans spektrofotometreye yerleştirilerek, 200 nm ile 800 nm arasında değişen dalga boyu aralığında tarandı. $Li_6Ce(BO_3)_3$: La^{3+} ışıldar sisteminin emisyon spektrumunda 671 nm de şiddetli bir pik verdiği gözlendi maddenin viyole emisyonunun değişik fosforesans modunda kaydedilen uyarma ve ışıma spektrumları sırası ile Şekil-3.10-13.' de 278, 293, 335, 350 nm. için görülmektedir.



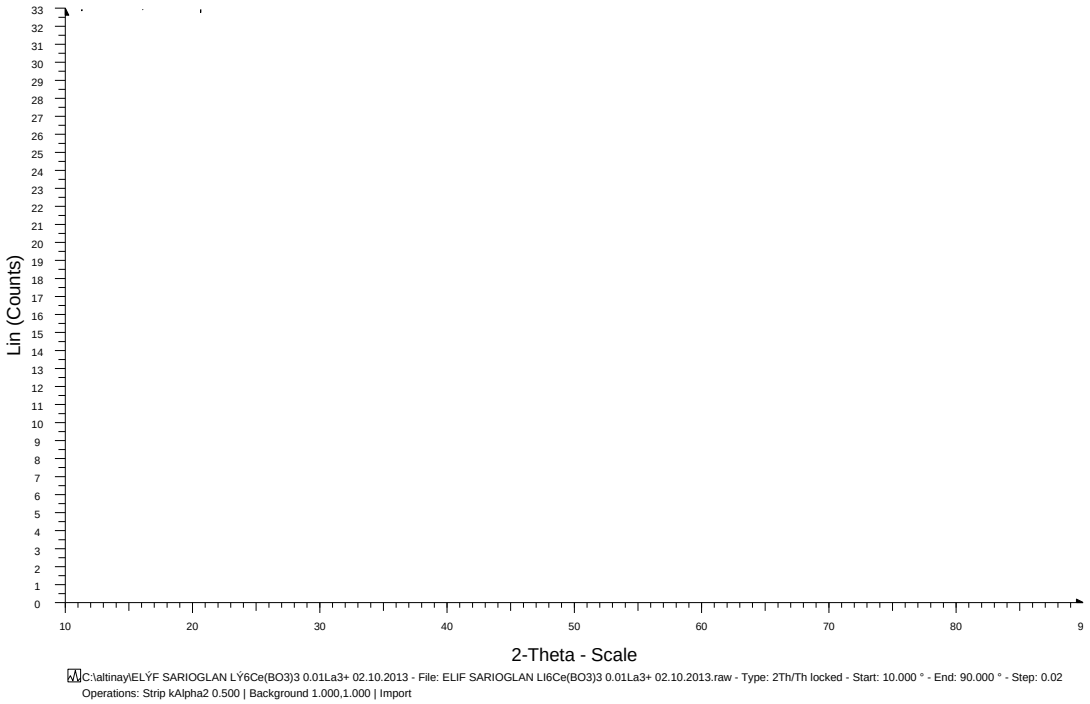
Şekil-3.4. $Li_6Ce(BO_3)_3$: %1 La^{3+} 660 ^oC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni



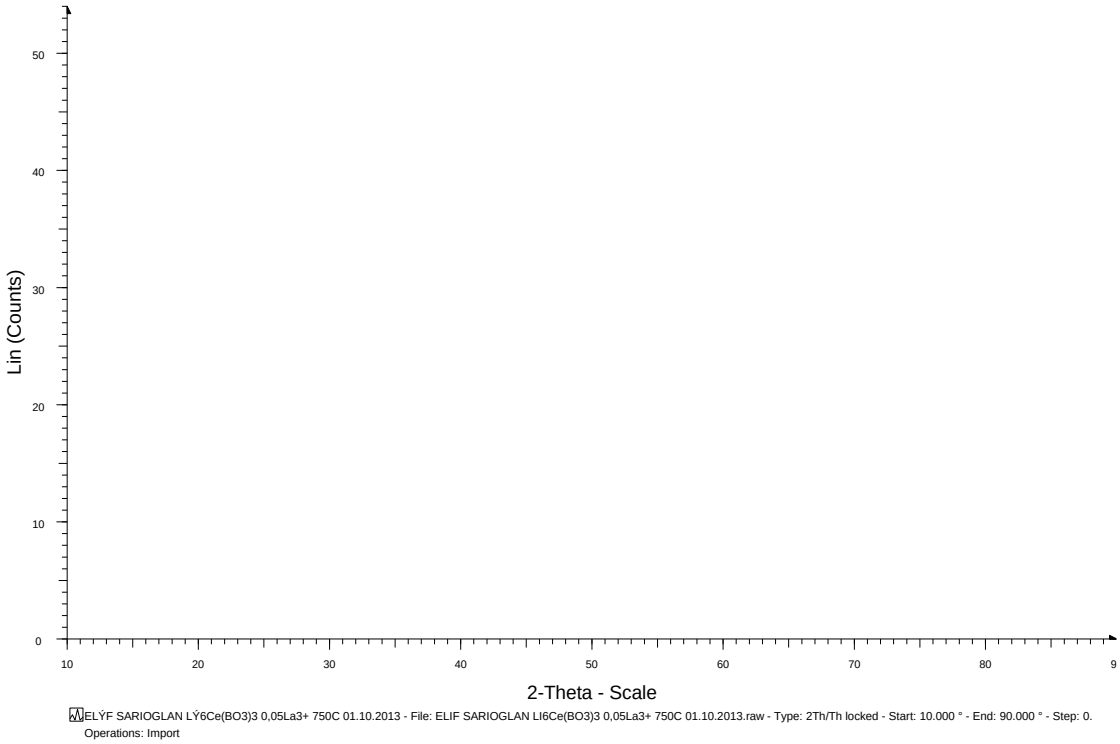
Şekil-3.5. $Li_6Ce(BO_3)_3$: %5 La^{3+} 660ºC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni



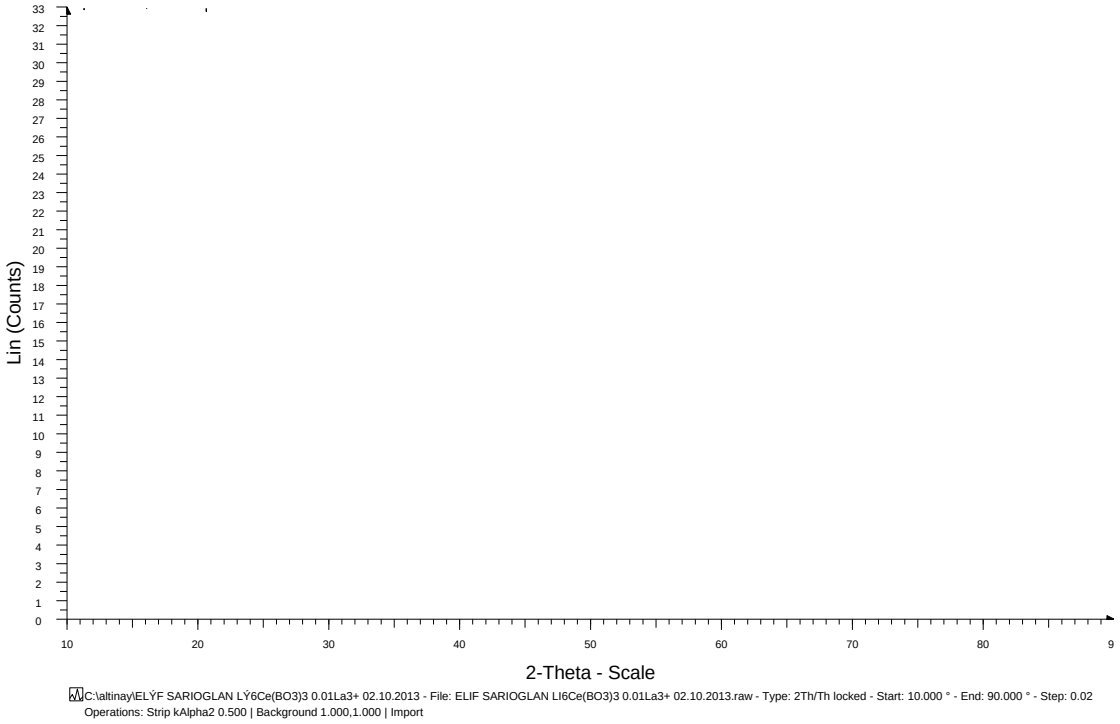
Şekil-3.6. $Li_6Ce(BO_3)_3$: %10 La^{3+} 660 ºC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni



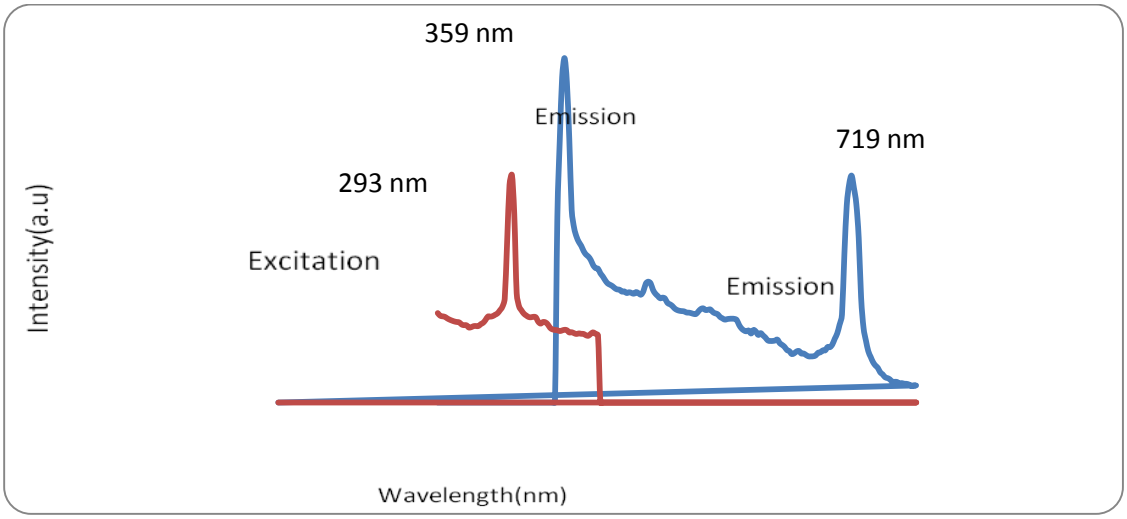
Şekil-3.7. $Li_6Ce(BO_3)_3$: %1 La^{3+} 750 ºC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen XRD toz deseni



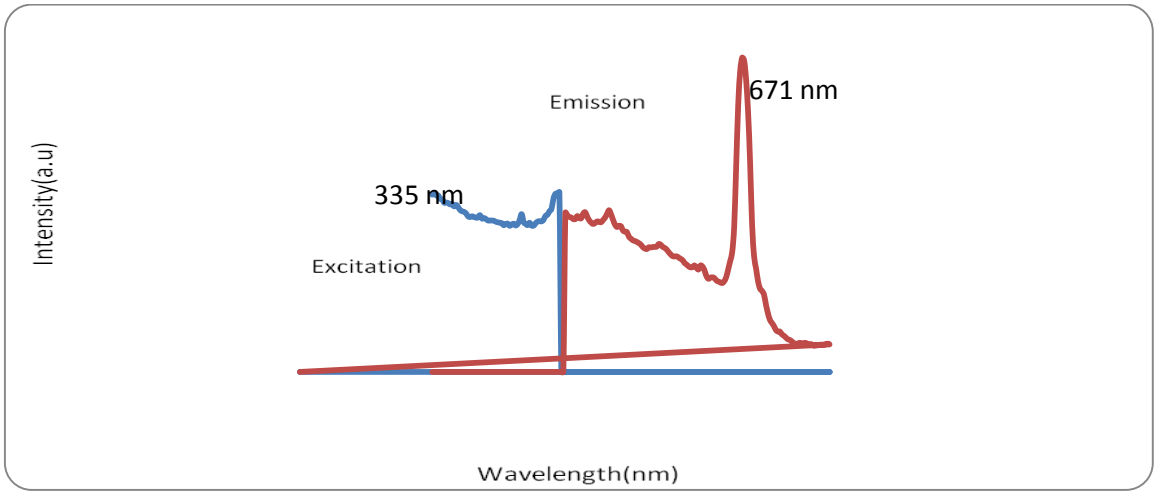
Şekil-3.8. $Li_6Ce(BO_3)_3$: %5 La^{3+} 750 ºC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen XRD toz deseni



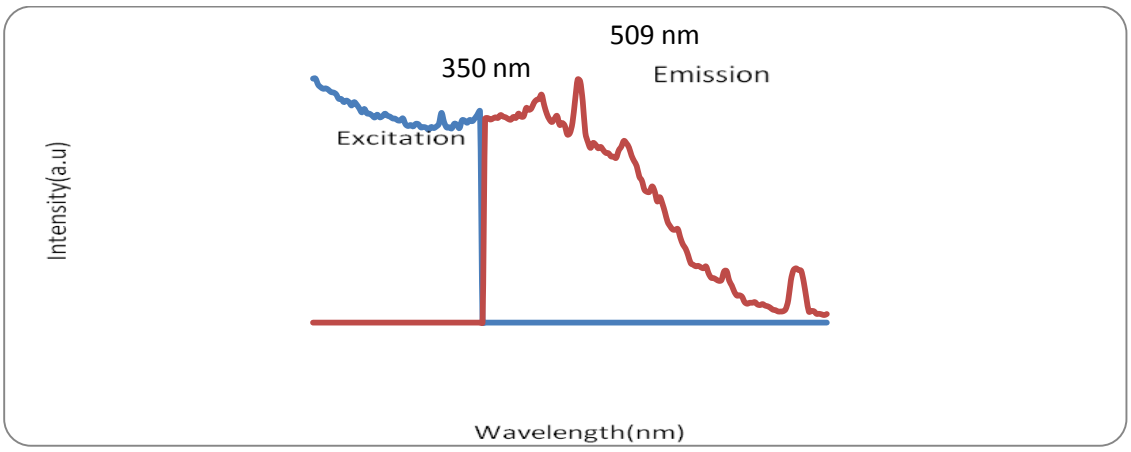
Şekil-3.9. $Li_6Ce(BO_3)_3$: %10 La^{3+} 750 ºC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen XRD toz deseni



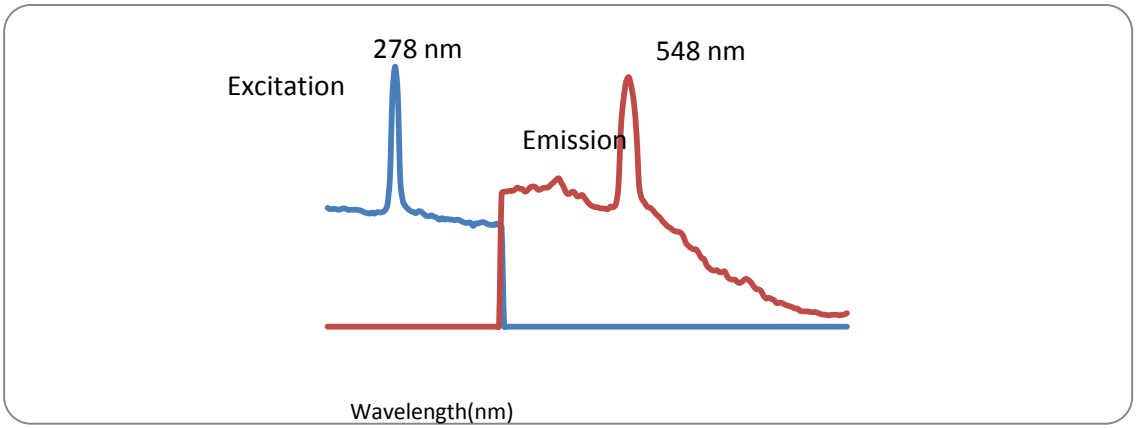
Şekil-3.10. $Li_6Ce(BO_3)_3$: La^{3+}' 293 nm de uyarma ışıma spektrumu



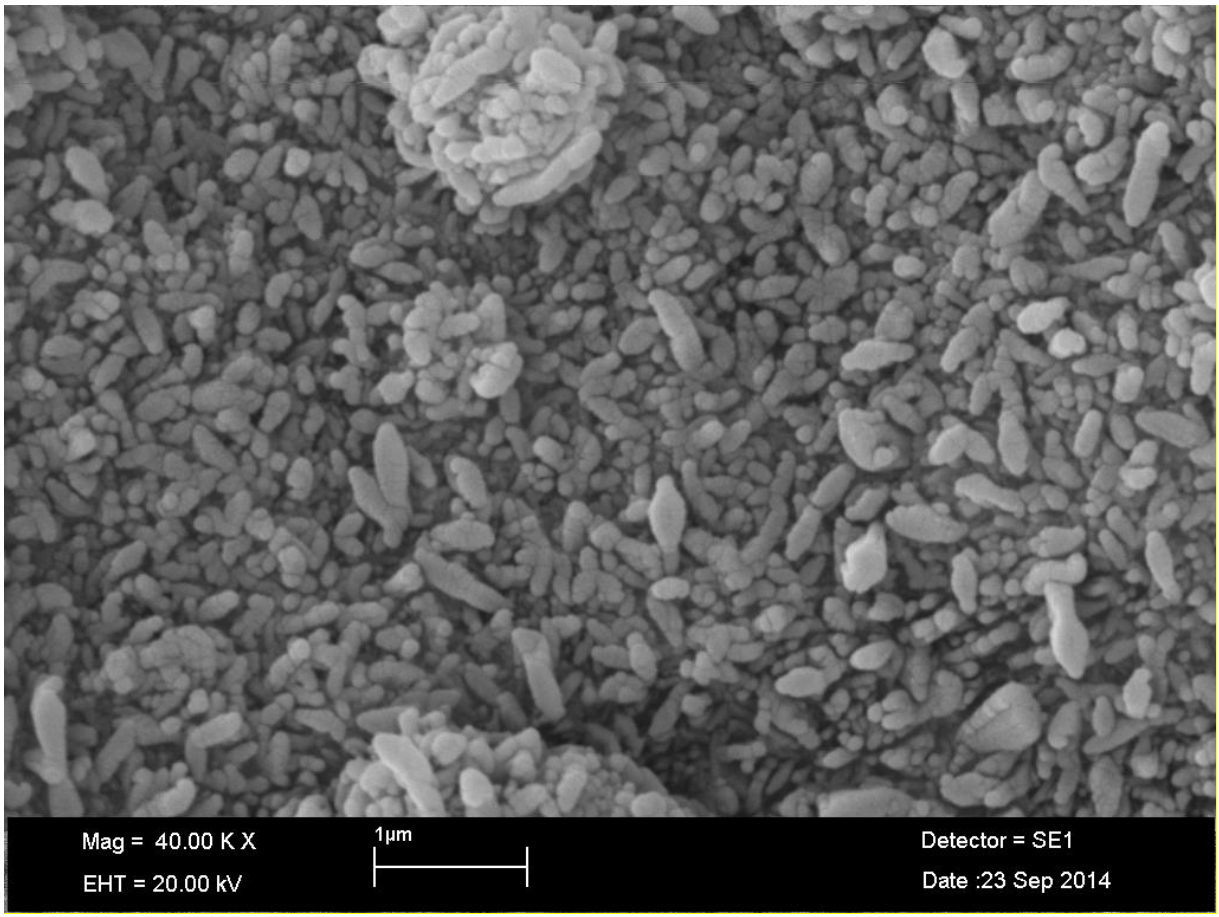
Şekil-3.11. $Li_6Ce(BO_3)_3$: %La^{3+}'un 335 nm de uyarma ışıma spektrumu



Şekil-3.12. $Li_6Ce(BO_3)_3$: La^{3+}'un 350 nm de uyarma ışıma spektrumu



Şekil-3.13. $Li_6Ce(BO_3)_3$: La^{3+}'un 278 nm de uyarma ışıma spektrumu.



Şekil-3.14. $Li_6Ce(BO_3)_3$: La^{3+} sisteminin 40.000 kat büyütülmüs SEM görüntüsü.

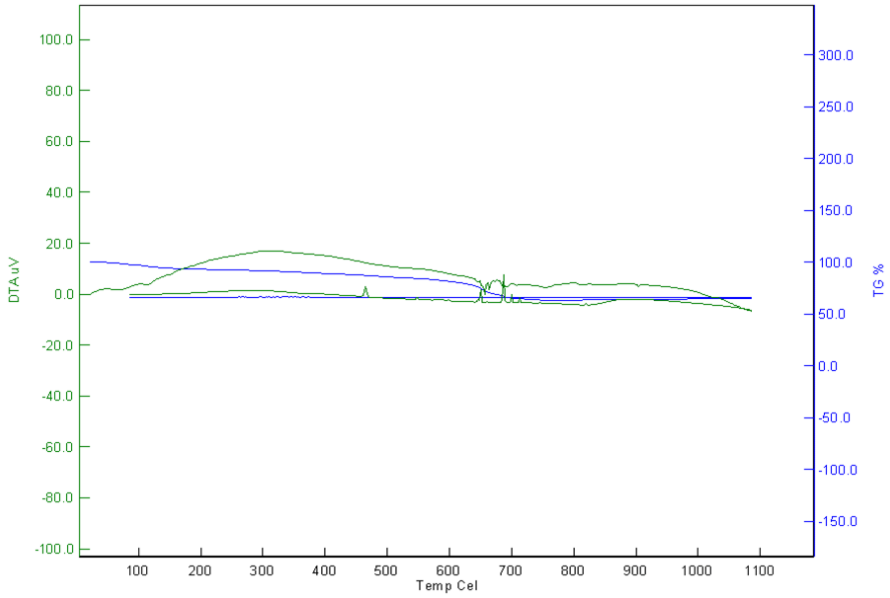
$Li_6Ce(BO_3)_3$: %5 La^{3+} ışıldarının SEM görüntüsü incelendiğinde tanecik boyutlarının ortalama 0.5 µm civarında olduğu, taneciklerin homojen olarak dağıldığı görülmektedir (Şekil-3.14).

3.2 $Li_6La(BO_3)_3$: Nd^{3+} ışıldar sisteminin incelenmesi

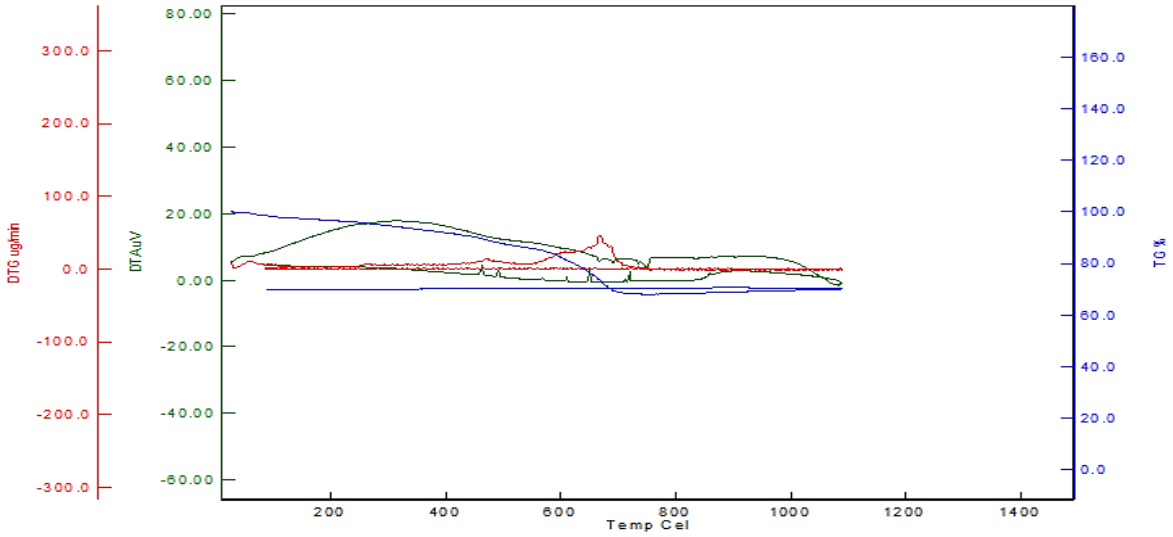
Li_2CO_3, H_3BO_3, La_2O_3, ve Nd_2O_3 başlangıç maddelerinden çizelgede belirtilen mol oranlarında %1, %5 ve %10 Nd^{3+} içerecek şekilde stokiyometrik oranlarda alınan katılar agat havanda 2 saat öğütüldü ve fırınlama sıcaklığını tespit etmek ve termal davranışlarını belirlemek için karışımların TG/DTG/DTA termogramları alındı.. Maddeye ait termogramlar Şekil-3.15-18.' de görülmektedir. Termogramdan alınan sonuçlar ile maddeler 660 ^oC sıcaklığında 6 saat kül fırınında ısıl işleme tabi tutuldu.

Çizelge-3.2. $Li_6La_{(1-x)}(BO_3)_3\,Nd^{3+}$ sistemindeki başlangıç madde miktarları

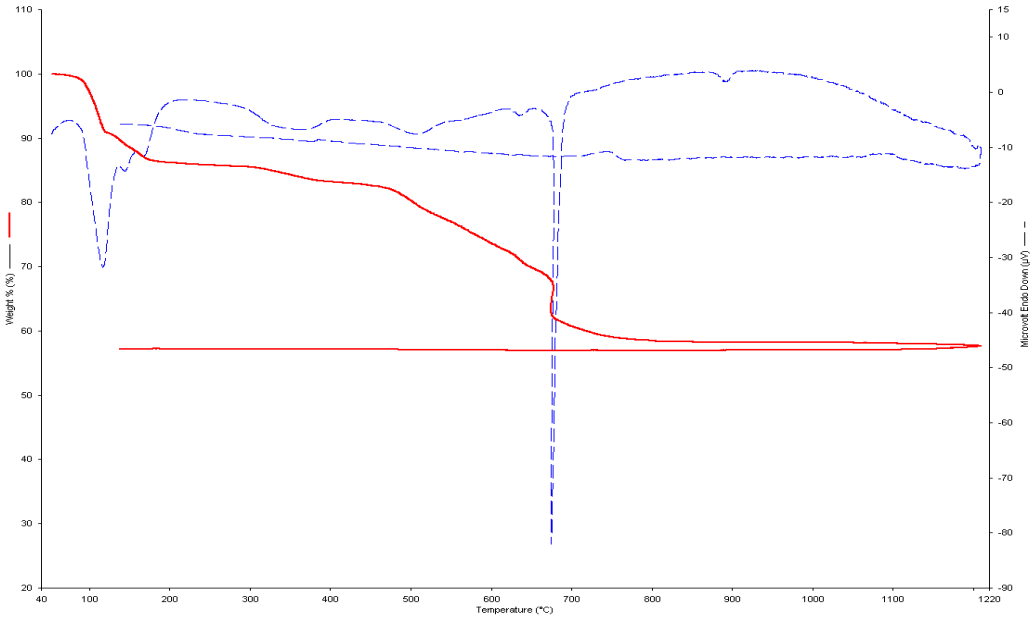
Işıldar Sistem $Li_6La_{(1-x)}(BO_3)_3$% Nd_x	Li_2CO_3 mol	H_3BO_3 mol	La_20_3 mol	Nd_2O_3 mol
% 1	3	3	0,495	0,005
%5	3	3	0,475	0,025
% 10	3	3	0,45	0,05



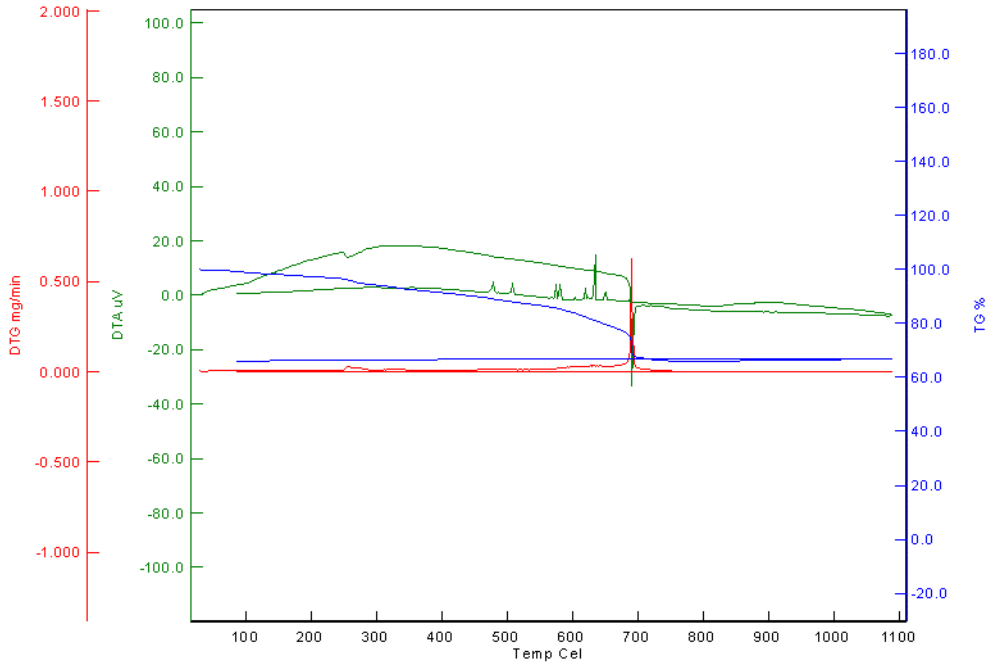
Şekil-3.15. $Li_6La(BO_3)_3$ DTA/TG/DTG termogramı



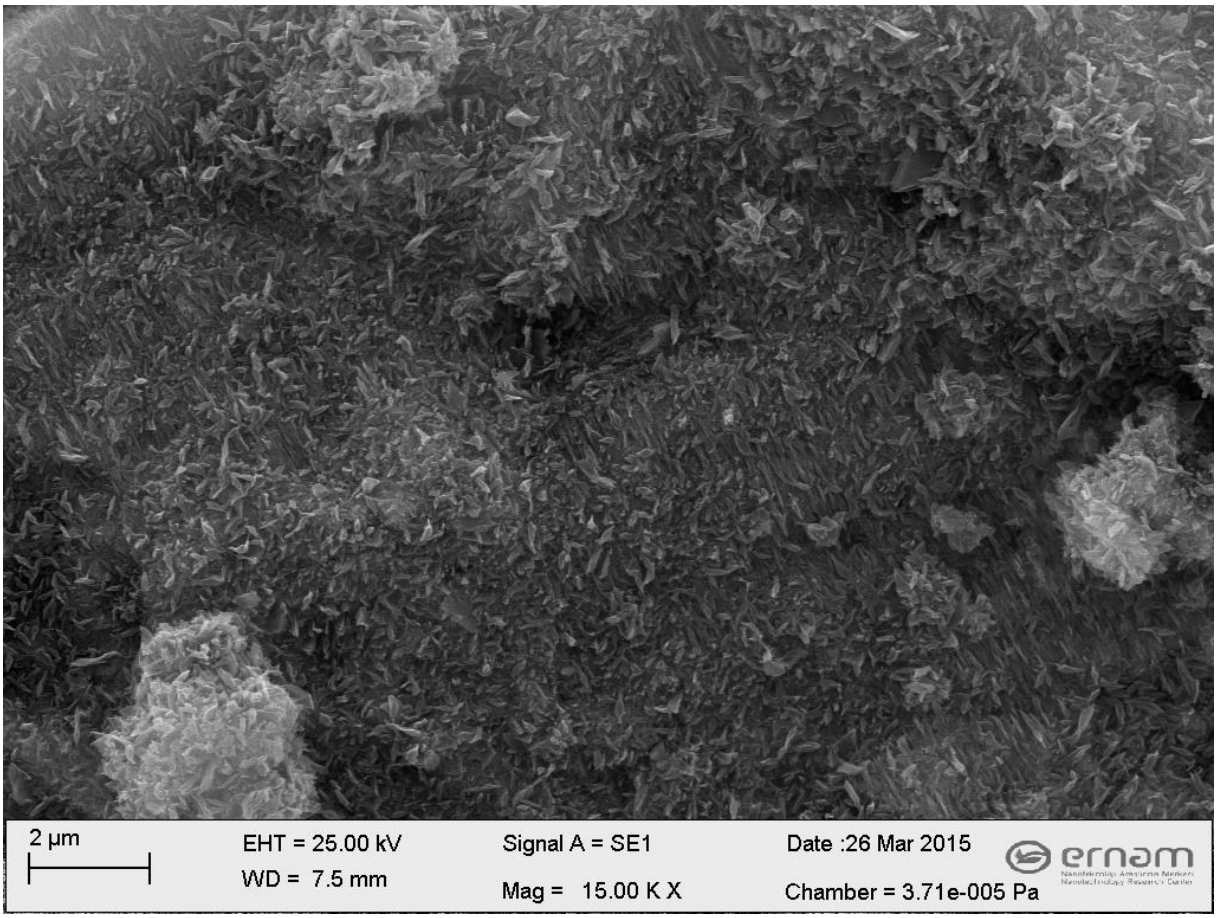
Şekil-3.16. $Li_6La(BO_3)_3$:%1 Nb^{3+} DTA/TG termogramı



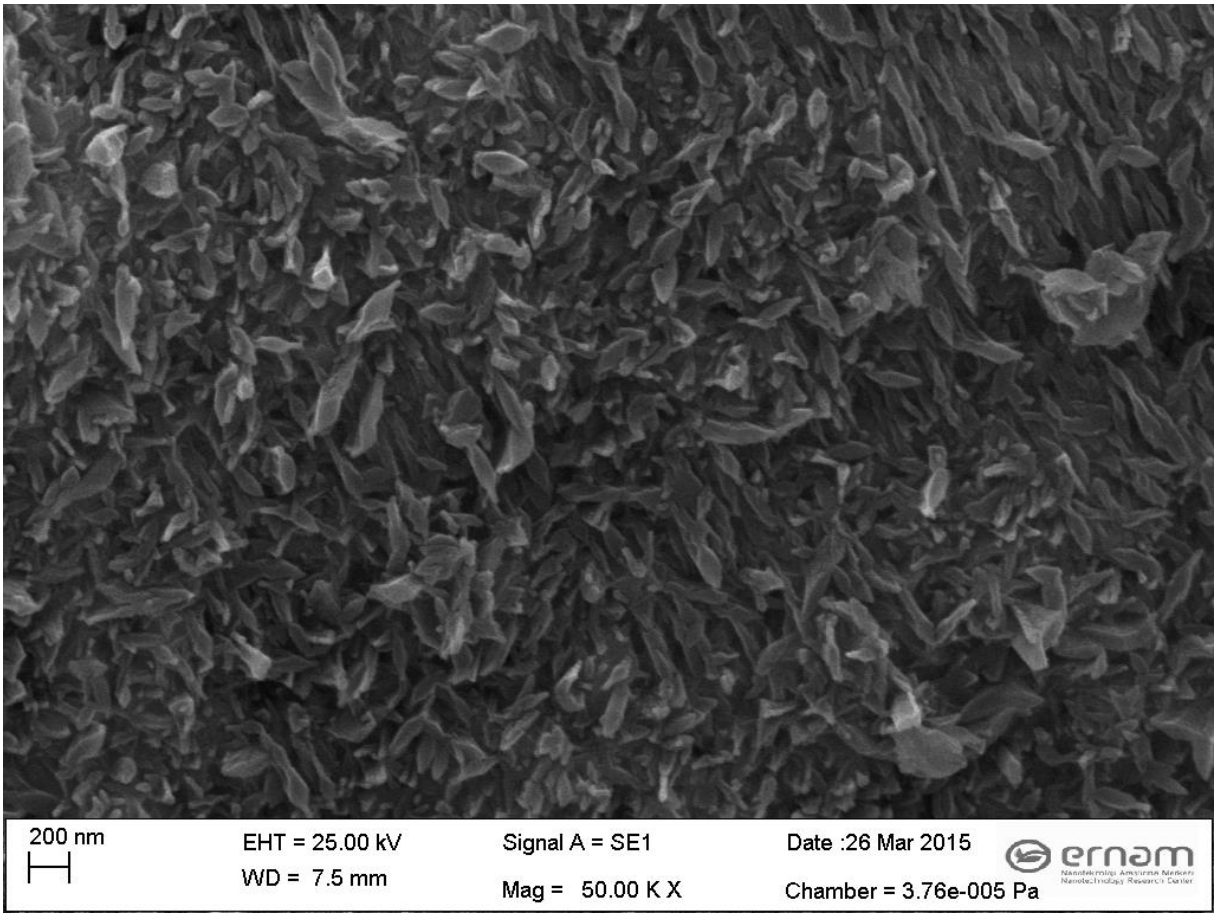
Şekil-3.17. $Li_6La(BO_3)_3$:%5 Nb^{3+} DTA/TG/DTG termogramı



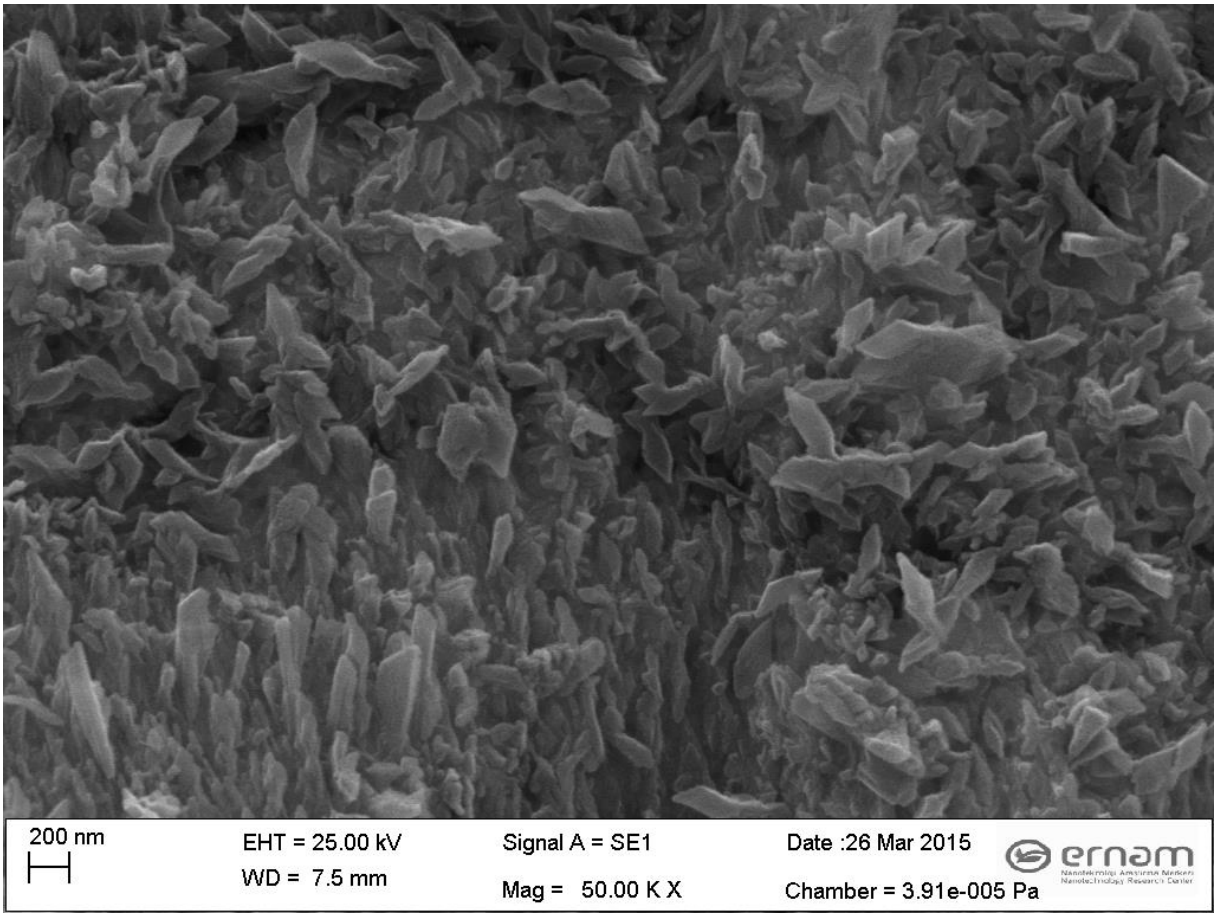
Şekil-3.18. $Li_6La(BO_3)_3$:%10 Nb^{3+} DTA/TG/DTG termogramı



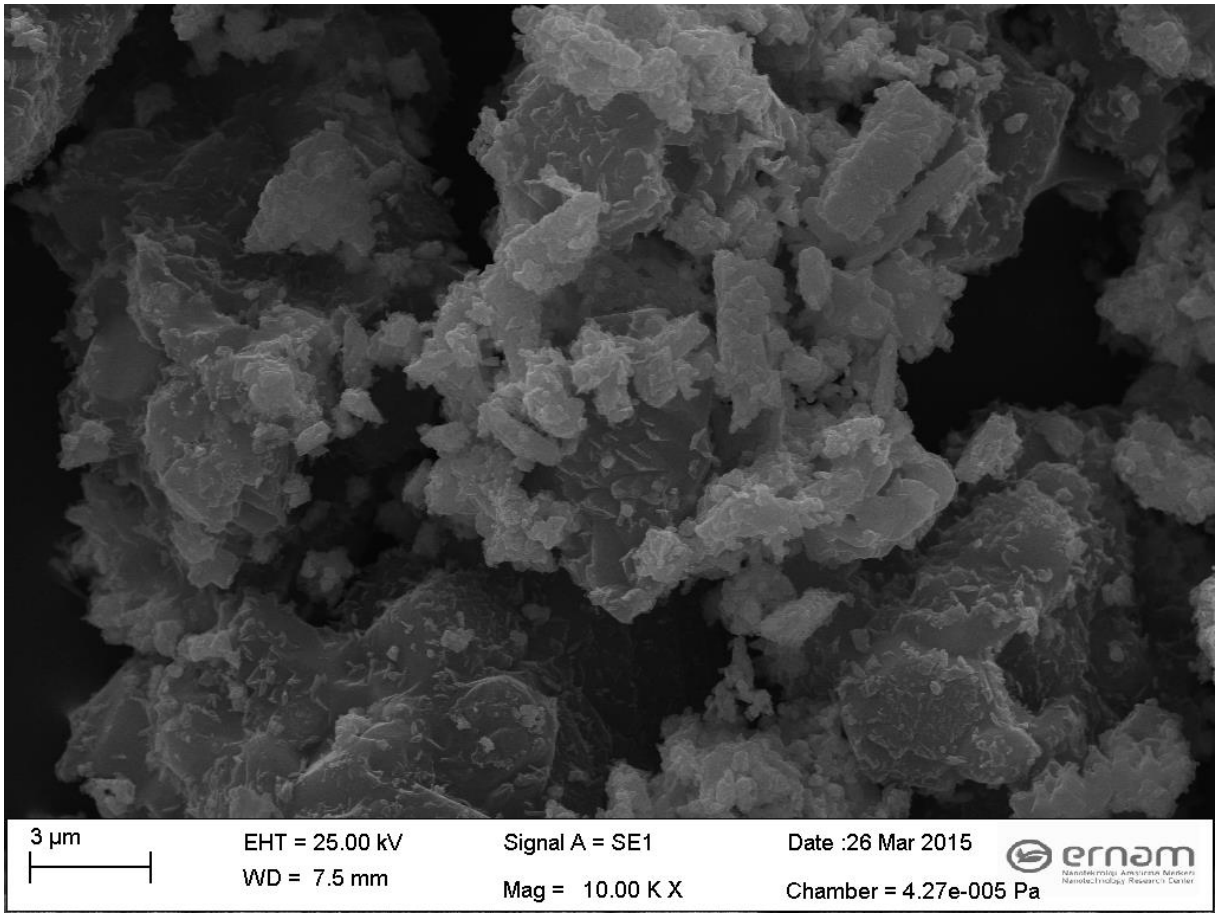
Şekil-3.19. $Li_6La(BO_3)_3$:%1 Nd^{3+} ışıldarının SEM görüntüsü



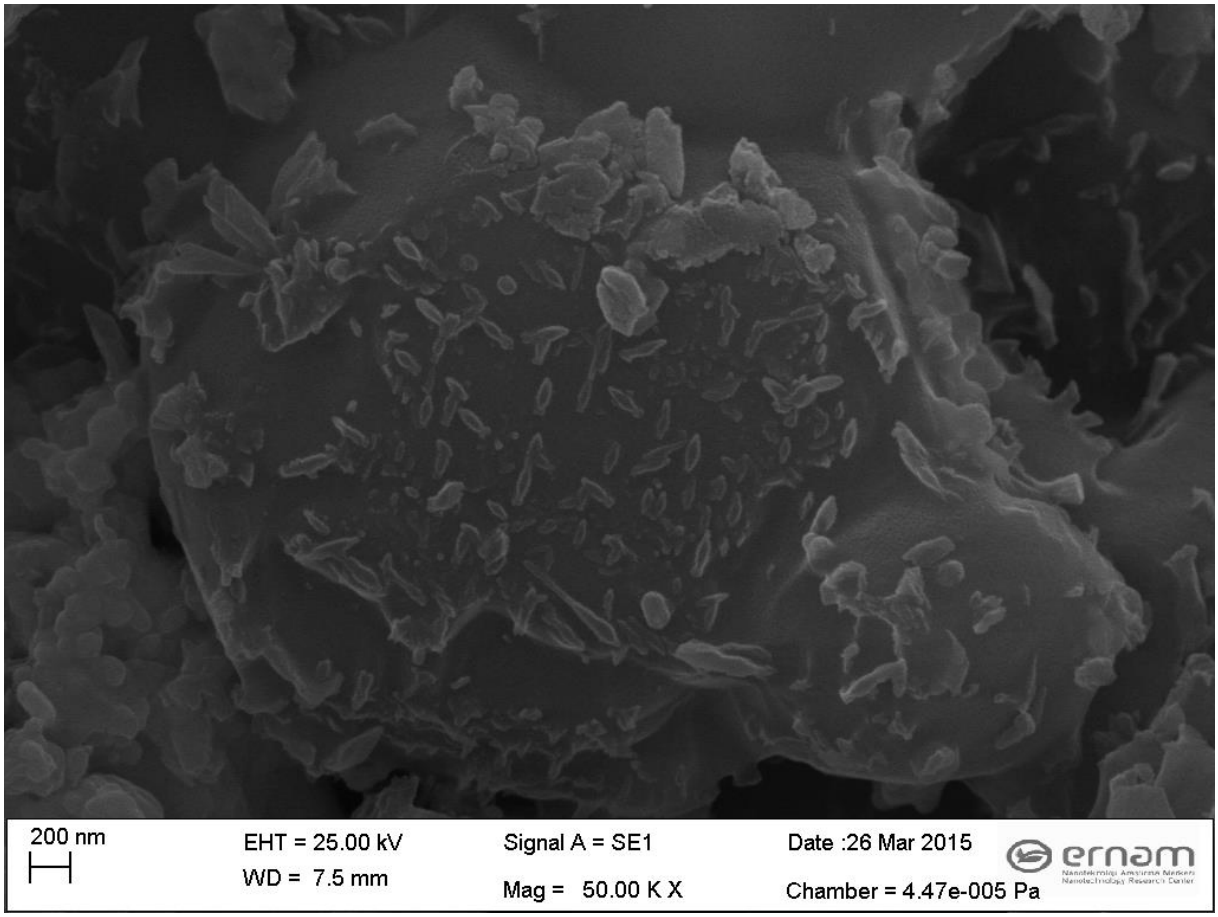
Şekil-3.20. $Li_6La(BO_3)_3$:%1Nd^{3+} ışıldarının farklı bölgesinden alınan SEM görüntüsü



Şekil-3.21. $Li_6La(BO_3)_3$:% $5Nd^{3+}$ ışıldarının SEM görüntüsü

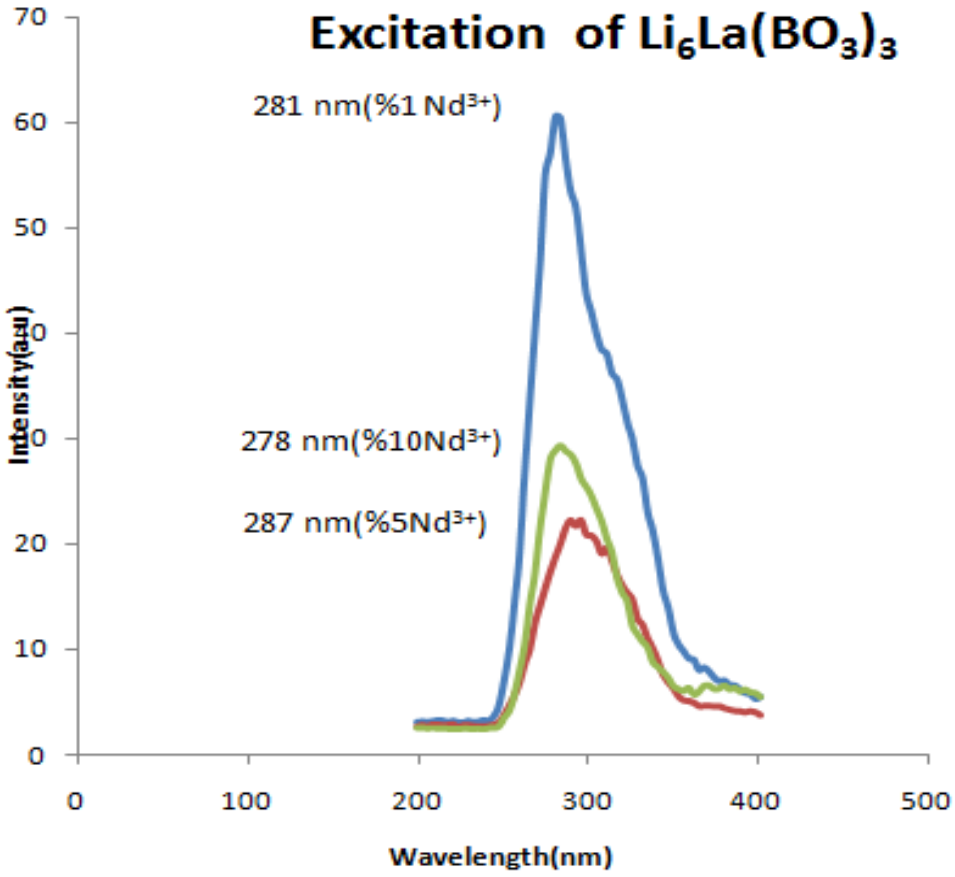


Şekil-3.22. $Li_6La(BO_3)_3$:%10 Nd^{3+} ışıldarının SEM görüntüsü

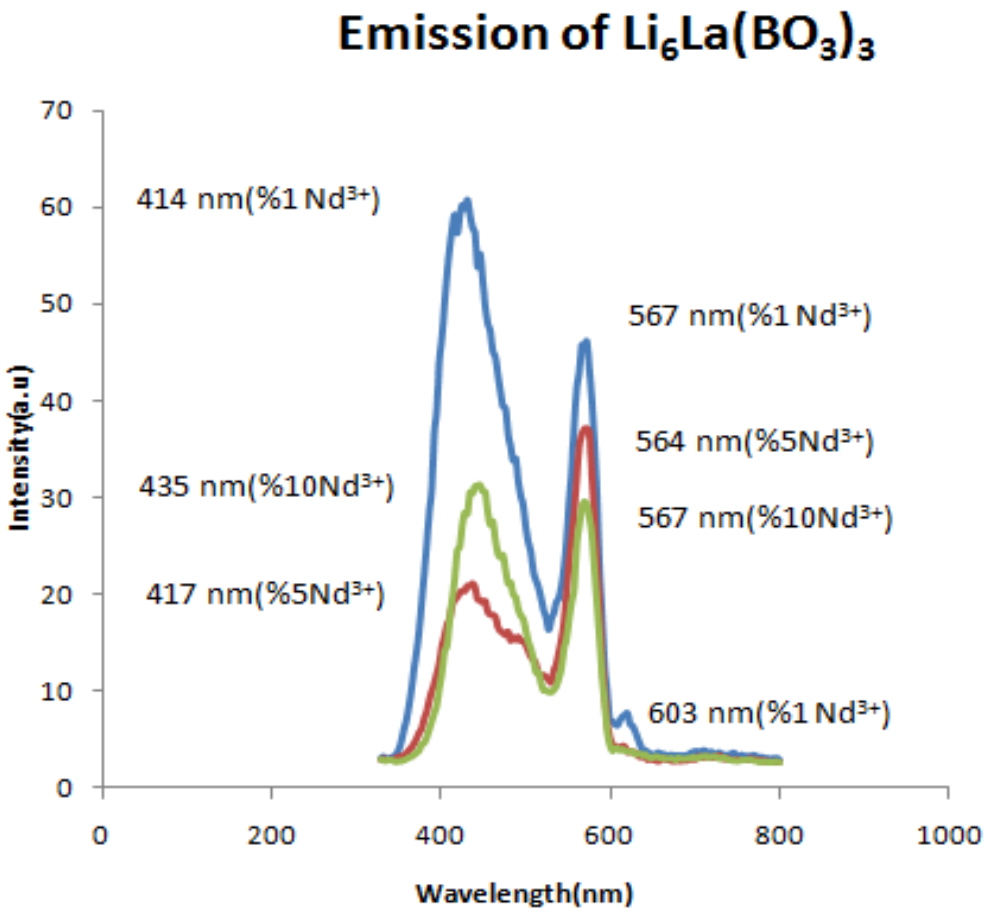


Şekil-3.23. $Li_6La(BO_3)_3$:%10 Nd^{3+} ışıldarının SEM görüntüsü

Sistemin SEM görüntüleri incelendiğinde maddelerin homojen dağılıma sahip oldukları ve en küçük taneciğinin 20-20 nm boyutlarında olduğu belirlendi.



Şekil-3.24. $Li_6La(BO_3)_3$: Nd^3 ışıldarının PL uyarılma grafikleri



Şekil-3.25. $Li_6La(BO_3)_3$: Nd^{+3} ışıldarının PL ışıma grafikleri

Çizelge-3.3. $Li_6La(BO_3)_3$: Nd^{+3} ışıldarının ışıma ve uyarılma noktaları

λ Excitation (nm)	λ Emission (nm)	%Nd^{3+}
281	414 567 603	1%
287	417 564	5%
278	435 567	10%

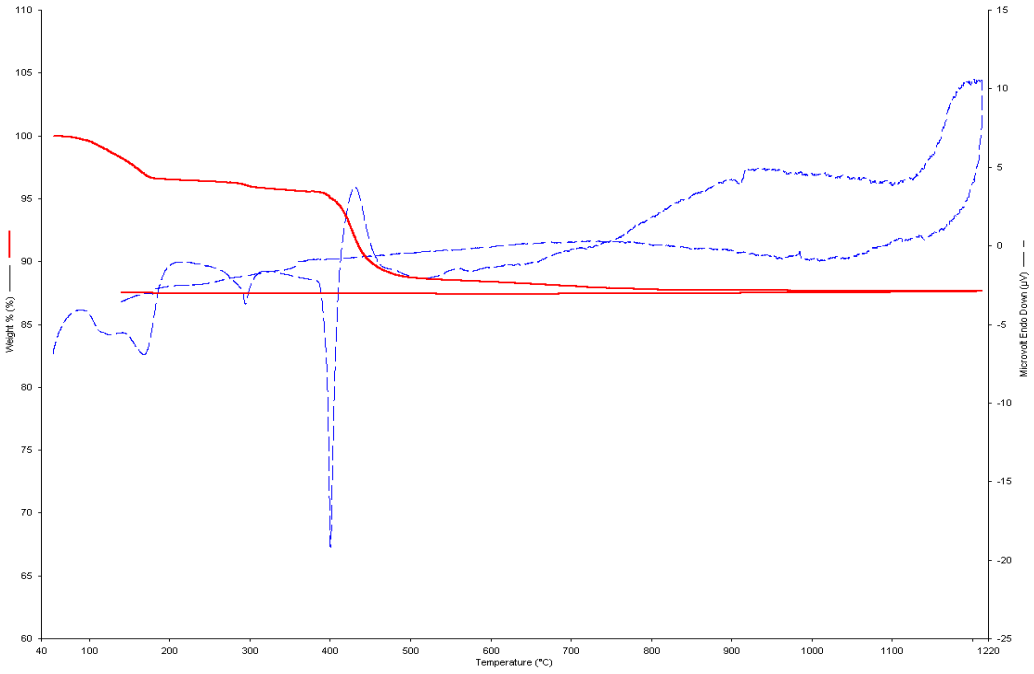
Lityum lantan borat ışıldarının uyarma ışıma spektrumu incelendiğinde katkılanan %Nd^{3+} miktarının artması ile ışıma şiddetinin düştüğü belirlendi.

3.3. $Ba_3B_2O_6$: Gd^{3+} ışıldar sisteminin incelenmesi

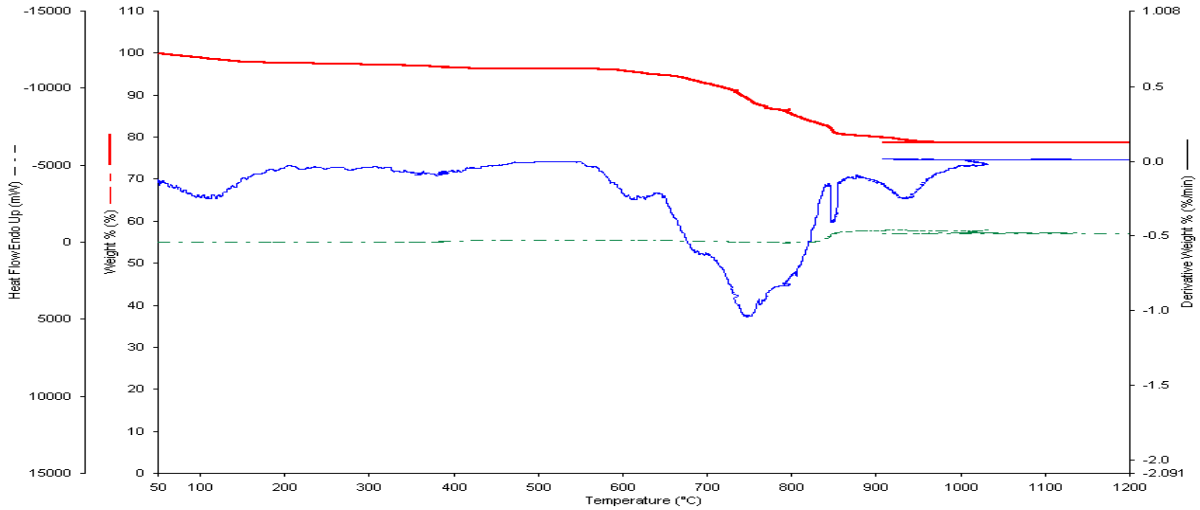
$BaCO_3$, Gd_2O_3 ve H_3BO_3 başlangıç maddelerinden Çizelge-3.4. görülen oranlarda alınan katılar agat havanda 2 saat öğütüldü ve elde edilen karışımın termal davranışları TG/DTG/DTA çalışmaları ile belirlendi. Şekil-3.26,27' de görülen termogramdan yararlanarak karışımlar 900 ^oC 48 saat yüksek sıcaklık fırınında katı hal tepkimesine maruz bırakıldı. Oluşan ışıldarların 256 nm UV lamba ışığı altında mor renkte ışıma yaptıkları belirlendi.

Çizelge-3.4. $Ba_{3-x}B_2O_6$ L^{3+} sistemindeki başlangıç madde miktarları

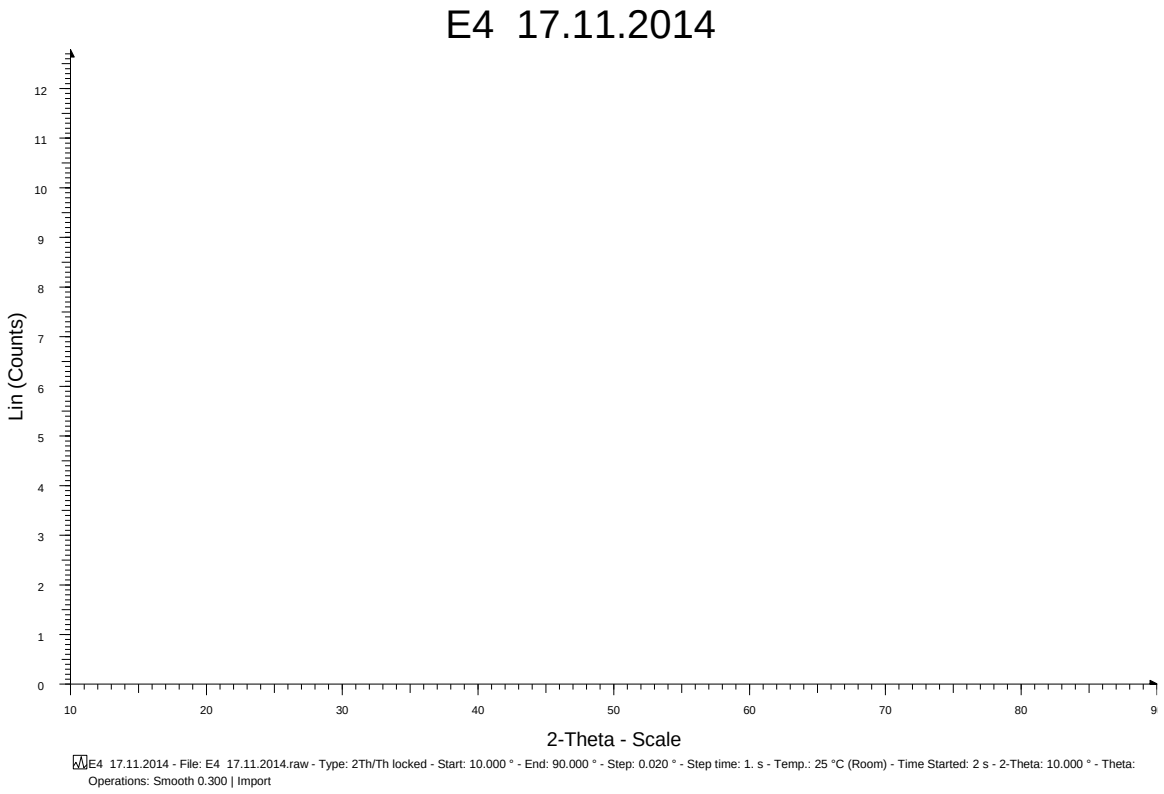
Işıldar Sistem $Ba_{3-x}B_2O_6$ $\%L_x$	$BaCO_3$ (mol)	H_3BO_3 (mol)	Gd_2O_3 (mol)
%1	2,99	2	0,005
%5	2,95	2	0,025
%10	2,90	2	0,05



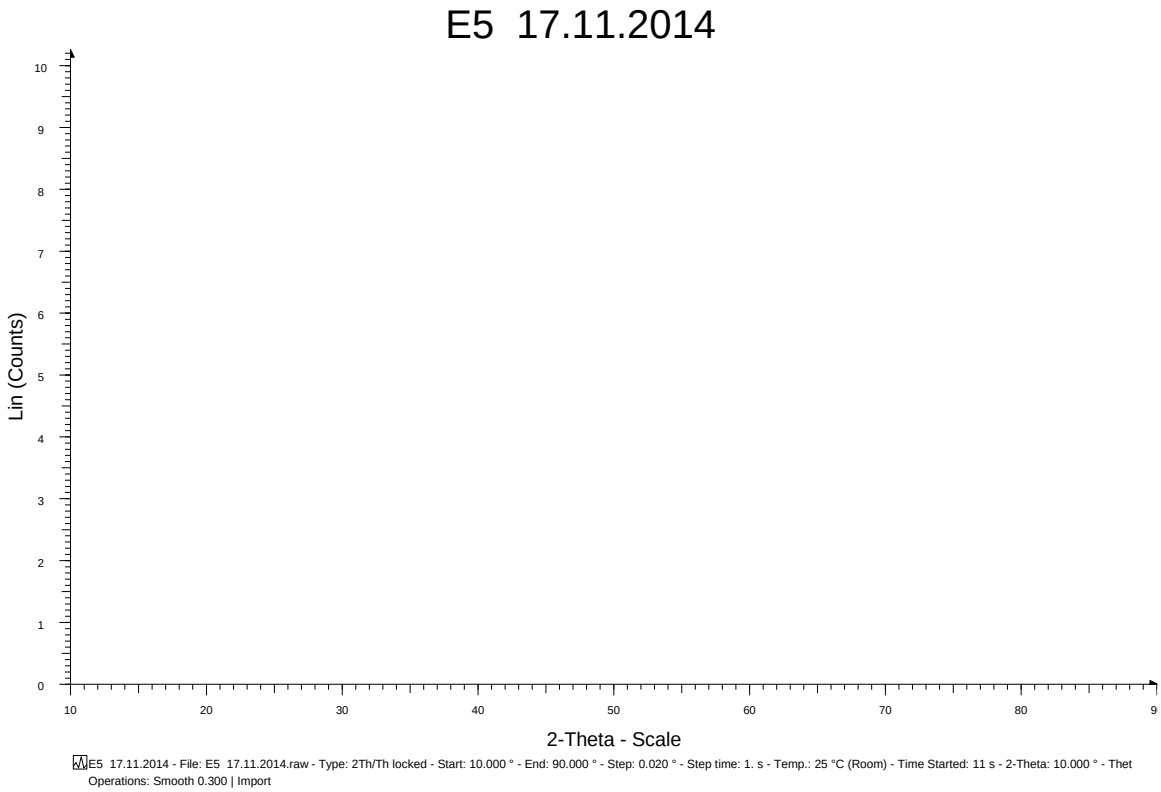
Şekil-3.26. $Ba_3B_2O_6$' ın DTA/TG/DTA < termogramı.



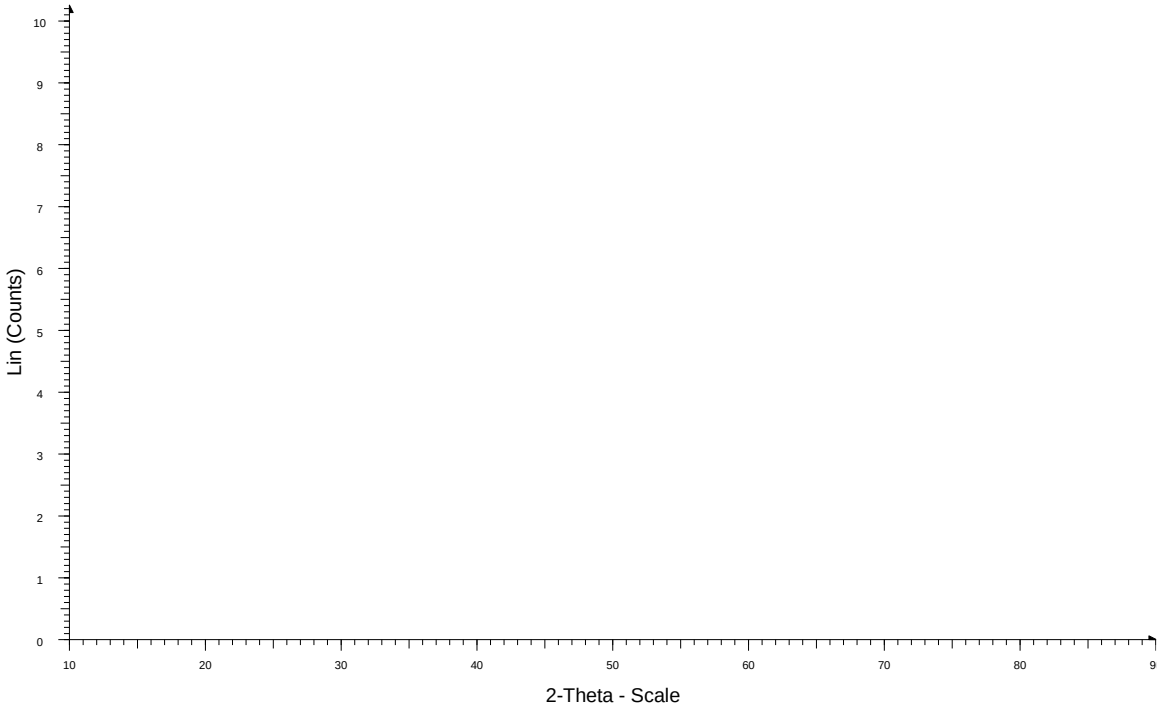
Şekil-3.27. $Ba_3B_2O_6$: %1 Gd_2O_3' in DTA/TG/DTG termogramı



Şekil-3.28. $Ba_3B_2O_6$: %1 Gd^{3+} 1000 ºC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen XRD toz deseni.

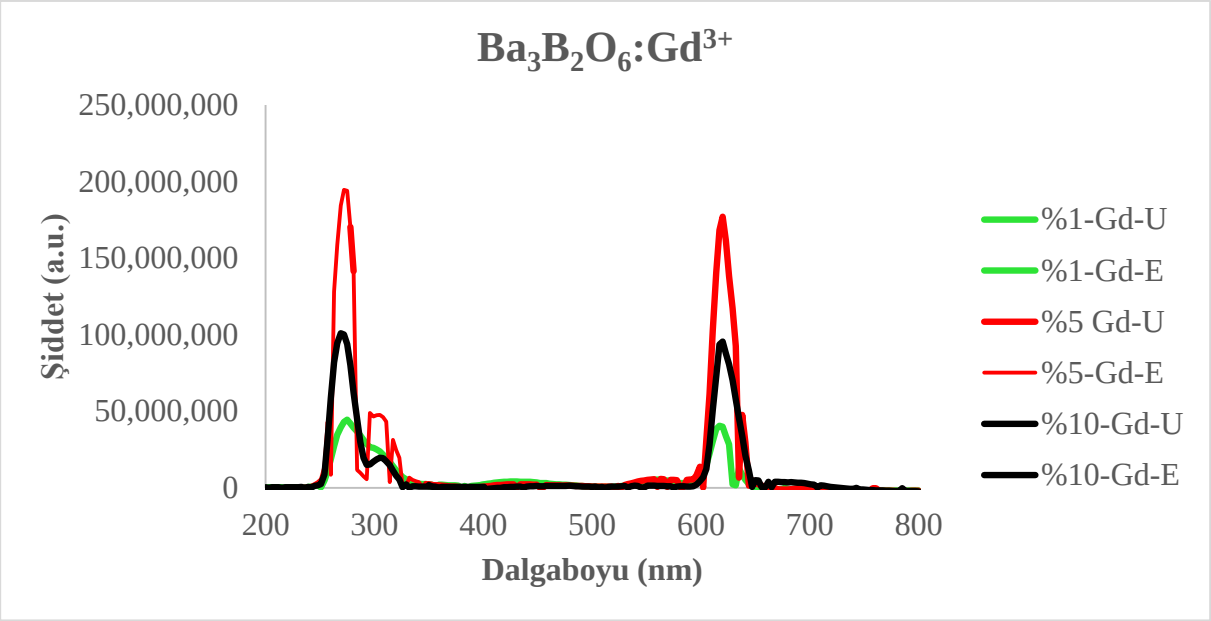


Şekil-3.29. $Ba_3B_2O_6$: %5 Gd^{3+} 1000 ºC' de fırınlanması sonucunda kaydedilen XRD toz deseni.



Şekil-3.30. $Ba_3B_2O_6$: %10 Gd^{3+} 1000 ºC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen XRD toz deseni

Bileşiğe ait XRD toz desenleri Şekil-3.28,29,30' da görülmektedir.



Şekil-3.31. $Ba_3B_2O_6:Gd^{3+}$ kristal sistemine farklı katkılama oranlarının ışıldamaya etkisi

Sisteme ait PL verileri incelendiğinde katkılama miktarının %5 olduğu ışıldarda ışıma şiddetinin diğerlerine göre daha yüksek olduğu belirlendi.

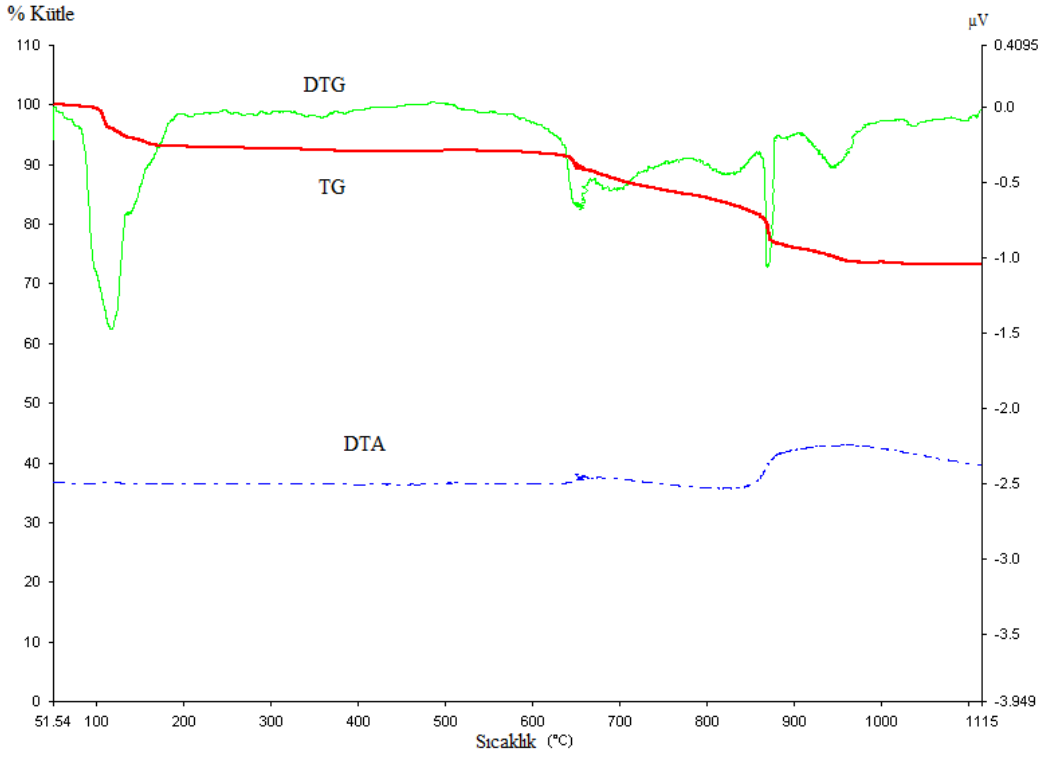
3.4. $Ba_3B_2O_6$: Sm^{3+} ışıldar sisteminin incelenmesi

Çizelge-3.5. $Ba_{3-x}B_2O_6$ L^{3+} sistemindeki başlangıç madde miktarları

Işıldar Sistem $Ba_{3-x}B_2O_6$ %Lx	$BaCO_3$ (mol)	H_3BO_3 (mol)	Sm_2O_3 (mol)
%1	2,99	2	0,005
%5	2,95	2	0,025
%10	2,9	2	0,05

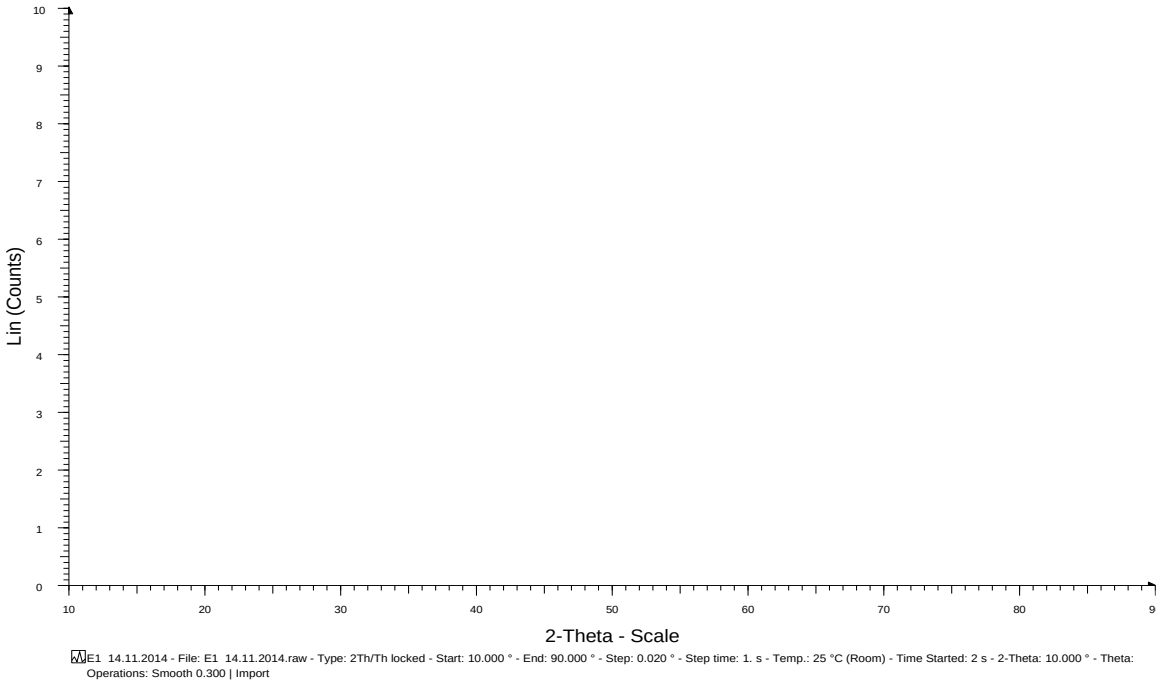
$2{,}99BaCO_3 + 0{,}005Sm_2O_3 + 2H_3BO_3 \longrightarrow Ba_{3-0,01}B_2O_6{:}0{,}01Sm^{3+} + 2{,}99\ CO_2 + 3\ H_2O$

$Ba_3B_2O_6$:%1 Sm^{3+}' ışıldarının elde edilmesi için gerekli maddeler yukarıda veriler tepkime gereğince stokiyometrik oranlarda alınıp agat havanda 2 saat öğütüldü. Karışımın DTA/TG termogram verilerinden yararlanarak 1000 ºC'de 6 saat katı hal tepkimesi sonucunda XRD toz deseni ölçümlerinin değerlendirilmesi ile istenilen katı çözeltinin elde edilmediği belirlendi. Daha sonra aynı sıcaklıkta 48 saat kül fırınına koyuldu. 48 saat kül fırınında kalan numunenin bu süre sonunda eridiği belirlendi. 48 saat gibi uzun sürede erime gerçekleştiğinden süre kısaltılarak erimenin önüne geçildi. Son olarak numune 1150 ºC'de 6 saatliğine kül fırınına koyuldu, oluşan ışıldarın XRD toz deseni verilerine bakıldı.



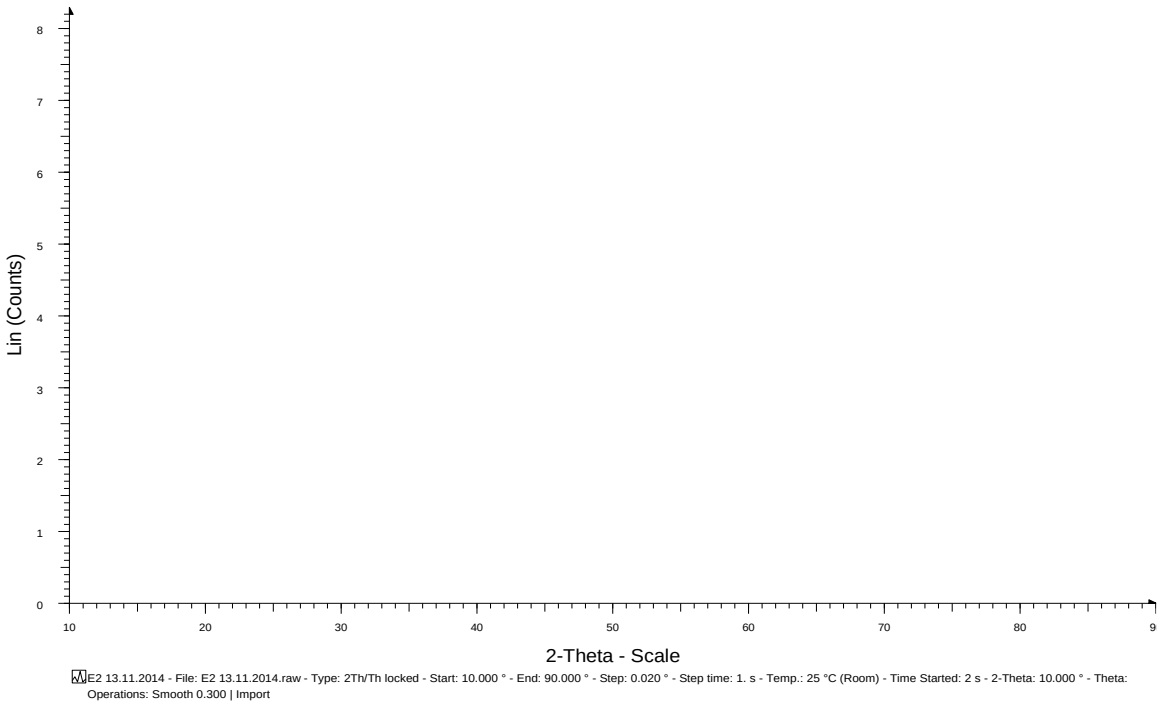
Şekil-3.32. $Ba_3B_2O_6$:%1 Sm^{3+} sisteminin TG/DTG/DTA eğrileri

Teorik olarak yapılan hesaplamalar sonucunda %18,3925 CO_2 ve % 7,5539 H_2O çıkışı olduğu görüldü Termogramların değerlendirilmesi ile deneysel ve teorik değerlerin uyumlu olduğu tespit edildi.



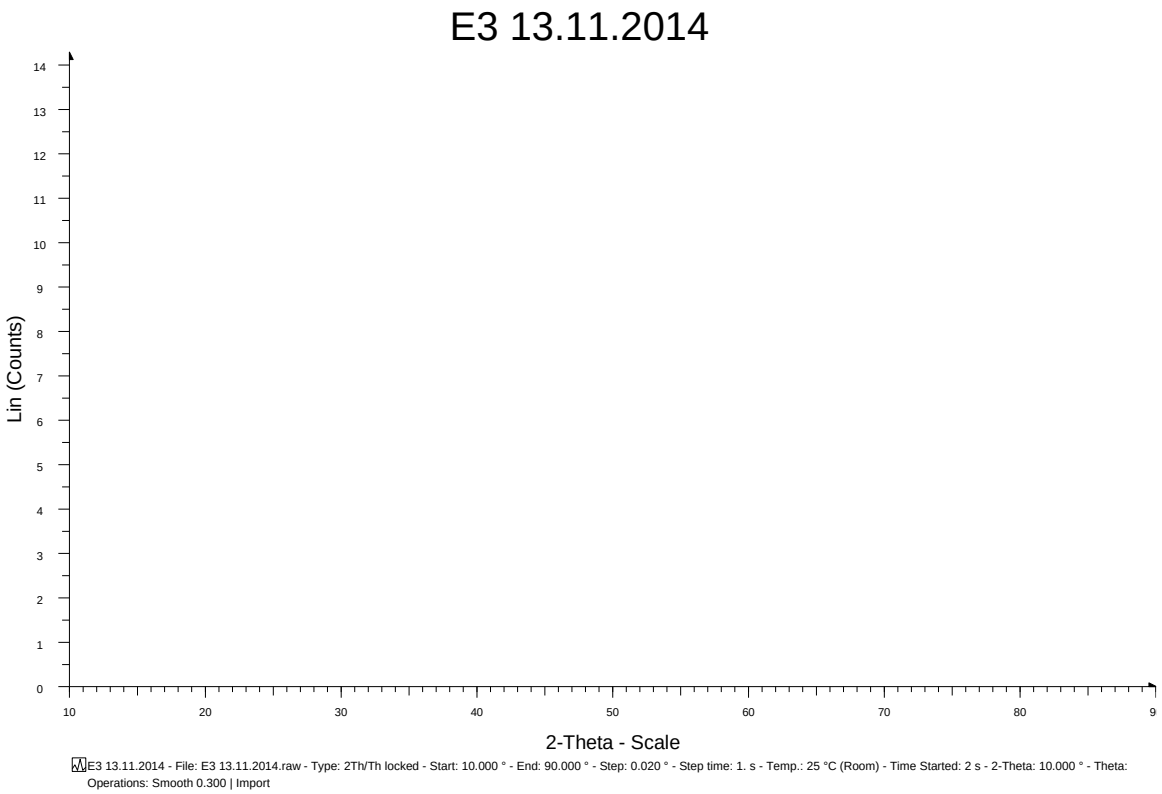
Şekil-3.33. $Ba_3B_2O_6$:%1 Sm^{3+} 1150ºC'de ısıl işlemler sonucunda kaydedilen toz deseni

$Ba_3B_2O_6$:%5 Sm^{3+}'ışıldarının elde edilmesi için $BaCO_3$, Sm_2O_3, ve H_3BO_3' ten stokiyometrik oranda alınıp agat havanda 2 saat öğütüldü. 1000 ºC'de 6 saat ve 1000 ºC'de 48 saatliğine kül fırınına koyuldu 48 saat süreyle kül fırınına koyulan numune eridi. Erimenin önlenmesi için süre kısaltıldı. Son olarak 1150 ºC'de 6 saatliğine kül fırınına koyuldu, oluşan ışıldarın XRD toz deseni incelendi.

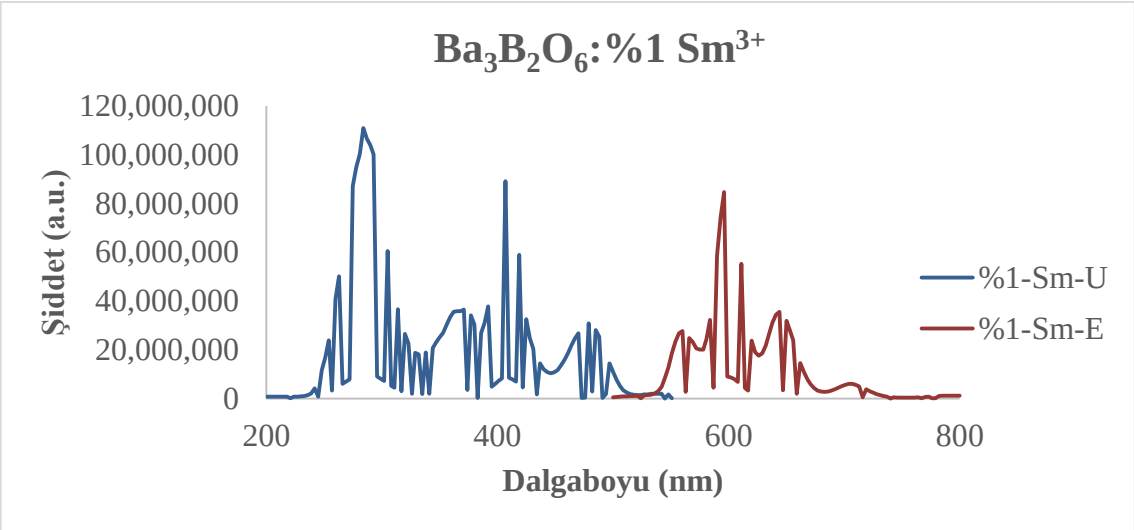


Şekil-3.34. $Ba_3B_2O_6$:%5 Sm^{3+} 1150 ºC'de ısıl işlemler sonucunda kaydedilen toz deseni

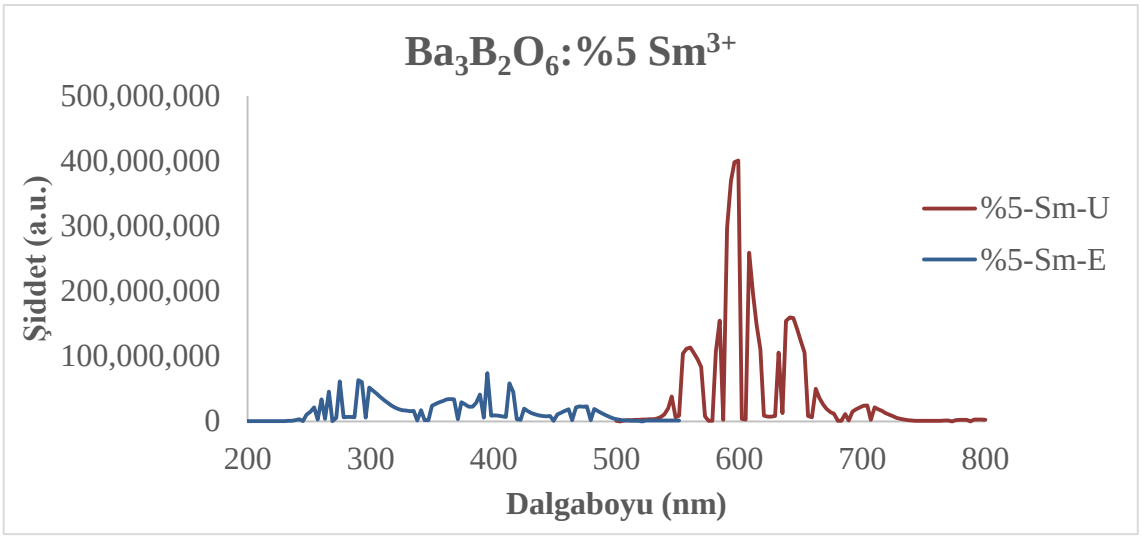
$Ba_3B_2O_6$:%10 Sm^{3+}'ışıldarının elde edilmesi için $BaCO_3$, Sm_2O_3, ve H_3BO_3' ten stokiyometrrik oranda alınıp agat havanda 2 saat öğütüldü. 1000 ºC'de 48 saatliğine kül fırınına koyuldu 48 saat süreyle koyulan numune eridi. Erimenin önlenmesi için süre kısaltıldı. Son olarak 1150ºC'de 6 saatliğine koyuldu, oluşan ışıldarın X-ışını toz difraksiyon desenlerine bakıldı.



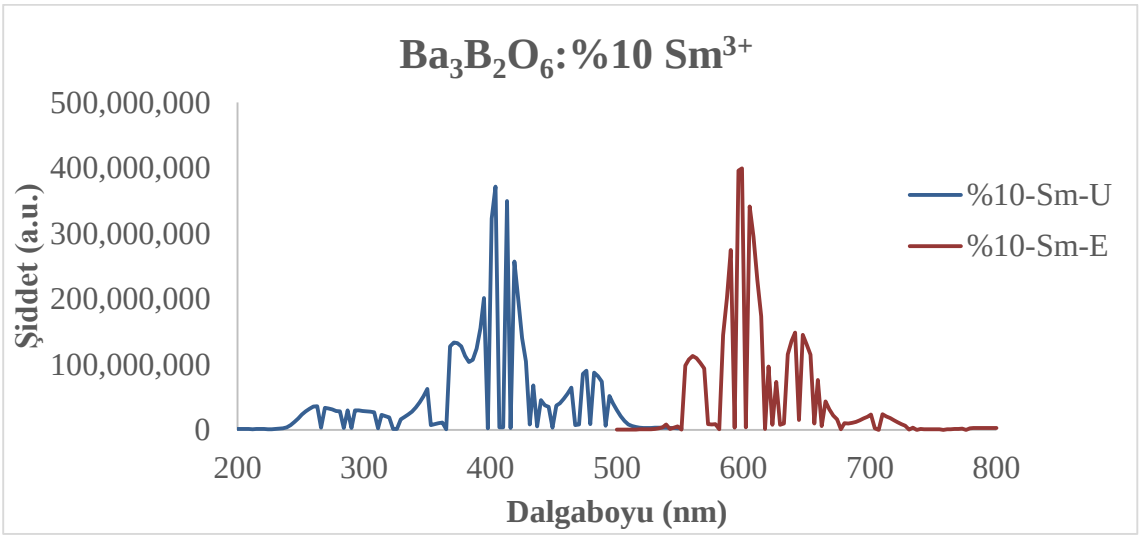
Şekil-3.35. $Ba_3B_2O_6$:%10 Sm^{3+} 1150ºC'de ısıl işlem sonucunda kaydedilen toz deseni



Şekil-3.36. $Ba_3B_2O_6$:%1 Sm^{3+} kristal sisteminin ışıma ve uyarılma grafiği



Şekil-3.37. $Ba_3B_2O_6$:%5 Sm^{3+} kristal sisteminin ışıma ve uyarılma grafiği

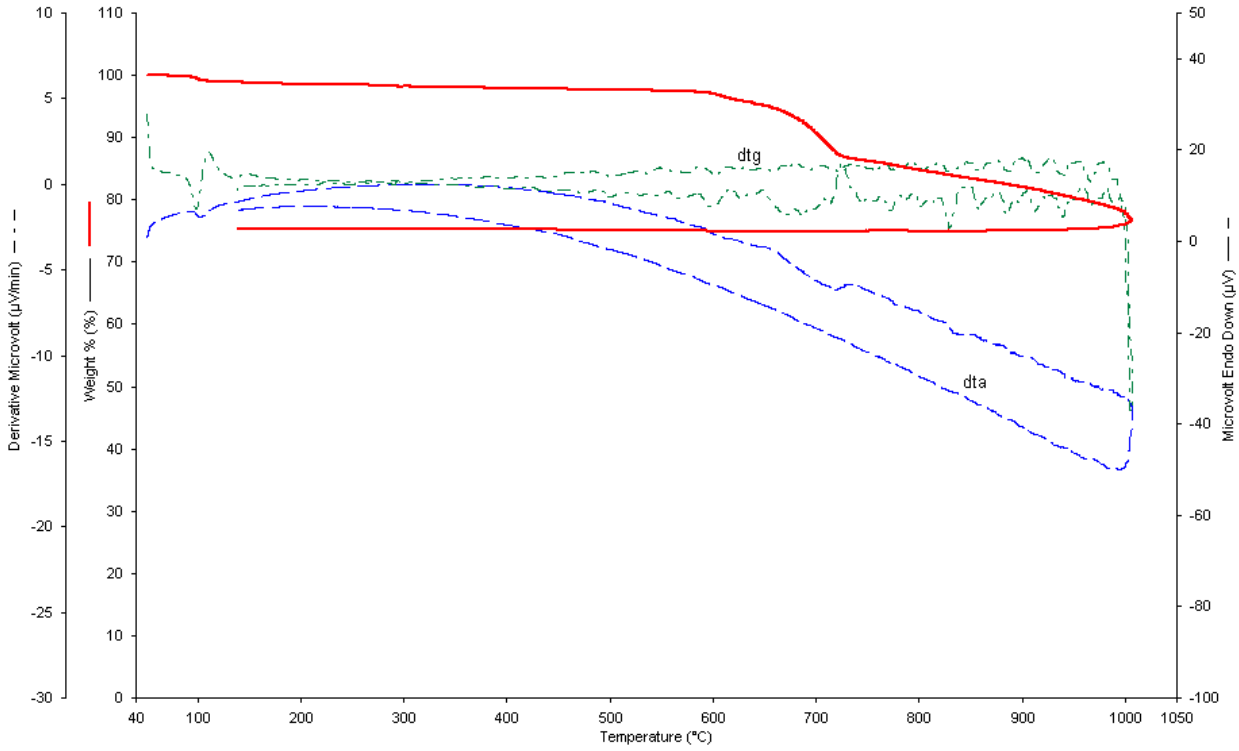


Şekil-3.38. $Ba_3B_2O_6$:%10 Sm^{3+} kristal sisteminin ışıma ve uyarılma grafiği

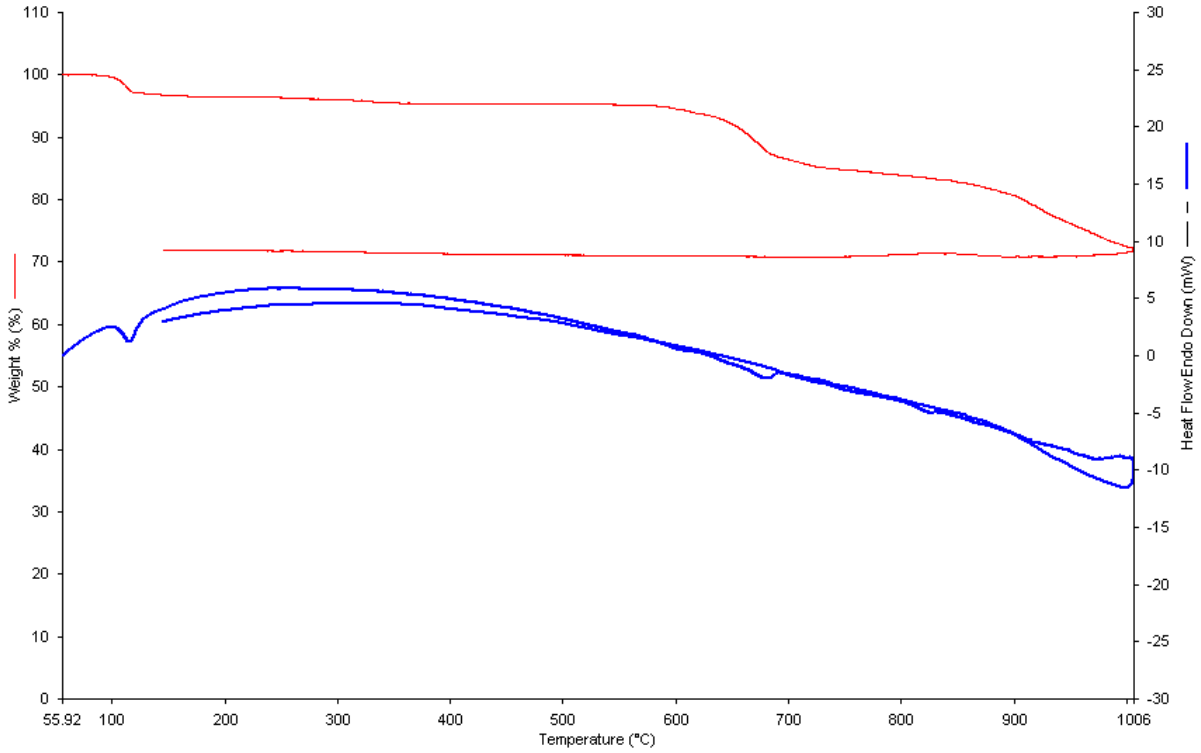
Bu sistemde %5 Sm^{3+} katkısı ile en yüksek ışıma şiddetine ulaşıldığı belirlendi.

3.5. $Ba_2Ca(BO_3)_2$: Gd^{3+} ışıldar sisteminin incelenmesi

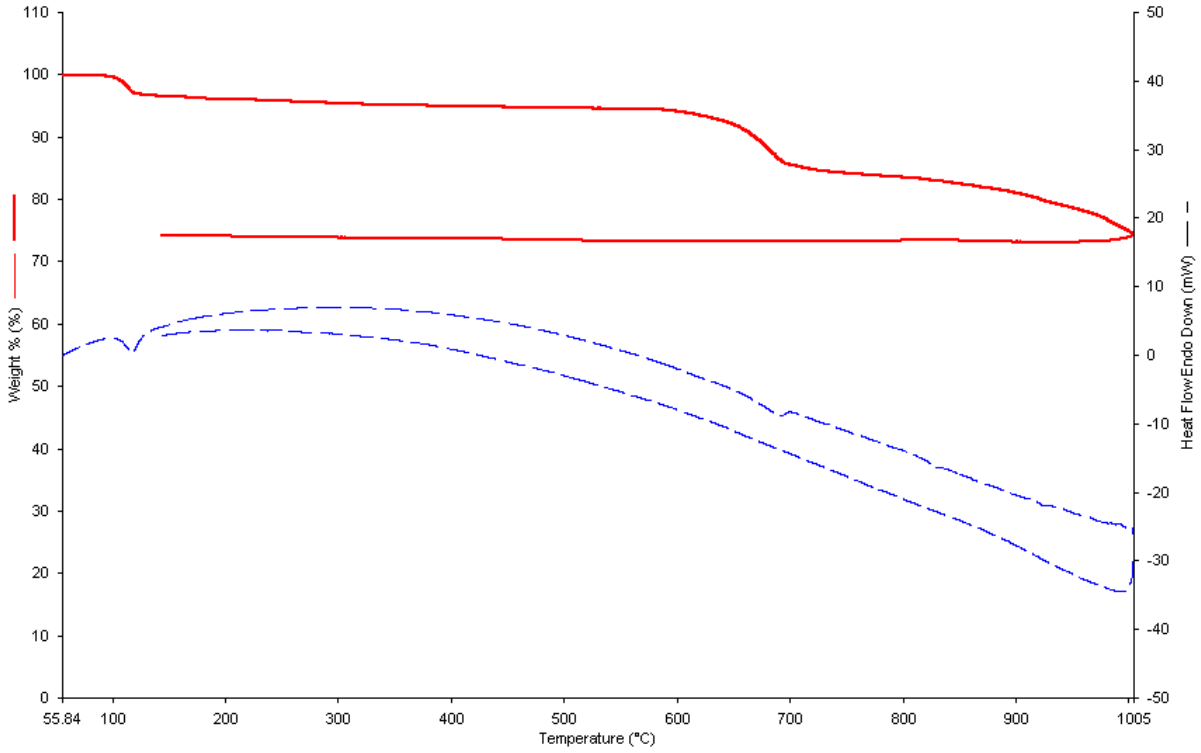
$BaCO_3$, $CaCO_3$, B_2O_3, Gd_2O_3 başlangıç maddelerinden stokiyometrik oranlarda alınan katılar agat havanda 2 saat öğütüldü ve elde edilen karışımın termal davranışları TG/DTA sistemi ile incelendi. TG/DTA termal analiz sonuçları Şekil-3.39,40,41.'deki termogramda görülmektedir.



Şekil-3.39. $Ba_2Ca(BO_3)_2$ %1 Gd^{3+} katkılanması neticesinde oluşan DTA/TG termogramı.

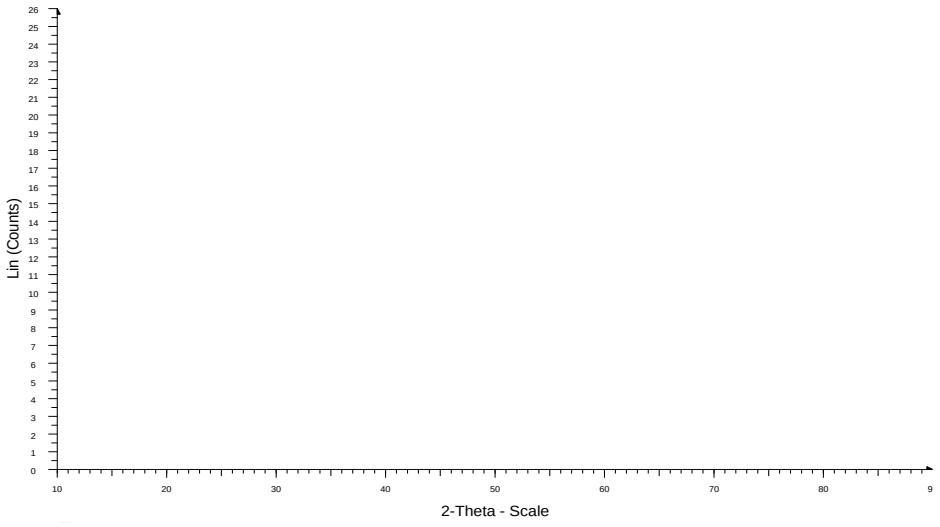


Şekil-3.40. $Ba_2Ca(BO_3)_2$ %5 Gd^{3+} katkılanması neticesinde oluşan DTA/TG termogramı

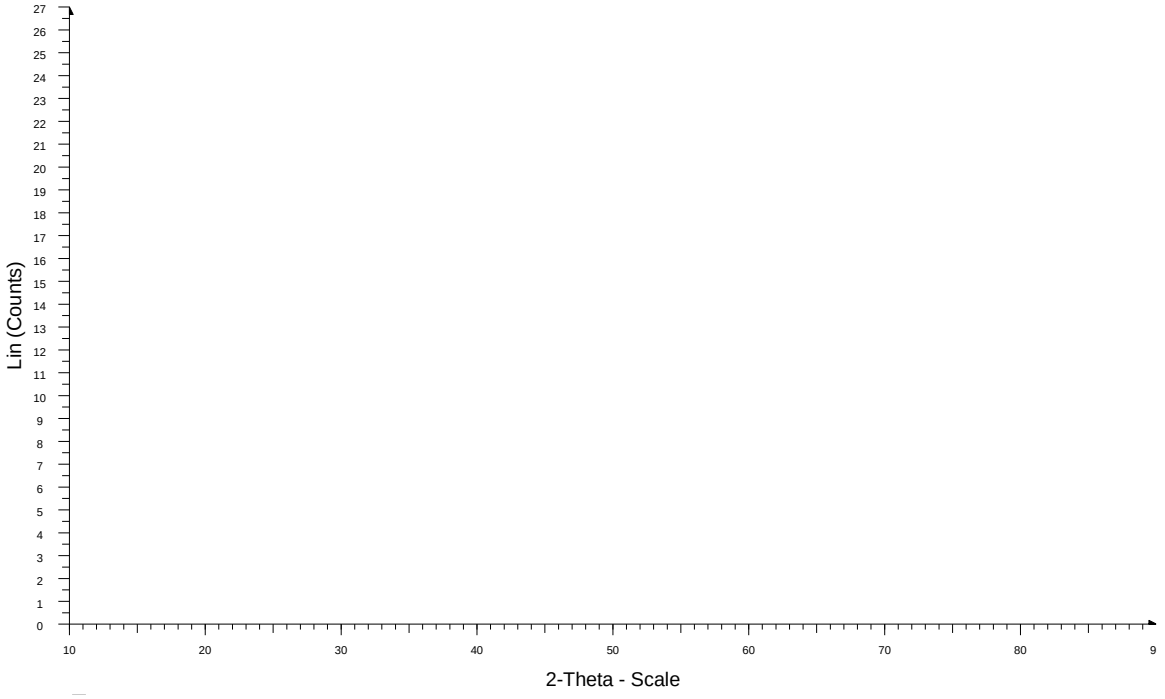


Şekil-3.41. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %10 'luk Gd^{3+} katkılanması neticesinde oluşan termogram

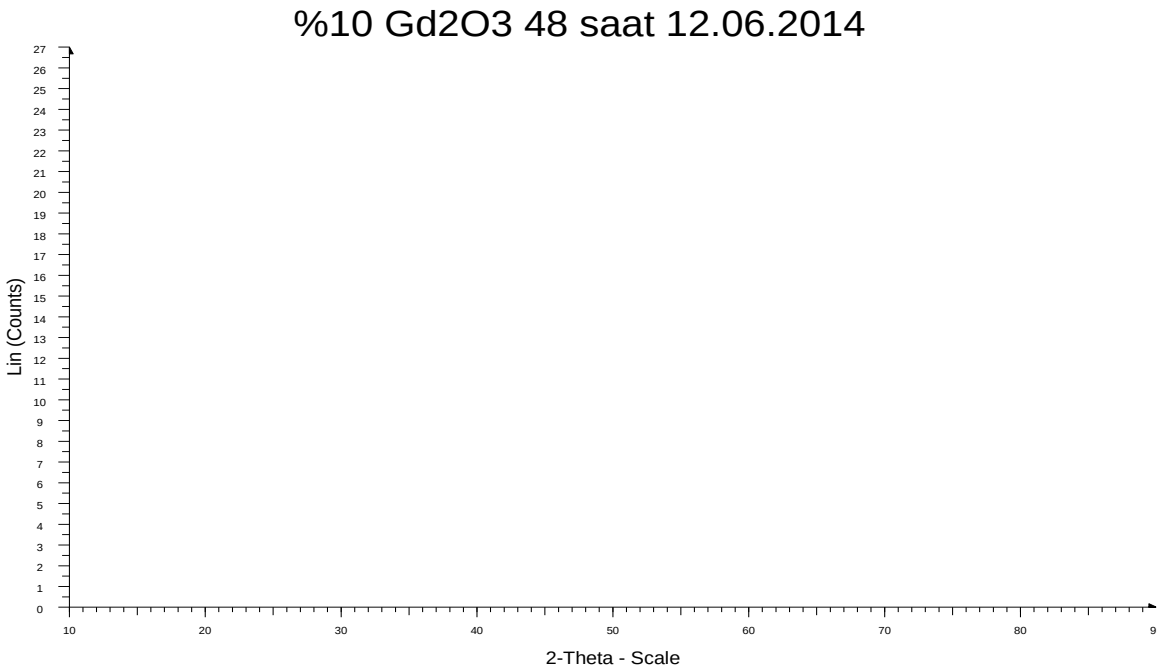
2 saat mekanik öğütme uygulanan karışımlara, TG/DTA eğrilerinden elde edilen bilgilere göre 780 ^{o}C sıcaklıkta ön ısıtma, kül fırınında 48 saat süre ile 820 ^{o}C katı hal tepkimesi gerçekleştirildi. Katılar ısıl işlemden sonra agat havanda tekrar öğütüldü ve x-ışını toz difraksiyon desenleri kaydedildi. Kaydedilen toz desenleri Şekil-3.42,43,44.' de görülmektedir.



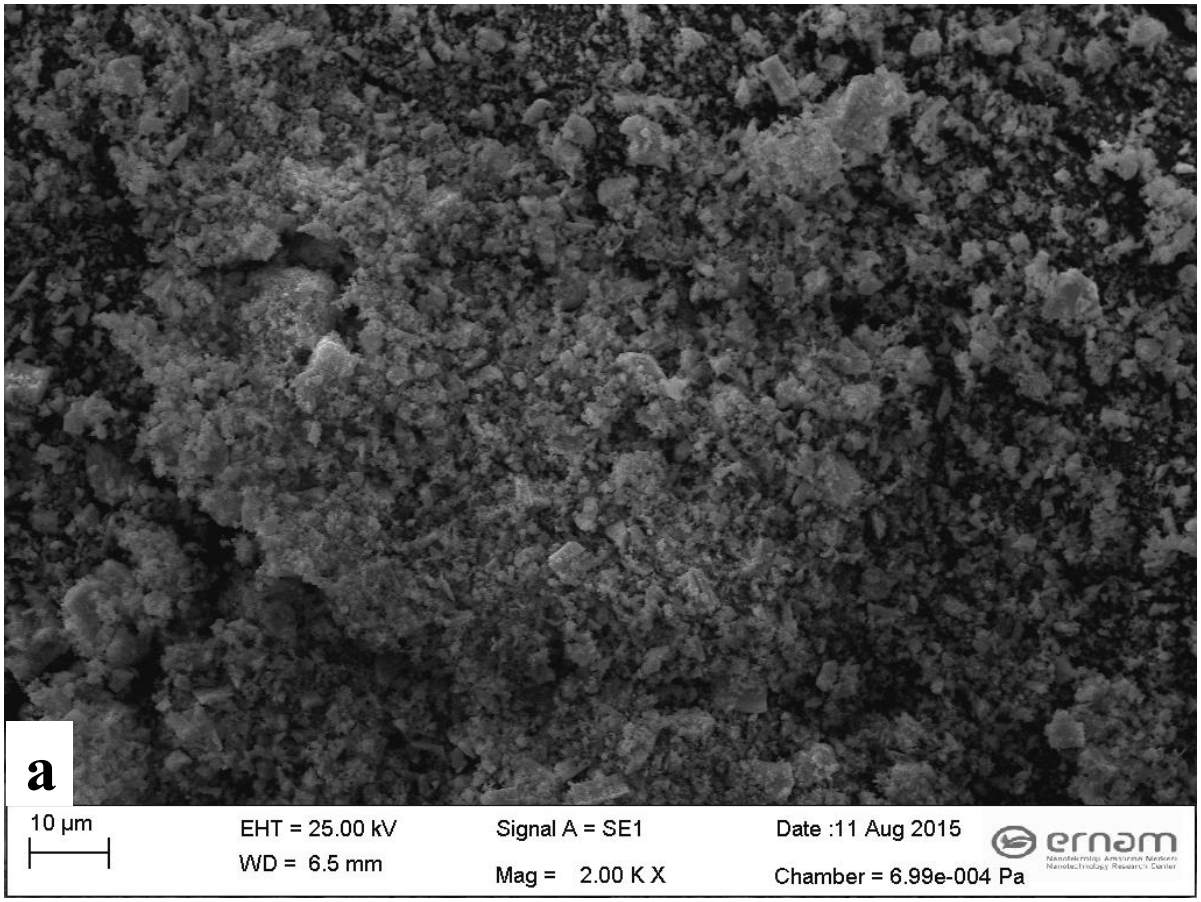
Şekil-3.42. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %1 Gd^{3+} 820^{o}C'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni

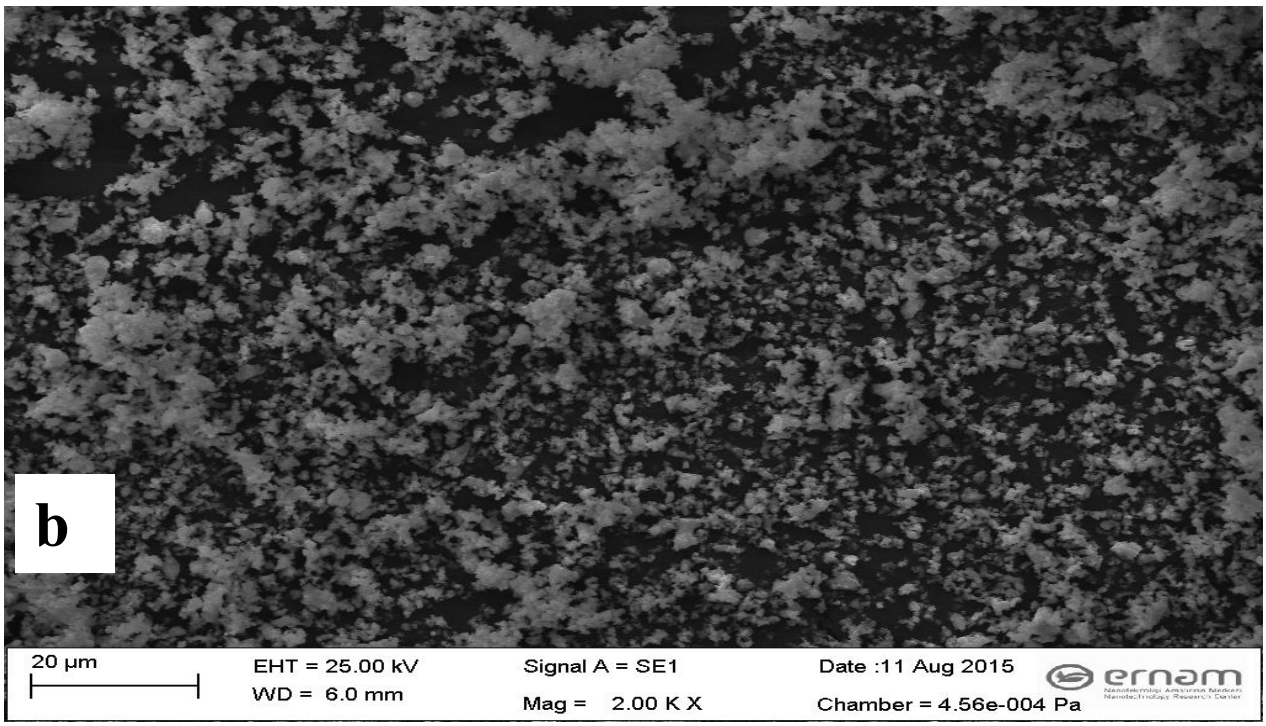


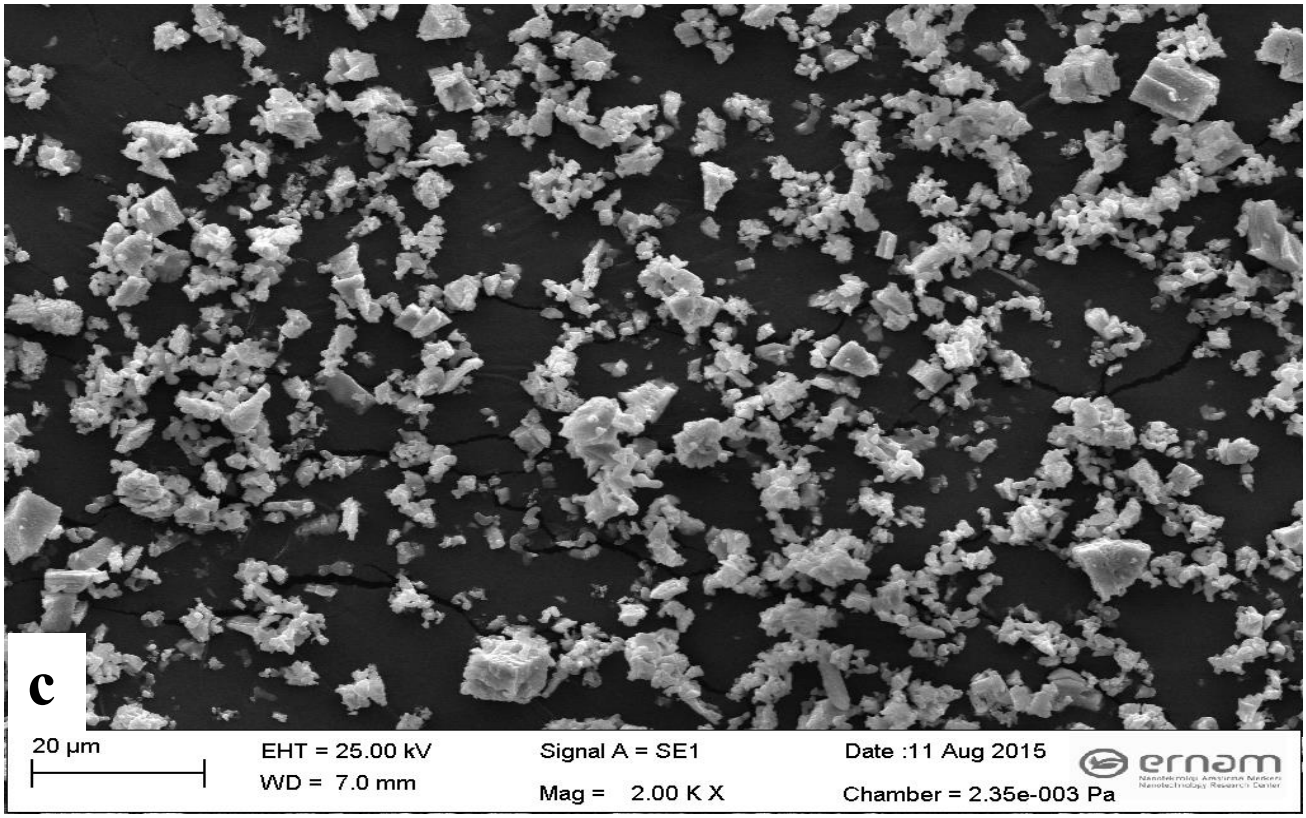
Şekil-3.43. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %5 Gd^{3+} 820ºC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni



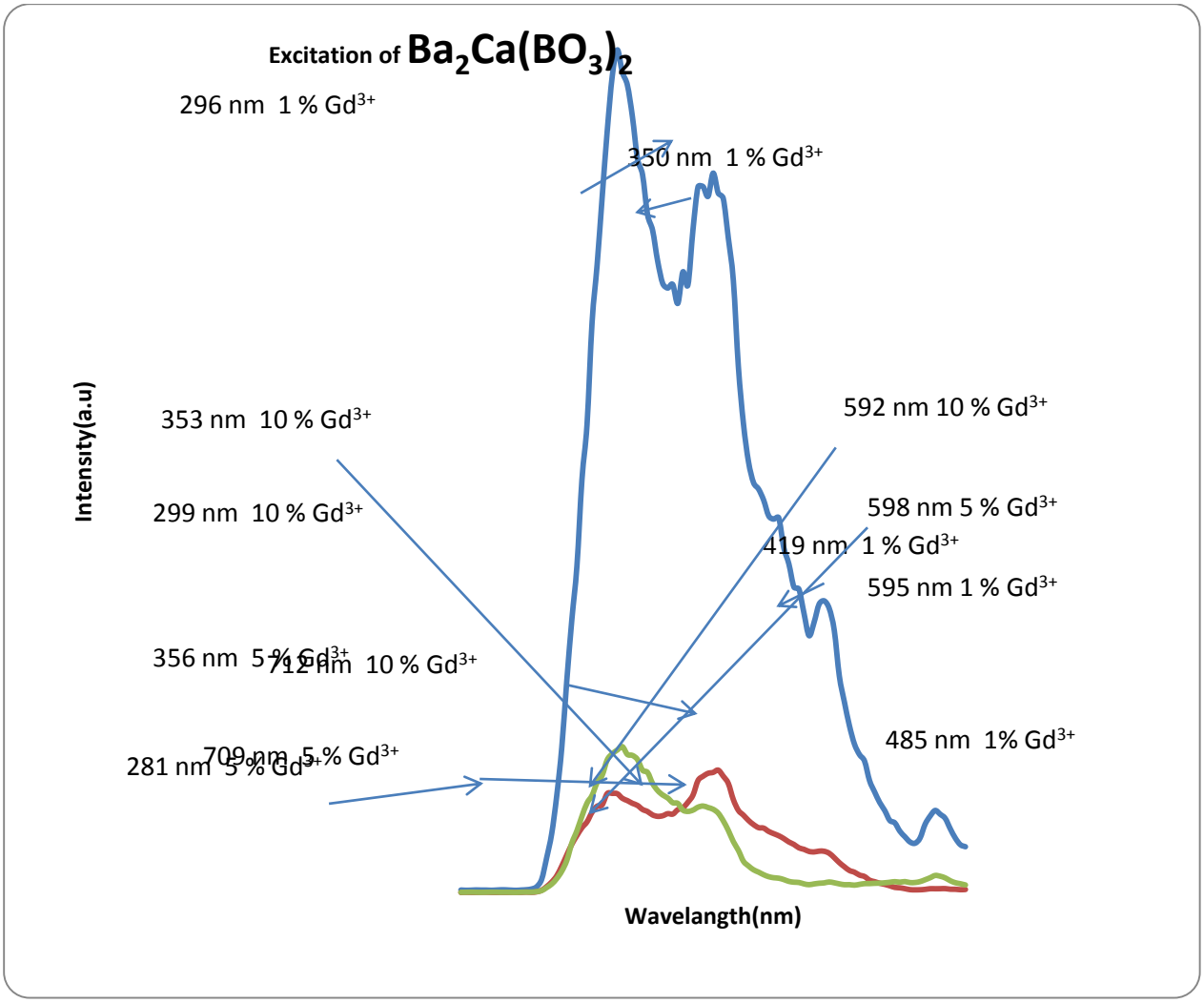
Şekil-3.44. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %10 Gd^{3+} 820 ºC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen XRD toz deseni

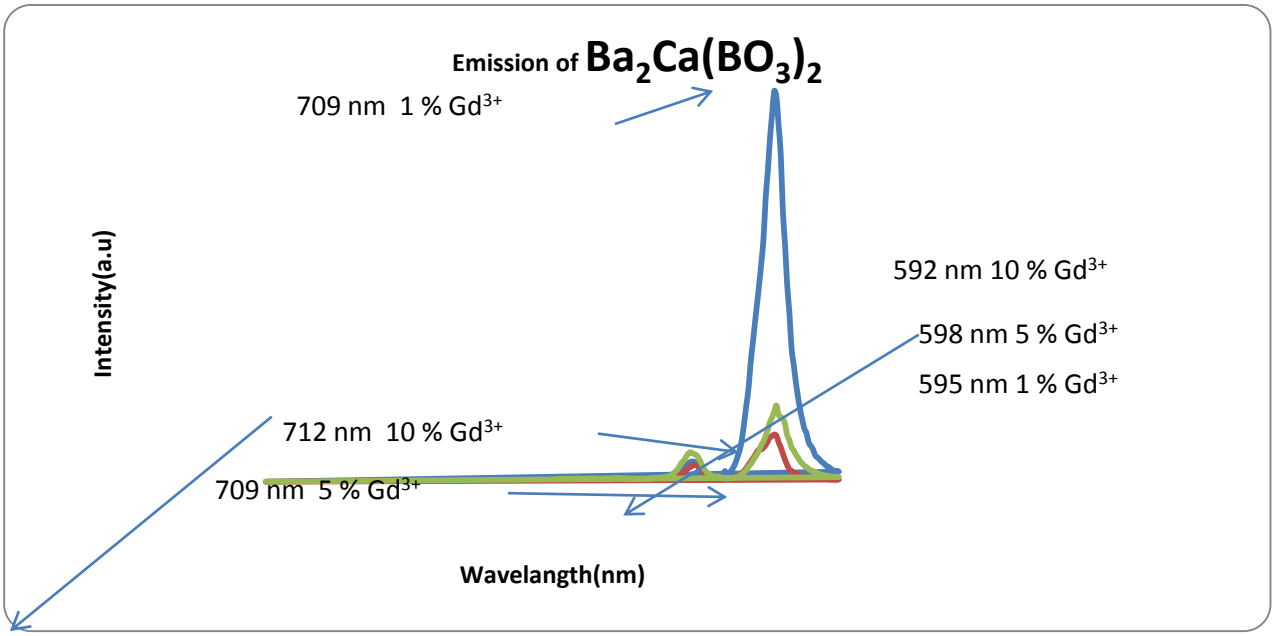

a
10 µm
EHT = 25.00 kV
WD = 6.5 mm
Signal A = SE1
Mag = 2.00 K X
Date :11 Aug 2015
Chamber = 6.99e-004 Pa
ernam


b
20 µm
EHT = 25.00 kV
WD = 6.0 mm
Signal A = SE1
Mag = 2.00 K X
Date :11 Aug 2015
Chamber = 4.56e-004 Pa
ernam


c
20 µm
EHT = 25.00 kV
WD = 7.0 mm
Signal A = SE1
Mag = 2.00 K X
Date :11 Aug 2015
Chamber = 2.35e-003 Pa
ernam

Şekil-3.45. SEM görüntüleri (a) % 1 mol Gd^{3+} katkılı $Ba_2Ca(BO_3)_2$ (b) % 5 mol Gd^{3+} katkılı $Ba_2Ca(BO_3)_2$ (c) % mol Gd^{3+} katkılı $Ba_2Ca(BO_3)_2$.



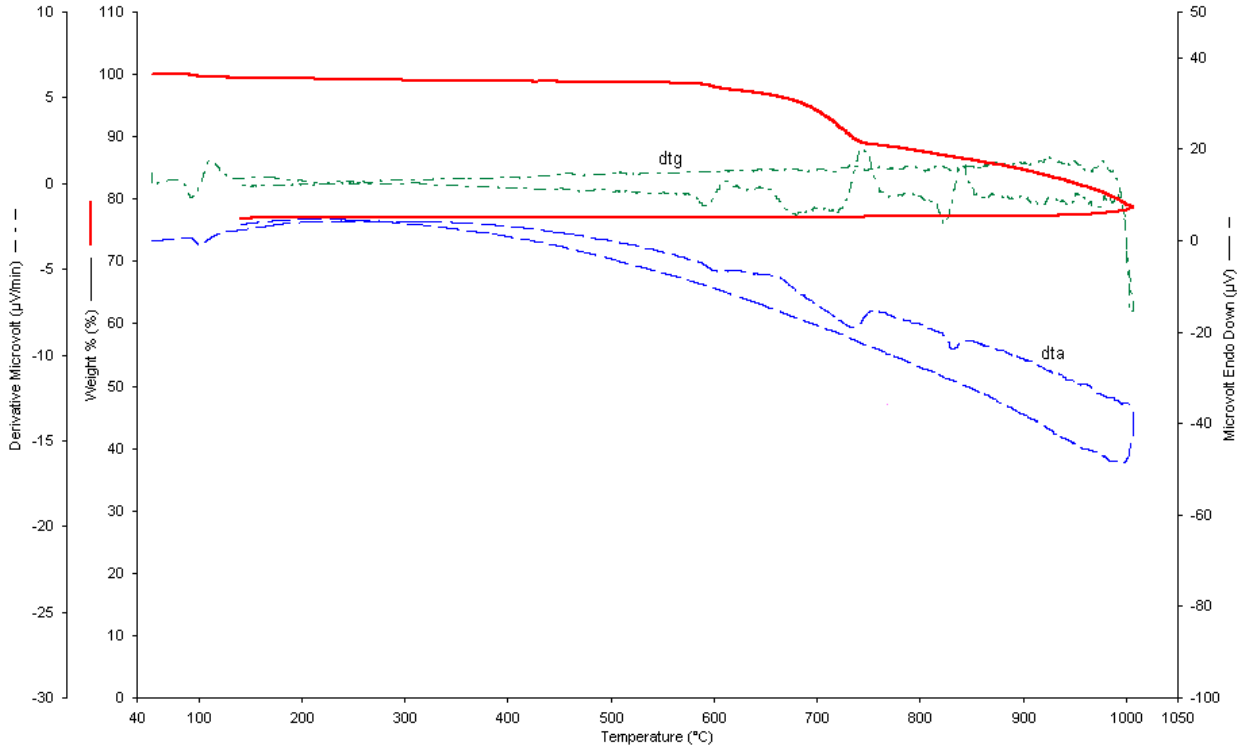


Şekil-3.46. %1 %5, %10 mol Gd^{3+} katkılanan $Ba_2Ca(BO_3)_2$ ışıldarının PL spektrumu

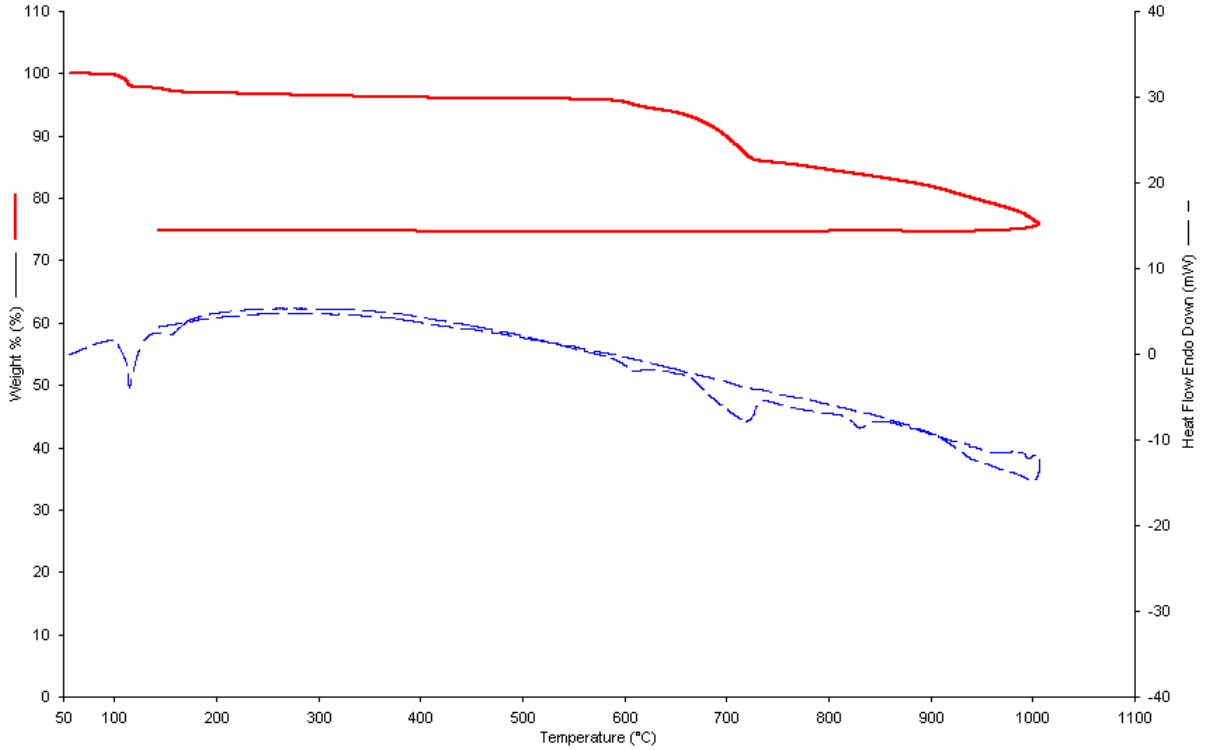
Fotoluminesans çalışmaları sonucunda %1 Gd^{3+} katkılı ışıldarın diğerlerine göre çok daha şiddetli ışıma yaptığı belirlendi.

3.6. $Ba_2Ca(BO_3)_2$: Sm^{3+} ışıldar sisteminin incelenmesi

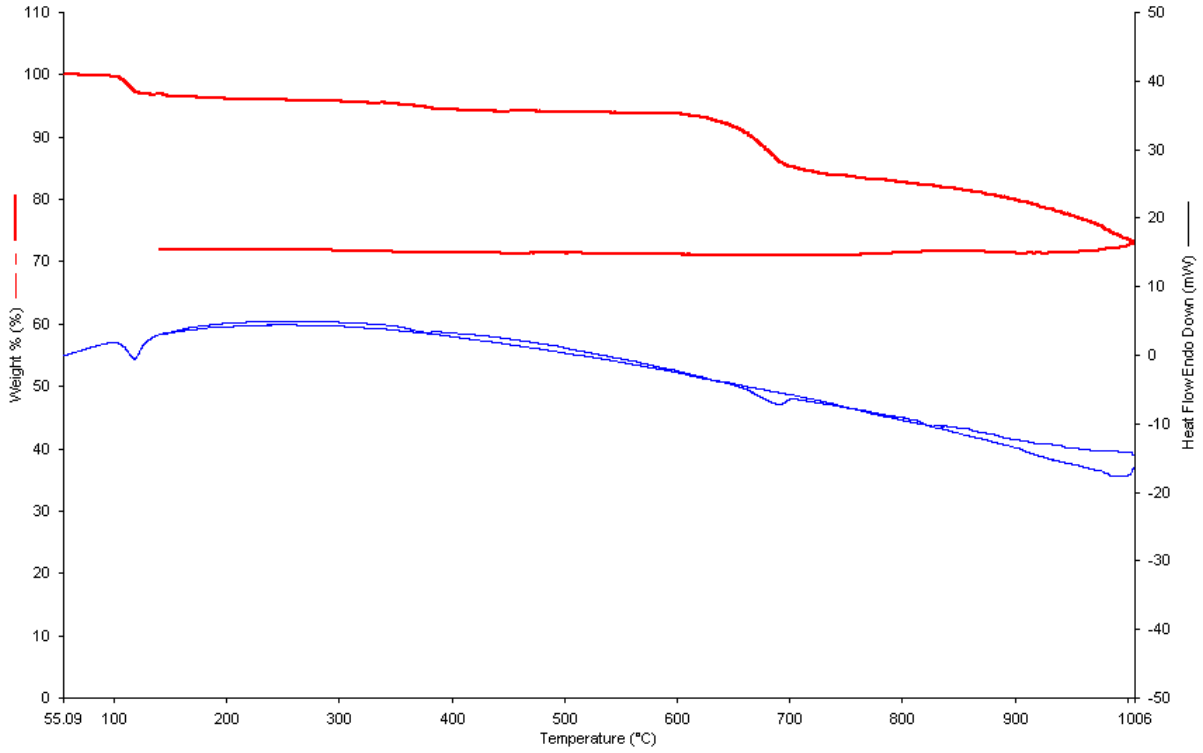
$BaCO_3$, $CaCO_3$, B_2O_3, Sm_2O_3 başlangıç maddelerinden stokiyometrik oranlarda alınan katılar agat havanda 2 saat öğütüldü ve elde edilen karışımın termal davranışları TG/DTA sistemi ile incelendi. TG/DTA termal analiz sonuçları Şekil-3.47,48,49.' daki termogramda görülmektedir.



Şekil-3.47. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %1'lik Sm^{3+} katkılanması neticesinde oluşan termogram.

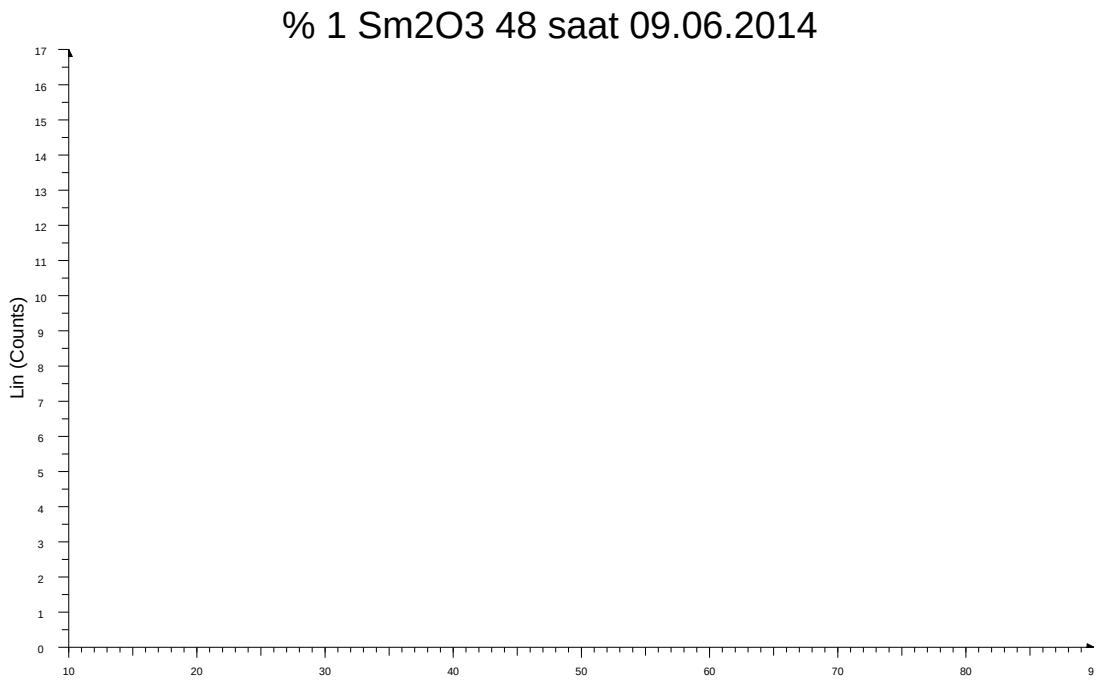


Şekil-3.48. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %5'lik Sm^{3+} katkılanması neticesinde oluşan termogram.

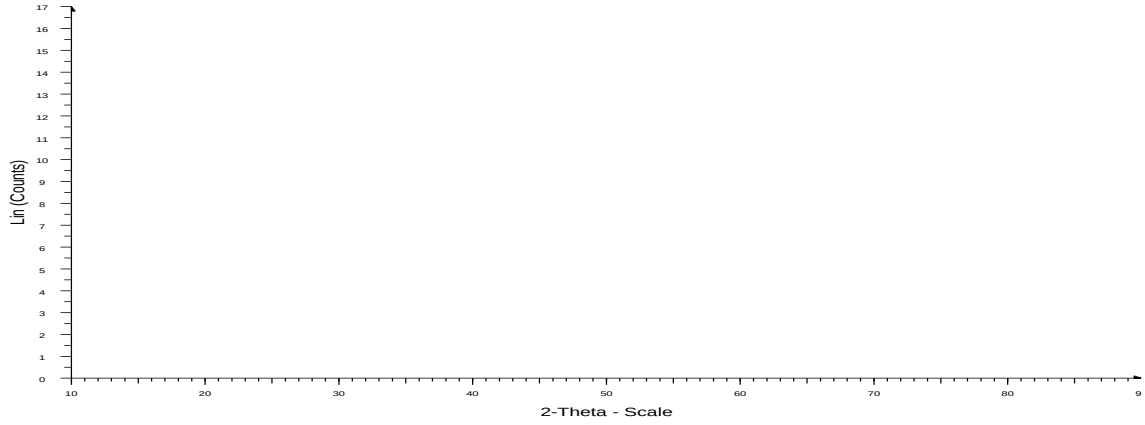


Şekil-3.49. $Ba_2Ca(BO_3)_2$:%10 Sm^{3+} DTA/TG termogramı

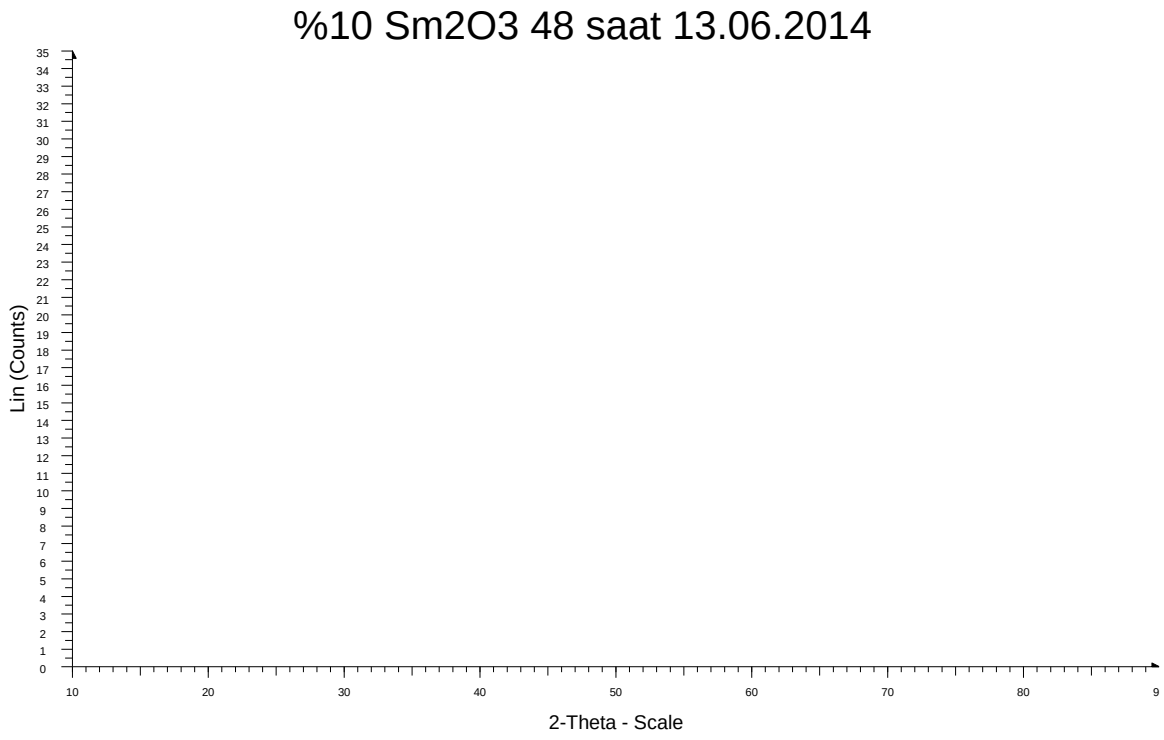
2 saat mekanik öğütme uygulanan karışımlara, TG/DTA eğrilerinden elde edilen bilgilere göre 780 ºC sıcaklıkta ön ısıtmadan sonra, kül fırınında 48 saat süre ile 820 ºC katı hal tepkimesi gerçekleştirildi. Katılar ısıl işlemden sonra agat havanda tekrar öğütüldü ve x-ışını toz difraksiyon desenleri kaydedildi. Kaydedilen XRD toz desenleri Şekil-3.50-51,52.' de görülmektedir.



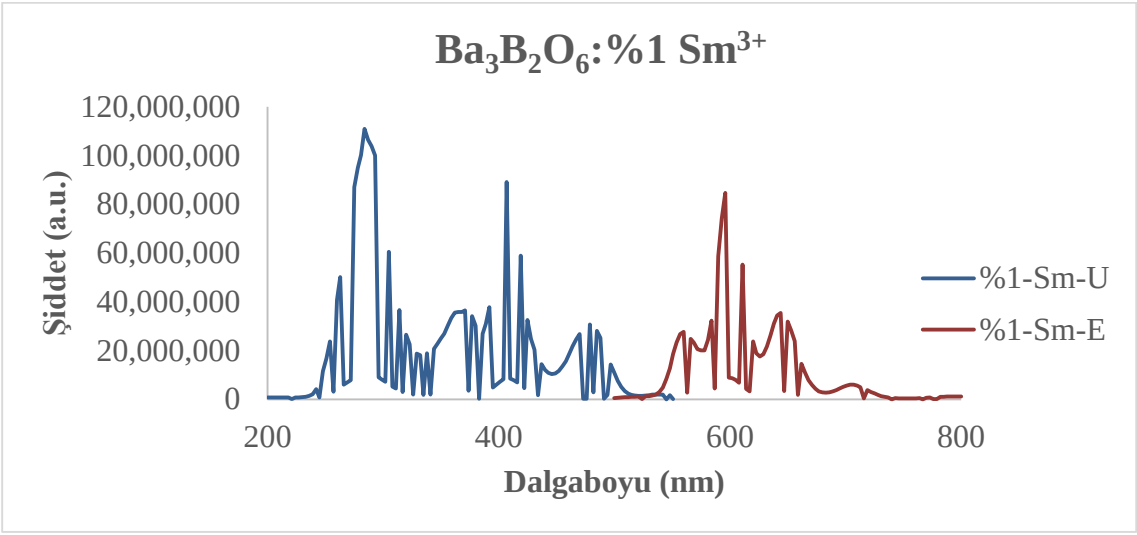
Şekil-3.50. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %1 Sm^{3+} 820ºC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni.



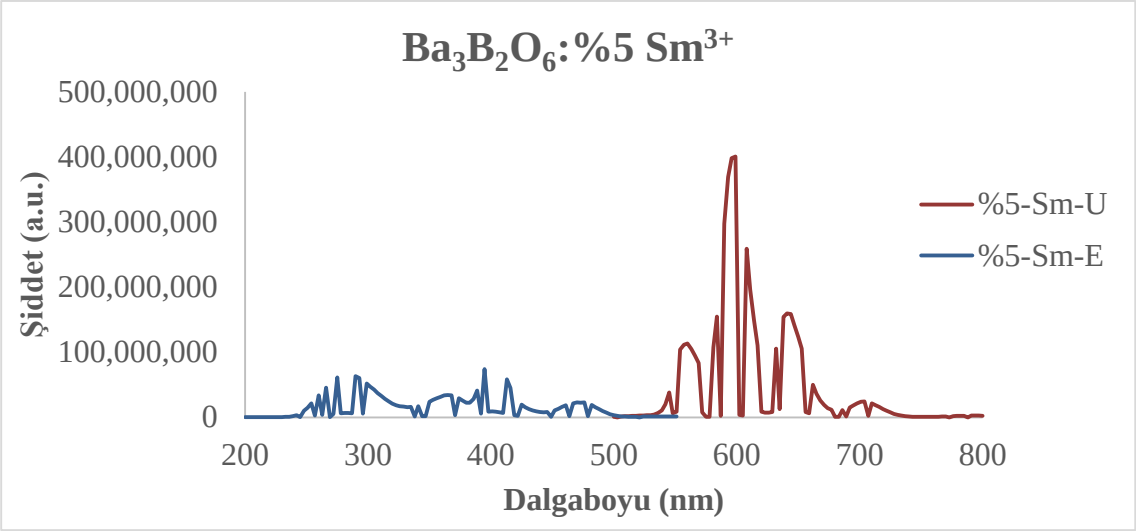
Şekil-3.51. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %5 Sm^{3+} 820 ºC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni.



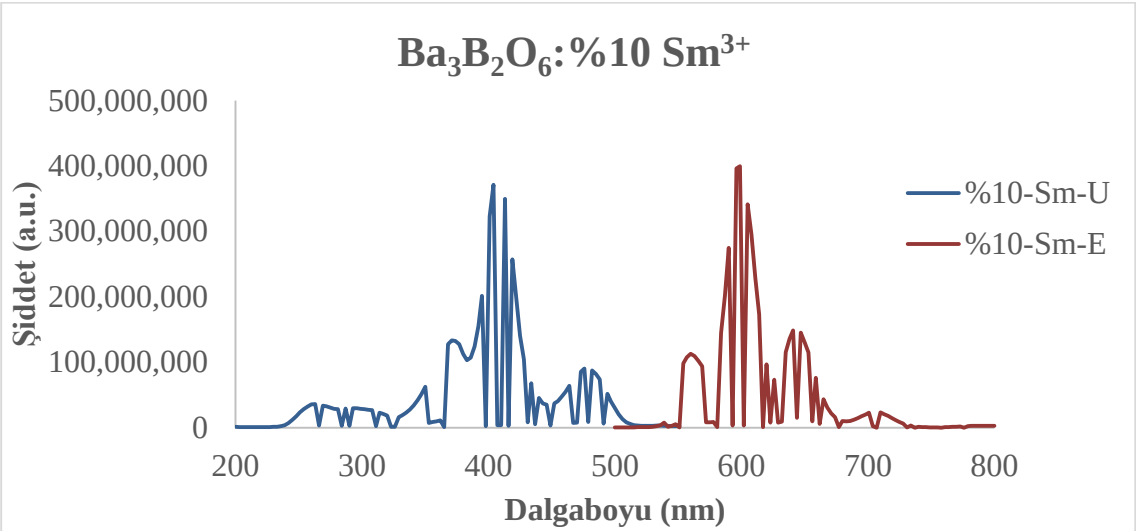
Şekil-3.52. 12. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %10 Sm^{3+} 820 ^oC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni.



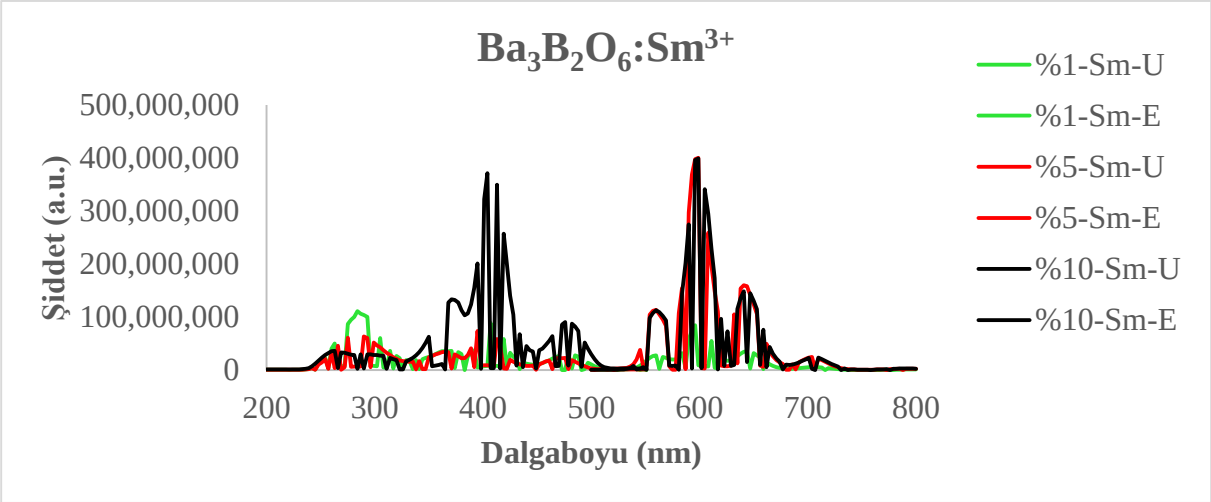
Şekil-3.53. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %1 Sm^{3+} sisteminin uyarma ve ışıldama grafiği



Şekil-3.54. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %5 Sm^{3+} sisteminin uyarma ve ışıldama grafiği



Şekil-3.55. $Ba_2Ca(BO_3)_2$' a %10 Sm^{3+} sisteminin uyarma ve ışıldama grafiği

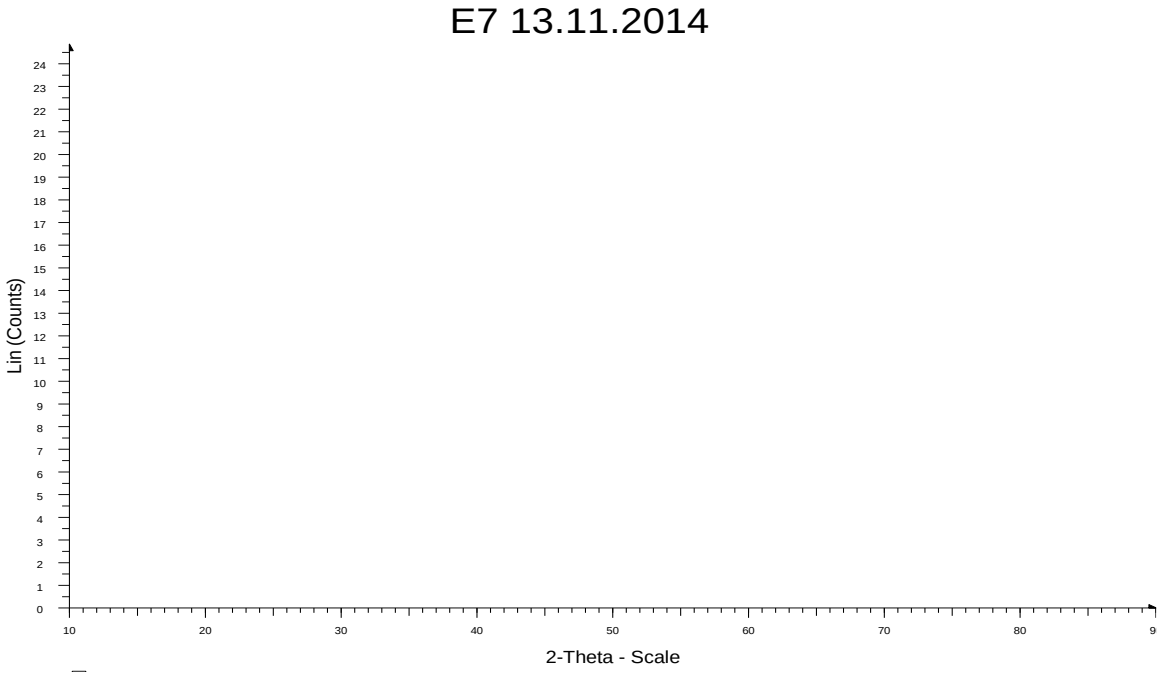


Şekil-3.56. $Ba_2Ca(BO_3)_2$ Sm^{3+} farklı oranlarda katkılamanın uyarma ve ışıldamaya etkisi

Işıldar sisteminin fotuluminesans çalışmalı sonucunda %10 Sm^{3+} ve % 5 Sm^{3+} katkılı ışıldarların hemen hemen aynı şiddette ışıma yaptıkları belirlendi.

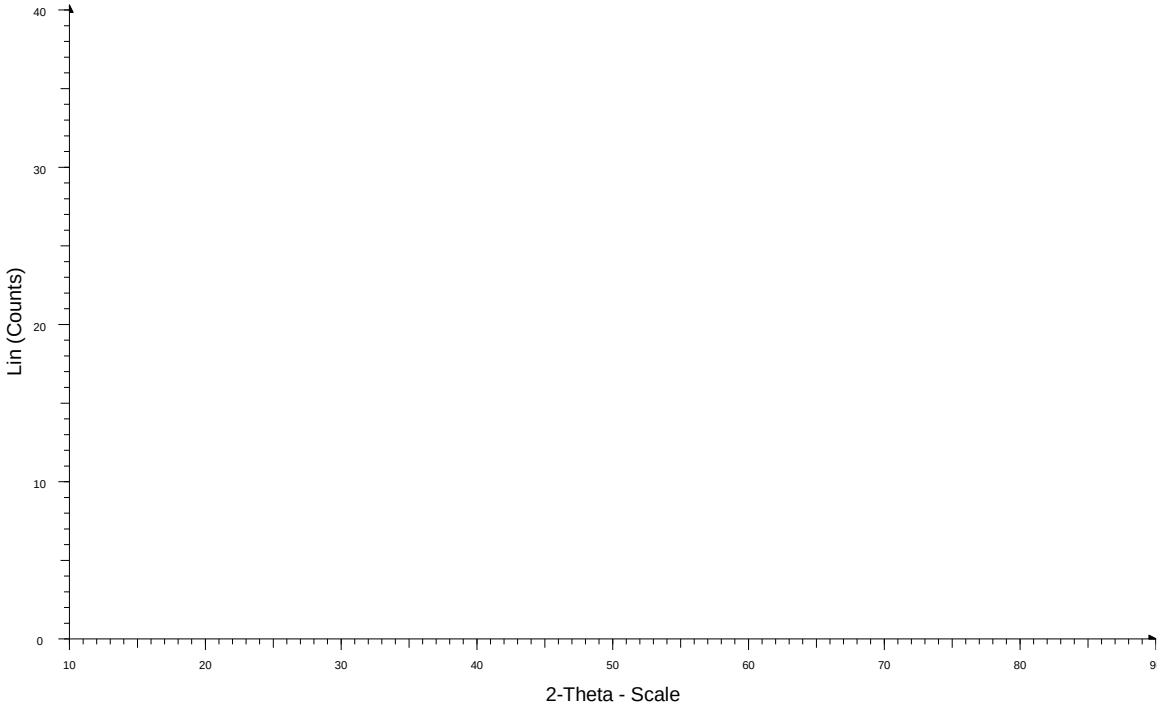
3.7. $Ca_3B_2O_6$: Gd^{3+} ışıldar sisteminin incelenmesi

$Ca_3B_2O_6$: %1 Gd^3 elde edilmesi için $CaCO_3$, Gd_2O_3, ve H_3BO_3' ten stokiyometrik oranda alınıp agat havanda 2 saat öğütüldü. 1000 ºC'de 6 saat kül fırınında ısıl işleme tabi tutulan maddenin alınan XRD toz deseni incelendiğinde maddenin henüz homojen yapıya ulaşmadığı görüldü. Daha uzun süre katı hal tepkimesi için 1000 ºC 48 saate kül fırınına koyuldu. Oluşan ışıldarın XRD toz deseni incelendi.



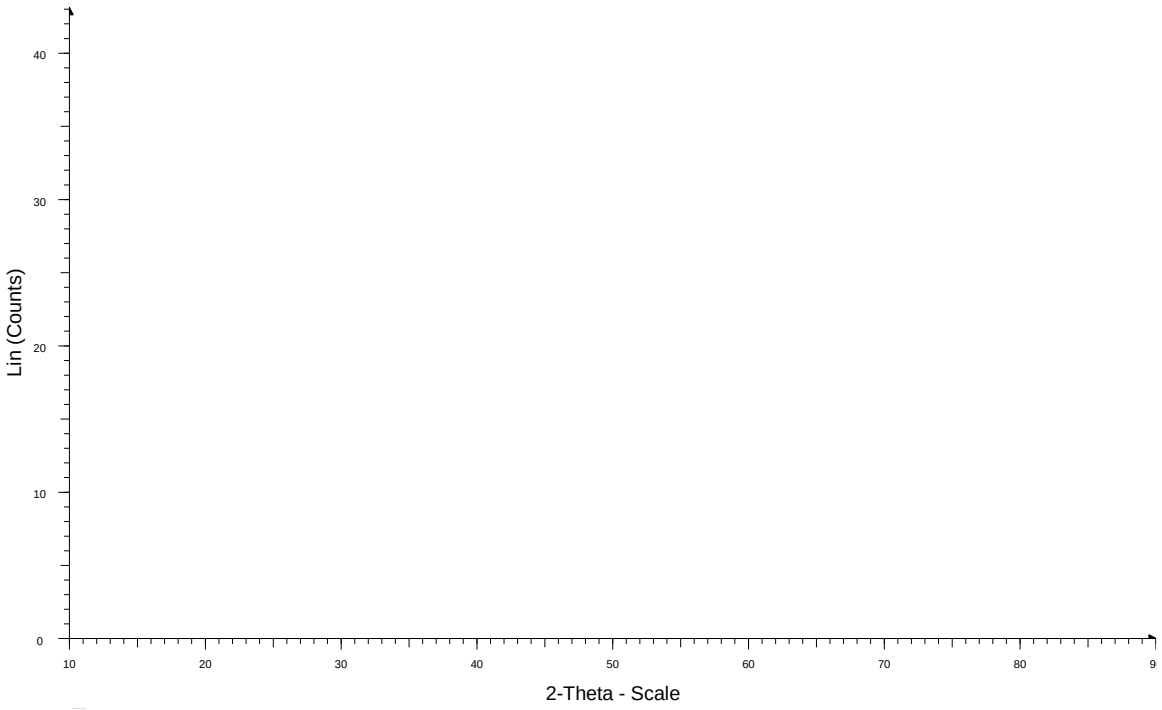
Şekil-3.57. $Ca_3B_2O_6$:%1 Gd^{3+} 1000 ºC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni

$Ca_3B_2O_6$:%5 Gd^{3+}ışıldarının elde edilmesi için $CaCO_3$, Gd_2O_3, ve H_3BO_3' ten stokiyometrik oranda alınıp agat havanda 2 saat öğütüldü. 1000 ºC'de 6 saat kül fırınında ısıl işleme tabi tutulan maddenin alınan XRD toz deseni incelendiğinde maddenin henüz homojen yapıya ulaşmadığı görüldü. Daha uzun süre katı hal tepkimesi için 1000 ºC 48 saate kül fırınına koyuldu. Oluşan ışıldarın XRD toz deseni incelendi.

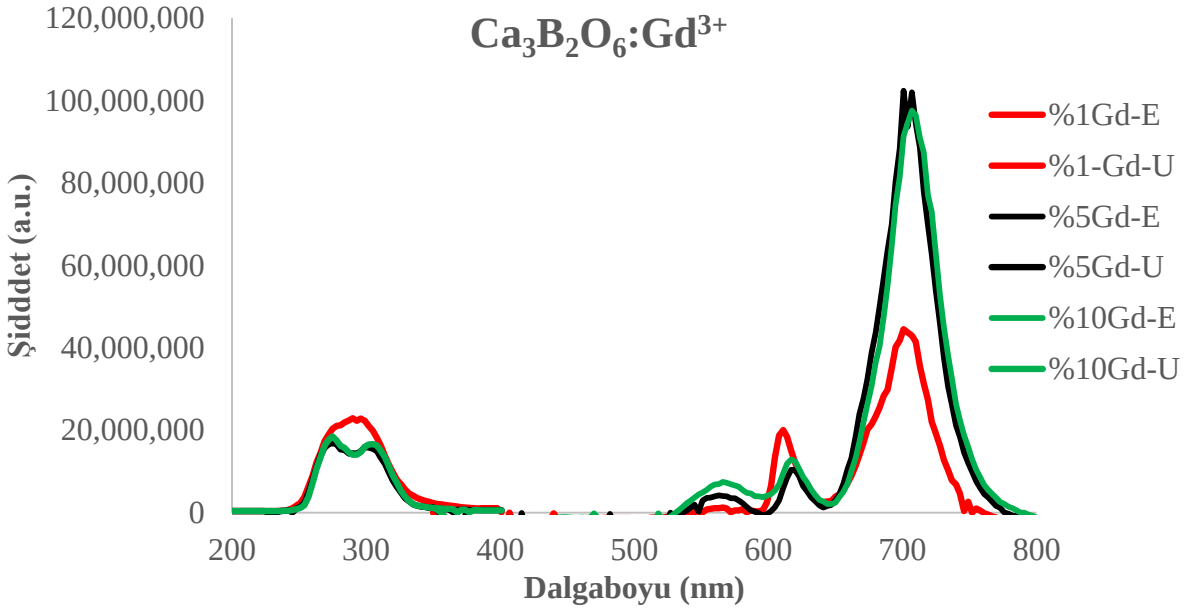


Şekil-3.58. $Ca_3B_2O_6$:%5 Gd^{3+} 1000 ºC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni

$Ca_3B_2O_6$:%10 Gd^{3+} ışıldarının elde edilmesi için $CaCO_3$, Gd_2O_3, ve H_3BO_3' stokiyometrik oranda alınıp agat havanda 2 saat öğütüldü. 1000 ºC'de 6 saat kül fırınında ısıl işleme tabi tutulan maddenin alınan XRD toz deseni incelendiğinde maddenin henüz homojen yapıya ulaşmadığı görüldü. Daha uzun süre katı hal tepkimesi için 1000 ºC 48 saate kül fırınına koyuldu. Oluşan ışıldarın XRD toz deseni incelendi.



Şekil-3.59. $Ca_3B_2O_6$:10 Gd^{3+} 1000ºC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni

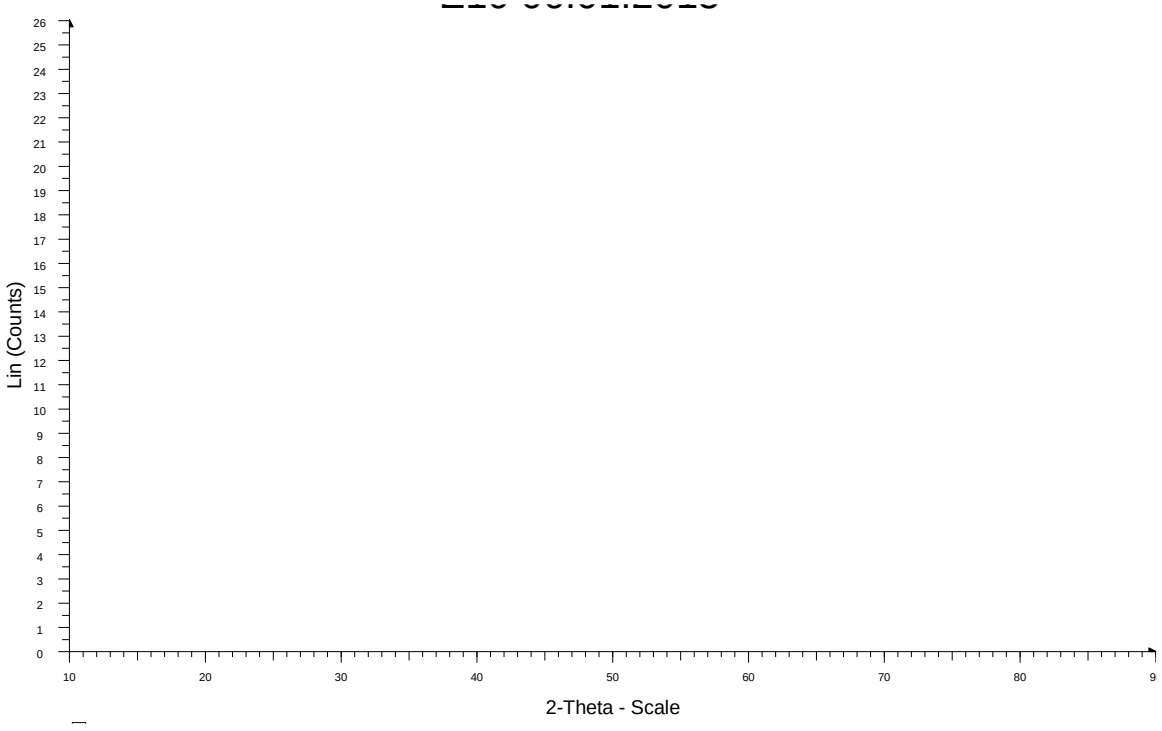


Şekil-3.59. $Ca_3B_2O_6$: Gd^{3+} kristal sisteminin farklı katkılama oranlarındaki PL verileri

Sistemin fotoluminesans özelliği incelendiğinde yine %5 ve %10 Gd3+ katkılı sistemlerin hemen hemen aynı ışıma şiddetine sahip olduğu belirlendi.

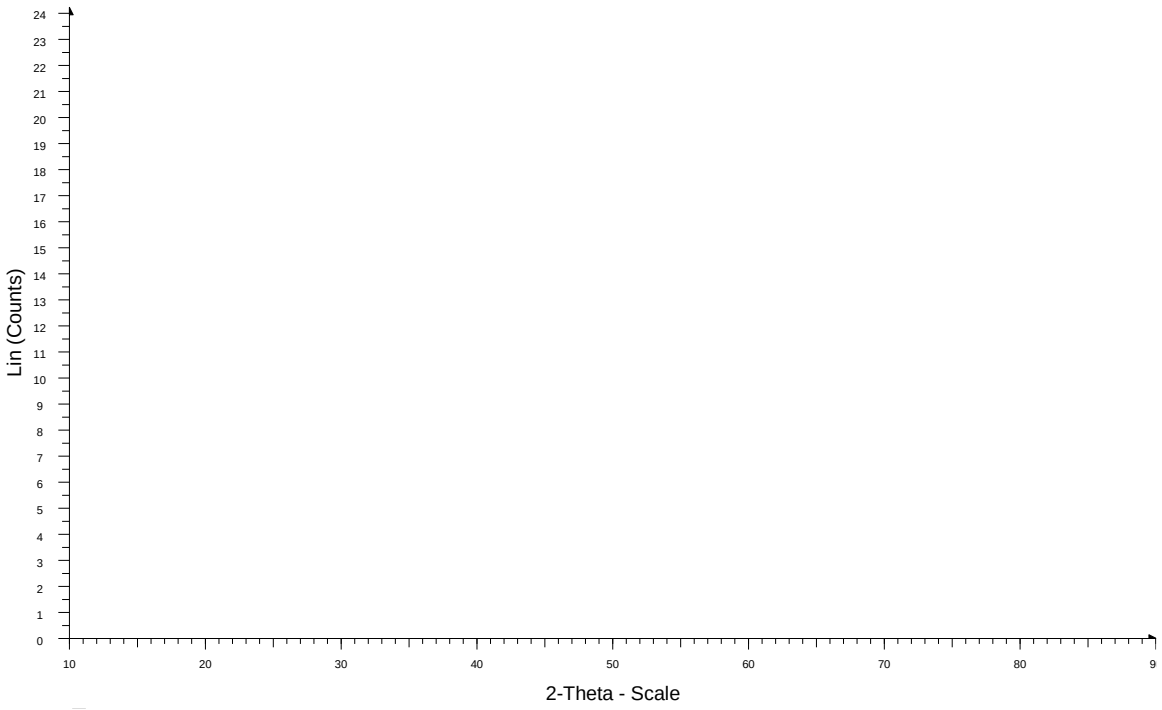
3.8. $NaCa(BO_3)_3$: Tb^{3+} ışıldar sisteminin incelenmesi

$NaCa(BO_3)_3$: %1 Tb^{3+} ışıldarının elde edilmesi için Na_2CO_3, Tb_4O_7, ve H_3BO_3' ten stokiyometrik oranda alınıp agat havanda 2 saat öğütüldü. 800 ^oC de 96 saatliğine kül fırınına koyuldu. Oluşan ışıldarın XRD toz deseni incelendi.



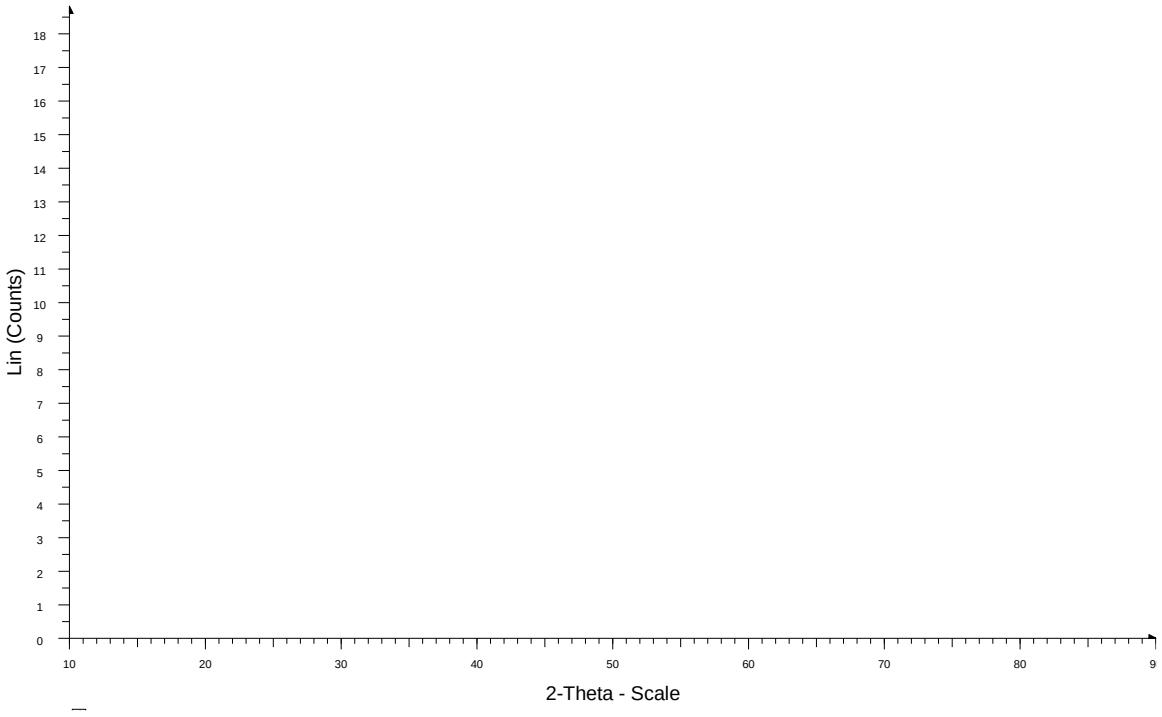
Şekil-3.60. 10. $NaCa(BO_3)_3$:%1 Tb^{3+} 800 ^oC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni

$NaCa(BO_3)_3$:%5 Tb^{3+}ışıldarının elde edilmesi için Na_2CO_3, Tb_4O_7, ve H_3BO_3' ten stokiyometrik oranda alınıp agat havanda 2 saat öğütüldü. 800 ^oC 96 saatliğine kül fırınına koyuldu. Oluşan ışıldarın XRD toz deseni incelendi.

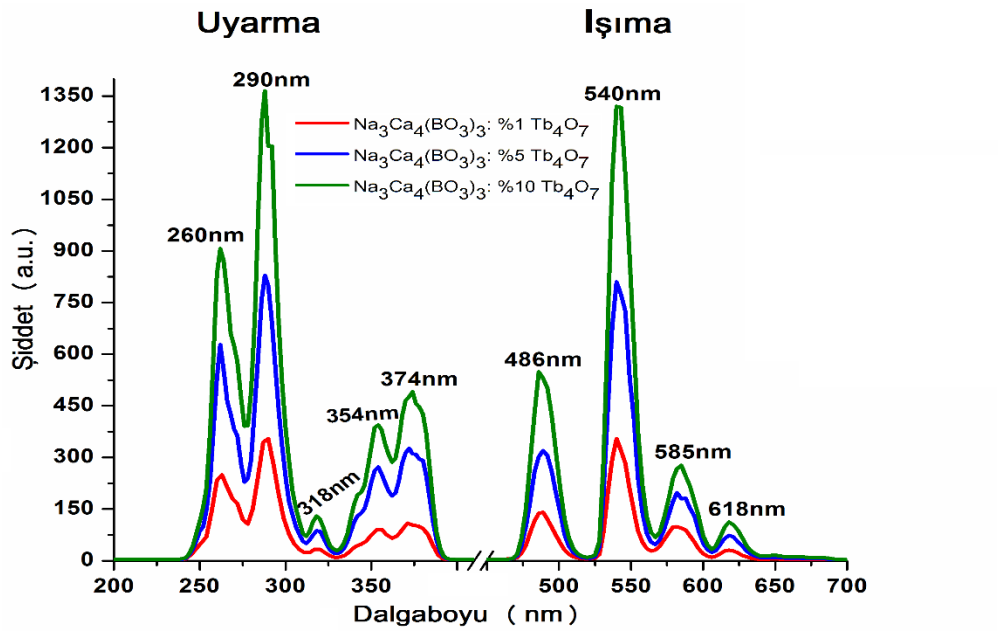


Şekil-3.61. $NaCa(BO_3)_3$:%5 Tb^{3+} 800ºC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni.

$NaCa(BO_3)_3$:%10 Tb^{3+}ışıldarının elde edilmesi için Na_2CO_3, Tb_4O_7, ve H_3BO_3' ten stokiyometrik oranda alınıp agat havanda 2 saat öğütüldü 800 ºC'de 6 saatde kül fırınında kaldı XRD iyi olmadığından 1000 ºC 48 saate kül fırınına konuldu ve XRD alındı.



Şekil-3.62. $NaCa(BO_3)_3$:%10 Tb^{3+} 800ºC'de fırınlanması sonucunda kaydedilen toz deseni.



Şekil-3.63. $NaCa(BO_3)_3$:% Tb^{3+} sisteminin PL çıktıları

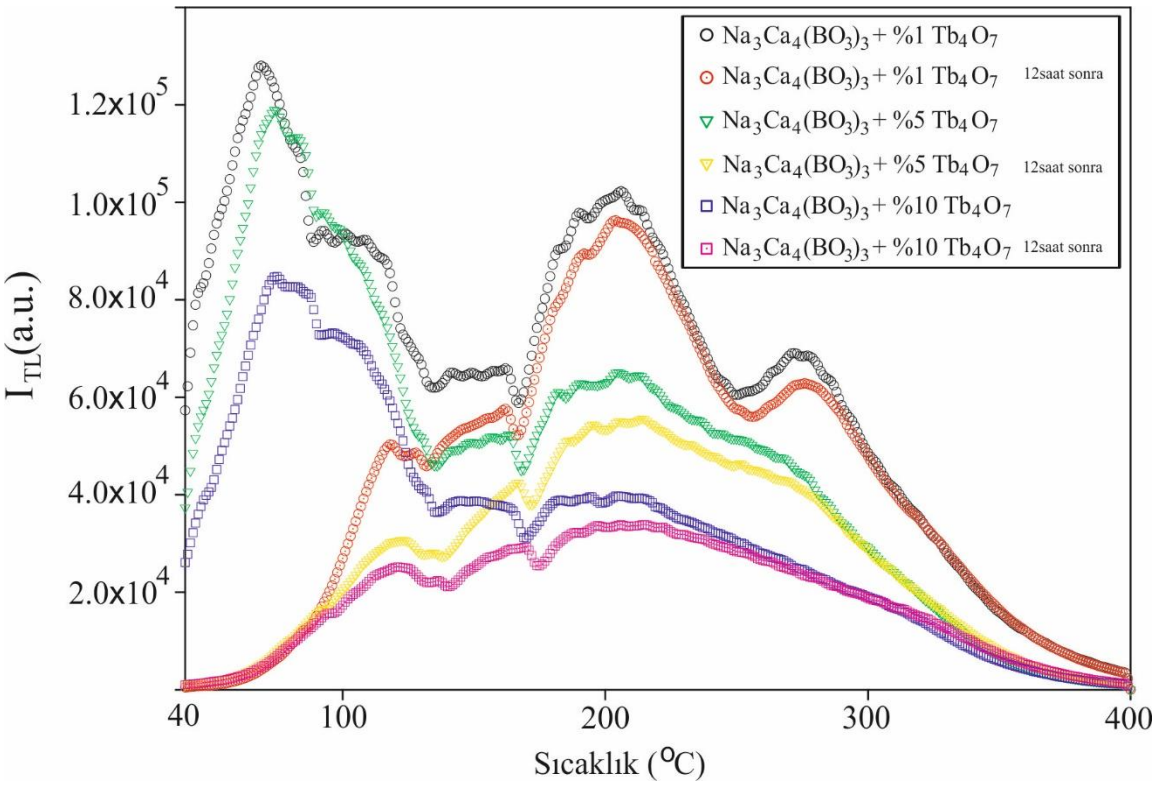
Numunelerin; PTI marka QM30 model fotoluminesans spektrofotometre ile 200-900 nm aralığında uyarma ve ışıma spektrumları tarandığında; eklenen terbiyum yüzdesine bağlı olarak ışıma şiddetinin arttığı belirlendi.

Bu sistem için termolüminesans çalışmaları da yapıldı.

TL çalışmalarında numune sabit bir hızla belli bir sıcaklığa kadar ısıtıldı ve TL sinyali sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedildi. Bu sinyal ısı eğrisi olarak isimlendirilir. Isı eğrisindeki herhangi bir sıcaklığa denk gelen şiddetin diğerlerinden farklı olması o sıcaklık etkisiyle boşalan tuzak sayısının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla genelde ısı eğrisinde farklı yüksekliklerde birkaç pik gözlemlenir. Toz formundaki malzemeler öncelikle 22.5mg'lık eşit miktarlar halinde alüminyum planşetlere ayrılmıştır. Malzemenin termolüminesans ışıldama eğrisini etkileyebilecek, daha önceden maruz kalmış olabileceği radyasyon ve diğer etmenlerin etkilerinin giderilmesi için 600 °C sıcaklıkta 10 dakika süre ile tavlanmışlar ve bu işlem sonunda oda sıcaklığında soğumaya bırakılmışlardır. Daha sonra doz hızı 7.44 Gy/dakika olan ^{90}Sr–^{90}Y beta radyasyon kaynağı ile 10 dakika ışınlanmıştır. Işınlanan örneklerin ışıldama eğrileri RA-04 model manuel tip TLD Reader-Analyzer cihazı ile ölçülmüştür. Malzemenin ışıldama eğrisi (Şekil 14) 40-400°C sıcaklık aralığında ve 1°C /s ısıtma hızında ölçülmüştür.

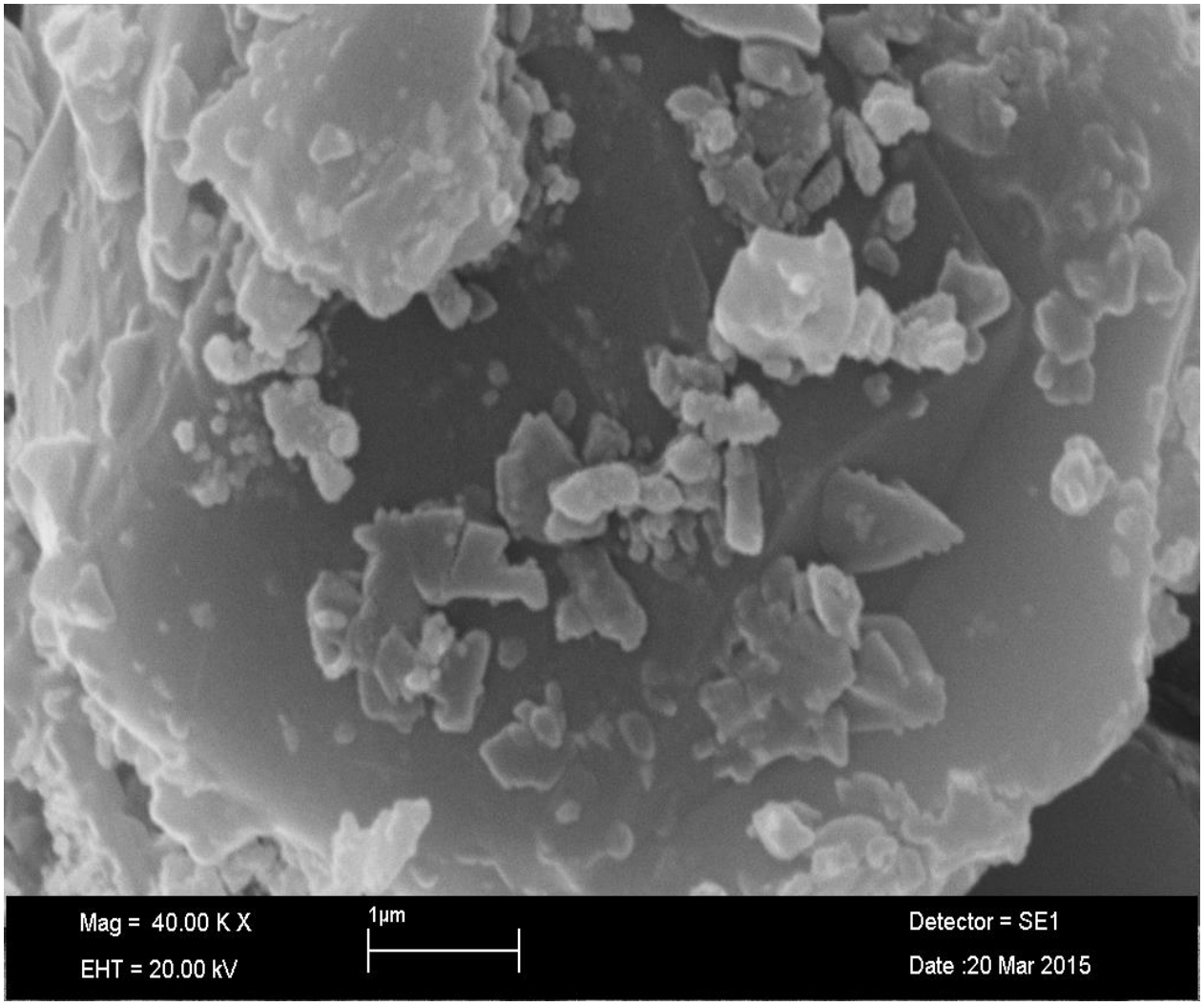
*290 nm uyarma ile, emisyon spektrumunda elde edilen dört emisyon piki bulunmaktadır. *486 nm, 540 nm, 585 nm ve 618 nm deki emisyon pikleri sırası ile Tb^{3+} iyonlarının $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ (j:3-6) geçişinden kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada 540 nm emisyon altında Tb^{3+} iyonlarına ait bir seri uyarma piki elde edildi.

Sonuç olarak katkılanan Tb_4O_7 miktarı artıkça uyarma ve ışıma şiddetinin arttığı belirlendi.

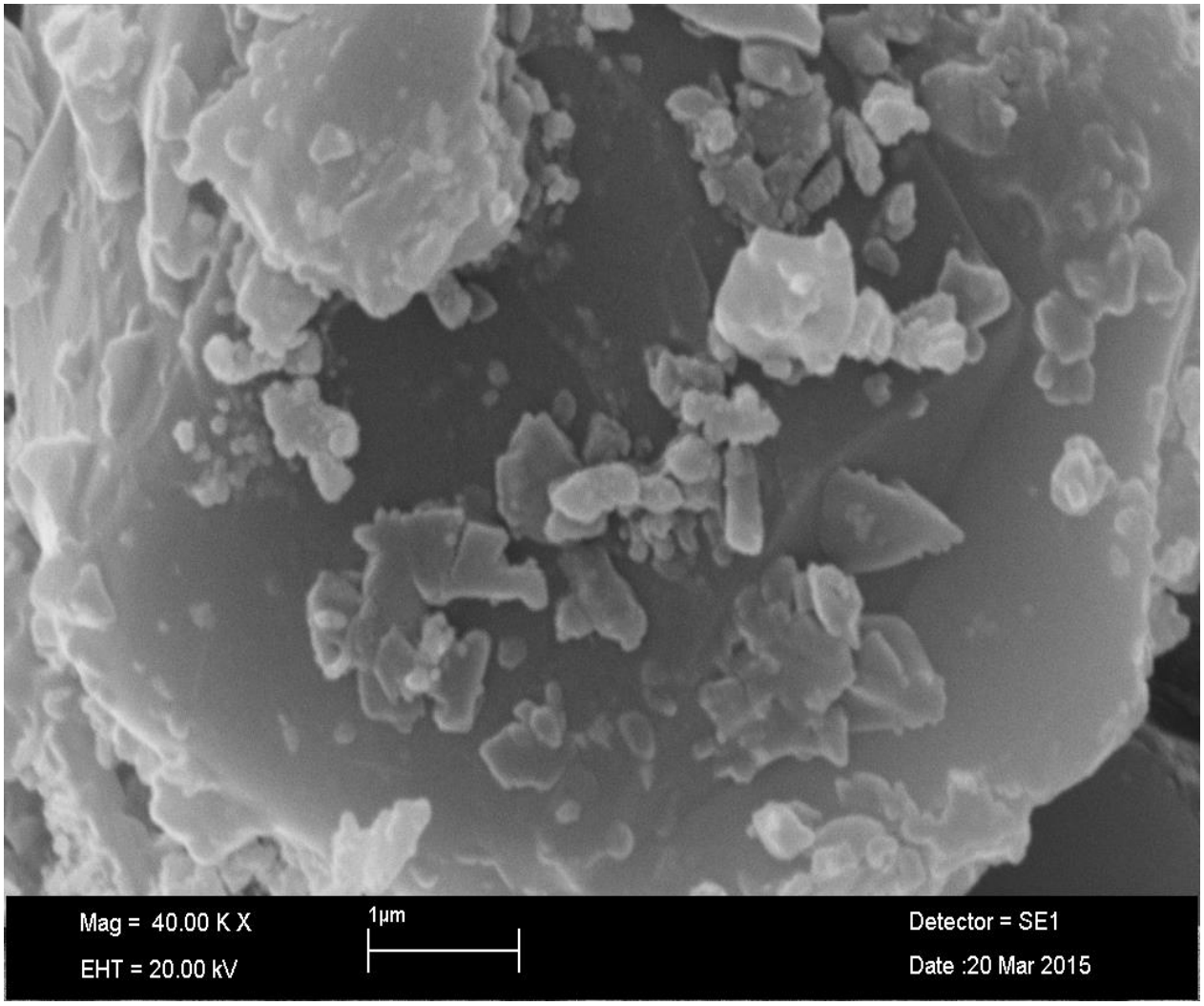


Şekil-3.64. Işıldarların termolüminesans spektrofotometresi ile elde edilen grafiği

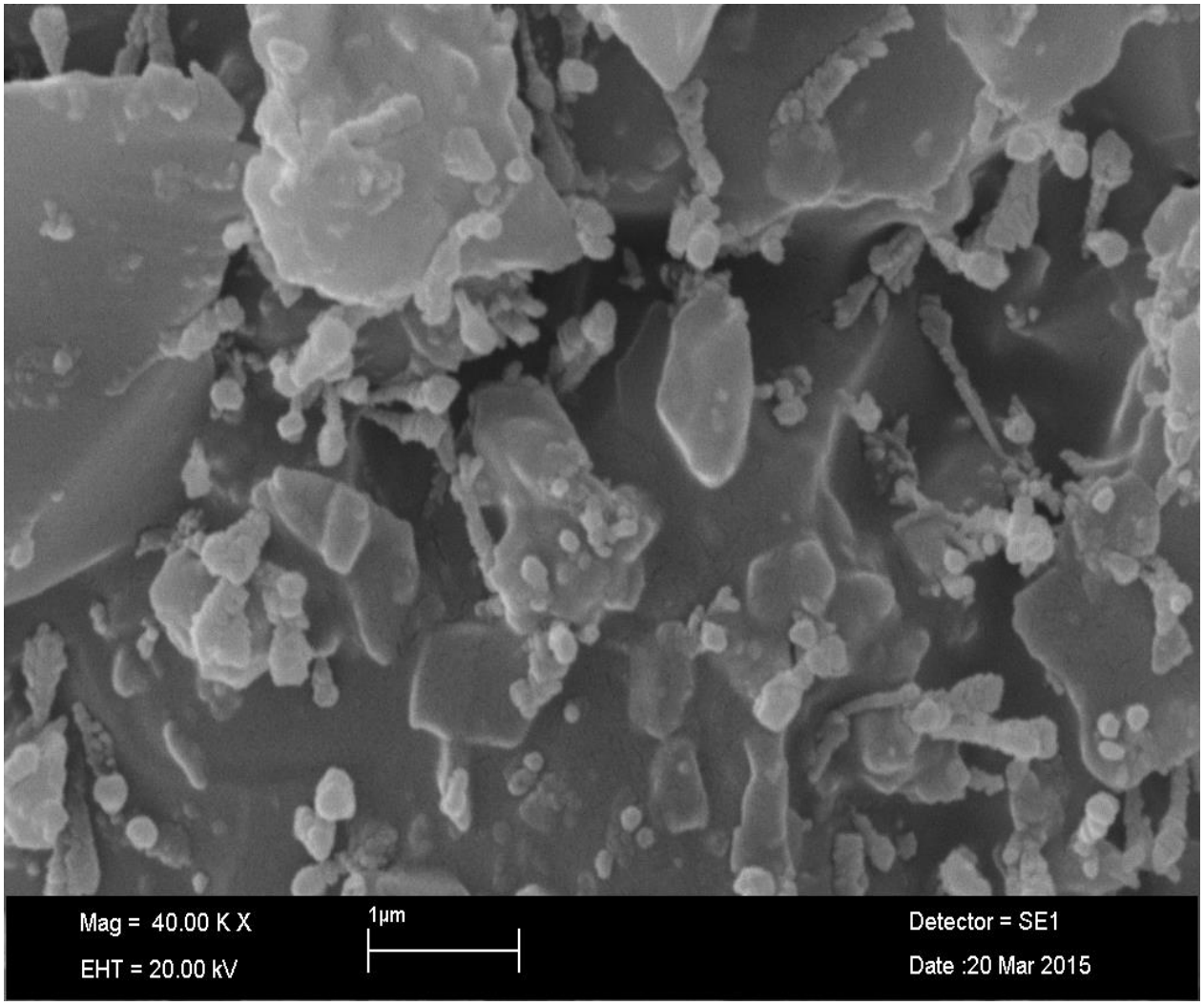
Bu sistemde elde edilen ürünlere basınç uygulanarak 1 cm çapında pelet haline getirilmiş, üzeri altın ile kaplanarak, vakum altında SEM fotoğrafı çekilmiştir. Yüzey resmi, boyutları mikrometre civarında olan, çeşitli tanecik büyüklüğüne sahip kristaller olduğunu gözlenmiştir.



Şekil-3.65. $NaCa(BO_3)_3$:%1 Tb^{3+}ışıldarının SEM görüntüsü.



Şekil-3.66. $NaCa(BO_3)_3$:%5 Tb^{3+} ışıldarının SEM görüntüsü.



Şekil-3.67. $NaCa(BO_3)_3$:%10 Tb^{3+} ışıldarının SEM görüntüsü.

TARTIŞMA VE SONUÇ

Literatürde daha önce çalışılmamış olan borat bazlı $Ba_3B_2O_6:Sm^{3+}$, $Ba_3B_2O_6:Gd^{3+}$ $Ca_3B_2O_6:Gd^{3+}$, $NaCa_4(BO_3)_3:Tb^{3+}$, $Li_6Ce(BO_3)_3:La^{3+}$ $Li_6La(BO_3)_3:Nd^{3+}$ $Ba_2Ca(BO_3)_2:Gd^{3+}$, $Ba_2Ca(BO_3)_2:Sm^{3+}$ olmak üzere toplam 8 adet yeni ışıldar ve bunların katkılanan lantan grubundaki element yüzdelerinin değiştirilmesi ile de toplam 24 adet madde katı hal tepkimesi ile elde edildi. Her grup ışıldarın tepkimesi için gereken süre hazırlanan karışımların DTA/TG termogramlarının alınması ile belirlendi. Daha sonra ışıldarların XRD toz desenleri alınarak kristal görüntüleri belirlenmeye çalışıldı. Fakat elde edilen toz desenlerinde zemin ışımalarının çok yüksek olması nedeni ile indeksleme de zorluk çekildi. Sıcaklık ve zaman paramaetreleri değiştirildiğinde de sonuçta pek değişiklik olmadı. SEM çalışmaları ile tüm sistemin homojen karışımda ve nanometre boyutundan mikrometre boyutuna değişen bir skalada kristaller elde edildiği belirlendi. Bu sistemde bor ve lityum gibi küçük atom numaralı elementlerin olması nedeni ile EDX çalışması yapılamadı. Yapılan PL ve TL çalışmalarından hazırlanan tüm maddelerin çok yüksek ışıldama özelliğine sahip olduğu ve sistemden sisteme eklenen lantanit grubu elementle ışıldama şiddetinin düzenli olmayan artış gösterdiği belirlendi. Bazı sistemlerde düzenli olan ışıma şiddeti artışı bazılarında ters olarak gözlendi. Aynı maddelerin UV lamba ışığı altında gözlenen renkleri de Tabloda görülmektedir. Projede yer alan aşağıdaki tabloda belirtilen maddelerin bir kısmı ulusal ve uluslararası kongrelerde de tebliğ olarak sunuldu.

Sıra	Işıldar İsmi	UV lamba Işıma Rengi	Yayın Durumu
1	$Ba_3B_2O_6$: Sm^{3+}	Turuncu	28. Ulusal Kimya Kongresi; Mersin Üniversitesi Kongresinde tebliği olarak sunuldu.
2	$Ba_3B_2O_6$: Gd^{3+}	Viyole	…
3	$Ca_3B_2O_6$:Gd^{3+}	Koyu Mor	Adana, Lumidoz 10 Kongresinde tebliğ olarak sunuldu.
4	$NaCa_4(BO_3)_3$:Tb^{3+}	Sarı	Mersin, V. Anorganik Kimya Kongresinde tebliğ olarak sunuldu
5	$Li_6Ce(BO_3)_3$:La^{3+}	Viyole	Ankara, Lümidoz 8 Kongresinde tebliği olarak sunuldu.
6	$Li_6La(BO_3)_3$:Nd^{3+}	Mor	Antalya, Lumidoz 9 Kongresinde tebliği olarak sunuldu.
7	$Ba_2Ca(BO_3)_2$:Gd^{3+}	Mavi-mor	Slovenya, 3rd Central and Eastern Europium Conference on Thermal analysis and Calorimetry , Kongresinde tebliği olarak sunuldu.
8	$Ba_2Ca(BO_3)_2$:Sm^{3+}	Turuncu	……

KAYNAKLAR

1. Karagöz A., " Grafit katkılı kurşun kalemlerin dozimetrik özelliklerinin ve lüminesans hassasiyetlerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Bölümü (2011).

2. Paulose, P.I. "Luminescence Studie of certain Doped Phosphors and Glassy Material'' Phd. Thesis, School of Pure&Applied Physics, Mamatha Gandhi University, Kottayam-686 560, India, 137p, 2002

3. N. Ozpozan Kalaycıoglu, E. Cırcır "Synthesis and phosphorescence properties of Mn^{4+}, La^{3+} and Ho^{3+} in $MgAl_2Si_2O_8$ "J of Alloys and Compounds V:510 ,1 (2012) 6– 10

4. E. Çırçır, N. Ozpozan Kalaycioglu "Host-sensitized phosphorescence of Mn^{4+}, Eu^{3+} and Yb^{3+} and Calorimery, Volume 110, Issue 3 (2012), Page 1179-1183

5. E. Çırçır, N. Ozpozan Kalaycioglu "Host-sensitized phosphorescence of Mn^{4+}, $Pr^{3+,4+}$ and Nd^{3+}in $MgAl_2Si_2O_8$ Materials Research Bulletin Volume 47, Issue 5, May 2012, P:1131 1141

6. E. Korkmaz, N. Ozpozan Kalaycioglu "Synthesis and phosphorescence properties of Dy^{3+} and (Pr^{3+},Dy^{3+}) in $MgTiO_3$" Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 110, Issue 3 (2012), Page 1113-1118

7. E. Korkmaz, N. Ozpozan Kalaycioglu "Synthesis and luminescence properties of $BaTiO_3$:RE (RE = Gd^{3+}, Dy^{3+}, Tb^{3+}, Lu^{3+}) phosphors" Bulletin of Materials Science, Vol. 35, No. 6, November 2012, pp. 1011–1017

8. N. Ozpozan Kalaycioglu N and Çırçır E., "Red phosphors in $MgAl_2Si_2O_8$ doping with Mn^{4+}, Gd^{3+} and Lu^{3+} and host-sensitized luminescence properties", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (2012) DOI : 10.1007/s10973-012-2248-z.

9. E. Çırçır, N. Ozpozan Kalaycioglu "Host-sensitized phosphorescence of Mn^{4+}, $Pr^{3+,4+}$ and Nd^{3+} in $MgAl_2Si_2O_8$ Materials Research Bulletin, 47 (2012) 1138-1141.

10. Ullmans, "Luminescent Materials", Vol. A15, sf. 519-555.

11. Nag, A., Kutty,T.R.N., "Photoluminescence due to efficient energy transfer from Ce3+ to Tb3+ and Mn2+ in $Sr_3Al_{10}SiO_{20}$", Material Chemistry and Physics, 2005.

12. Katsumata, T., Kohno, Y., Kubo, H., Komuro, S., Morikawa, "Low temperature fluorescence thermometer application of long afterglow phosphorescent SrAl12O19 : $Eu^{2,}$ Dy^{3+} crystals",Revıew Of Scıentıfic Instruments, 76 (8): 2005.

13. Shinonoya, S. Phosphor Research Society, Phosphor Handbook, Erisim: http://books.google.com.ar/books?id=1W1cJEDukRIC&pg=PA469&lpg=PA469&source=bl&ots=avoFXftUNS&hl=en&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=4#

14. Alkan M.E., " Kolemanit Mineralinin $HClO_4$ çözeltilerinde çözünürleştirme kinetiği", Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı (2007).

15. Yılmaz, O., AY, E.,"Hidrotermal ve Mikrodalga Enerji Yöntemiyle Lityum ve Borca Zengin Boratlı ve Borofosfatlı Bilesiklerin Sentezlenmesi", Lisans Bitirme Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (2003)

16. Cotton, F.A., Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, Fifth Edition,New York, USA, (1988).

17. Zhang, Y., Liang, J.K., Chen, X.L., He, M., Xu,T., Journal of Alloy andCompounds, (2001), 327, 96.

18. Keszler, D.A., Current Opinion in Solid State and Materials Science, (1999), 4,155.

19. Muetterties, E.L., The Chemistry of Boron and Its Compounds, John Wiley

Publ., New York, (1967).

20. Wells, A.F., Structural Inorganic Chemistry, Oxford, Clarendon Press, (1975).

21. Byrappa, K., Pushcharovky, D.Y., Prog. Crystal Growth and Characterization,

(1992), 24, 269.

22. Güler. H., Kurtuluş. F., Vural. A., Çelik. G., Doğan. İ., IV. Uluslararası Bor Sempozyumu • IV International Boron Symposium, 15-17 / Ekim / October, 2009

Eskişehir-TURKEY

23. Zhiguo. X., Jiaqing. Z., Haikun. L. and Libing. L., J. Phys. D: Appl. Phys. 45 (2012) 015302 (7pp)

24. Xinguo. Z.,, Lianghao .F., , Jianxin. S., Manglian. G., Physica B 406 (2011) 2616–2620

25. Zhang. Y., Wu. L.,* Ji. N., Wang. B., Kong, Y. and Xu. J., OPTICAL MATERIALS EXPRESS , 101(2012)1-2

26. Chongfeng. G.,, Xu. D., Hyo. J.S., Zhaoyu. R., Jintao. B., Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 4871–4874

27. Shyichuk.. A.A., Lis. S., JOURNAL OF RARE EARTHS, Vol. 29, No. 12, Dec. 2011, P. 1161