

**LANTANOİD KATKILI ALKALİ/TOPRAK ALKALİ YENİ BORAT
CAMLARININ HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

DUYGU GÜLER ÖZENVER

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
ARALIK- 2018**

**LANTANOİD KATKILI ALKALİ/TOPRAK ALKALİ YENİ BORAT
CAMLARININ HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORATEZİ

DUYGU GÜLER ÖZENVER

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

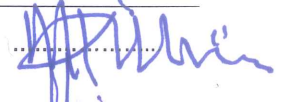
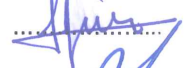
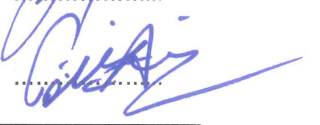
**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**Danışman
Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ**

**MERSİN
ARALIK - 2018**

ONAY

Duygu GÜLER ÖZENVER tarafından Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ danışmanlığında hazırlanan "Lantanoid Katkılı Alkali/Toprak Alkali Yeni Borat Camlarının Hazırlanması Ve Karakterizasyonu" başlıklı çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından 21 Aralık 2018 tarihinde yapılan Tez Savunma Sınavı sonucunda oy birliği ile Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Görevi	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ	
Üye	Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN	
Üye	Prof. Dr. Nermin ŞİMŞEK KUŞ	
Üye	Prof.Dr. Fatih Mehmet EMEN	
Üye	Doç.Dr. Göktürk AVŞAR	

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun...18 / 01 / 2019 tarih ve 2019.03 / 39 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Cahit BİLİM
Fen Bilimleri Enstitü Müdürü

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, tablo ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
- Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

21 ARALIK 2018 / 21 DECEMBER 2018

İmza / Signature

Duygu GÜLER ÖZENVER

ÖZET

LANTANOİD KATKILI ALKALİ/TOPRAK ALKALİ YENİ BORAT CAMLARININ HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Bor Türkiye açısından stratejik bir maden olup dünya rezervinin %72'si Türkiye'de bulunmaktadır. Şüphesiz ki ülkede bor ürünlerinin katma değerine katkı sağlanması için onun kullanım alanlarının arttırılması gerekmektedir. Bor ürünlerinden bor camları ısı ve mekanik dayanımı ile ilgi çekmektedir. Bu çalışmada yeni bor camı türleri hazırlanarak, bora yeni kullanım alanları yaratılıp ülke ekonomisine katkı sağlamak amaçlanmıştır. Hazırlananyeni bor camlarına NTE iyonları katkılanarak onlara ışıldar özellikler kazandırılmış ve böylece lazer ve optoelektronik alanlarda kullanılabilecek ürünler elde edilmiştir. Borun ergitici özelliği sayesinde karışımdaki diğer maddelerin erime noktalarını düşürerek daha düşük sıcaklıkta ergimeleri ile enerji tasarrufu sağlanmıştır.

Bu çalışmada, lantanoid katkılı yeni alkali/toprak alkali bor camları hazırlanmış ve çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. Elde edilen bor camlarının ısıma özellikleri, optik özellikleri, termal kararlılığı, yapı ve bağlanma özellikleri belirlenerek üretilen bor camlarının karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, lazer ve optoelektronik cihazlar için yeni ışıldar özellikli 20 adet bor camları hazırlandı ve karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Bor camları, lüminesans malzemeler, lantonoid katkılar, luminesans camlar.

Danışman: Prof. Dr. Nevzat Külcü, Mersin Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERISATION OF NEW ALKALINE/ EARTH ALKALINE BORATE GLASSES DOPED WITH LANTHANOIDE ELEMENTS

Boron is a strategic mine for Turkey and %72 of world reserve is in Turkey. To contribute added value of our country, application fields of the boron minerals should grow up. Boron glasses attract attention with their mechanical strength and heat resistance. Purpose of this study is ensuring new usage area of boron mine by preparing new boron products. Doping lanthanide on new boron glass can ensure to use them in laser and optoelectronics sectors by their luminescence feature. By means of melting feature of the boron is provided melting at low temperature by decreasing melting temperature of other mines in the mix, therefore it is ensured energy saving also.

In that study, lanthanide doped alkaline/alkaline earth new borate glasses have been prepared and characterised by using several techniques. Luminescence features, optical features, thermal stability, structure and binding properties of obtained boron glasses is specified and characterisation is made. As a result, new boron glasses with luminescence feature have been produced for laser and optoelectronic tools. 20 different phosphorescent borate glasses are prepared and characterized.

Keywords: Boron glasses, luminescence materials, lanthanide additives, luminescence glasses.

Advisor: Prof. Dr. Nevzat Külcü, Department of Chemistry, University of Mersin, Mersin.

TEŞEKKÜR

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak ve tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ederek doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ yöneticiliğinde yürütülmüş ve bir araştırma projesi (Proje No:2016-2-TP3-1796) olarak desteklenmiştir.

Lisans, yüksek lisans ve doktora tez çalışmalarım boyunca her konuda benden desteğini esirgemeyen bilgisi ve tecrübesiyle beni yönlendiren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ'ye,

Yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN, Doç. Dr. Göktürk AVŞAR'a ve Doç. Dr. Esra Öztürk'e

Yüce gönüllü kişiliğiyle bilgilerini benimle paylaşan Ayfer Kaya'ya

Doktora çalışmalarımda beni cesaretlendiren ve doktoramı tamamlamamda bana destek veren değerli arkadaşlarım Hatice Aysal'a, Melike Yıldırım Serin'e ve değerli mesai arkadaşlarıma,

Karakterizasyon çalışmalarımın daha hızlı ilerleyebilmesinde bana yardımcı olan Arş. Gör. Erkul Karacaoğlu, Uz. Uğur Çalyan, Uz. Nacide Kızıldağ, Hacı Batman ve değerli Eti Maden Laboratuvar Birimi çalışanlarına,

Doktora Çalışmalarımı destekleyen ve deneysel çalışmalarımı yapmam için Laboratuvarlarını kullanma imkanı sunan Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Teknoloji Geliştirme Daire Başkanlığına ve Sn. Dr. Murat Bilen'e teşekkür ederim.

Tüm yaşamımda beni maddi, manevi hep destekleyen, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ve ilgilerini eksik etmeyen çok değerli eşim Burak Özenver'e ve geniş aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KAPAK	i
İÇ KAPAK	ii
ONAY	iii
ETİK BEYAN	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLOLAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR ve SİMGELER	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	5
2.1. Camın Fiziksel Özellikleri	5
2.1.1. Camın Ağ Yapısı	6
2.2. Bor Camlarının Ağ Yapısı	8
2.2.1. NTE katkılı bor camları	10
2.3. Işıma Mekanizması ve Lüminesans Olay	11
2.3.1. Band Modeli	12
2.4. Literatür Araştırmaları	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM	17
3.1. Kullanılan Malzemeler	17
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	17
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	19
3.1.2.1. X-ışınları toz kırınım (XRD) cihazı	19
3.1.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopi cihazı	20
3.1.2.3. UV-VIS-NIR cihazı	20
3.1.2.4. Termal analiz (TG/DTA) cihazı	20
3.1.2.5. Fotolüminesans cihazı	21
3.1.2.6. Piknometre cihazı	21
3.2. Sentez Yöntemi	22
3.2.1. Karışımların Tepkitilmesi	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1. Cam örneklerinin TG/DTA Analizleri	41
4.2. Cam Örneklerinin Uyarıcı Işık Altında Optik Görüntüleri	50
4.3. Kırılma İndisleri	54
4.4. Camların Yoğunlukları	55
4.5. Cam Örneklerinin XRD Sonuçları	57
4.6. FT-IR Ölçümleri	64
4.7. Luminesans Ölçümleri	69
4.7.1. Işıma Süreleri	73
4.8. Renk Parametreleri	74
4.9. UV-VIS-NIR Sonuçları	76
4.9.1. Camların Absorbans Spektrumları	76
4.9.2. Camların Spektral Geçirgenlikleri	82
4.9.3. Camların Yansıma Spektrumları	89
4.10. Camların Yasak Enerji (Eg) Aralık Değerleri	94
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	97
KAYNAKLAR	100

	Sayfa
EKLER	106
Ek 1. Toz karışımlarının TG/DTA eğrileri	106
Ek 2. Camların TG/DTA diyagramları	116
Ek 3. Luminesans Spektrumları	126
Ek 4. Örneklerin Işıma süreleri	134
Ek 5. Eg eğrileri	144
ÖZGEÇMİŞ	156



TABLOLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 3.1. Katkısız bor camlarının ana bileşenleri ve bunların oranları	23
Tablo 3.2. D1 serisi NTE katkılı cam örnekleri ve bunların bileşen oranları	23
Tablo 3.3. D2 serisi NTE katkılı cam örnekleri ve bunların bileşen oranları	24
Tablo 3.4. D3 serisi NTE katkılı cam örnekleri ve bunların bileşen oranları	25
Tablo 3.5. D5 serisi NTE katkılı cam örnekleri ve bunların bileşen oranları	26
Tablo 3.6. D6 serisi NTE katkılı cam örnekleri ve bunların bileşen oranları	27
Tablo 3.7. NTE katkılı camlardan ışıldar özellik gösterenlerin listesi ve bunların bileşen oranları	28
Tablo 3.8. Toz karışımlarının TG verileri	30
Tablo 4.1. Cam örneklerin DTA/TG verileri	41
Tablo 4.2. Cam örneklerinin kırılma indisleri	55
Tablo 4.3. Numune yoğunlukları	56
Tablo 4.4. Saf B ₂ O ₃ ve katkılı/katkısız cam örneklerinin XRD toz desenlerinden hesaplanan yansıma açıları (2θ) ve düzlemlerarası uzaklıkları (d değerleri)	58
Tablo 4.5. Camların soğurma bandları	65
Tablo 4.6. NTE katkılı örneklerin karakteristik geçişleri, ısıma bandları ve uyarıcı ışınların dalga boyları	70
Tablo 4.7. Işıma Süreleri	74
Tablo 4.8. C.I.E Standartlarına göre örneklerin renk kodları	75
Tablo 4.9. Sm ³⁺ katkılı camların soğurma bandı geçişleri	77
Tablo 4.10. Eu ³⁺ katkılı camların soğurma bandı geçişleri	78
Tablo 4.11. Tb ³⁺ katkılı camların soğurma bandı geçişleri	80
Tablo 4.12. Dy ³⁺ katkılı camların soğurma bandı geçişleri	81
Tablo 4.13. Sm ³⁺ katkılı camların bazı dalga boylarındaki geçirgenlikleri	83
Tablo 4.14. Sm ³⁺ katkılı camların NIR ve görünür bölgedeki geçirgenlikleri	83
Tablo 4.15. Eu ³⁺ katkılı camların bazı dalga boylarındaki geçirgenlik değerleri	84
Tablo 4.16. Eu ³⁺ katkılı camların NIR ve görünür bölgedeki geçirgenlikleri	84
Tablo 4.17. Tb ³⁺ katkılı camların bazı dalga boylarındaki geçirgenlikleri	86
Tablo 4.18. Tb ³⁺ katkılı camların NIR ve görünür bölgedeki geçirgenlikleri	86
Tablo 4.19. Dy ³⁺ katkılı camların bazı dalga boylarındaki geçirgenlikleri	87
Tablo 4.20. Dy ³⁺ katkılı camların NIR ve görünür bölgedeki geçirgenlikleri	87
Tablo 4.21. Sm ³⁺ katkılı camların NIR ve görünür bölgedeki yansıma değerleri	89
Tablo 4.22. Eu ³⁺ katkılı camların NIR ve görünür bölgedeki yansıma değerleri	90
Tablo 4.23. Tb ³⁺ katkılı camların NIR ve görünür bölgedeki yansıma değerleri	91
Tablo 4.24. Dy ³⁺ katkılı camların NIR ve görünür bölgedeki yansıma değerleri	92
Tablo 4.25. Camların hesaplanan E _g değerleri	96

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Camın sıcaklığa bağlı viskozite değişimi	5
Şekil 2.2. Camların Sıcaklık-Hacim Değişim Grafiği	6
Şekil 2.3. Soda-kireç camı yapısı	7
Şekil 2.4. Camın ağ yapısı	7
Şekil 2.5. Camın yapısının şematik gösterimi	8
Şekil 2.6. Amorf bor trioksitin molekül şekli	9
Şekil 2.7. Boroksol molekülü	9
Şekil 2.8. BO_3 gruplarının Me_2O (örneğin $\text{Me}=\text{Na}, \text{Li}, \text{vs}$) etkisi altında BO_4 tetrahedronlarına dönüşmesi	10
Şekil 2.9. Enerji-Band Modeli	12
Şekil 3.1. D1 toz karışımı içindeki tepkimelerin TG/DTA eğrileri; (a) TG, (b) DTA eğrisi	34
Şekil 3.2. D2 toz karışımı içindeki tepkimelerin TG/DTA eğrileri; (a) TG, (b) DTA eğrisi	35
Şekil 3.3. D3 toz karışımı içindeki tepkimelerin TG/DTA eğrileri; (a) TG, (b) DTA eğrisi	37
Şekil 3.4. D5 toz karışımı içindeki tepkimelerin TG/DTA eğrileri; (a) TG, (b) DTA eğrisi	38
Şekil 3.5. D6 toz karışımı içindeki tepkimelerin TG/DTA eğrileri; (a) TG, (b) DTA eğrisi	40
Şekil 4.1. D1 cam örneğinin TG/DTA eğrileri; a) TG, b) DTA eğrisi	43
Şekil 4.2. D2 cam örneğinin TG/DTA eğrileri; a) TG, b) DTA eğrisi	45
Şekil 4.3. D3 cam örneğinin TG/DTA eğrileri; a) TG, b) DTA eğrisi	46
Şekil 4.4. D5 cam örneğinin TG/DTA eğrileri; a) TG, b) DTA eğrisi	47
Şekil 4.5. D6 cam örneğinin TG/DTA eğrileri; a) TG, b) DTA eğrisi	49
Şekil 4.6. Katkısız camların gün ışığındaki görüntüsü	50
Şekil 4.7. Katkısız camların 254 nm dalga boylu UV lamba altındaki görüntüsü	50
Şekil 4.8. Katkısız camların 365 nm dalga boylu UV lamba altındaki görüntüsü	51
Şekil 4.9. Tb^{3+} katkılı camların gün ışığındaki görüntüsü	51
Şekil 4.10. Tb^{3+} katkılı 254 nm dalga boylu UV lamba altındaki görüntüsü	51
Şekil 4.11. Tb^{3+} katkılı 365 nm dalga boylu UV lamba altındaki görüntüsü	51
Şekil 4.12. Sm^{3+} katkılı camların gün ışığındaki görüntüsü	52
Şekil 4.13. Sm^{3+} katkılı 254 nm dalga boylu UV lamba altındaki görüntüsü	52
Şekil 4.14. Sm^{3+} katkılı 365 nm dalga boylu UV lamba altındaki görüntüsü	52
Şekil 4.15. Eu^{3+} katkılı camların gün ışığındaki görüntüsü	52
Şekil 4.16. Eu^{3+} katkılı 254 nm dalga boylu UV lamba altındaki görüntüsü	53
Şekil 4.17. Eu^{3+} katkılı 365 nm dalga boylu UV lamba altındaki görüntüsü	53
Şekil 4.18. Dy^{3+} katkılı camların gün ışığındaki görüntüsü	53
Şekil 4.19. Dy^{3+} katkılı 254 nm dalga boylu UV lamba altındaki görüntüsü	53
Şekil 4.20. Dy^{3+} katkılı 365 nm dalga boylu UV lamba altındaki görüntüsü	54
Şekil 4.21. Örneklerin yoğunluk değerleri	56
Şekil 4.22. Amorf B_2O_3 XRD deseni	59
Şekil 4.23. D1 serisi camların XRD toz desenleri	60
Şekil 4.24. D2 serisi camlarının XRD toz desenleri	61
Şekil 4.25. D3 serisi camlarının XRD toz desenleri	62
Şekil 4.26. D5 serisi camlarının XRD toz desenleri	63
Şekil 4.27. D6 serisi camlarının XRD toz desenleri	64
Şekil 4.28. D1 serisi FT-IR spektrumları	65
Şekil 4.29. D2 serisi FT-IR spektrumları	66
Şekil 4.30. D3 serisi FT-IR spektrumları	67
Şekil 4.31. D5 serisi FT-IR spektrumları	68
Şekil 4.32. D6 serisi FT-IR spektrumları	69
Şekil 4.33. D1-Sm 200-575:[604 (em)] excitation ve 450-900:[404(ex)] emission spektrumu	71

	Sayfa
Şekil 4.34. D1-Eu 200-600:[616(em)] excitation ve 400-900:[278(ex)] emission spektrumu	72
Şekil 4.35. D1-Tb 200-510:[547(em)] excitationve 400-900:[272(ex)] emission spektrumu	72
Şekil 4.36. D1-Dy 200-500:[577(em)] excitation ve 400-900:[350(ex)] emission spektrumu	73
Şekil 4.37. Sm ³⁺ katkılı camların absorbands spektrumları	77
Şekil 4.38. Eu ³⁺ katkılı camların absorbands spektrumları	79
Şekil 4.39. Tb ³⁺ katkılı camların absorbands spektrumları	80
Şekil 4.40. Dy ³⁺ katkılı camların absorbands spektrumları	81
Şekil 4.41. Katkısız camların absorbands spektrumları	82
Şekil 4.42. Sm ³⁺ serisi geçirgenlik spektrumları	83
Şekil 4.43. Eu ³⁺ serisi geçirgenlik spektrumları	85
Şekil 4.44. Tb ³⁺ serisi geçirgenlik spektrumları	86
Şekil 4.45. Dy ³⁺ serisi geçirgenlik spektrumları	88
Şekil 4.46. Katkısız camların geçirgenlik spektrumları	88
Şekil 4.47. Sm ³⁺ serisi yansıma spektrumları	90
Şekil 4.48. Eu ³⁺ serisi yansıma spektrumları	91
Şekil 4.49. Tb ³⁺ serisi yansıma spektrumları	92
Şekil 4.50. Dy ³⁺ serisi yansıma spektrumları	93
Şekil 4.51. Katkısız camların yansıma spektrumları	93
Şekil 4.52. D1 katkısız camının α^2 - Enerji grafiği	96

KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simgesi	Tanım
JO	Judd-Ofelt
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
NTE	Nadir toprak elementi
XRD	X ışınları toz kırınım cihazı
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
UV-VIS-NIR	Ultra viyole - Görünür bölge - Yakın infrared
TG/DTA	Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz
ATR	Zayıflatılmış toplam yansıma
E_g	Yasak enerji aralığı
UV	Ultraviyole
NIR	Yakın infrared
C.I.E.	Commission Internationale de L'Eclairage

1. GİRİŞ

Cam sektörü dünyadaki küresel gelişmelere bağlı olarak yılda %2-4 oranında büyümektedir. Dünyada toplam cam üretiminin 120 milyon ton civarında olduğu bilinmektedir. Bu üretimin % 45'i cam ambalaj, % 37'si düz cam, % 4'ü cam ev eşyası, % 3'ü cam elyaf ve % 10'u diğer camlardan oluşur. Bu üretimlerin % 30'u Avrupa, % 34'ü Asya, % 29'u ABD ve % 7'si diğer bölgelerce yapılmaktadır [1]. Cam sektörü ülkemizde üretim, ihracatve istihdam sağlaması bakımından önemli bir ekonomik değere sahiptir. Camın; fiber optik, güneş pili, güneş kollektörleri ve lazerler gibi yeni alanlarda kullanılmasıyla cam sektörü sürekli gelişmeye devam etmektedir [2]. Optoelektronik cihazlar ve lazerde bor camlarının kullanımı dikkat çekmektedir.

Cam; pencere camları, lazerler, optoelektronik cihazlar gibi kullanım alanlarına sahip genellikle saydam, teknolojik ve dekoratif kullanıma sahip amorf bir katıdır. Bilimsel olarak, "cam" tabiri çoğunlukla atomik ölçekte kristalin olmayan (yani amorf) ve ısıtıldığında camı geçişten sonra sıvılaşıp sistemler olarak tanımlanmaktadır [3]. Kimyasal içerik olarak ise cam; kum, alkali ve toprak alkali element bileşiklerinin ve diğer cam yapıcı maddelerin yüksek sıcaklıkta bozundurulup ergitilmeleriyle oluşan uçucu olmayan inorganik oksitlerin meydana getirdikleri çok bileşenli bir malzemedir. Cam ışığı iletir, yansıtır ve kırar; bu nitelikler, optik lensler, prizmalar, ince cam malzemeler ve optik fiberler veya ışıkla yüksek hızlı veri iletimi gibi alanlarda kullanılır; ayrıca bu özellikler kesme ve parlatma ile güçlendirilebilir. Camlar, metalik tuzlar eklenerek renklendirilebilir ve boyanabilir. Bu nitelikler, sanat objelerinin ve özellikle vitray camlarının üretiminde camın yaygın kullanımını sağlamıştır. Kırılgan bir yapıda olsa da, cam son derece dayanıklıdır ve hala cam üretiminin yapıldığı ilk dönemlerden kalan cam örnekleri vardır. Cam herhangi bir şekle sokulabildiği veya kalıplanabildiği için ve aynı zamanda steril bir ürün olduğu için, geleneksel olarak çanaklar, vazolar, şişeler, kavanozlar ve sürahiler gibi çeşitli ev ve süs eşyalarının yapımında kullanılmıştır [4]. Bu genel kullanımları dışında çeşitli katkılarla zenginleştirilip değer kazandırılan özel kullanım alanlarına sahip camlar da vardır.

Cam, cam oluşturuvcu karışımın erime sıcaklığının çok altına aşırı soğutulmasıyla oluşur. Cam oluşma eğilimi, karışımındaki maddelerin erime sıcaklığının artması ile azalmaktadır. Bunun sebebi sıcaklık yükseldikçe entropinin artmasıdır. Soğutma hızı cam oluşumu için önemlidir. Hızlı soğutma camın kristallenmeden amorf bir yapıda kalmasını sağlar. Eğer soğutma yavaş yapılırsa camda kristalin fazlar oluşur. Camları kalıcı kılan faktörlerden biri yapısında

kristallenmenin oluşmamasıdır. Diğer bir faktör ise ergime sıcaklığında yüksek viskoziteye sahip olmasıdır [5, 6].

Cam oluşumu için kullanılan bileşenler özelliklerine göre değişik kategorilere ayrılır:

- (1) Şekillendiriciler,
- (2) akışkanlaştırıcılar,
- (3) modifiye ediciler değiştiriciler,
- (4) renklendiriciler ve
- (5) inceltici maddeler.

Her cam, birincil ana bileşen işlevine sahip bir veya daha fazla malzeme içerir. Bu ana bileşen ağ yapıcı maddedir [7]. Aynı bileşen farklı amaçlar için kullanıldığında farklı kategorilere ayrılabilir. Örneğin, alümina, alüminat camlarında bir cam yapıcı işlevi görür, ancak çoğu silikat camlarda, özellik değiştirici olarak kullanılır [8]. Zincir şeklinde ağlar oluşturan polimerik kristalin oksitler cam oluşturma eğilimlidir ve cam oluşumunda ağlar belirli koordinasyon sayılarına sahip iyonlarla birleştirilmiştir [9]. Ticari oksit camlarındaki cam oluşturuca ana bileşenler, silika (SiO_2), bor oksit (B_2O_3) ve fosfor oksittir (P_2O_5), bu bileşiklere ilaveten belirli koşullar altında cam şekillendirici olarak GeO_2 , Bi_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , TeO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 ve V_2O gibi diğer bileşikler de kullanılmaktadır [7].

Yüzyıllardır bilinen klasik silikat bazlısoda-kireç camlarının yanında, yeni kimyasal cam bileşimleri veya yeni işlem teknikleri küçük ölçekli olarak laboratuvar deneylerinde incelenmektedir. Cam oluşturma eğilimi zayıf malzemelerden cam üretmek için, soğutma hızını arttırmak veya kristal çekirdeklenme tetikleyicilerini azaltacak yeni teknikler geliştirilmektedir. Camın oluşumunda önemli bir bileşen olan silikayı tek başına içermeyen, silikanın yanında başka bir cam oluşturuca bileşen daha içeren camların bazıları, fiber optik camlar ve diğer özel teknik uygulamalar için bazı fiziko-kimyasal özelliklere sahiptir. Bunlar arasında florürlü camlar, alüminosilikat ve borosilikat camları, fosfat camları, kurşunlu cam, bor camları ve soda-kireç camları bulunur [4, 10]. Kurşunlu camlar yaklaşık % 18-40 kurşun (II) oksit içerir ve parlaklığı sebebiyle genellikle süsleme amaçlı kullanılır. Aluminasilikat ve borosilikat camlar benzer özellik gösterir. Mekanik dayanımları yüksektir. Borosilikat camlarda yaklaşık % 5 bor oksit bulunmaktadır [11].

Ülkemiz bor rezervi açısından dünyada lider durumundadır ancak bu rezervlerin etkili şekilde kullanılması için bor minerallerine yeni kullanım alanları kazandırılmalı ve böylece ülke ekonomisine katkı sağlanmalıdır. Dünyadaki bor rezervlerinin % 72'si ülkemizde olup bor minerallerinin en çok tüketildiği sektör cam sektörüdür. Bu sebeple değişik kullanım amacına

sahip borlu camların üretimi ulusal ekonomiye büyük katkı sağlayacaktır. Cam sektörünün öncülerinden Çin'e de, cam üretiminde kullanması için büyük miktarlarda bor minerali ihracı yapılmaktadır. Bu da göstermektedir ki hem ülke hem dünya ekonomisine bor camlarının üretimiyle katkı sağlanmaktadır. Bor, ergimiş camın akışkan özelliğini yükseltir. Ayrıca nihai ürünün sertliğini ve dayanıklılığını da arttırmaktadır. Bor oksit en çok borosilikat cam, teksil tipi cam elyafı ve izolasyon tipi cam elyafında kullanılmaktadır [12]. Boratlar; cam yapımında; alkalilerin belirli oranlarda kullanıldığı uygulamalarda üretim sıcaklığını düşüren bir ergitici olarak kullanılır. Bor camlarını diğer camlardan ayıran çeşitli avantajları vardır. Bor camları; şok ve aşınmaya, mekanik şoklara; su, asit ve tuz çözeltilerine, organik ve halojenlere karşı kimyasal, 500 °C'ye kadar sıcaklık ve radyasyona karşı dayanıklılığını artırma; ayrıca termal ve elektrik iletkenliğini düşürme gibi çeşitli özellikler sağlar [12, 13].

Bor camları düşük erime sıcaklığı, yüksek şeffaflık ve iyi bir termal kararlılık gibi özelliklere sahiptir [14-18]. Alkali/toprak alkali oksitleri, bor camları içerisinde iyi bir çözünürlüğe sahiptirler ve bor camlarının kristal yapılarındaki atomların sıklığını arttırmırlar. Alkali/toprak alkali borat camlarına olan ilgi her geçen gün artmaktadır.

Camın kimyasal bileşimindeki farklılıklar, NTE iyonlarının lüminesans özellikleri için önemlidir, çünkü bu katkılar elektronik geçiş süreçlerinin verimliliğini etkilemektedir [19].

Bor camlarını üretmek için bor kaynağı olarak borik asit kullanılır. Borik asit 170 °C civarında aşağıda verilen tepkimeye göre bozunur:



Borik asitin bozunmasıyla oluşan bor oksit (B_2O_3) camın ağ yapısını oluşturan ana maddedir. Camların yapısında üç temel bileşen bulunur. Bunlar cam yapıcılar, araçlar ve modifiye edicilerdir. B_2O_3 camın ağ yapısını oluşturan cam yapıcı ana bileşenlerdendir.

Bu tezin konusu olan ışıldar özellikli bor camlarının hazırlanması ve incelenmesi yakın dönemlerde ön plana çıkmaya başlamıştır. Literatürde bilinen NTE katkılı bor camları Sm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} , Ce^{3+} , Ho^{3+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} ve Cr^{3+} iyonlarıyla sınırlı kalmıştır. Bu camlar lazer kaynakları, LED teknolojileri, görüntüleme aygıtları, fiber ışık kaynakları, optik sinyal yükselticileri gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [20-36]. Işıldar özellikli yeni bor camların üretilmesi ve değişik alanlarda kullanılması cam sektörü için önemli yenilikler getirmektedir.

Bor camları, NTE iyonları için iyi birer konuttur ve yüksek optik şeffaflık yanında NTE iyonları için yüksek bir çözünürlük de sağlamaktadır. Neredeyse her şekil veya boyutta dökümleri yapılabilir. NTE ile katkılanmış bor camları kolay üretilebilmeleri, lazer ve optoelektronik cihazlar gibi alanlarda kullanılabilmesi sayesinde son yıllarda araştırmalara daha sık konu olmaktadır.

NTE katkılı camların yeni kullanım alanlarında yer bulması nedeniyle, onların termal özellikleri, ışıma özellikleri, yapılarındaki titreşim bandları, optik geçirgenlikleri, kırılma indisleri, yasak enerji aralıkları gibi fiziksel özellikleri yoğun bir şekilde araştırılmaya başlanmıştır.

Bu çalışmada alkali/toprak alkali borat camları farklı bileşimlerde hazırlanarak NTE iyonları ile katkılandı ve lüminesans özellik gösteren yeni bor camları üretilerek ülkemiz bor ekonomisine katkı sağlaması hedeflenmiştir. Bu amaçla farklı bileşimde 25 adet yeni alkali/toprak alkali bor camı üretildi ve bunlardan NTE katkılı 20 tanesi ışıltı özellik gösterdi. Böylece mevcut kullanım alanları için daha farklı kompozisyonda ürünler hazırlanarak literatüre katkı sağlanmaya çalışıldı.

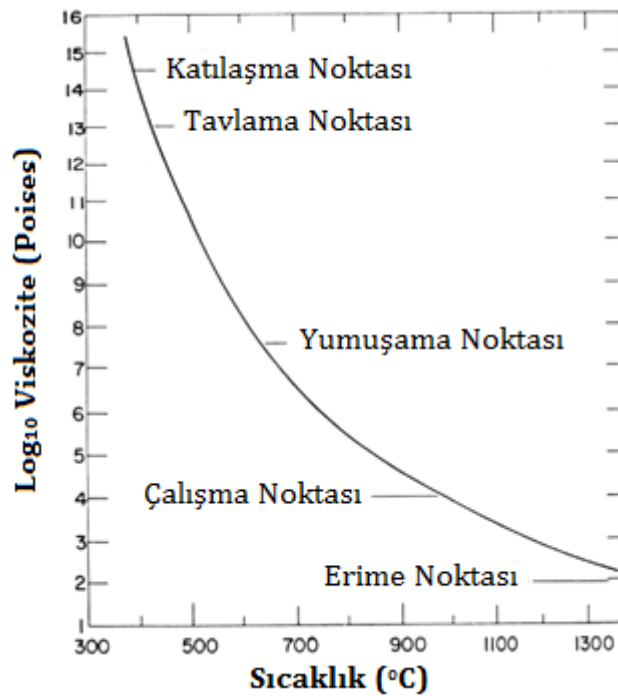
Sentezlenen camlar D1, D1-M, D2, D2-M, D3, D3-M, D5, D5-M, D6, D6-M (M: Sm, Eu, Tb, Dy) kodlarıyla adlandırıldı. Sentezlenen bu yeni camlar ile mevcut bor camları daha da çeşitlendirildi ve böylece ulusal ekonomiyekatkı da sağlanmış olunacağı ümit edilmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Camın Fiziksel Özellikleri

Camların fiziksel özelliklerini incelerken optik özelliğinin öne çıkarılması gerekir. Cam üzerine düşen ışınların kırılma derecesini belirleyen kırılma indisi, mercekler gibi optik aygıtların üretilmesinde önemlidir. Dispersiyon, ışığın dalga boylarına ayrışmasıdır. Geçirgenlik, cam malzemeden geçen ışık miktarını, yansıma ise camın yüzeyinden geri dönen ışık miktarını ifade eder. Absorplama özelliği, ışığın camın içinde elektronik geçişler sırasında ısıya ya da ışığa dönüşen miktarını ifade eder. Renkli malzemeler saydam olanlardan daha fazla ışık absorplarlar [37].

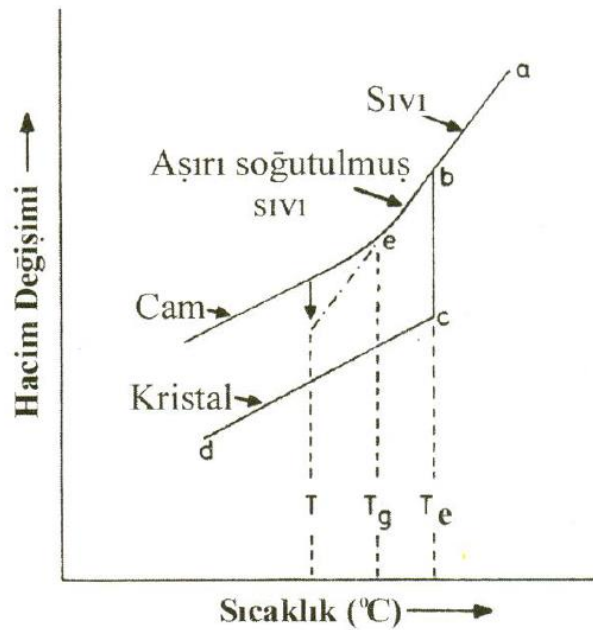
Camın fiziksel özelliklerinin bir diğeri onun viskozitesidir. Viskozite cama şekil vermede ve cam eriyiğinin kalıba dökülmesinde önemli bir etkindir. Viskozite hem camın kimyasal bileşimine hem de camın ergime sıcaklığına bağlı olarak (Şekil 2.1.) değişir [38].



Şekil 2.1. Camda sıcaklığa bağlı viskozite değişimi [39]

Cama şekil vermede yüzey gerilimi de önemli bir unsurdur. Yüzey gerilimi döküm sırasında camın ince gözeneklere girmesini etkiler. Camın özgül ağırlığı, bileşimine bağlı olarak değişse de genellikle 2,2-7,2 g/cm³ aralığındadır. Camların yoğunluğu yine bileşime bağlı olarak genellikle 2,3-2,6 g/cm³ arasında değişmektedir [38].

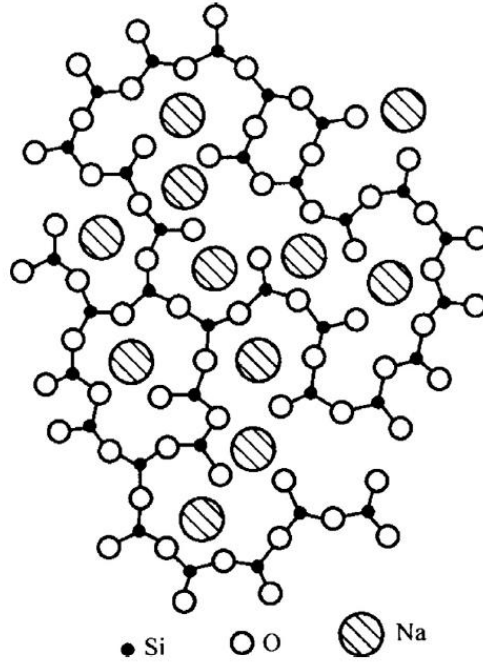
Camsı maddelerin faz diagramında fiziksel haller katı, sıvı, gaz şeklinde olmayıp, sıvı, aşırı soğumuş sıvı ve camsı haller olarak gözlenir (Şekil 2.2.). Camsı maddelerdeki hacim değişimi, atomların ağısı bir yapı oluşturması yani düzenli yapılanmaması sebebiyle geçiş sıcaklığı (T_g) olarak adlandırılan camın yumuşama noktasına kadar çok hızlıdır. T_g noktasından sonra büzülme son derece yavaştır. Sonunda yoğun ve amorf yapıda cam denilen madde elde edilir. Kristalin madde önce sıvı halde “b” noktasına kadar soğur. Daha sonra “c” noktasından “d” noktasına kadar katı olarak soğur ve T_e noktası katının erime sıcaklığıdır. Camsı madde “b” noktasına kadar sıvı olarak soğur ve “b-c” arasında aşırı soğumuş sıvı haldedir. T_g camsı geçiş sıcaklığıdır ve bu sıcaklığın altında cam katı haldedir [40, 6].



Şekil 2.2. Camların Sıcaklık-Hacim Değişim Grafiği [6]

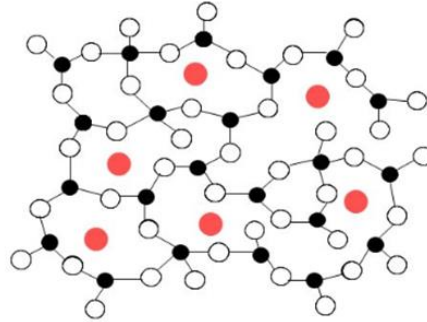
2.1.1. Camın Ağ Yapısı

Camın ağısı yapısını oluşturan oksitler (ana bileşenler) SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , BeF_2 gibi bileşiklerdir [41]. Cam yapısında en çok kullanılan ağ yapıcı oksit SiO_2 'dir. Günümüzde karşılaştığımız birçok cam soda-kireç camıdır. Soda-kireç camının yapısı Şekil 2.3' de verilmiştir. SiO_2 grubunda Si atomları tetrahedral bir koordinasyon çevresine sahiptir ve köşelerinden oksijen köprüleriyle birbirleriyle kenetlenen bu tetrahedraller bir ağ oluştururlar.



Şekil 2.3. Soda-kireç camı yapısı [41]

Diğer ağ yapıcı bileşiklerde de silikatlardaki Si atomunda olduğu gibi merkezi atom oksijenlerin meydana getirdiği bir koordinasyon çevresine/çokgenine sahiptirler. Yapıya eklenen alkali/toprak alkali gruplar Şekil 2.4' deki gibi ağ yapısının içine konumlanırlar.



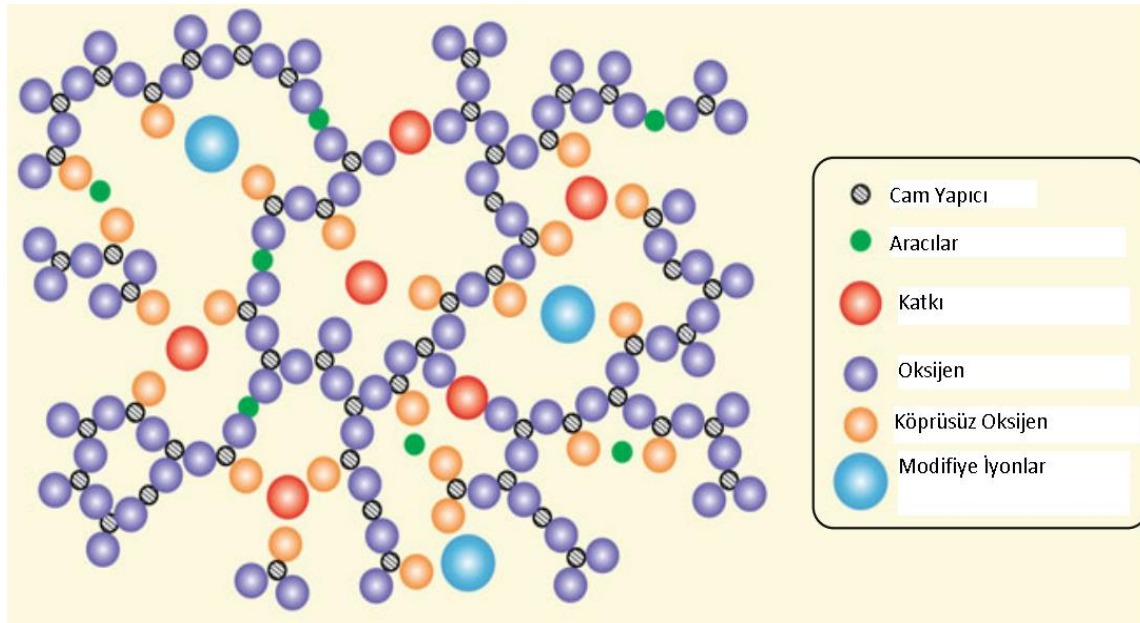
Ağ Oluşturucular:
 SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_3 , Al_2O_3

Ağ Düzenleyiciler (Modifiers):
Alkali, Toprak Alkali veya
Gümüş Oksitler

Şekil 2.4. Camın ağ yapısı [42]

Camın yapısında üç temel bileşen vardır. Bunlar cam yapıcılar, araçlar ve modifiye edici oksitlerdir. Cam yapıcılar; SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , BeF_2 gibi bileşiklerdir. Araçlar; camın dayanımını arttırıcı, camın şekillendirilmesini kolaylaştırıcı ve kristallenme eğilimini azaltıcı etki yaparlar. Camın yapısına ağ yapıcı olarak katılırlar, bunlar ZnO , Al_2O_3 , TiO_2 , PbO_2 gibi oksitlerdir. Modifiye edici oksitler ise camın oluşumunu kolaylaştırıcı oksitlerdir. Örneğin soda-

kireç camındaki Na_2O bir modifiye edicidir. Modifiye edici oksitler, Li_2O , Na_2O , K_2O gibi bileşiklerdir [43]. Şekil 2.5.' de camın ağ yapısını gösteren bir şema verilmiştir. Bu şemada camın yapısını oluşturan cam yapıcılar, araçlar ve modifiye edici oksitler ayrı ayrı gösterilmiştir. Camın yapısına katılanan iyonlar da ağ yapısı içerisinde gösterilmektedir.

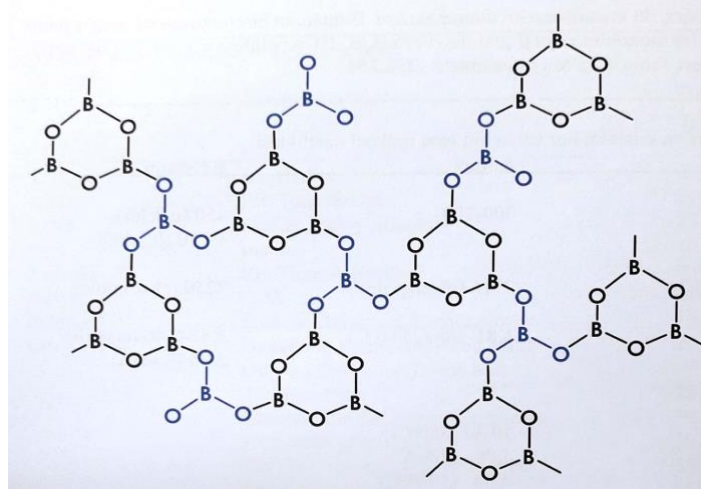


Şekil 2.5. Camın yapısının şematik gösterimi [44]

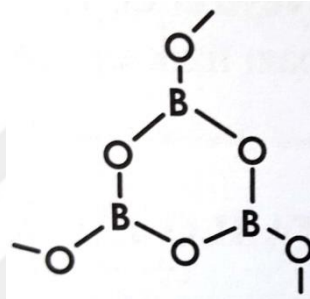
2.2. Bor Camlarının Ağ Yapısı

Isıya dayanıklı kaplar, laboratuvar gereçleri, sıvı kristal ekranlar (LCD) gibi uygulamalarda kullanılan camlar için borat camları en uygun cam türüdür. Bu tür uygulamalar için borosilikat camların kullanılmasının sebebi, termal genleşme katsayısının düşük ve kimyasal inertliklerinin uygun olması gibi spesifik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Borun kendisi bu özelliklerinden dolayı camın ağ yapısı içinde önemli bir rol oynar. Bir cam üretimi, tamamen tüketilen ve son olarak farklı bir yapıya ve farklı özelliklere sahip yeni bir maddeye dönüşen hammaddelerin bir karışımı ile başlayarak çok sayıda kimyasal tepkime içerir. Borat ve borosilikat cam ve eriyiklerinde borat gruplarının ağ yapısını açığa çıkarmak için ciddi araştırmalar yapılmaktadır [45].

Borosilikat camların olağanüstü termal ve mekanik dayanıklılığı ve optik özellikleri, klasik soda kireç camlarının uygulanmasının sınırlı olduğu alanlarda, borosilikat camlarının kullanımı için önemli avantajlar sağlar. Borunspesifik özellikleri, borun, camda oynadığı yapısal rolden kaynaklanmaktadır. Bor bir ağ oluşturunucudur ve camın yapısında tamamen farklı yapı birimleri şeklinde yer alır, ki burada borun koordinasyon çevresi üçlü ve / veya dörtlü olabilir [45].



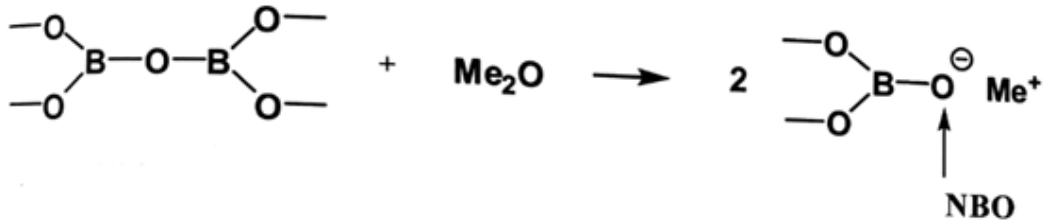
Şekil 2.6. Amorf bor trioksitin ağ yapısı [11]



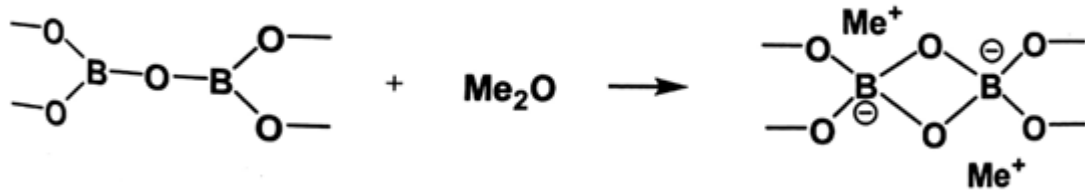
Şekil 2.7. Boroksol grubu [11]

Amorf borat gruplarının düzlemselboroksol halkaları ($-B_3O_6-$) (Şekil 2.7) ve trigonal BO_3 gruplarının kombinasyonu ile bir ağ yapısı oluşmaktadır (Şekil 2.6). Buradaki oksijenlerin bir kısmı grupları birbirine bağlayan köprü görevi görürler; diğer bir kısmı ise trigonal ve tetrahedral borat gruplarına bağlı köprüsüz oksijenlerdir. Polimerik yapı B_2O_3 içine modifiye ediciler (M_2O , M: Na, K, Li) eklendiğinde trigonal grupların ağında kopmalar meydana gelir ve köprü olmayan yüklü oksijenler (NBO) ortaya çıkar (Şekil 2.8)[11].

Amorf bor oksitten köprüsüz oksijenler oluşumu:



Amorf bor oksitten borun çevresinde tetrahedral gruplarının (BO_4^- içeren yapı) oluşumu:



Şekil 2.8. BO_3 gruplarının Me_2O (örneğin $\text{Me}=\text{Na}$, Li , vs) etkisi altında BO_4 tetrahedral gruplarına dönüşmesi [11, 46].

Alkali borat camlarının yapısında bulunan alkali oksit miktarına bağlı olarak trigonal BO_3 ve tetrahedral BO_4 grupları ve bunların birbirlerine B-O-B birimleri üzerinden bağlandığı ağ yapısı oluşur (Şekil 2.8) [47].

2.2.1. NTE katkılı bor camları

NTE katkılı bor camları, özellikle lazerlerde ve optoelektronik cihazlarda (Barkod okuyucular, takip sistemleri, gece görüş cihazları, optik fiberler, modülatörler..) kullanılmaktadır. Bunun dışında LED’lerde, optik lazerler, geniş bant yükselticileri, beyaz aydınlatma cihazları, akustik-optik modülatör ve diğer opto-elektronik cihazlarda kullanım alanları bulunmaktadır [20-36].

İşıldar camlar termal ve kimyasal kararlılıklarının yüksek olmasından dolayı LED ışıldarlarına ilginç bir alternatiftirler. Katı hal aydınlatma uygulamaları için foton dönüştürücüler olarak potansiyel uygulama için bir dizi NTE katkılı camlar incelenmiştir. Fraunhofer Enstitüsü’nün Franziska Steudel, Sebastian Loos, Bernd Ahrens ve Stefan Schweizer ve Güney Westfalya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi’ndeki ayrı ayrı çalışmalar, ikili katkılı camın renk koordinatının, NTE katkı oranına bağlı olarak geniş bir spektral aralıkta değiştirilebileceğini göstermiştir. Buna ek olarak ikili katkıların, farklı uyarıcı dalga boyları kullanılarak renk koordinatlarında değişimin olanaklı olduğu gözlenmiştir [48].

Toz ya da blok halindeki cam ışıldarlar, X-ışını ışıldarlarının kullanıldığı yerlerde tercih edilebilir. Bununla birlikte, cam ışıldarlar veya camsı ışıldarlar, kristalin ışıldarlara kıyasla, düşük kuantum verimine sahiptirler. Bir aktivatör, camsı ışıldar içinde kristalin bir ışıldarın içine göre daha homojen olarak dağılabilir. Camsı ışıldarlar kullanılarak sintilatör üretimi kristalin ışıldarlara göre daha ucuza üretilmektedir [49].

Cam, NTE iyonları için iyi bir konuttur; onlarayüksek optik şeffaflık ve yüksek bir çözünürlük sağlar. Neredeyse her şekil veya boyutta dökülebilir [50]. Cam konutun, konuk NTE iyonlarının optik özellikleri üzerindeki etkisi zayıftır, çünkü NTE iyonlarının kısmen dolu 4f iç kabuğu, dolu 5s ve 5p kabukları ile korunur, böylece geçişlerin frekansları konuttan neredeyse bağımsızdır [7]. NTE iyonlarının enerji seviyeleri farklı matriks malzemeleri için benzerdir [51], geçişlerin yoğunluğu ise kristal alanına ve konutun foton frekansına göre değişir [52].

Bor camları, yüksek mekanik, kimyasal ve termal kararlılığa sahip uygun bir optik malzemedir [50-54]. Kristalin matris malzemelerine kıyasla, bor camı, bir fotonlu veya iki fotonlu karışımlarda 4f kabuğundaki geçişler için nispeten radyoaktif olmayan yüksek bir geçiş oranına sahiptir [55, 56].

NTE iyonları ve periyodik tablonun aktinit gruplarından çok sayıda iyon, konut kristal veya cam içine katıldığı zaman lazer olarak etkili bir kullanım sağlar. Şimdiye kadar tüm cam lazerlerde aktif iyon olarak üç değerlikli NTE iyonları kullanmıştır. Cam, nadir toprak elementli lazer sistemlerinde, NTE iyonlarının içinde dağılabileceği iyi bir konut ortamına sahiptir. Işıldar cam malzemeler, medikal alanda, lazerlerde, atmosfer kirliliği izleme, enerji dönüştürücüleri ve telekomünikasyon alanlarındaki potansiyel uygulamaları nedeniyle görünür ve NIR bölgelerinde çalışan katı hal lazerlerini geliştirmek için kullanılmaktadır [7].

Yüksek derişimlerde +3 değerlikli NTE katkılı camlarda yüksek derişim sebebiyle kümelenmeler oluşabilir. Bu nedenle, NTE iyonu kümeleri, NTE iyonları arasındaki iyon-iyon etkileşimlerini artırarak, ışıldama sönümlerine neden olabilir. Bu yüzden NTE katkılı konut camlarda uygun bileşimin hazırlanması için çok çeşitli çalışmalar yapılmıştır [7].

2.3. Işıma Mekanizması ve Lüminesans Olay

Luminesans, bir molekül veya iyonun enerji soğurarak uyarılması sonucunda soğurduğu enerjinin tamamını veya bir kısmını belirli bir dalga boyunda ışın olarak geri vermesi ile oluşan bir olaydır. Uyarma foton ile sağlanıyorsa olaya fotoluminesans adı verilir. Yayılan ışının dalga boyu UV, görünür veya IR bölgesinde olabilir.

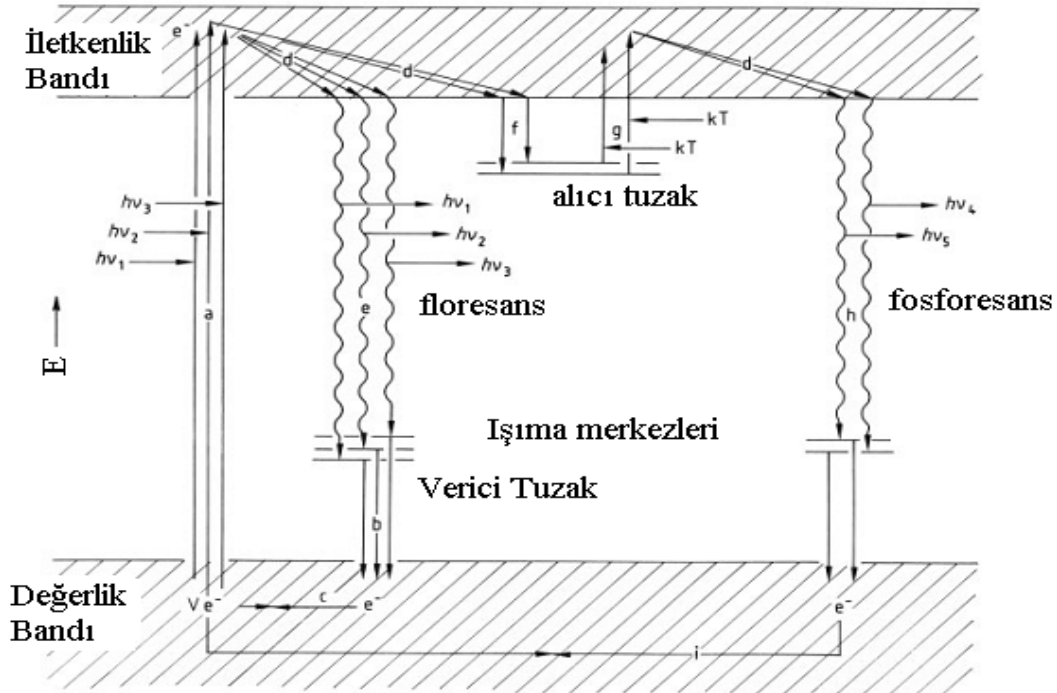
Lüminesans olayı, ışıma süresine bağlı olarak floresans ve fosferans ışıma olarak ikiye ayrılır. Işıma, uyarılma bittikten sonra 10^{-8} saniye içinde sönüyorsa floresans, daha uzun sürüyorsa fosforesans ışıma olarak adlandırılır. Olay enerji-band modeli ile kısaca açıklanabilir.

İşildar maddeler, genelde sülfür, selenür, oksisülfür, borat, aluminat, gallat, arsenat, niobat, fosfat, silikat, aluminosilikat, sülfat ve halojenür gibi iyonları içeren çok sayıda anorganik tuzları kapsayan kristalin maddeler olduğu gibi, bu tezin de konusu olan amorf yapıda camlar da olabilmektedir.

2.3.1. Band Modeli

İşildar malzemelerdeki ışınım mekanizmaları oldukça karışıktır. Işınım mekanizmasını daha kolay anlayabilmek için çeşitli modeller geliştirilmiştir. Bunlardan biri Enerji-Band modelidir.

Bir atomdaki bir elektron yalnızca belirli enerji seviyelerine geçiş yapabilir. Bu geçişler izinli veya izinsiz geçişler olabilir. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçebilmesi için enerji soğurarak uyarılmaları gerekir. Değerlik ve iletkenlik bandları arasındaki enerji farkı band geçiş enerjisidir (E_g). Malzeme hazırlanırken kendiğinden veya yapay olarak tuzaklar oluşabilir. Bu tuzaklar değerlik bandı yakınlığında verici tuzaklar, iletkenlik bandı yakınlığında ise alıcı tuzaklar olarak ortaya çıkabilir. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına, iletkenlik bandından değerlik bandına geçişleri ve tuzakların enerji seviyesi band modeli ile açıklanabilir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Enerji-Band Modeli [57]

Yeterli enerji ile uyarılan bir elektron, Şekil 2.9'da görüldüğü gibi, değerlik bandından iletkenlik bandına (a) geçer. İletkenlik bandı içerisindeki alt enerji seviyeleri arasında ışımasız olarak enerji kaybı ile sönmülenebilir (d). Bir elektronun iletkenlik bandına geçişiyle değerlik bandında pozitif bir boşluk (deşik) oluşur. Bu boşluk (deşik) hemen verici tuzaklardaki veya değerlik bandındaki mevcut birelektron ile doldurulabilir (b, c, i). Bir elektronun iletkenlik bandından değerlik bandındaki bir deşiğe doğrudan geçmesiyle floresans ışına meydana gelir (e). Bu ışımanın enerjisi, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkına eşittir. İletkenlik bandı yakınında bulunan alıcı tuzaklardaki elektronlar, uyarılırsa ışına yaparak iletkenlik bandına geçebilir(g). Böylece alıcı tuzakta bir boşluk oluşur. Bu boşluk iletkenlik bandı kenarındaki elektron tarafından doldurur (f) ve daha sonra bu elektron gecikmeli olarak verici seviyedeki tuzağa geçerse fosforesans ışına oluşur (h). Boş tuzaklar sönmüleme merkezi olarak iş yapar ve bu durum ışına şiddetini düşürür. Bunun gibi doldurulmamış tuzakların oluşma sebebi yapıdaki safsızlıklar veya yapısal hücre kusurlarıdır [58].

Kullanım alanları için camın değişik fiziksel özelliklerinin önemli olması, onların bu özellikleri bakımından da karakterizasyonlarının yapılmasını gerektirir. Bu çalışmada, camların ağ yapısı, optik geçirgenlik, termal dayanıklılık, elektriksel iletkenlik, elektronik geçişler, renklilik gibi fiziksel özellikleri incelenmiştir. Bunun için de x-ışınları kırınım teknikleri, termal teknikler, fotometrik teknikler gibi yöntemlerden yararlanılmıştır.

2.4. Literatür Araştırmaları

Son yıllarda, nadir toprak iyonları ile katkılı ışıldar malzemeler lazerler, geniş bant yükselticileri, aydınlatma cihazları, akustik-optik dönüştürücüler ve diğer opto-elektronik cihazlarda yaygın şekilde kullanılmaya başlanmıştır [20-36].

Lazer kaynakları, ışıldar lambalar ve diğer fotonik aygıtlar gibi uygulama alanlarından dolayı toprak alkali borat camlarına ilgi her geçen gün artmaktadır. Bor esaslı camlar; yüksek şeffaflıkları, düşük erime sıcaklıkları, mükemmel termal kararlılıkları ve NTE iyonlarının bu camlardaki çözünürlüğünün iyi olması [14-18] nedeniyle de ilgi çekmektedirler.

Toprak alkali metal oksitleri, bor camların cam oluşum eğilimini arttırabilir ve ağır metal oksitleri de camın iyi optik özellik kazanmasına neden olabilir [59-62]. Bu nedenle, toprak alkali bor camlarının sentezi, nadir toprak iyonlarının ışıldarlığının eklenmesi ile katma değeri daha yüksek bir ekonomik değer kazanabilmektedir.

Bor camlarının ağ yapısında yer alan toprak alkali iyonlarının türü, katkılanan nadir toprak iyonlarının ışıltar özelliklerini yakından etkilemektedir. Bu nedenle ışımanın yoğunluğu toprak alkali iyonlarının cinsi ve miktarıyla kontrol edilebilmektedir [63].

Yapılan bir çalışmada, Sm^{3+} katkılı $\text{LiBaB}_9\text{O}_{15}$ polikristalin örneği katı hal tepkime yöntemiyle hazırlanmış ve faz geçişleri XRD ile incelenmiştir. X ışınları, bu konuttaki $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ dönüşümüne sebep olabilmektedir. Luminesans spektrumları ve Sm^{2+} iyonlarının sönüm eğrileri incelenmiştir. X-ray ışımasıyla oluşturulan Sm^{2+} iyonlarının termal kararlılığı, açık atmosferde farklı sıcaklıklarda ısıtma işlem uygulanıp luminesans spektrumları geçiş sinyali ölçülerek incelenmiştir. Sm^{2+} iyonlarının foto-kararlılığı, 488 nm'de uyarılarak $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ luminesans geçişi altında izlenmiştir. Sonuçlar $\text{LiBaB}_9\text{O}_{15}$ içindeki Sm^{2+} iyonlarının x-ray ışınlarıyla uyarılan ışınların referanslarda raporlanandan daha yüksek bir kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir [64].

Yapılan başka bir çalışmada, Er^{3+} katkılı floroborat camları geleneksel bir erime soğutma tekniği izlenerek hazırlanmıştır. Hazırlanan camlar, XRD, FTIR, optik absorpsiyon ve luminesans ölçümleri ile oda sıcaklığında incelenmiştir. Borat ağındaki BO_3 ve BO_4 yapısal birimlerinin gerilme titreşimleri FT-IR tekniği ile araştırılmıştır. Çalışmada UV-görünür bölgedeki absorpsiyon spektrumları camlardaki bağlanmanın iyonik/kovalent karakterini belirlemek için kullanılmıştır. Judd-Ofelt (JO) kuramı, Er^{3+} iyonları ve onun çevresindeki ligandların nasıl bağlandığını analiz etmek için Omega (lamda) yoğunluk parametrelerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. JO parametreleri geçiş olasılıkları gibi çeşitli ışımsal parametreleri (A) belirlemek için de kullanılmaktadır. Hazırlanan camların spektroskopik özellikleri çeşitli alkali/toprak alkali elementleri ile çalışarak sonuçlar literatürdekilerle karşılaştırılmıştır. Sonuçta hazırlanan camların iyonik karakterde, düşük asimetric dağılım, yüksek osilatör dayanımına sahip ve yeşil lazer uygulamalarına uygun olduğu sonucuna varılmıştır [65].

NTEiyonları arasında Er^{3+} iyonu, yaygın üçlü iletişim camlarında kullanımı için önemli ve ilginç bir adaydır [66]. Ayrıca Er^{3+} iyonu görünür bölgede, mavi, yeşil ve kırmızı renkli üç ayrı floresans geçişe sahiptir. Bu geçişlerin ışıma yoğunluğu, nadir toprak iyonları etrafındaki ligand alanının bir fonksiyonudur ve ligant alanı değiştirilerek geçiş olasılığı artırılarak kontrol edilebilmektedir [65].

Silikatlar (SiO_2), boratlar (B_2O_3), fosfatlar (P_2O_5) ve telluratların (TeO_2) iyi birer cam oluşturucu oldukları bilinmektedir. Bunlardan, borat camları sertliği, şeffaflığı, nem ve kimyasallara karşı dayanıklılığı sebebiyle NTE iyonu katkısı için oldukça uygundur. Bor

camlarında normal 4f geçişleri ile Dy^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} ve Eu^{3+} iyonlarının görünür bölge ışıması ve yüksek verimli kızılötesi dönüşümlerinin elde edilmesi zordur [65].

Diğer bir çalışmada $(1 - 2x)MnO-x(SrO-B_2O_3)$ ($x = 0.46, 0.42, 0.36, 0.25$, and 0.20) bileşimlerinde bor camları hazırlanarak, Raman, IR, elektro paramagnetik rezonans (EPR) spektroskopisyle incelenmiştir. Optik özellikleri; fotoluminesans, optik absorpsiyon ve kırılma indisi ölçümleriyle incelenmiştir. Çalışmada bileşimin molce %80'e kadarını $SrO-MnO$ karışımının oluşturduğu şeffaf bor camları hazırlanmıştır. MnO katkısının artırılmasıyla ($x>0.25$) camda MnO kümelenmesinin arttığını lüminesans ve EPR ölçümleri göstermiştir [67].

Bir diğer çalışmada, Dy^{3+} katkılı $ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-Bi_2O_3$ camları hazırlanarak, optik özellikleri absorpsiyon ölçümleri yardımı ile karakterize edilmiştir. Bu camsı malzemelerin yakın UV bölgesindeki çeşitli uyarma dalga boylarında mavi ve sarı iki keskin emisyon bandı ölçülmüş ve beyaz ışık üretimi için bu malzemelerin uygunluğu anlaşılmıştır [68].

Aynı ekip hazırladığı bir diğer çalışmada, bu camların XRD, optik absorpsiyon, fotoluminesans ve bozunma eğrilerini incelemiştir. Optoelektronik cihazlarda bu camların kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi için bunların emisyon spektrumları yardımı ile ışıma özellikleri ve renk koordinatları incelenmiştir [69].

Bu çalışma ekibinin farklı bir çalışmasında, farklı bileşimlerde, %1 mol Sm^{3+} iyonu içeren $Zn-Al-B$ - Borat ($ZnAlBiB$) camları, önce eritilip sonra soğutularak hazırlandı. Bu camların görünür bölge ışımasını anlamak için XRD, optik absorpsiyon, emisyon ve bozunma ölçümleri incelendi. Absorpsiyon spektrumlarından JO parametreleri hesaplandı, Sm^{3+} iyonlarının çeşitli enerji düzeyleri için geçiş olasılıkları, ışıma süresi, soğurma kesitleri; ışıma özelliklerinin hesaplanmasında kullanıldı. Sm^{3+} iyonları katkılı $ZnAlBiB$ camlarının emisyon spektrumlarındaki adet şiddeti yüksek bant ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ (turuncu) ve $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (kırmızı)) gözlemlendi. Bu geçişler yardımı ile camların, lazer malzemesi olarak kullanılabilirliğini belirlemek için bunların emisyon kesitleri ve yayılma oranları belirlendi. Sm^{3+} iyonu katkılı $ZnAlBiB$ camların floresan düzeyi için $^4G_{5/2}$ bozunma profilleri, camların kuantum verimini belirlemek için kullanıldı. $ZnAlBiB$ camlardaki görünür bölgede güçlü ışımlar, yüksek ışıma kesitleri, büyük yayılma oranları ve iyi kuantum verimleri tespit edildi. Bu sonuçlar bu camların lazer ve fotonik uygulamalar için uygunluğunu göstermiştir [70].

Bir diğer çalışmada farklı oranlarda Ho^{3+} ile katkılı $SrAlBiB$ camları eriyik soğutma şeklinde hazırlanmış yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca yapısal özelliklerini

incelemek için X-ışını kırınımı ve taramalı elektron mikroskobu teknikleri kullanılmıştır. Optik özellikler, optik soğurma ve görünür ışımaya spektrumları da incelenmiştir. Bunların yanında renk koordinatları hesaplanmıştır. Deney sonuçları %1.5 mol Ho^{3+} katkılı SrAlBiB camlarının daha iyi bir ışımaya özelliği gösterdiğini ortaya koymuştur [71].

Yapılan bir çalışmada, yüksek kuantum verimine ve çeşitli emisyon kanallarına sahip ve UV ışık uyarması altında etkili sarımsı-beyaz floresan özellik gösteren, Dy^{3+} katkılı toprak alkali bor camları da hazırlanmıştır. Nicel karakterizasyonlar, Dy^{3+} katkılı toprak alkali borat camlarının %16,65 gibi yüksek bir kuantum verimi sergilediklerini ortaya koymaktadır. Yüksek kuantum verimine ve çeşitli emisyon geçişlerine sahip Dy^{3+} katkılı toprak alkali borat camları fiber ışık kaynakları, görüntü aygıtları, ayarlanabilir görünür lazerler ve optik sinyal yükselticilerinin geliştirilmesi için büyük avantajlar sağlamaktadır [72].

Diğer bir çalışmada %0.1 mol Sm^{3+} katkılı $20\text{ZnO}-15\text{Li}_2\text{O}-15\text{Na}_2\text{O}-49,9\text{B}_2\text{O}_3$ bileşimli cam aşırı hızlı soğutma tekniği ile elde edilmiş; amorfliği XRD ve yapısında yer alan BO_3 , BO_4 grupları ve $-\text{OH}$ fonksiyonel grubunun varlığı FT-IR spektral incelemeleri ile belirlenmiştir. Ayrıca optik absorpsiyon ve emisyon spektrumları yardımı ile Judd-Ofelt parametreleri belirlenmiş, $f \leftarrow f$ geçişlerinin yoğunluğu hesaplanmıştır [73].

Sm^{3+} katkılı toprak alkali borat camları UV ışığı altında çok yoğun kırmızı floresans emisyonu vermektedir. Sm^{3+} katkılı toprak alkali borat camlarının nicel karakterizasyonu bu camların kuantum veriminin %13.29 gibi yüksek bir değer aldığını ortaya koymuştur. Ayrıca Ce^{3+} 'ün girişiyle Sm^{3+} katkılı toprak alkali borat camlarının etkin uyarım dalga boyu aralığı ve emisyon yoğunluğu oldukça genişlemiş ve UV bölgesinde maksimum duyarlılık faktörü 9.02'ye kadar geliştirilmiştir. Bu sonuçlar, mevcut cam sisteminde güneş hücresi verimliliğinin artırılması için etkin bir UV-görünür foton dönüştürme tabakası olarak kullanıma uygun olması umut vericidir [74].

Literatürdeki çalışmalar lazerler ve optoelektronik cihazlarda kullanılabilecek NTE katkılı bor camlarının yeni yeni araştırılmaya başlandığını ancak bu alanda yapılan çalışmaların çok sınırlı olduğu göstermiştir. Bu çalışmada yeni NTE katkılı bor camları hazırlanarak incelenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Bu tez çalışmasında üretilen camların bileşiminde kullanılan kimyasallar ve bu kimyasallarla ilgili bilgiler 3.1.1. kısmında , üretilen camların karakterizasyonunda kullanılan cihazların bilgileri 3.1.2. kısmında verilmiştir.

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Borik asit (H_3BO_3); Merck marka %99,5-100,0 saflıkta kullanıldı. Borik asit bor oksit (B_2O_3) kaynağı olarak ve cam yapıcı madde olarak tüm karışımlarda kullanılmıştır.

Çinko oksit (ZnO); Merck marka %99 saflıkta kullanıldı. Çinko oksit cama kararlılık kazandırması ve camın kristallenme eğilimini azaltması amacıyla tüm karışımlarda aracı olarak kullanıldı.

Kalsiyum Karbonat ($CaCO_3$); Merck marka %98,5-100,5 saflıkta kullanıldı. Kalsiyum karbonat kalsiyum oksit (CaO) kaynağı olarak tüm karışımlarda kullanıldı. CaO , camın kimyasal ve mekanik dayanımı artırır. Şekillendirmeyi olumlu etkiler.

Baryum karbonat ($BaCO_3$); Sigma-Aldrich marka %99-101 saflıkta kullanıldı. Baryum karbonat baryum oksit (BaO) kaynağı olarak tüm karışımlarda kullanıldı. BaO , cama parlaklık verir. Yoğunluğu ve kırılma indisini artırır. Kimyasal dayanımı artırır.

Potasyum Karbonat (K_2CO_3); Merck marka %99 saflıkta kullanıldı. Potasyum karbonat potasyum oksit (K_2O) kaynağı olarak D1 serisi karışımlarda kullanılarak cam üzerindeki etkisi diğer karışımlarla karşılaştırıldı. K_2O , ergiticidir. Bunun yanında viskoziteyi artırır ve kimyasal dayanımı zayıftır.

Lityum Karbonat (Li_2CO_3); Merck marka %99 saflıkta kullanıldı. Lityum karbonat lityum oksit (Li_2O) kaynağı olarak D2 serisi karışımlarda kullanılarak cam üzerindeki etkisi diğer karışımlarla karşılaştırıldı. Li_2O , akışkanlaştırıcıdır.

Sodyum Karbonat (Na_2CO_3); Merck marka %99,9 saflıkta kullanıldı. Sodyum karbonat sodyum oksit (Na_2O) kaynağı olarak D3 serisi karışımlarda kullanılarak cam üzerindeki etkisi diğer karışımlarla karşılaştırıldı. Na_2O , ergiticidir. Genleşme katsayısını artırır. Kimyasal dayanımı azaltır.

Magnezyum Karbonat ($MgCO_3$); Merck marka pure kullanıldı. Magnezyum karbonat magnezyum oksit (MgO) kaynağı olarak D4 serisi karışımlarda kullanılarak cam üzerindeki etkisi diğer karışımlarla karşılaştırıldı. Döküm sırasında yaşanan problemler ve kalıptan

homojen çıkmama sebeplerinden dolayı $MgCO_3$ ile üretilen camların karakterizasyon çalışmaları yapılmadı.

Stronsyum Karbonat ($SrCO_3$);Aldrich marka %98 saflıkta kullanıldı. Stronsyum karbonat stronsyum oksit (SrO) kaynağı olarak D5 serisi karışımlarda kullanılarak cam üzerindeki etkisi diğer karışımlarla karşılaştırıldı. SrO , BaO gibi etki gösterir. X-ışını emici etkisi vardır.

Sezyum Karbonat (Cs_2CO_3); Acros Organics marka %99,5 saflıkta kullanıldı. Sezyum karbonat sezyum oksit (Cs_2O) kaynağı olarak D6 serisi karışımlarda kullanılarak cam üzerindeki etkisi diğer karışımlarla karşılaştırıldı.

İtriyum (III) Oksit (Y_2O_3);Abcr marka %99,99 saflıkta kullanıldı. Y^{3+} lantanoid iyonu borat camlarına katkılanarak borat camı üzerindeki ışıldar özellikleri incelendi. Hazırlanan karışımların hiçbirinde Y^{3+} iyonuna ait bir ışıma gözlenmedi.

Gadolinyum (III) Oksit (Gd_2O_3);abcr marka %99,9 saflıkta kullanıldı. Gd^{3+} lantanoid iyonu borat camlarına katkılanarak borat camı üzerindeki ışıldar özellikleri incelendi. Hazırlanan karışımların hiçbirinde Gd^{3+} iyonuna ait bir ışıma gözlenmedi.

Erbiyum (III) Oksit (Er_2O_3);abcr marka %99,99 saflıkta kullanıldı. Er^{3+} lantanoid iyonu borat camlarına katkılanarak borat camı üzerindeki ışıldar özellikleri incelendi. Hazırlanan karışımların hiçbirinde Er^{3+} iyonuna ait bir ışıma gözlenmedi.

Holmiyum (III) Oksit (Ho_2O_3);abcr marka %99,9 saflıkta kullanıldı. Ho^{3+} lantanoid iyonu borat camlarına katkılanarak borat camı üzerindeki ışıldar özellikleri incelendi. Hazırlanan karışımların hiçbirinde Ho^{3+} iyonuna ait bir ışıma gözlenmedi.

Neodimyum (III) Oksit (Nd_2O_3);Aldrich marka %99,9 saflıkta kullanıldı. Nd^{3+} lantanoid iyonu borat camlarına katkılanarak borat camı üzerindeki ışıldar özellikleri incelendi. Hazırlanan karışımların hiçbirinde Nd^{3+} iyonuna ait bir ışıma gözlenmedi.

İterbiyum (III) Oksit (Yb_2O_3);Aldrich marka %99,9 saflıkta kullanıldı. Yb^{3+} lantanoid iyonu borat camlarına katkılanarak borat camı üzerindeki ışıldar özellikleri incelendi. Hazırlanan karışımların hiçbirinde Yb^{3+} iyonuna ait bir ışıma gözlenmedi.

Tulyum (III) Oksit (Tm_2O_3);Aldrich marka %99,9 saflıkta kullanıldı. Tm^{3+} lantanoid iyonu borat camlarına katkılanarak borat camı üzerindeki ışıldar özellikleri incelendi. Hazırlanan karışımların hiçbirinde Tm^{3+} iyonuna ait bir ışıma gözlenmedi.

Praseodim (III) Oksit (Pr_2O_3);abcr marka %99,9 saflıkta kullanıldı. Pr^{3+} lantanoid iyonu borat camlarına katkılanarak borat camı üzerindeki ışıldar özellikleri incelendi. Hazırlanan karışımların hiçbirinde Pr^{3+} iyonuna ait bir ışıma gözlenmedi.

Seryum (IV) Oksit (CeO_2);Aldrich marka <25 nm boyutunda toz kullanıldı. Ce^{4+} lantanoid iyonu borat camlarına katkılanarak borat camı üzerindeki ışıldar özellikleri incelendi. Hazırlanan karışımların hiçbirinde Ce^{4+} iyonuna ait bir ışıma gözlenmedi.

Seryum Nitrat Hekzahidrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); Sigma-Aldrich marka %99,999 saflıkta kullanıldı. Ce^{3+} lantanoid iyonu borat camlarına katkılanarak borat camı üzerindeki ışıldar özellikleri incelendi. Hazırlanan karışımların hiçbirinde Ce^{3+} iyonuna ait bir ışıma gözlenmedi.

Samaryum (III) Oksit (Sm_2O_3); Merck marka %99+ saflıkta kullanıldı. Sm^{3+} lantanoid iyonu borat camlarına katkılanarak borat camı üzerindeki ışıldar özellikleri incelendi. Hazırlanan karışımların hepsinde Sm^{3+} iyonuna ait turuncu renge karşılık gelen bir dalga boyunda ışıma gözlemlendi.

Evropiyum (III) Oksit (Eu_2O_3); Aldrich marka %99,5 saflıkta kullanıldı. Eu^{3+} lantanoid iyonu borat camlarına katkılanarak borat camı üzerindeki ışıldar özellikleri incelendi. Hazırlanan karışımların hepsinde Eu^{3+} iyonuna ait kırmızımsı renge karşılık gelen bir dalga boyunda ışıma gözlemlendi.

Disprosyum (III) Oksit (Dy_2O_3); abcr marka %99,998 saflıkta kullanıldı. Dy^{3+} lantanoid iyonu borat camlarına katkılanarak borat camı üzerindeki ışıldar özellikleri incelendi. Hazırlanan karışımların hepsinde Dy^{3+} iyonuna ait sarımsı renge karşılık gelen bir dalga boyunda ışıma gözlemlendi.

Terbiyum (III) Oksit (Tb_2O_3); Aldrich marka %99,99 saflıkta kullanıldı. Tb^{3+} lantanoid iyonu borat camlarına katkılanarak borat camı üzerindeki ışıldar özellikleri incelendi. Hazırlanan karışımların hepsinde Tb^{3+} iyonuna ait yeşil renge karşılık gelen bir dalga boyunda ışıma gözlemlendi.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

3.1.2.1. X-ışınları toz kırınım (XRD) cihazı

XRD, her bir kristalin fazın kendi atomik dizilimine bağlı olarak X-ışınlarını kırması ve böylece kendine özgü parmak izi olan yapı desenini oluşturması esasına dayanır.

XRD ölçümleri Rigaku marka D/MAX-2200 Ultima model cihaz ile yapılmıştır. Camların toz deseni alınırken bakır tüp ($\text{CuK}\alpha_1$ $\lambda=1,5406$ Å), 0D scintillation sayıcısı ve 0,01-7 mm aralıklı divergency slit, 5 derece soller slit ve 5 mm high slit kullanılmıştır. Desenlerin tanısı için Jade7 programı kullanılmıştır. Bu ölçüm ile camların toz kırınım deseni aydınlatılmıştır. Yansıma(θ) açıları belirlenmiş ve Bragg Denklemi yardımı ile d uzaklıkları hesaplanmıştır:

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

Burada λ kullanılan ışının dalga boyunu, d düzlemler arası uzaklığı ve θ ise yansıma açısını temsil etmektedir. Daha sonra toz deseni verileri kullanılarak PDF dosya numarasına ulaşılmıştır.

3.1.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopi cihazı

FT-IR sıvı ve katı maddelerin içerdiği fonksiyonel grupların varlığının tespit edilmesinde kullanılır. Moleküllerin titreşim frekanslarına bakılarak molekülün içerdiği fonksiyonel grupların varlığı dolayısı ile de yapısı hakkında bilgi edinme imkanı sunar.

FT-IR spektrumları Thermo Scientific marka Nicolet is10 model FT-IR cihazla KBr-örnek düğmeleri hazırlanarak elde edildi. Düğmelerde KBr-örnek oranı 0,85/0,15 (g/g) ve 2 bar basınç altında basılıp elde edilen düğmelerden spektrumlar alındı. Burada ATR yöntemi kullanılmadı. Çünkü yansımalar buna izin vermedi. En etkili sonuçlar camların öğütülerek toz haline getirilmesi ve KBr-numune oranı 0,85-0,15 (g-g) alınarak 2 bar basınç altında basılarak elde edilen düğmelerden 400-4000 nm dalga boyu aralığında ölçülerek alındı.

3.1.2.3. UV-VIS-NIR cihazı

UV-VIS-NIR spektrofotometresi, özel bir dalga boyundaki ışığın şiddetini/soğurma değerini ölçerek camın yansıma ve geçirgenlik değerlerinin belirlenmesinde kullanılır. NIR bölgeye kadar ölçüm yapılabilmesi geniş bir spektral aralıkta malzemelerin incelenmesine imkan sağlamaktadır.

Bu çalışmadaki UV-VIS-NIR spektrumları, Agilent marka Cary 7000 Universal Measurement Spectrophotometer model UV-VIS-NIR cihazıyla 300 nm – 2500 nm dalga boyu aralığında alındı. Örnek açısı 45°, dedektör açısı 90°-180° aralığında seçildi. UV-VIS-NIR ölçümleriyle camların absorbans, geçirgenlik ve yansıma spektrumları ölçüldü. UV-VIS-NIR cihazıyla geçirgenlik ve kalınlık değerleri bir arada kullanılarak camların kırılma indisleri hesaplandı. Absorbans ölçümlerinden yararlanılarak camların yasak enerji aralığı (E_g) belirlendi.

3.1.2.4. Termal analiz (TG/DTA) cihazı

Termal analiz teknikleri, malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak fiziksel özelliklerindeki değişimleri ölçme yöntemidir. Ölçüm sırasında sıcaklığın yükselmesiyle artan enerji atomların hareketlerini artırır. Bu hareketlilik malzemenin erimesi, faz değiştirmesi ve bir takım kimyasal tepkimeler vermesi gibi ısı veren ya da ısı alan değişimlere yol açabilir. Bu değişimler TG/DTA cihazlarıyla ölçülür.

Bu çalışmada TG/DTA analizleri, NETZSCH marka STA 449F3 model TG/DTA cihazıyla yapıldı. Ölçümler cam numuneler için 1500 °C'ye kadar, camların üretildiği toz karışımları için 1100 °C'ye kadar kuru hava (%80 O₂/% 20 N₂) atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızı platin kaplarda yapıldı.

Toz karışımlarının TG/DTA ölçümleri ile başlangıç karışımlarındaki tepkime sıcaklıkları ve bozunma yoluyla meydana gelen kütle kayıpları ile camın yapısında meydana gelen fiziksel ve kimyasal dönüşüm basamakları izlendi. Bunların yanında camların TG/DTA ölçümleri ile hangi sıcaklığa kadar kararlı oldukları ve camsı geçiş sıcaklıkları tespit edildi.

3.1.2.5. Fotoluminesans cihazı

Fotoluminesans cihazı malzemelerin ışıma ve uyarma dalga boylarının bulunmasında ve ışımların sönüm sürelerinin hesaplanmasında kullanıldı.

Bu çalışmada üretilen ışıldar camların fotoluminesans özellikleri, ksenon lambalı PTI marka Quanta Master TM 30 model fotoluminesans spektrofotometre cihazıyla 200-900 nm dalga boyu aralığında incelendi.

3.1.2.6. Piknometre cihazı

Üretilen camların yoğunlukları, He gazı atmosferi ve 20 bar basınç altında Micromeritics marka AccuPyc II 1340 model piknometre cihazıyla ölçüldü. Bunun için cihaza örnekler verilmeden kütleleri ölçüldü ve cihaz örneğin önce hacmini hesaplayıp daha sonra aşağıdaki eşitliklere göre örneklerin yoğunluklarını hesapladı.

Piknometre cihazı Boyle Kanunu'nuesas alır. Hacmi ve kütlesi bilinen paslanmaz çelik toplar referans alınarak kütlesi bilenen maddenin yoğunluğu aşağıdaki eşitlikler yardımı ile hesaplanır.

$$P_1V_1=P_2V_2 \quad (3)$$

ve;

$$d=m/V \quad (4)$$

Burada P; basınç, V; hacim, d; yoğunluk ve m; kütleyi ifade etmektedir.

3.2. Sentez Yöntemi

NTE katkılı camların sentezinde alkali ve toprak alkali karbonatları, NTE oksitleri ve borik asit kullanıldı. Yüksek sıcaklıklarda birbiriyle tepkitilerek yeni alkali/toprak alkali bor camlar hazırlandı. Katıhal tepkime yöntemi olarak da adlandırılan bu yöntemde uygun stokiyometrik oranlarda karıştırılan bileşenler agat havanlarda ince öğütülmüş ve sonra uygun sıcaklıklarda fırınlanmıştır.

Başlangıç Karışımlarının Hazırlanması

Bu çalışmada cam yapıcı ana bileşen olarak bor oksit, borik asit halinde, cama farklı fiziksel özellikler kazandırmak amacıyla çinko oksit ve alkali/toprak alkali karbonatları ve yine camlara ışıldar özellik kazandırmak üzere NTE iyonları oksitleri halinde eklenerek yüksek sıcaklıklarda karışımlar tepkitildi.

Tepkimeler için hazırlanan toz karışımları platin krozelerde yüksek sıcaklık fırınlarında açık hava atmosferinde önce ön bir tepkime sağlamak için 800 °C'de 1 saat, daha sonra 1050 °C civarında 2 saat bekletilerek eriyik haline gelmeleri sağlandı ve ardından platin kalıplara dökülerek hızlı bir şekilde oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakıldı. Camlar soğuduğunda platin kalıplardan dışarı alındı. Cam yüzeylerinin pürüzsüz olması ve kalıplardan kolayca çıkarılabilmesi için platin kalıp yüzeylerinin pürüzsüz olmasına dikkat edildi, aksi halde camların kalıplardan çıkarılması teknik zorluklar yaratabilmektedir.

Elde edilen bor camlarının ışıma özelliklerinin belirlenmesi için lüminesans cihazı, optik özellikleri için UV-VIS-NIR spektrofotometresi, termal kararlılığı ve camsı geçiş sıcaklığını belirlemek için DTA/TG, yapısal tanımlamalar için XRD ve IR cihazları kullanıldı. Bunlardan elden elden sonuçlar kullanılarak da kırılma indisi ve yasak enerji aralıkları hesaplandı. Kırılma indisini hesaplamak için camların kalınlık değerleri ve fiziksel özelliklerini tanımlamak için yoğunluk değerleri ölçüldü.

Katkısız Karışımların Hazırlanması

Bu çalışmadaki başlangıç karışımlarında borik asit, çinko oksit, kalsiyum karbonat ve baryum karbonat temel konut malzemesi olarak kullanıldı. Bu maddelerin hangi amaçla kullanıldığı 3.1.1. Kullanılan Kimyasallar kısmında açıklandı. Bu maddelerin dışında K₂O, Li₂O, Na₂O, MgO, SrO ve Cs₂O maddeleri, sabit konut malzemelerine ek olarak Tablo 3.1' de belirtilen

oranlarda kullanılmıştır. Bu şekilde alkali ve toprak alkali grupların bor camlarına etkisi incelendi. MgO içeren D4 karışımı ile bor camı elde edilemediği için bu karışımla çalışmalar sürdürülmedi. Bu yüzden NTE iyonları konuk olarak yalnızca D1, D2, D3, D5 ve D6 karışımlarına eklendi.

Tablo 3.1. Katkısız bor camlarının ana bileşenleri ve bunların oranları

Örnek Kodu	Bileşenler (% mol)									
	B ₂ O ₃	ZnO	CaO	BaO	K ₂ O	Li ₂ O	Na ₂ O	MgO	SrO	Cs ₂ O
D1	60	10	10	10	10					
D2	60	10	10	10		10				
D3	60	10	10	10			10			
D4	60	10	10	10				10		
D5	60	10	10	10					10	
D6	60	10	10	10						10

NTE Katkılı Karışımların Hazırlanması

D1, D2, D3, D5 ve D6 serisi karışımları Y³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺, Er³⁺, Ho³⁺, Eu³⁺, Nd³⁺, Yb³⁺, Pr³⁺, Ce³⁺, Tm³⁺, Dy³⁺, Tb³⁺ iyonlarının oksitleri katkılanarak bor camları hazırlandı (Tablo 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6). Farklı bileşimdeki bu karışımlardan hazırlanan camlardan yalnızca Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ iyonlarıyla katkılananlar ışıma göstermiş (Tablo 3.7) ve diğerlerinde herhangi bir ışıma gözlenmemiştir. Bu yüzden bundan sonraki çalışmalara yalnızca ışıma yapan cam örnekleriyle devam edilmiştir.

Tablo 3.2. D1 serisi NTE katkı cam örnekleri ve bunların bileşen oranları (% mol)

Bileşenler Örnekler	B₂O₃	ZnO	CaO	BaO	K₂O	Sm₂O₃	Dy₂O₃	Eu₂O₃	Tb₂O₃	Ho₂O₃	Er₂O₃	Y₂O₃	Gd₂O₃	Nd₂O₃	Yb₂O₃	Pr₂O₃	Ce(NO₃)₃	Tm₂O₃
D1-Sm	59,7	10	10	10	10	0,3												
D1-Dy	59,7	10	10	10	10		0,3											
D1-Eu	59,7	10	10	10	10			0,3										
D1-Tb	59,7	10	10	10	10				0,3									
D1-Ho	59,7	10	10	10	10					0,3								

Bileşenler Örnekler	B₂O₃	ZnO	CaO	BaO	K₂O	Sm₂O₃	Dy₂O₃	Eu₂O₃	Tb₂O₃	Ho₂O₃	Er₂O₃	Y₂O₃	Gd₂O₃	Nd₂O₃	Yb₂O₃	Pr₂O₃	Ce(NO₃)₃	Tm₂O₃
D1-Er	59,7	10	10	10	10						0,3							
D1-Y	59,7	10	10	10	10							0,3						
D1-Gd	59,7	10	10	10	10								0,3					
D1-Nd	59,7	10	10	10	10									0,3				
D1-Yb	59,7	10	10	10	10										0,3			
D1-Pr	59,7	10	10	10	10											0,3		
D1-Ce	59,7	10	10	10	10												0,3	
D1-Tm	59,7	10	10	10	10													0,3

Tablo 3.3 D2 serisi NTE katkılı cam örnekleri ve bunların bileşen oranları (% mol)

Bileşenler Örnekler	B₂O₃	ZnO	CaO	BaO	Li₂O	Sm₂O₃	Dy₂O₃	Eu₂O₃	Tb₂O₃	Ho₂O₃	Er₂O₃	Y₂O₃	Gd₂O₃	Nd₂O₃	Yb₂O₃	Pr₂O₃	Ce(NO₃)₃	Tm₂O₃
D2-Sm	59,7	10	10	10	10	0,3												
D2-Dy	59,7	10	10	10	10		0,3											
D2-Eu	59,7	10	10	10	10			0,3										
D2-Tb	59,7	10	10	10	10				0,3									
D2-Ho	59,7	10	10	10	10					0,3								
D2-Er	59,7	10	10	10	10						0,3							
D2-Y	59,7	10	10	10	10							0,3						

Bileşenler Örnekler	B₂O₃	ZnO	CaO	BaO	Li₂O	Sm₂O₃	Dy₂O₃	Eu₂O₃	Tb₂O₃	Ho₂O₃	Er₂O₃	Y₂O₃	Gd₂O₃	Nd₂O₃	Yb₂O₃	Pr₂O₃	Ce(NO₃)₃	Tm₂O₃
D2-Gd	59,7	10	10	10	10								0,3					
D2-Nd	59,7	10	10	10	10									0,3				
D2-Yb	59,7	10	10	10	10										0,3			
D2-Pr	59,7	10	10	10	10											0,3		
D2-Ce	59,7	10	10	10	10												0,3	
D2-Tm	59,7	10	10	10	10													0,3

Tablo 3.4. D3 serisi NTE katkılı cam örnekleri ve bunların bileşen oranları (% mol)

Bileşenler Örnekler	B₂O₃	ZnO	CaO	BaO	Na₂O	Sm₂O₃	Dy₂O₃	Eu₂O₃	Tb₂O₃	Ho₂O₃	Er₂O₃	Y₂O₃	Gd₂O₃	Nd₂O₃	Yb₂O₃	Pr₂O₃	Ce(NO₃)₃	Tm₂O₃
D3-Sm	59,7	10	10	10	10	0,3												
D3-Dy	59,7	10	10	10	10		0,3											
D3-Eu	59,7	10	10	10	10			0,3										
D3-Tb	59,7	10	10	10	10				0,3									
D3-Ho	59,7	10	10	10	10					0,3								
D3-Er	59,7	10	10	10	10						0,3							
D3-Y	59,7	10	10	10	10							0,3						
D3-Gd	59,7	10	10	10	10								0,3					
D3-Nd	59,7	10	10	10	10									0,3				

Bileşenler Örnekler	B₂O₃	ZnO	CaO	BaO	Na₂O	Sm₂O₃	Dy₂O₃	Eu₂O₃	Tb₂O₃	Ho₂O₃	Er₂O₃	Y₂O₃	Gd₂O₃	Nd₂O₃	Yb₂O₃	Pr₂O₃	Ce(NO₃)₃	Tm₂O₃
D3-Yb	59,7	10	10	10	10										0,3			
D3-Pr	59,7	10	10	10	10											0,3		
D3-Ce	59,7	10	10	10	10												0,3	
D3-Tm	59,7	10	10	10	10													0,3

Tablo 3.5. D5 serisi NTE katkılı cam örnekleri ve bunların bileşen oranları (% mol)

Bileşenler Örnekler	B₂O₃	ZnO	CaO	BaO	SrO	Sm₂O₃	Dy₂O₃	Eu₂O₃	Tb₂O₃	Ho₂O₃	Er₂O₃	Y₂O₃	Gd₂O₃	Nd₂O₃	Yb₂O₃	Pr₂O₃	Ce(NO₃)₃	Tm₂O₃
D5-Sm	59,7	10	10	10	10	0,3												
D5-Dy	59,7	10	10	10	10		0,3											
D5-Eu	59,7	10	10	10	10			0,3										
D5-Tb	59,7	10	10	10	10				0,3									
D5-Ho	59,7	10	10	10	10					0,3								
D5-Er	59,7	10	10	10	10						0,3							
D5-Y	59,7	10	10	10	10							0,3						
D5-Gd	59,7	10	10	10	10								0,3					
D5-Nd	59,7	10	10	10	10									0,3				
D5-Yb	59,7	10	10	10	10										0,3			
D5-Pr	59,7	10	10	10	10											0,3		

Bileşenler Örnekler	B₂O₃	ZnO	CaO	BaO	SrO	Sm₂O₃	Dy₂O₃	Eu₂O₃	Tb₂O₃	Ho₂O₃	Er₂O₃	Y₂O₃	Gd₂O₃	Nd₂O₃	Yb₂O₃	Pr₂O₃	Ce(NO₃)₃	Tm₂O₃
D5-Ce	59,7	10	10	10	10												0,3	
D5-Tm	59,7	10	10	10	10													0,3

Tablo 3.6. D6 serisi NTE katkılı cam örnekleri ve bunların bileşen oranları (% mol)

Bileşenler Örnekler	B₂O₃	ZnO	CaO	BaO	Cs₂O	Sm₂O₃	Dy₂O₃	Eu₂O₃	Tb₂O₃	Ho₂O₃	Er₂O₃	Y₂O₃	Gd₂O₃	Nd₂O₃	Yb₂O₃	Pr₂O₃	Ce(NO₃)₃	Tm₂O₃
D6-Sm	59,7	10	10	10	10	0,3												
D6-Dy	59,7	10	10	10	10		0,3											
D6-Eu	59,7	10	10	10	10			0,3										
D6-Tb	59,7	10	10	10	10				0,3									
D6-Ho	59,7	10	10	10	10					0,3								
D6-Er	59,7	10	10	10	10						0,3							
D6-Y	59,7	10	10	10	10							0,3						
D6-Gd	59,7	10	10	10	10								0,3					
D6-Nd	59,7	10	10	10	10									0,3				
D6-Yb	59,7	10	10	10	10										0,3			
D6-Pr	59,7	10	10	10	10											0,3		
D6-Ce	59,7	10	10	10	10												0,3	
D6-Tm	59,7	10	10	10	10													0,3

Işıldar Özellik Gösteren Kaktılı Camlar

Tablo 3.2 - 3.6' da verilen karışımların tepkitilmesi sonucunda bazı örneklerin ışıldar özellik gösteremedikleri belirlendi. Bu yüzden çalışmanın bundan sonraki kısmında yalnızca ışıldar özellik gösteren ve Tablo 3.7' de verilen örnekler üzerinde incelemeler sürdürüldü. Işıldar özellik gösteren örneklerin bir listesi ve bunların bileşimleri Tablo 3.7' de bir arada verilmiştir.

Tablo 3.7. NTE katkılı camlardan ışıldar özellik gösterenlerin listesi ve bunların bileşen oranları (% mol)

Bileşenler Örnekler	B ₂ O ₃	ZnO	CaO	BaO	K ₂ O	Li ₂ O	Na ₂ O	SrO	Cs ₂ O	Sm ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃
D1-Sm	59,7	10	10	10	10					0,3			
D1-Dy	59,7	10	10	10	10						0,3		
D1-Eu	59,7	10	10	10	10							0,3	
D1-Tb	59,7	10	10	10	10								0,3
D2-Sm	59,7	10	10	10		10				0,3			
D2-Dy	59,7	10	10	10		10					0,3		
D2-Eu	59,7	10	10	10		10						0,3	
D2-Tb	59,7	10	10	10		10							0,3
D3-Sm	59,7	10	10	10			10			0,3			
D3-Dy	59,7	10	10	10			10				0,3		
D3-Eu	59,7	10	10	10			10					0,3	
D3-Tb	59,7	10	10	10			10						0,3
D5-Sm	59,7	10	10	10				10		0,3			
D5-Dy	59,7	10	10	10				10			0,3		
D5-Eu	59,7	10	10	10				10				0,3	
D5-Tb	59,7	10	10	10				10					0,3
D6-Sm	59,7	10	10	10					10	0,3			
D6-Dy	59,7	10	10	10					10		0,3		
D6-Eu	59,7	10	10	10					10			0,3	
D6-Tb	59,7	10	10	10					10				0,3

3.2.1. Karışımların Tepkitilmesi

Toz karışımları içindeki tepkimeler TG/DTA cihazı ölçümleriyle değerlendirilmiştir. Bu yolla hem tepkimelerin sıcaklıkları hem de cam ürünlerin kararlılık sınırları belirlenmiştir.

Toz karışımlarının ısıtılması sırasında karışım bileşenleri arasındaki tepkimeleri gözleyebilmek ve yorumlayabilmek için toz karışımlarının TG/DTA ölçümleri alınmıştır.

TG/DTA ölçümlerine ait kütle kayıpları ve kayıplara karşılık gelen DTA pik sıcaklıkları Tablo 3.8.'de verilmiştir. TG eğrileri üzerinden kütle kayıpları ve DTA eğrilerinden de kütle kayıplarına karşılık gelen tepkime (pik) sıcaklık değerleri belirlenmiştir. TG/DTA eğrilerinden

burada sadece katkısız toz karışımına ait TG/DTA eğrisi verilmiştir. Diğerlerine ait eğriler Ek 1'de verilmiştir. Aynı D-grubuna aittüm katkılı toz karışımlarındaki TG ve DTA eğrileri birbirinin benzeri olduğu için bu kısımda onları temsilen sadece katkısız toz karışımlarının TG/DTA eğrileri yorumlanmıştır. Eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.8.'de verilmiştir.

Katkısız toz karışımlarında % 60 mol oranında, katkılılarda ise % 59,7 mol oranında B_2O_3 bulunmaktadır. NTE katkı oranı % 0,3 mol, alkali/toprak alkali katkıları ise katkılı ve katkısız camlarda %10 mol oranındadır. TG/DTA eğrilerinde beklenen bozunma tepkimeleri incelenerek TG eğrisi yardımı ile bozunma basamaklarının sayısı ve her bir basamaktaki kütle değişimi; DTG ve DTA ile hem dönüşüm sıcaklıkları hem de tepkimenin ısı salan mı ısı alan karakterde mi olduğu belirlenmiştir. Örneğin borik asit Eşitlik 1' de olduğu şekilde bozunmaktadır:



Borik asitin bozunma ürünlerinin H_2O ve B_2O_3 olması beklenir. Borik asit önce yaklaşık $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de % 80 B_2O_3 içeren metaborik aside bozunur. Daha sonra yaklaşık $150\text{-}171\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de ortoborik aside ve son olarak $230\text{-}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de % 99 B_2O_3 içeren susuz bor oksite bozunur [75]. Tüm DTA/TG eğrilerinde borik aside ait bozunmalar ikili ya da üçlü endotermik pikler şeklinde gözlenmiştir.

Toz karışımlarında NTE ve Zn bileşenleri oksit formunda kullanılmış diğer bileşenler ise karbonatları halinde kullanılmıştır. Bu sebeple bozunma basamalarının bazılarında karbonatların CO_2 gazının açığa çıkararak bozunması beklenir. Ancak toz karışımlarında bu karbonat bileşikler birbiriyle de birleşerek bilinmeyen ara fazlara dönüşebilmekte ve TG eğrilerinde beklenen kütle kayıpları dışında farklı kütle kayıplarına da rastlanabilmektedir. Katkılanan bileşiklerin bozunma tepkimelerinde borik asitin tepkimelerine ek olarak karbonatların bozunmasına ait aşağıdaki tepkimelerin gözlenmesi beklenir.



Tüm karbonatlı yapılar aynı mol oranda katkılандığından kendi toz karışımı içindeki karbonatlı bileşiklerin beklenen kütle kayıp oranları yaklaşık aynı değerde olmalıdır.

Tablo 3.8. Toz karışımlarının TG verileri

TOZ KARIŞIMI TEPKİMELEİNİN SICAKLIK VERİLERİ			
Örnek Adı	TG		
	Pikin Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Pikin Bitiş Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%)
D1	25	142	19
	142	191	6
	191	702	14
	702	1090	5
D1-Sm	25	141	19
	141	189	6
	189	708	11
	708	1090	3
D1-Eu	26	144	18
	144	188	6
	188	700	11
	700	1090	3
D1-Tb	26	146	18
	146	197	6
	197	709	11
	709	1090	3
D1-Dy	24	145	17
	145	251	6
	251	705	11
	705	1090	3
D2	26	151	18
	151	190	5
	190	589	7
	589	639	2
	639	674	2
	674	1090	4
D2-Sm	25	153	18
	153	187	5
	187	589	7
	589	631	2
	631	675	2
	675	1090	4
D2-Eu	26	158	19
	158	187	5
	187	590	8

TOZ KARIŞIMI TEPKİMELERİNİN SICAKLIK VERİLERİ			
Örnek Adı	TG		
	Pikin Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Pikin Bitiş Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%)
	590	631	2
	631	677	2
	677	1090	4
D2-Tb	27	155	18
	155	188	5
	188	587	7
	587	628	2
	628	673	2
	673	1090	4
D2-Dy	26	152	19
	152	198	6
	198	589	8
	589	633	2
	633	677	2
	677	1090	4
D3	26	150	19
	150	180	4
	180	239	3
	239	744	13
	744	1090	2
D3-Sm	26	144	18
	144	185	6
	185	242	2
	242	741	11
	741	1090	1
D3-Eu	26	151	18
	151	190	5
	190	241	2
	241	745	11
	745	1090	1
D3-Tb	25	158	19
	158	185	4
	185	243	3
	243	738	11
	738	1090	1
D3-Dy	27	152	18
	152	176	4
	176	250	3
	250	740	11
	740	1090	1

TOZ KARIŞIMI TEPKİMELERİNİN SICAKLIK VERİLERİ			
Örnek Adı	TG		
	Pikin Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Pikin Bitiş Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%)
D5	25	143	18
	143	184	6
	184	687	8
	687	744	2
	744	837	3
	837	1090	1
D5-Sm	24	155	17
	155	197	6
	197	686	7
	686	749	3
	749	818	2
	818	1090	1
D5-Eu	30	146	18
	146	187	6
	187	686	7
	686	745	3
	745	817	2
	817	1090	1
D5-Tb	26	148	18
	148	195	7
	195	685	9
	685	749	3
	749	837	3
	837	1090	1
D5-Dy	26	158	17
	158	200	6
	200	687	7
	687	746	3
	746	820	2
	820	1090	1
D6	25	140	2
	140	251	11
	251	691	6
	691	741	2
	741	846	2
	846	1090	7
D6-Sm	28	132	2
	132	228	11
	228	679	6
	679	742	2

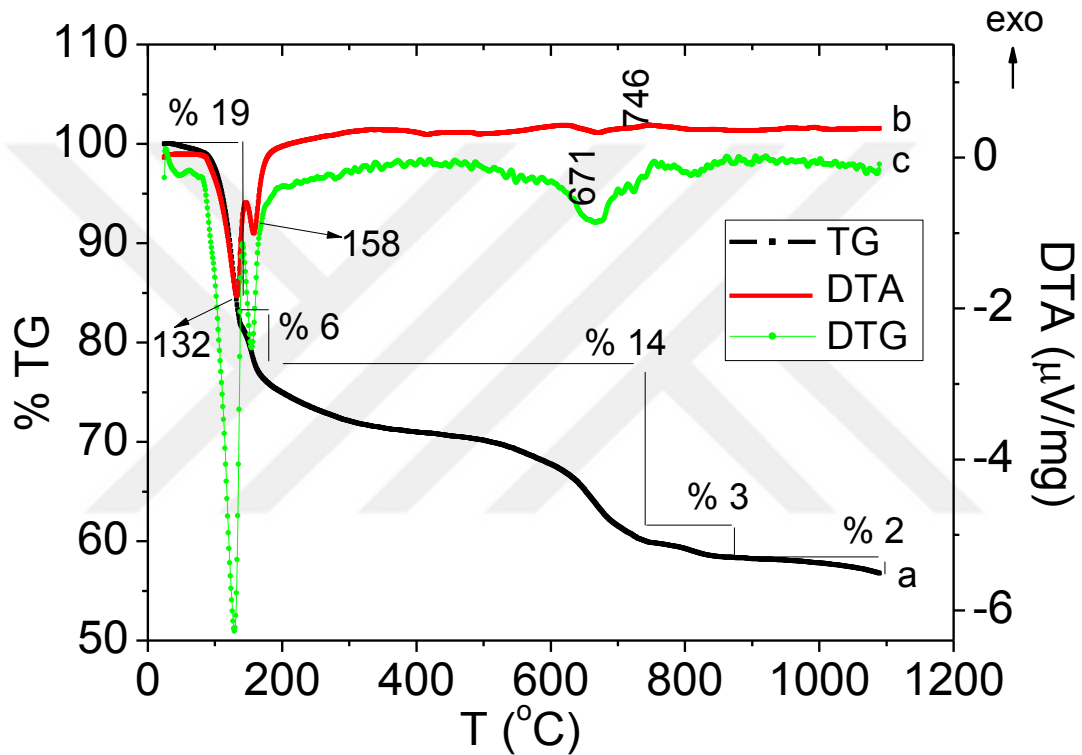
TOZ KARIŞIMI TEPKİMELERİNİN SICAKLIK VERİLERİ			
Örnek Adı	TG		
	Pikin Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Pikin Bitiş Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%)
	742	865	2
	865	1090	5
	27	128	3
D6-Eu	128	216	10
	216	688	5
	688	746	2
	746	839	1
	839	1090	8
	28	126	2
D6-Tb	126	227	11
	227	686	6
	686	744	2
	744	866	2
	866	1090	5
	28	127	2
D6-Dy	127	234	11
	234	687	5
	687	743	2
	743	856	2
	856	1090	6

D1 Serisi Karışımlarında Tepkimeler

D1 toz karışımına ait TG/DTA deseni Şekil 3.1 'de incelendiğinde kütle kaybının 4 aşamada gerçekleştiği gözlenmektedir ve buna karşılık gelen 3 endotermik, 1 tane de ekzotermik DTA piki bulunmaktadır. Tüm D1 serisi için kütle kaybının sıcaklık aralıkları, kütle kayıp değerleri ve buna karşılık gelen DTA sıcaklık değerleri benzerdir (Tablo 3.8). TG eğrisindeki % 19 'luk ve % 6 'lık kütle kaybı ve buna DTA eğrisinde karşılık gelen 132-158 °C'deki ikili endotermik pikler borik asitin bozunmasına ve yapısındaki suyun uzaklaşmasına karşılık gelmektedir, çünkü borik asitin bozunmasıyla %25 'lik bir kayıp olması hesaplanmıştır. TG eğrisine bakıldığında da toplam %25 'lik bir kütle kaybının olduğu görülmektedir. Yapıdaki her bir karbonatın bozunmasıyla yaklaşık %3 'lük kütle kaybı olması beklenmektedir. Yani toplam karbonat bozunmasıyla yapıdan uzaklaşması beklenen CO₂ miktarı yaklaşık % 9-10 'dur. TG eğrisinde gözlenen %14 'lük ve % 5 'lik kütle kaybı yapıdaki CO₂'in yapıdan uzaklaştığını ve borik asitin bozunmasıyla oluşan B₂O₃'ün de bozunmaya başladığını göstermektedir. Ancak bileşim karışım olduğu için bozunma basamakları net olarak belli olmamaktadır. Daha düşük

ısıtma hızlarında da numune çalışılmış ama yine de cihazın ölçebildiği sınırlar içinde kütle kaybının olduğunu basamaklar net olarak ayırlanamamıştır.

D1 toz karışımının DTA eğrisine bakıldığında ikili endotermik pikin borik asitin bozunmasına ait olduğu, diğer endotermik pikin; karışımdaki karbonatların CO₂ olarak uzaklaşmasına ait olduğu, ekzotermik pikin ise kristallenme piki olabileceği düşünülmektedir. D1 serisinin Ek 1 'de verilen diğer lantanoid katkılı karışımlarında da TG/DTA eğrileri benzer şekildedir ve kütle kayıplarıda yaklaşık aynıdır.



Şekil 3.1. D1 toz karışımı içindeki tepkimelerin TG/DTA eğrileri; (a) TG, (b) DTA c) DTG

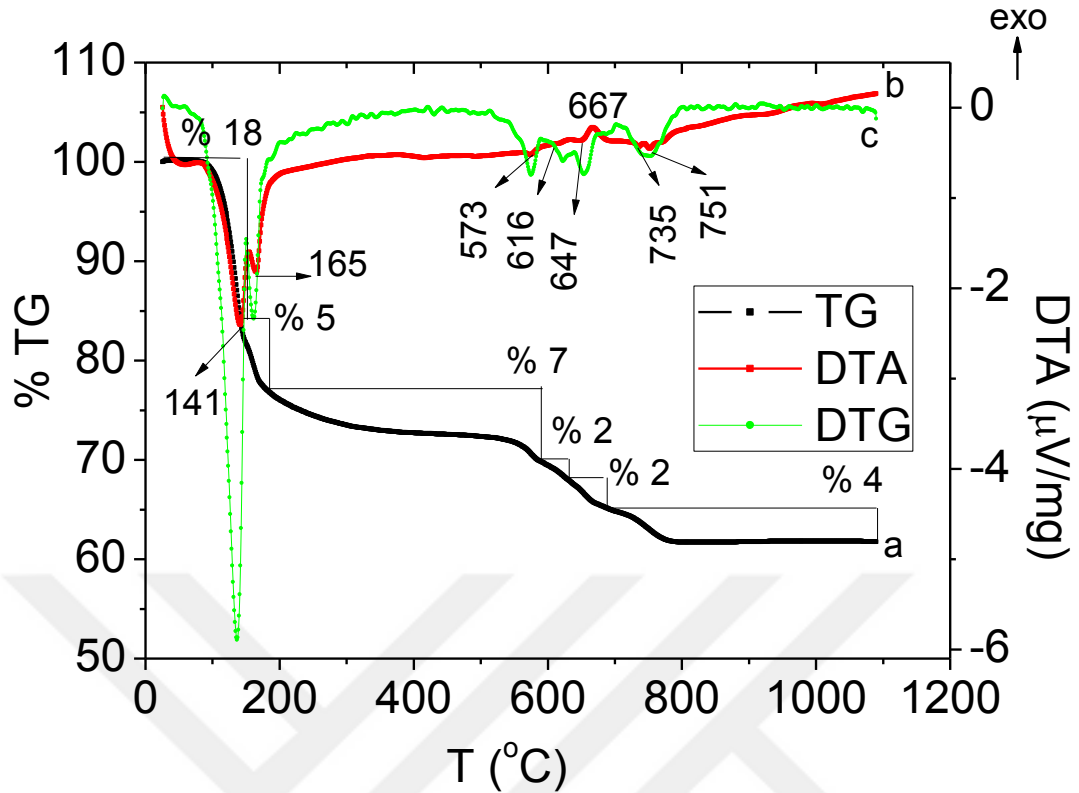
D2 Serisi Karışımlarında Tepkimeler

D2 serisinin TG/DTA eğrileri incelenmiş ve kütle kaybının sıcaklık aralıkları, kütle kayıp değerleri ve buna karşılık gelen DTA sıcaklık değerleri hesaplanmış, Tablo 3.8 'de sunulmuş, katkısız D2 toz karışımının TG/DTA eğrisi Şekil 3.2 'de verilmiştir. Serinin diğer eğrileride benzerdir ve Ek 1'de verilmiştir.

Katkısız D2 toz karışımının TG/DTA eğrisi incelendiğinde kütle kaybının 6 aşamalı olduğu gözlenmektedir. TG eğrisinde baştaki % 18 ve % 5 'lik ikili kütle kaybı yine borik asitin bozunmasından ve yapısındaki suyu vermesinden kaynaklanmaktadır. Teorik olarak borik

asitin bozunmasıyla beklenen kütle kaybı % 27 olarak hesaplanmıştır. TG eğrisindeki borik asitin bozunmasıyla toplam kayıp ise % 23 'e karşılık gelmektedir. Bu da borik asitin yapısındaki suyun tamamen uzaklaşmadığını göstermektedir. Yapıdaki karbonatlı bileşiklerin bozunarak CO₂ 'in uzaklamasında her bir karbonatlı bileşik için yapıdan yaklaşık % 4 'lük bir kütle kaybının olması hesaplanmıştır. D2 serisi toz karışımlarında bozunması beklenen üç tane karbonatlı yapı vardır. Bunlar CaCO₃, BaCO₃ ve Li₂CO₃ 'tır. Bu üç karbonatlı yapının bozunmasıyla yapıdan yaklaşık %12 'lik bir kayıp olması beklenmektedir. Şekil 3.2 'deki TG eğrisine bakıldığında % 7, % 2 ve % 2 'lik üç kayıp toplam %11 'lik toplam karbonat bozunmasını karşılamaktadır. Ancak karışım olduğu için kütle kayıp basamakları beklenen oranda yani % 4 'lük CO₂ uzaklaşması şeklinde düzenli bozunmadığını göstermektedir. TG eğrisinde en son basamağında gözlenen % 4 'lük kütle kaybı ise yapıda kalan B₂O₃'ün artık bozunmaya başladığını göstermektedir. Yapının karışım olması ötektik noktayı düşürmekte ve bozunma basamaklarının net olarak açıklanmasını zorlaştırmaktadır.

D2 toz karışımının DTA eğrisi incelendiğinde yedi tane endotermik, bir tane de ekzotermik pik gözlenmektedir. 141-165 °C'deki ikili endotermik pikler borik asitin bozunma pikleridir. Görülen diğer endotermik piklerin karbonatların bozunmasına ve yapıdaki diğer bileşenlerin erimelerine karşılık geldiği düşünülmektedir. Ancak ötektik nokta sebebiyle karbonatların bozunma sıcaklıkları beklenenden oldukça düşüktür. Bu yüzden hangi endotermik pikin hangi karbonatlı yapının bozunmasına karşılık geldiğini söylemek zordur. Yapıdaki ekzotermik pikin ise kristallenme piki olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.2. D2 toz karışımı içindeki tepkimelerin TG/DTA eğrileri; (a) TG, (b) DTA, (c) DTG

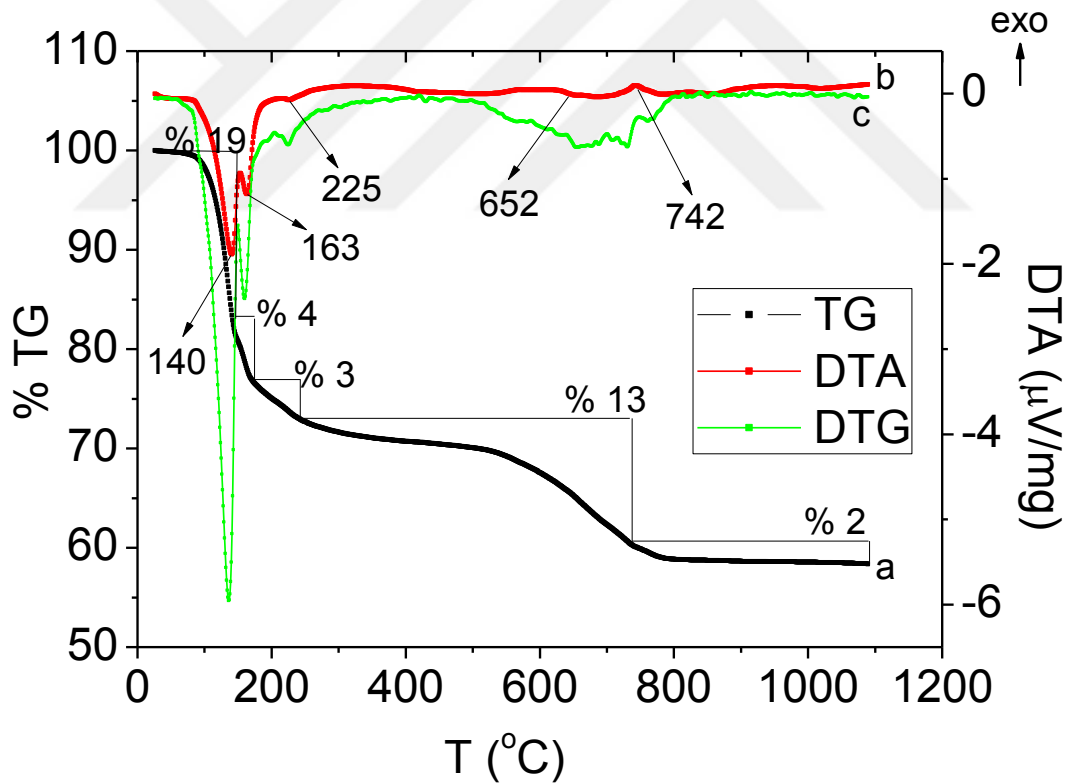
D3 Serisi Karışımlarında Tepkimeler

D3 serisinin TG/DTA eğrileri incelenmiş ve kütle kaybının sıcaklık aralıkları, kütle kayıp değerleri ve buna karşılık gelen DTA sıcaklık değerleri hesaplanmış, Tablo 3.8 'de sunulmuş, katkısız D3 toz karışımının TG/DTA eğrisi Şekil 3.3 'de verilmiştir. Serinin diğer eğrileride benzerdir ve Ek 1 'de verilmiştir.

Katkısız D3 toz karışımının TG/DTA eğrisi incelendiğinde kütle kaybının 5 aşamalı olduğu gözlenmektedir. TG eğrisinde baştaki % 19, % 4 ve % 3 'lük üçlü kütle kaybının borik asitin bozunmasından ve yapısındaki suyu vermesinden kaynaklanmaktadır. Teorik olarak borik asitin bozunmasıyla beklenen kütle kaybı % 26 olarak hesaplanmıştır. TG eğrisindeki borik asitin bozunmasıyla toplam kayıp da % 26 'ya karşılık gelmektedir. Yapıdaki karbonatlı bileşiklerin bozunarak oluşan CO_2 'in uzaklaşmasında her bir karbonatlı bileşik için yapıdan yaklaşık % 4 'lük bir kütle kaybının olması hesaplanmıştır. D3 serisi toz karışımlarında bozunması beklenen üç tane karbonatlı yapı vardır. Bunlar CaCO_3 , BaCO_3 ve Na_2CO_3 'tür. Bu üç karbonatlı yapının bozunmasıyla yapıdan yaklaşık % 11-12 'lik bir kayıp olması hesaplanmaktadır. Şekil 3.3 'deki TG eğrisine bakıldığında % 13 'lük ve % 2 'lik iki kaybın beklenen toplam karbonat bozunmasına ve yapıda kalan B_2O_3 'ün bozunmasına karşılık geldiği

düşünülmektedir. Karışım olduğu için kütle kayıp basamakları beklenen oranda yani yaklaşık % 4 'lük CO₂ uzaklaşması şeklinde düzenli bozunmadığını göstermektedir. Örnek maddesinin birkarışım olması nedeniyle bozunma basamaklarının kesin olarak açıklanmasını zorlaştırmaktadır.

D3 toz karışımının DTA eğrisi incelendiğinde dört adet endotermik, bir adetde ekzotermik pik gözlenmektedir. 140-163-225 °C'deki üçlü endotermik pikler borik asitin bozunma pikleridir. Görülen diğer endotermik pikin karbonatların bozunmasına karşılık geldiği düşünülmektedir. Ancak ötektik nokta sebebiyle karbonatların bozunma sıcaklıkları beklenenden oldukça düşüktür. Yapıda başka endotermik piklerin olması da beklenmektedir ama DTA eğrisinden tam olarak endotermik diğer pikler anlaşılamamıştır. Başka endotermik pik beklenmesinin sebebi yapıda erime endotermik pikinin gözlenmesi gerektiğidir. Çünkü DTA eğrisinde gözlenen ekzotermik pikin eriyen bileşiklerin kristallenme piki olduğu düşünülmektedir. Ancak DTA eğrisinde erime endotermik piki tam olarak tespit edilememiştir.



Şekil 3.3. D3 toz karışımı içindeki tepkimelerin TG/DTA eğrileri; (a) TG, (b) DTA c) DTG

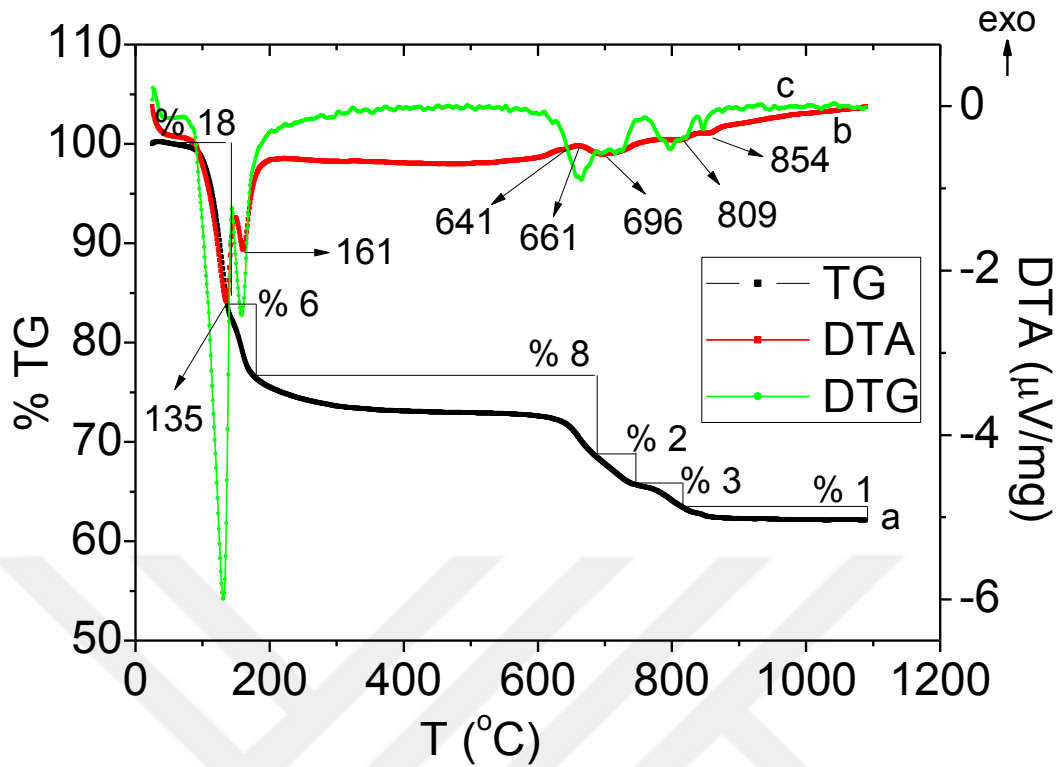
D5 Serisi Karışımlarında Tepkimeler

D5 serisinin TG/DTA eğrileri incelenmiş ve kütle kaybının; sıcaklık aralıkları, kütle kayıp değerleri ve buna karşılık gelen DTA sıcaklık değerleri hesaplanmış, Tablo 3.8 'de sunulmuş,

katkısız D5 toz karışımının TG/DTA eğrisi Şekil 3.4 'de verilmiştir. Serinin diğer eğrileride benzerdir ve Ek 1 'de verilmiştir.

Katkısız D5 toz karışımının TG/DTA eğrisi incelendiğinde kütle kaybının 6 aşamalı olduğu gözlenmektedir. TG eğrisinde baştaki % 18 ve % 6 'lık ikili kütle kaybı yine borik asitin bozunmasından ve yapısındaki suyu vermesinden kaynaklanmaktadır. Teorik olarak borik asitin bozunmasıyla beklenen kütle kaybı % 25 olarak hesaplanmıştır. TG eğrisindeki borik asitin bozunmasıyla toplam kayıp ise % 24 'e karşılık gelmektedir. Bu da borik asitin yapısındaki suyun tamamen uzaklaşmadığını göstermektedir. Yapıdaki karbonatlı bileşiklerin bozunarak CO₂'in uzaklaşmasında her bir karbonatlı bileşik için yapıdan yaklaşık % 3 'lük bir kütle kaybının olması hesaplanmıştır. D5 serisi toz karışımlarında bozunması beklenen üç tane karbonatlı yapı vardır. Bunlar CaCO₃, BaCO₃ ve SrCO₃ 'tır. Bu üç karbonatlı yapının bozunmasıyla yapıdan yaklaşık % 9-10 'luk bir kayıp olması hesaplanmıştır. Şekil 3.2 'deki TG eğrisine bakıldığında % 8 ve % 2 'lik iki kütle kaybı toplam karbonat bozunmasını karşılamaktadır. Ancak örnek maddesinin karışım olması nedeniyle her bir basamakta kütle kayıplarının beklenen oranda (yaklaşık % 3) olmadığı gözlenmektedir. Muhtemelen % 8 'lik kütle kaybında iki tane karbonatlı yapı bozunmaktadır. TG eğrisinde gözlenen % 3 ve % 1 'lik kütle kayıpları ise yapıda kalan B₂O₃ 'ün artık bozunmaya başladığını göstermektedir. Yapının karışım olması ötektik noktayı düşürmekte ve bozunma basamaklarının net olarak açıklanmasını zorlaştırmaktadır.

D5 toz karışımının DTA eğrisi incelendiğinde altı tane endotermik, bir tane de ekzotermik pik gözlenmektedir. 135-161 °C'deki ikili endotermik pikler borik asitin bozunma pikleridir. Görülen diğer endotermik piklerin karbonatların bozunmasına karşılık geldiği düşünülmektedir. Ancak ötektik nokta sebebiyle karbonatların bozunma sıcaklıkları beklenenden oldukça düşüktür. Bu yüzden hangi endotermik pikin hangi karbonatlı yapının bozunmasına karşılık geldiğini söylemek zordur. Yapıdaki ekzotermik pikin ise kristallenme piki olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.4. D5 toz karışımı içindeki tepkimelerin TG/DTA eğrileri; (a) TG, (b) DTA c) DTG eğrisi

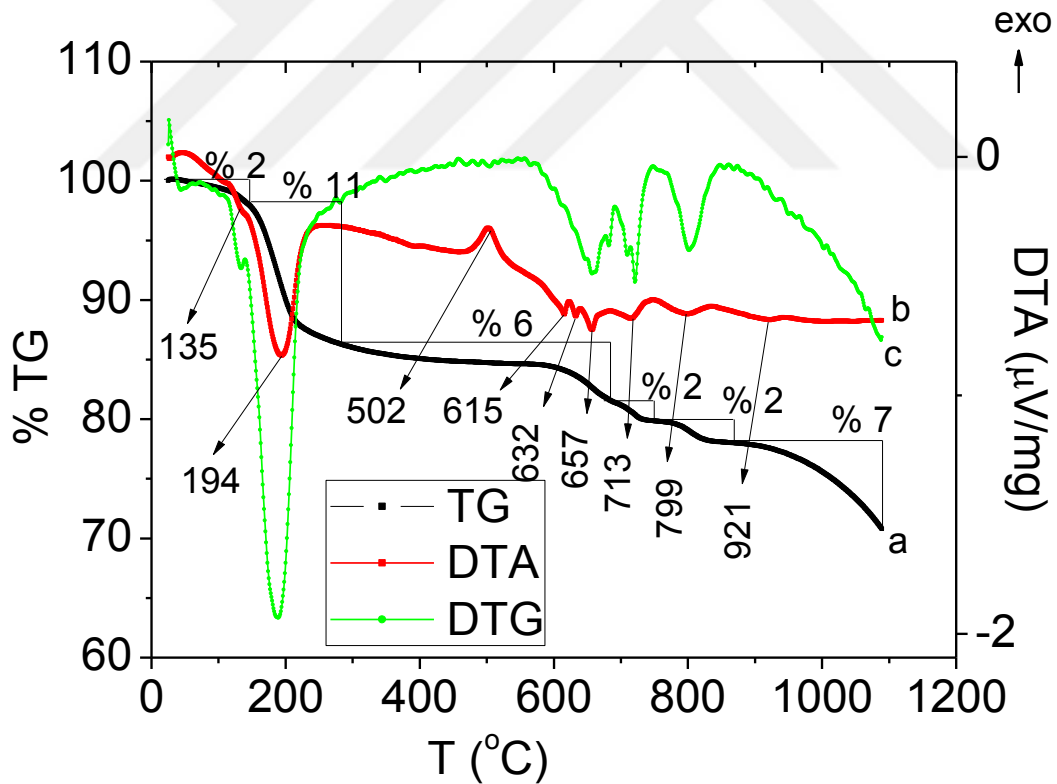
D6 Serisi Karışımlarında Tepkimeler

D6 serisinin TG/DTA eğrileri incelenmiş ve kütle kaybının sıcaklık aralıkları, kütle kayıp değerleri ve buna karşılık gelen DTA sıcaklık değerleri hesaplanmış, Tablo 3.8 'de sunulmuş, katkısız D6 toz karışımının TG/DTA eğrisi Şekil 3.5 'de verilmiştir. Serinin diğer eğrileride benzerdir ve Ek 1 'de verilmiştir.

Katkısız D6 toz karışımının TG/DTA eğrisi incelendiğinde kütle kaybının 6 aşamalı olduğu gözlenmektedir. TG eğrisinde baştaki % 2 ve % 11 'lik ikili kütle kaybı yine borik asitin bozunmasından ve yapısındaki suyu vermesinden kaynaklanmaktadır. Teorik olarak borik asitin bozunmasıyla beklenen kütle kaybı % 22 olarak hesaplanmıştır. TG eğrisindeki borik asitin bozunmasıyla toplam kayıp ise % 13 'e karşılık gelmektedir. Bu da borik asitin yapısındaki suyun tamamen uzaklaşmadığını göstermektedir. Yapıdaki karbonatlı bileşiklerin bozunarak CO₂ 'in uzaklaşmasında her bir karbonatlı bileşik için yapıdan % 3 'lük bir kütle kaybının olması hesaplanmıştır. D6 serisi toz karışımlarında bozunması beklenen üç tane karbonatlı yapı vardır. Bunlar CaCO₃, BaCO₃ ve Cs₂CO₃ 'tır. Bu üç karbonatlı yapının bozunmasıyla yapıdan yaklaşık %9 'luk bir kayıp olması hesaplanmıştır. Şekil 3.2 'deki TG eğrisine bakıldığında % 6, % 2 ve % 2 'lik üç kütle kaybı toplam karbonat bozunmasını

karşılıkmaktadır. Ancak yapı karışım olduğu için kütle kayıp basamakları beklenen oranda yani % 3 'lük CO₂ uzaklaşması şeklinde düzenli bozunmadığını göstermektedir. TG eğrisinde gözlenen % 7 'lik kütle kaybı ise yapıda kalan B₂O₃ 'ün artık bozunmaya başladığını göstermektedir. Yapının karışım olması ötektik noktayı düşürmekte ve bozunma basamaklarının net olarak açıklanmasını zorlaştırmaktadır. Ancak toplam kütle kaybı beklenen toplam kütle kaybından azdır. Bu da D6 formülasyonundaki uçucuların tamamen uzaklaşmadığını gösterir. Bunun için bu formülasyondaki karışımlar daha yüksek sıcaklıklarda ergitilmelidir.

D6 toz karışımının DTA eğrisi incelendiğinde sekiz tane endotermik, bir tane de ekzotermik pik gözlenmektedir. 135-194 °C'deki ikili endotermik pikler borik asitin bozunma pikleridir. Görülen diğer endotermik piklerin karbonatların bozunmasına karşılık geldiği düşünülmektedir. Ancak ötektik nokta sebebiyle karbonatların bozunma sıcaklıkları beklenenden oldukça düşüktür. Bu yüzden hangi endotermik pikin hangi karbonatlı yapının bozunmasına karşılık geldiğini söylemek zordur. Yapıdaki ekzotermik pikin ise kristallenme piki olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.5. D6 toz karışımı içindeki tepkimelerin TG/DTA eğrileri; (a) TG, (b) DTA c) DTG eğrisi

TG/DTA eğrileri incelendiğinde toplam kütle kayıplar D6 serisi hariç yaklaşık % 40 civarındadır ve toz karışımları 5-6 aşamada bozunmaktadır. Kütle kayıpları ve buna karşılık gelen DTA pikleri seriler içinde birbiriyle örtüşmektedir. Seriler arasında karşılaştırma

yapıldığında ise borik asitin bozunması tüm TG/DTA eğrilerinde net olarak gözlemlenmiştir. Eriyen bileşiklerin D1 ve D3 serisinde yaklaşık 750 °C 'de, D2 ve D5'in yaklaşık 660 °C 'de, D6 'nın ise yaklaşık 500 °C'de kristallenmesine ait pikler DTA eğrisinden gözlenmiştir. Yine tüm DTA eğrilerinde karbonatlı yapıların bozunmasına ait endotermik pikler gözlenmiştir. Tüm TG eğrilerinde de karbonatlı yapıların bozunmasından kaynaklanan kütle kayıpları vardır ancak bu kayıplar birbirine girişim yaptığından kütle kayıplarının hangi bileşiğin bozunmasına ait olduğu net olarak anlaşılamamıştır. D6 formülasyonundaki uçucuların uzaklaşması için daha yüksek sıcaklıkta ergitme yapılmaktadır. Diğer formülasyondaki karışımlarda bor oksitin bozunmaya başladığı gözlenmektedir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Üretilen camların uyarıcı UV ışığı altında (254 ve 364 nm) fotoğrafları çekildi, kalınlıkları ölçüldü ve yoğunlukları hesaplandı. UV-VIS-NIR cihazıyla absorpsiyon, optik geçirgenlik ve yansıma spektrumları ölçüldü ve bu ölçümlerden kırılma indisi ve E_g değerleri hesaplandı. XRD, FT-IR, luminesans, TG/DTA ölçümleri yapıldı. Cam geçiş sıcaklıklarının (yaklaşık 520-600 °C) DSC cihazının ölçüm aralığının dışında kalması nedeniyle camsı geçiş sıcaklıkları TG/DTA ölçümlerinden tespit edildi. Ayrıca luminesans ölçümlerine göre ışıltamasüreleri ve renk parametreleri de belirlendi.

4.1. Cam Örneklerinin TG/DTA Analizleri

Camların cam geçiş sıcaklıkları (T_g) DTA eğrileri incelenerek belirlenmiştir. Başlangıçta cam geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde DSC tekniğinin daha uygun olacağı planlanmışken, DSC cihazının 350 °C'a kadar ölçüm yapabilmesi ve cam örneklerinin cam geçiş sıcaklıklarının da 525-600 °C'ın arasında olması nedeniyle bu teknikten yararlanılamamıştır. Bunun yerine camların camsı geçiş sıcaklıkları DTA eğrileri yardımıyla belirlenmiştir; çünkü T_g noktasından sonra camın ısı iletkenliği öncesine göre daha düşük olması nedeniyle DTA zemin çizgisinde düşme meydana gelir ve zemin çizgisi sola yatık S şekline dönüşür. Bundan yararlanarak da T_g noktası belirlenebilir. Ayrıca cam örneklerinin TG eğrilerine göre 1050-1380 °C civarında süblimleştikleri gözlenmiştir.

Camların TG/DTA eğrilerinde görülen kütle kaybı, bozunma sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve DTA sıcaklık değerleri Tablo 4.1 'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Cam örneklerin DTA/TG verileri. Ölçüm aralığı, pik sıcaklıkları, cam geçiş sıcaklıkları ve tepkime türleri

Örnek Adı	TG				DTA
	Ölçümün Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Ölçümün son sıcaklığı (°C)	Süblimleşme Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	T_g (°C)
D1	25	1500	1227	24	521
D1-Sm	25	1500	1225	23	525
D1-Eu	25	1500	1207	27	524
D1-Tb	25	1500	1309	17	527
D1-Dy	25	1500	1280	20	527
D2	25	1500	1394	11	527
D2-Sm	25	1500	1394	6	528
D2-Eu	25	1500	1383	17	527

Örnek Adı	TG				DTA
	Ölçümün Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Ölçümün son sıcaklığı (°C)	Süblimleşme Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	Tg (°C)
D2-Tb	25	1500	1375	8	529
D2-Dy	25	1500	1385	9	529
D3	25	1500	1313	24	526
D3-Sm	25	1500	1366	13	528
D3-Eu	25	1500	1347	18	528
D3-Tb	25	1500	1345	19	528
D3-Dy	25	1500	1342	14	529
D5	25	1500	1386	14	600
D5-Sm	25	1500	1390	11	604
D5-Eu	25	1500	1395	6	603
D5-Tb	25	1500	1388	4	604
D5-Dy	25	1500	1393	3	604
D6	25	1500	1096	42	524
D6-Sm	25	1500	1101	43	530
D6-Eu	25	1500	1119	41	527
D6-Tb	25	1500	1057	47	529
D6-Dy	25	1500	1054	55	530

D1 Serisi Camların Termal Analiz Sonuçları

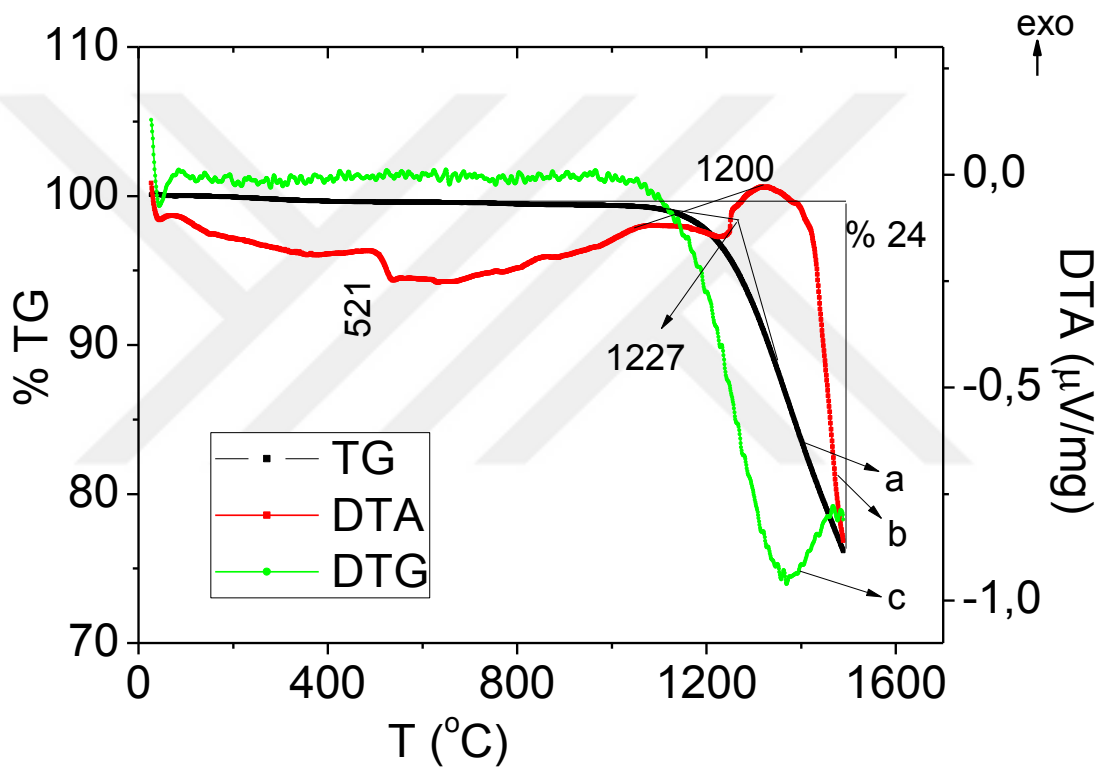
Tüm D1 serisi camlarının TG/DTA eğrilerinin benzer olduğu gözlenmiş, eğrilere ait değerler Tablo 4.1 'de verilmiştir. D1 serisinin tüm eğrileri benzer olduğu için bu kısımda sadece katkısız D1 camına ait eğri Şekil 4.1 'de verilmiş, diğer eğriler Ek 2 'de verilmiştir.

Katkısız D1 camının TG eğrisi incelendiğinde 1227 °C 'de güçlü bir süblimleşme görülmektedir. Serinin diğer TG eğrilerinde süblimleşme 1200-1300 °C arasında gözlenmektedir. Bu pike camın yapısındaki B₂O₃ ağıının bozunmasının yol açtığı düşünülebilir. D1 serisine ait kütle kayıp değerleri Tablo 4.1 'de verilmiştir. Ancak kütle kaybı cihazın çalışma aralığının dışında da (1500 °C) devam etmesi nedeniyle, bu kütle kaybının nerede sonlandığını söylemek mümkün değildir.

Katkısız D1 camının DTA eğrisi incelendiğinde camsı geçiş sıcaklığı 521 °C olarak belirlenmiştir. D1 cam serisinin diğer DTA eğrilerinde Tablo 4.1 'de görüldüğü üzere camların camsı geçiş sıcaklığı 521-527 °C aralığında değişmektedir ve benzerdir. D1 katkısız camının DTA eğrisinde iki tepenin birleşmesiyle oluşan bir ekzotermik pik gözlenmektedir. Bu ekzotermik pikin kristallenmeye karşılık geldiği düşünülmektedir. Bozunma 1500 °C 'den sonra da devam

ettiği için bozunmaya karşılık gelen endotermik pik katkısız camlarda gözlenmemiştir. Ancak serinin diğer camlarında bu endotermik bozunma piki gözlenmektedir. D1 serisi camların Ek 2 'de verilen diğer DTA eğrilerinde bozunmaya karşılık gelen endotermik pik gözlenmiştir. D1 serisi camlar kendi içinde benzerlik göstermektedir. Sadece NTEkatkılı olanlarda bozunma sıcaklığı biraz daha yüksektir ve endotermik pik gözlenebilmiştir.

Bu sonuçlara göre tüm D1 serisi camların süblimleşmenin başladığı sıcaklığa kadar kararlı olduğu söylenebilir. Bu sebeple 1227 °C 'ye kadar katkısız D1 camı kararlıdır.



Şekil 4.1. D1 cam örneğinin TG/DTA eğrileri; a) TG, b) DTA c) DTG

D2 Serisi Camların Termal Analiz Sonuçları

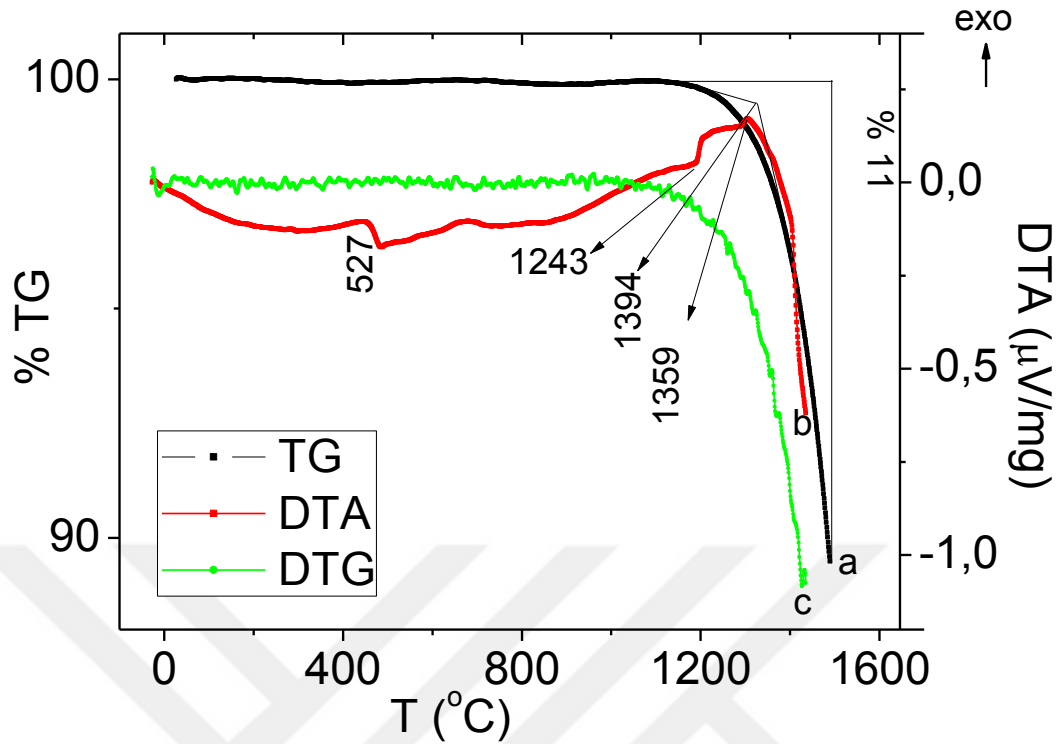
D2 serisi camların TG/DTA eğrileri incelenmiştir. Tüm D2 serisi camların TG/DTA eğrilerinin benzer olduğu gözlenmiş, eğrilere ait değerler Tablo 4.1 'de verilmiştir. D2 serisinin tüm eğrileri benzer olduğu için bu kısımda sadece katkısız D2 camına ait eğri Şekil 4.2 'de diğer eğriler ise Ek 2 'de verilmiştir.

Katkısız D2 camının TG eğrisi incelendiğinde 1394 °C 'de güçlü bir bozunma görülmektedir. Serinin diğer TG eğrilerinde bozunma piki 1370-1395 °C sıcaklık aralığında

değişmektedir ve tüm seri için benzerdir. Bu pike camın ağsı yapısındaki B_2O_3 moleküllerinin bozunmasının yol açtığı düşünülmektedir. D2 serisine ait kütle kayıpları Tablo 4.1'de verilmiştir. Ancak kütle kaybı 1500 °C 'den sonra da devam ettiği için bu kütle kaybının tam değerini söylemek mümkün değildir.

Katkısız D2 camının DTA eğrisi incelendiğinde camsı geçiş sıcaklığı 527 °C olarak belirlenmiştir. D2 cam serisinin diğer DTA eğrilerinde Tablo 4.1 'de görüldüğü üzere camların camsı geçiş sıcaklığı 527-529 °C aralığında değişmektedir ve benzerdir. D2 katkısız camının DTA eğrisinde bir endotermik bir de ekzotermik pik gözlenmektedir. Bunlardan 1243 °C 'deki endotermik pikin bozunmaya 1359 °C 'deki ekzotermik pikin ise kristallenmeye karşılık geldiği düşünülmektedir. D2 serisi camların Ek 2 'de verilen diğer DTA eğrilerinde benzer pikler gözlenmiştir. Ancak 1243 °C 'deki endotermik pik yayvan olduğu için lantanoid katkılı D2 camlarında eğriye işlenmemiştir. TG eğrisinde bozunmanın başladığı sıcaklıktaki DTA eğrisinde yayvan da olsa gözlenen endotermik pik bozunmayı desteklemektedir. D2 camlarının 1200-1300 °C'deki kristallenmeden kaynaklanan ekzotermik piki tüm seride benzerlik göstermektedir. Katkılı D2 camlarında yaklaşık 734 °C 'deki ekzotermik pik camın yumuşaması sonrası kristallenmesini, endotermik pikler ise yapıdaki erimelere ait piklerdir. Bu pikler katkısız D2 camında belirgin değilken lantanoid katkılı D2 camlarında oldukça belirgin ortaya çıkmaktadır.

Bu sonuçlara göre tüm D2 serisi camların bozunmanın başladığı sıcaklığa kadar kararlı olduğu söylemek mümkündür. Bu sebeple katkısız D2 camının 1394 °C 'ye kadar kararlı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.2. D2 cam örneğinin TG/DTA eğrileri; a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi

D3 Serisi Camların Termal Analiz Sonuçları

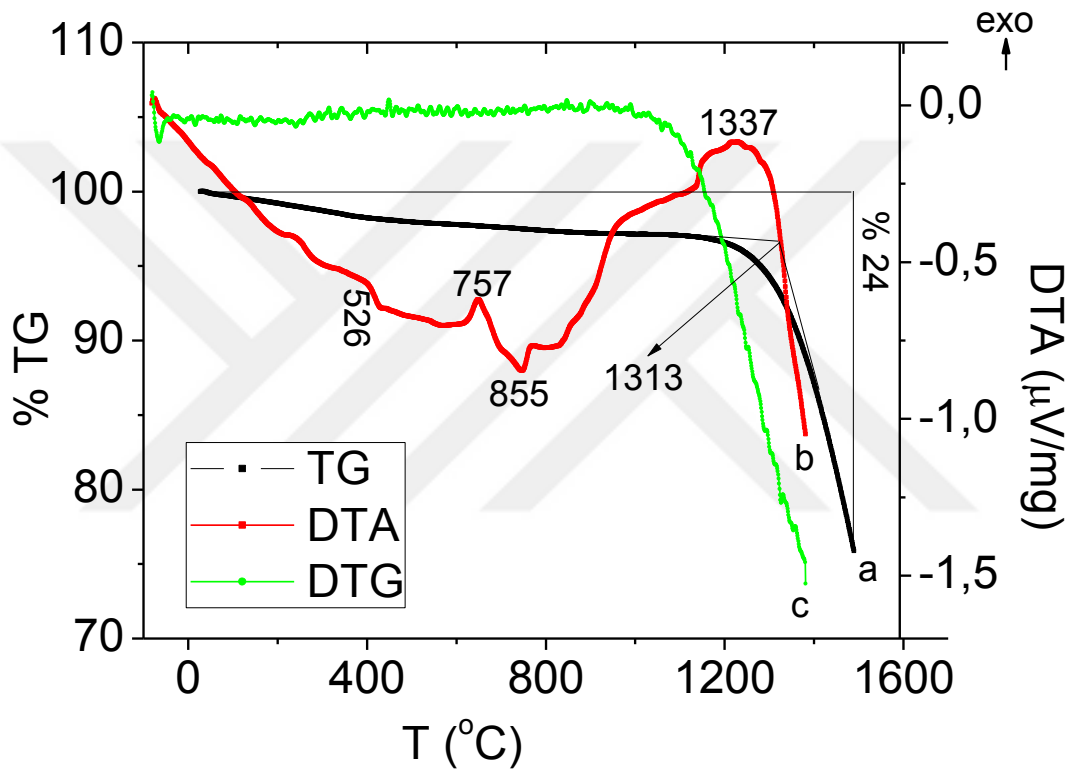
D3 serisi camların TG/DTA eğrileri incelenmiştir. Tüm D3 serisi camların TG/DTA eğrilerinin benzer olduğu gözlenmiş, eğrilere ait değerler Tablo 4.1 'de verilmiştir. D3 serisinin tüm eğrileri benzer olduğu için bu kısımda sadece katkısız D2 camına ait eğri Şekil 4.3 'de verilmiş, diğer eğriler Ek 2 'de verilmiştir.

Katkısız D3 camının TG eğrisi incelendiğinde 1313 °C 'de hızlı bir kütle kaybı gözlenmiştir. Serinin diğer TG eğrilerinde bozunma piki 1312-1366 °C sıcaklık aralığında değişmektedir ve tüm seri için benzerdir. Bu pike camın ağ yapısındaki B_2O_3 moleküllerinin bozunmasının yol açtığı düşünülmektedir. D3 serisine ait kütle kayıpları Tablo 4.1 'de verilmiştir. Ancak kütle kaybı 1500 °C'den sonra da devam ettiği için bu kütle kaybının tam değerini söylemek mümkün değildir.

Katkısız D3 camının DTA eğrisinden camsı geçiş sıcaklığı 526 °C olarak belirlenmiştir. D3 cam serisinin diğer DTA eğrilerinde Tablo 4.1 'de görüldüğü üzere camların camsı geçiş sıcaklığı 526-529 °C aralığında değişmektedir ve benzerdir. D3 katkısız camının DTA eğrisinde bir endotermik iki de ekzotermik pik gözlenmektedir. 757 °C 'deki ekzotermik pik camın

yumuşaması sonrası kristallenmesini, endotermik pikler ise yapıdaki erimelere ait piklerdir. D3-Dy katkılı camı dışında tüm D3 serisi camlarda spektrumlar benzerdir. D3-Dy camında 750 °C civarındaki ekzotermik pik ve 855 °C civarındaki endotermik pikler gözlenmemiştir. Bunun neden kaynaklandığı tam olarak belirlenememiştir.

Bu sonuçlara göre tüm D3 serisi camların bozunmanın başladığı sıcaklığa kadar kararlı olduğu söylemek mümkündür. Bu sebeple katkısız D3 camının 1313 °C 'ye kadar kararlı olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.3. D3 cam örneğinin TG/DTA eğrileri; a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi

D5 Serisi Camların Termal Analiz Sonuçları

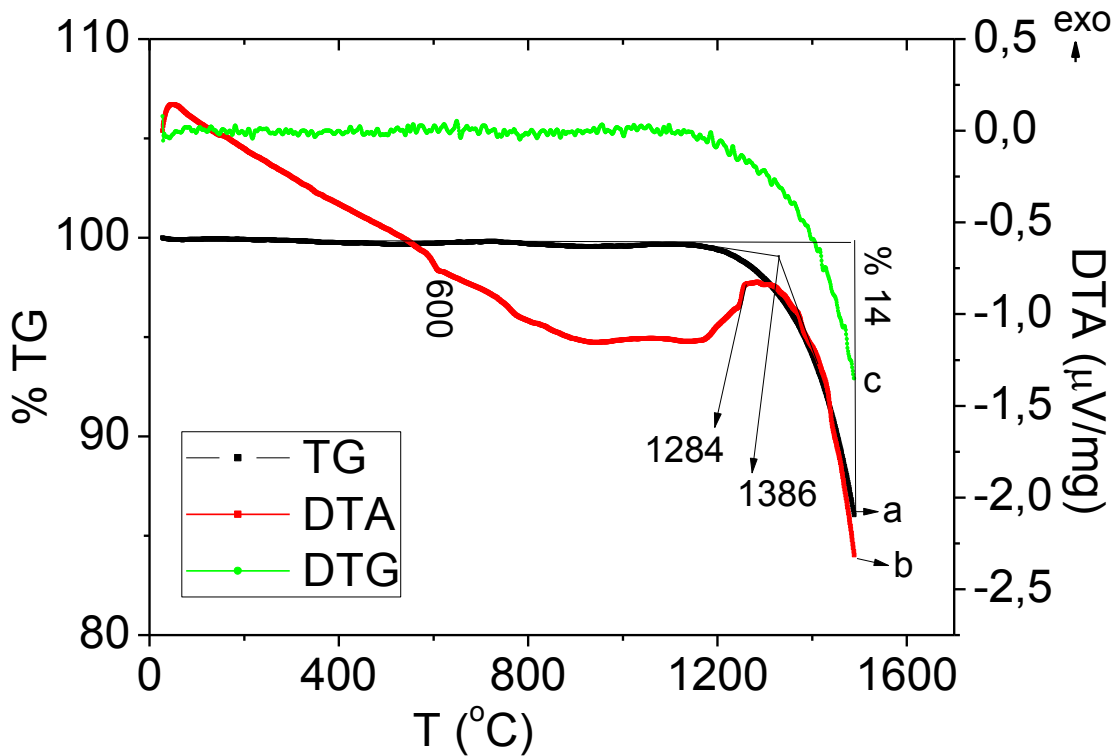
D5 serisi camların TG/DTA eğrileri incelenmiştir. Tüm D5 serisi camların TG/DTA eğrilerinin benzer olduğu gözlenmiş, eğrilere ait değerler Tablo 4.1 'de verilmiştir. D5 serisinin tüm eğrileri benzer olduğu için bu kısımda sadece katkısız D5 camına ait eğri Şekil 4.4 'de verilmiş, diğer eğriler Ek 2 'de verilmiştir.

Katkısız D5 camının TG eğrisi incelendiğinde 1386 °C 'de güçlü bir bozunma görülmektedir. Serinin diğer TG eğrilerinde bozunma piki 1386-1395 °C sıcaklık aralığında değişmektedir ve tüm seri için benzerdir. Bu pike camın ağısı yapısındaki B₂O₃ moleküllerinin

bozunmasının yol açtığı düşünülmektedir. D5 serisine ait kütle kayıpları Tablo 4.1 'de verilmiştir. Ancak kütle kaybı 1500 °C 'den sonra da devam ettiği için bu kütle kaybının tam değerini söylemek mümkün değildir.

Katkısız D5 camının DTA eğrisi incelendiğinde camsı geçiş sıcaklığı 600 °C olarak belirlenmiştir. D5 cam serisinin diğer DTA eğrilerinde Tablo 4.1 'de görüldüğü üzere camların camsı geçiş sıcaklığı 600-604 °C aralığında değişmektedir ve benzerdir. D5 katkısız camının DTA eğrisinde camsı geçiş sıcaklığı dışında bir de ekzotermik pik gözlenmektedir. 1284 °C 'deki ekzotermik pikin kristallenmeye karşılık geldiği düşünülmektedir. D5 serisi camların Ek 2 'de verilen diğer DTA eğrilerinde benzer ekzotermik pikler gözlenmiştir. Bu ekzotermikden önce TG/DTA eğrisinde yayvan bir endotermik pikin varlığından söz etmek mümkün olsa da pik yayvan olduğu için spektrum üzerinde işaretlenmemiştir. Bu endotermik yayvan pik de diğer D5 serisi cam numunelerde gözlenmekte ve bozunmaya karşılık geldiği düşünülmektedir. D5 serisi camlarının 1284-1316 °C 'deki kristallenmeden kaynaklanan ekzotermik piki tüm seride benzerlik göstermektedir.

Bu sonuçlara göre tüm D5 serisi camların bozunmanın başladığı sıcaklığa kadar kararlı olduğu söylemek mümkündür. Bu sebeple katkısız D5 camının 1386 °C 'ye kadar kararlı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.4. D5 cam örneğinin TG/DTA eğrileri; a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi

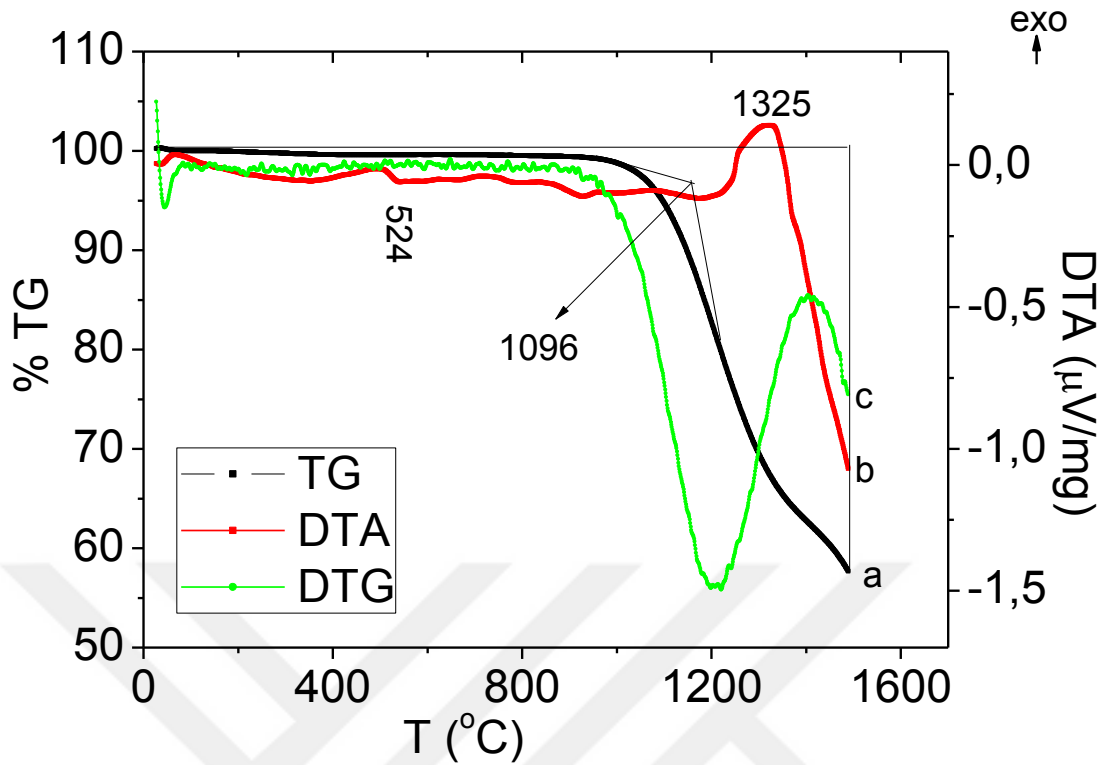
D6 Serisi Camların Termal Analiz Sonuçları

D6 serisi camların TG/DTA eğrileri incelenmiştir. Tüm D6 serisi camların TG/DTA eğrilerinin benzer olduğu gözlenmiş, eğrilere ait değerler Tablo 4.1 'de verilmiştir. D6 serisinin tüm eğrileri benzer olduğu için bu kısımda sadece katkısız D6 camına ait eğri Şekil 4.5 'de verilmiş, diğer eğriler Ek 2 'de verilmiştir.

Katkısız D6 camının TG eğrisi incelendiğinde 1096 °C 'de güçlü bir bozunma görülmektedir. Serinin diğer TG eğrilerinde bozunma piki 1054-1119 °C sıcaklık aralığında değişmektedir ve tüm seri için benzerdir. Bu pike camın ağısı yapısındaki B_2O_3 moleküllerinin bozunmasının yol açtığı düşünülmektedir. D6 serisine ait kütle kayıpları Tablo 4.1 'de verilmiştir. Ancak kütle kaybı 1500 °C 'den sonra da devam ettiği için bu kütle kaybının tam değerini söylemek mümkün değildir. TG eğrilerinden D6 serisi camların kütle kayıplarının 1500 °C 'ye kadar 2 aşamalı olduğunu söylemek mümkündür. Bunun sebebi toz karışımların TG/DTA eğrisinde bahsedildiği gibi D6 formülasyonundaki uçucuların henüz tamamının yapıdan uzaklaşmadığıdır. Bu formülasyondaki camların daha yüksek sıcaklıklarda ergitilmeleri gerekmektedir.

Katkısız D6 camının DTA eğrisi incelendiğinde camsı geçiş sıcaklığı 524 °C olarak belirlenmiştir. D6 cam serisinin diğer DTA eğrilerinde Tablo 4.1'de görüldüğü üzere camların camsı geçiş sıcaklığı 524-530 °C aralığında değişmektedir ve benzerdir. D6 katkısız camının DTA eğrisinde camsı geçiş sıcaklığı dışında bir de ekzotermik pik gözlenmektedir. 1325 °C 'deki ekzotermik pikin kristallenmeye karşılık geldiği düşünülmektedir. D6 serisi camların Ek 2 'de verilen diğer DTA eğrilerinde benzer ekzotermik pikler gözlenmiştir. D6 serisi camlarının 1285-1369 °C 'deki kristallenmeden kaynaklanan ekzotermik piki tüm seride benzerlik göstermektedir. Bu ekzotermikden önce TG/DTA eğrisinde yayvan bir endotermik pikin varlığından söz etmek mümkün olsa da pik yayvan olduğu için spektrum üzerinde işaretlenmemiştir. Bu endotermik yayvan pik de tüm D6 serisi cam numunelerde gözlenmekte ve bozunmaya karşılık geldiği düşünülmektedir. Ayrıca D6 serisi camlarda keskin pik olarak gözlenemeyen ufak endotermik piklerin varlığı göze çarpmaktadır. Bu piklerin erime pikleri olabileceği düşünülmektedir.

Bu sonuçlara göre tüm D6 serisi camların bozunmanın başladığı sıcaklığa kadar kararlı olduğu söylemek mümkündür. Bu sebeple katkısız D6 camının 1096 °C 'ye kadar kararlı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.5. D6 cam örneğinin TG/DTA eğrileri; a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi

Cam numunelerin TG ölçümleri kıyaslandığında en erken bozunma D6 serisi camlardadır ve yaklaşık 1054-1119 °C 'de aralığında bozunmaya başlamaktadır. Bu camların yapısında diğer serilerden farklı olarak Cs_2O bulunmaktadır ve bu bileşik bozunmanın düşük sıcaklık da olmasına sebep olmaktadır. Çünkü D6 bileşimindeki camların ötektik noktası diğerlerinden daha yüksektir ve yapıdaki uçucular daha yüksek sıcaklıklarda yapıdan uzaklaşmaktadır. Bu yüzden üretilen tüm camlar içinde kararlılığı en düşük camlar D6 serisi camlardır ve bunların içinde de D6-Dy katkılı camlardır. Tüm camlar içinde bozunma sıcaklığı en yüksek, dolayısıyla en kararlı camlar D2 ve D5 serisi camlardır. Bu camlar yaklaşık 1380-1394 °C 'ye kadar kararlıdır ve içlerinde en kararlı olan D5-Eu katkılı camlardır. Bu durumda Cs_2O katkısının camın sıcaklık dayanımını düşürdüğünü, Li_2O ve SrO içeriklerinin camın kararlılığını ve dayanım sıcaklığını arttırdığını söylemek mümkündür.

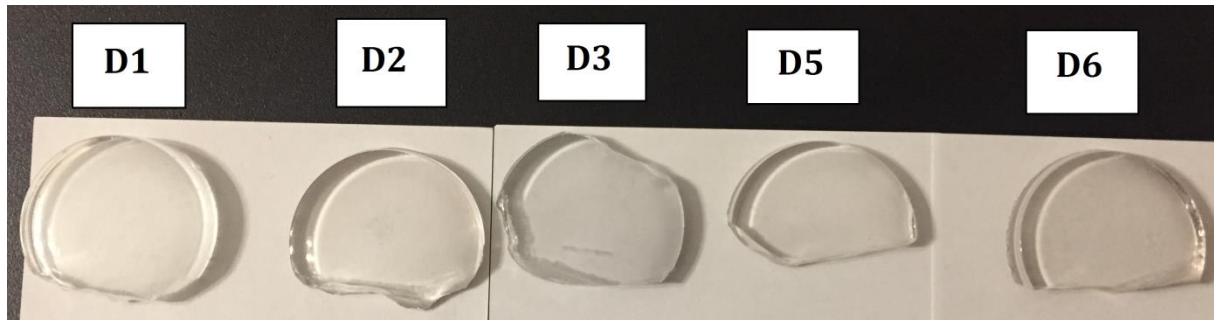
DTA sonuçlarına göre yapılan analizlerde camların camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık 525-600 °C 'dedir. Aslında D5 camı dışında diğer serilerin camsı geçiş sıcaklığı 525 °C civarındadır. Sadece D5 serisi camların camsı geçiş sıcaklığı 600 °C civarındadır. Bu da D5 serisi camların ısıya dayanım kararlılığını desteklemektedir. D5 serisi camlarda seçici konut olarak toprak alkali oksit varken, diğer serilerde seçici konut katkısı alkali oksittir. Toprak alkali grupları, camsı geçiş sıcaklığını yükselttiğinden D5 formülasyonundaki camların camsı geçiş sıcaklığı değeri

daha yüksektir. Tüm camların yaklaşık 1200-1300 °C'de kristallenme piki verdiği görülmektedir. Eriyen, yumuşayan camın % 60 mol oranını oluşturan B₂O₃ 'den kaynaklanan kristallenme piki tüm camlarda belirgin görülmektedir.

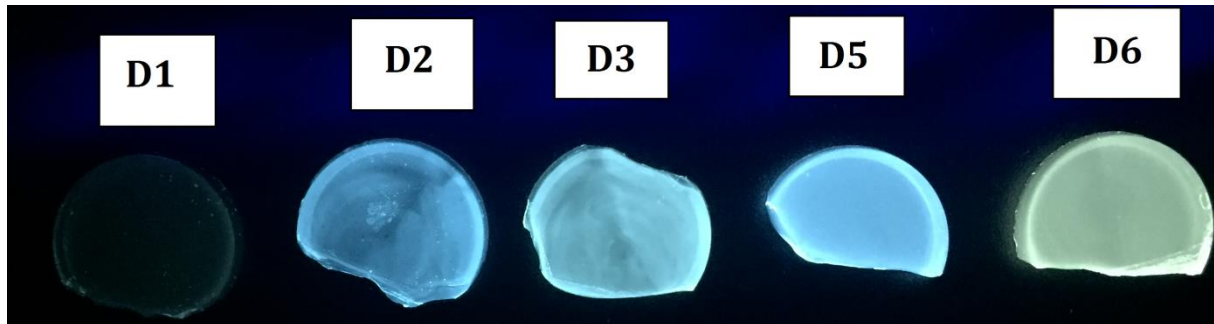
4.2. Cam Örneklerinin Uyarıcı Işık Altında Optik Görüntüleri

Camların gün ışığında ve UV ışık kaynağı altında alınan görüntüleri aşağıda gösterilmiştir. Camlar yuvarlak platin kalıplarda üretilmiş ve düzgün yüzeyli halde elde edilmiştir. Ancak çeşitli ölçümler için bunlar kesildiğinden fotoğraflardaki şekilleri düzgün değildir. Fotoğraflardan da görüldüğü gibi katkısız camlar sadece kısa dalga boylu (254 nm) UV ışığı altında ışıma yaparken, katkılı numuneler kısa (254 nm) ve uzun (365 nm) dalga boylu UV ışık altında ışıma yapmaktadırlar. Burada ilginç olan D3-Sm katkılı camın kısa dalga boylu ışık altında beyaz ışıma yapmasıdır. Bunun nedeni katkısız D3 camının 254 nm uyarıcı ışık altında mavi-yeşil ışıma ve Sm³⁺ iyonunun da kırmızı ışıma yapması bir araya geldiğinde toplam olarak D3-Sm camının beyaz ışımasına yol açmasıdır.

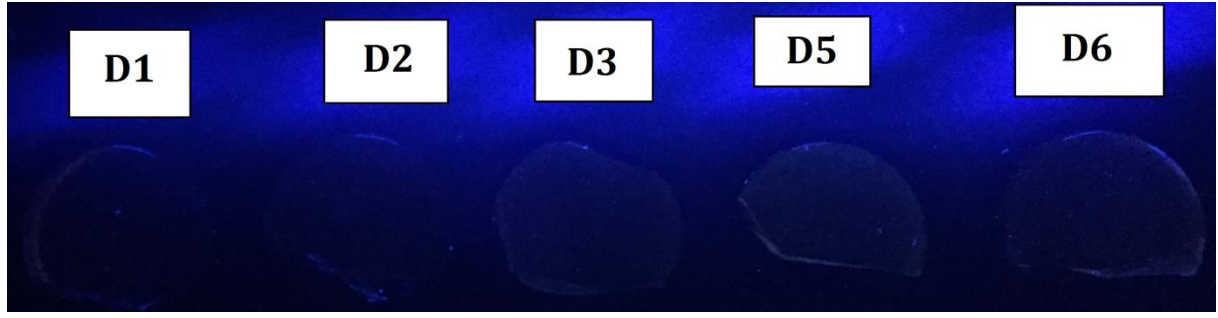
Fotoğraflardan da görüldüğü gibi Sm³⁺ katkılı camların turuncu, Eu³⁺ katkılı camların kırmızımsı, Dy³⁺ katlı camların sarı-yeşil, Tb³⁺ katkılı camların yeşil ışıma yapmaktadır. Bu renklerin dalga boyları luminesans ölçüm sonuçlarıyla da desteklenmiştir.



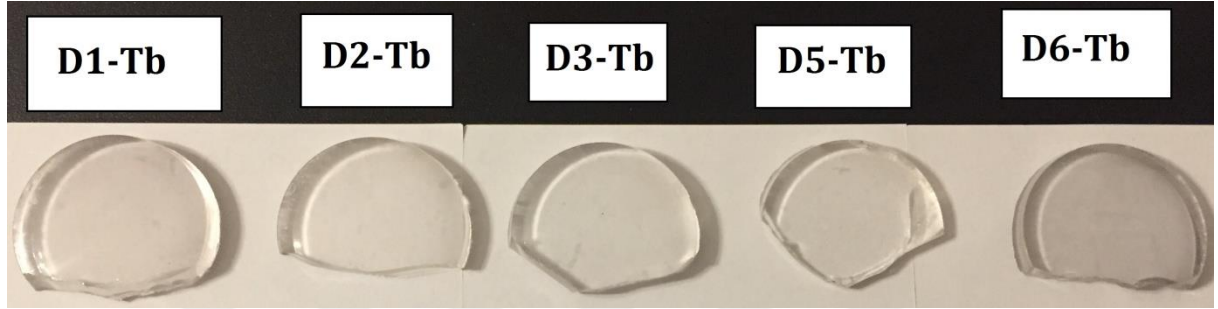
Şekil 4.6. Katkısız camların gün ışığındaki görüntüsü



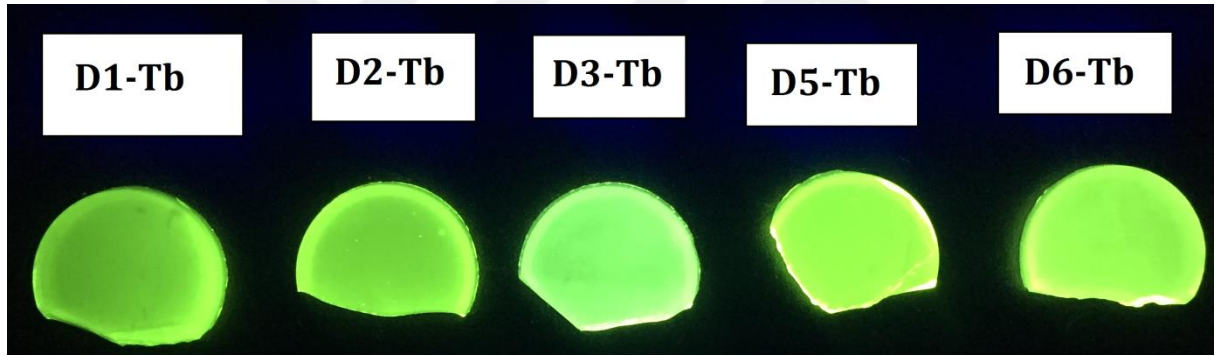
Şekil 4.7. Katkısız camların 254 nm dalga boylu UV lamba altındaki görüntüsü



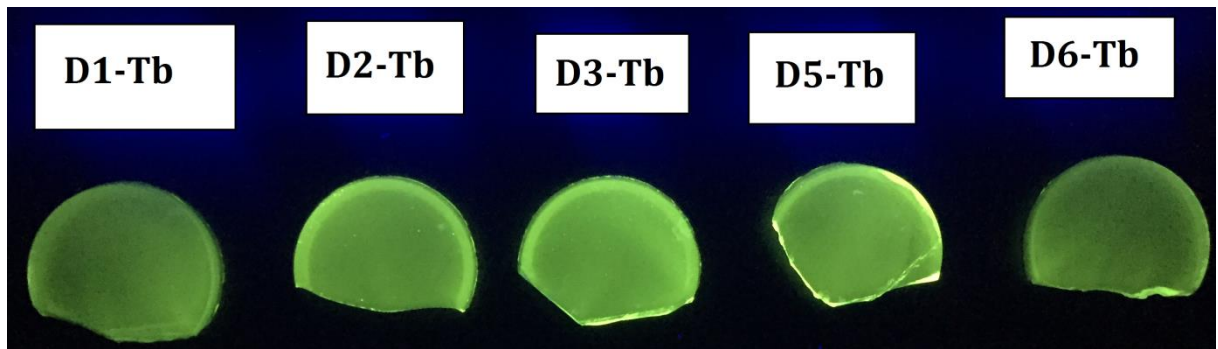
Şekil 4.8. Katkısız camların 365 nm dalga boylu UV lamba altındaki görüntüsü



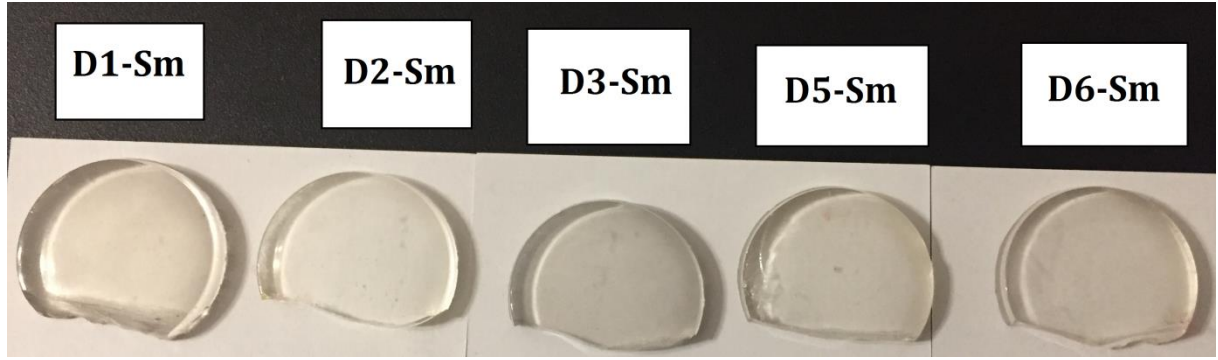
Şekil 4.9. Tb³⁺ katkılı camların gün ışığındaki görüntüsü



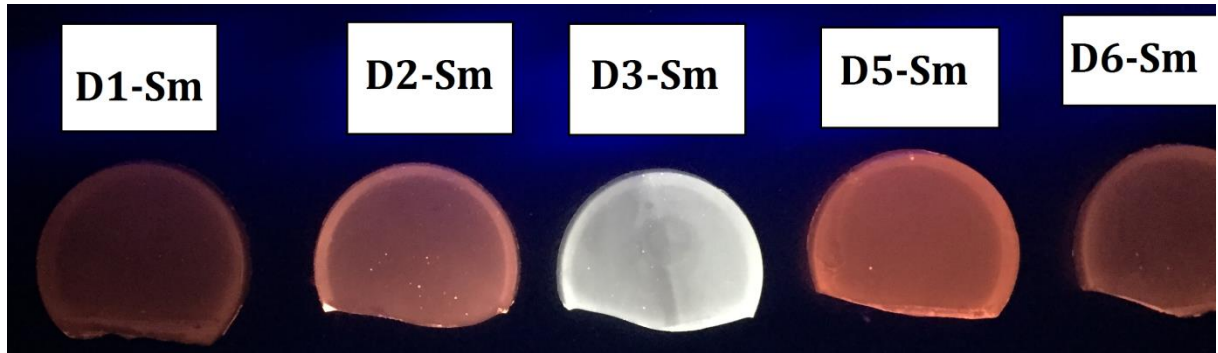
Şekil 4.10. Tb³⁺ katkılı 254 nm dalga boylu UV lamba altındaki görüntüsü



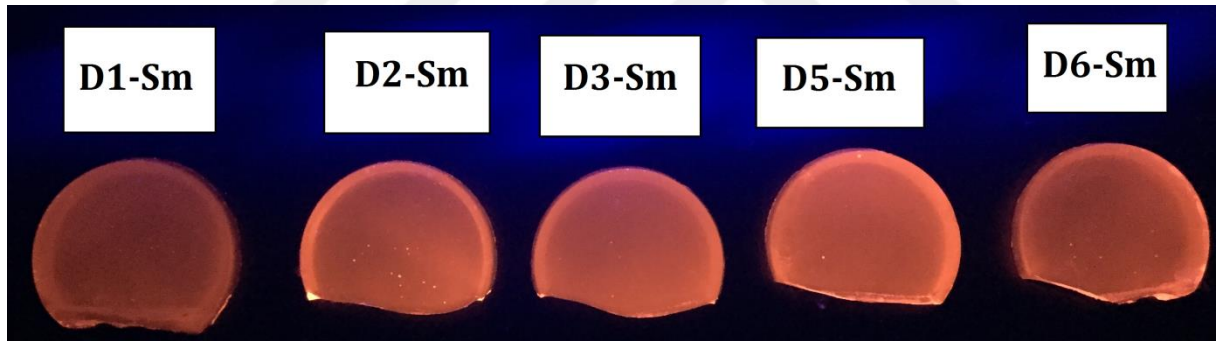
Şekil 4.11. Tb³⁺ katkılı 365 nm dalga boylu UV lamba altındaki görüntüsü



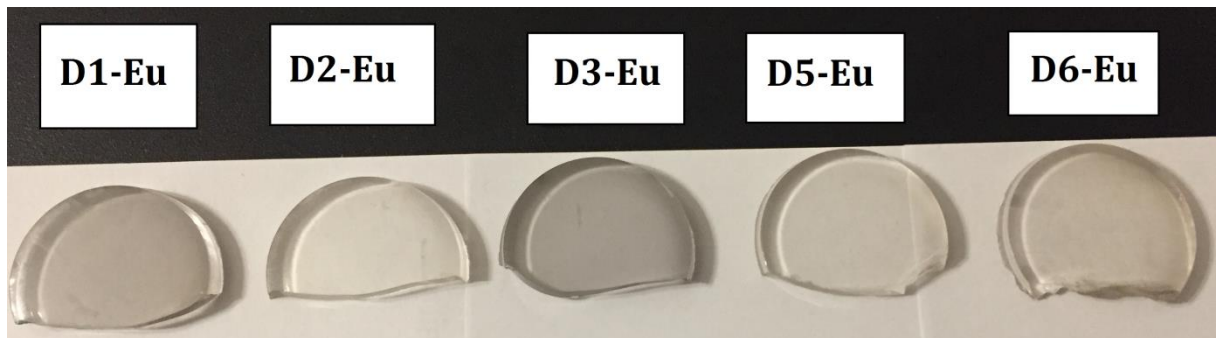
Şekil 4.12. Sm^{3+} katkılı camların gün ışığındaki görüntüsü



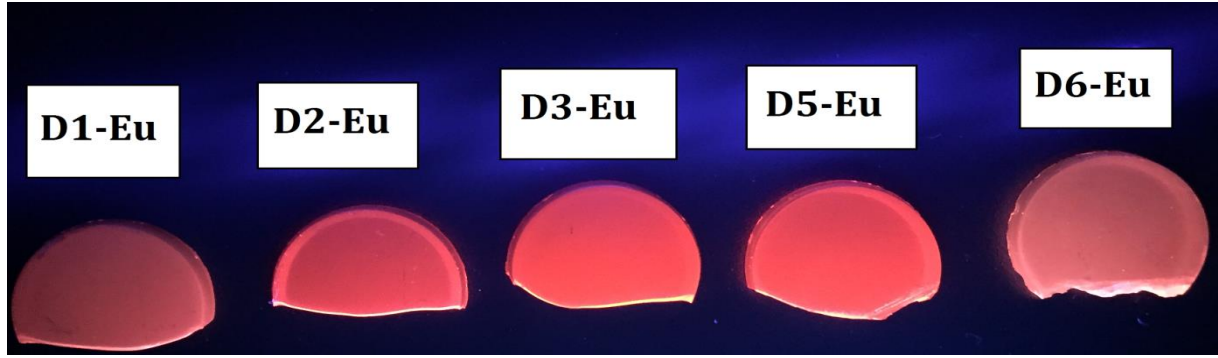
Şekil 4.13. Sm^{3+} katkılı 254 nm dalga boylu UV lamba altındaki görüntüsü



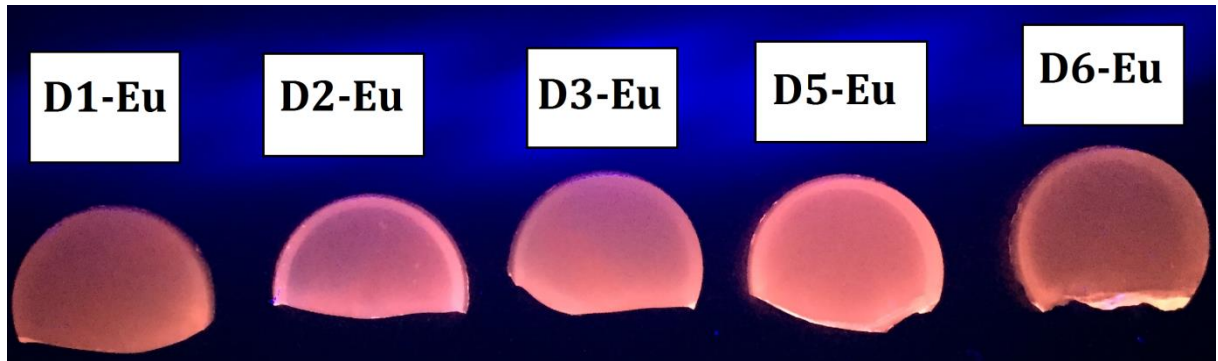
Şekil 4.14. Sm^{3+} katkılı 365 nm dalga boylu UV lamba altındaki görüntüsü



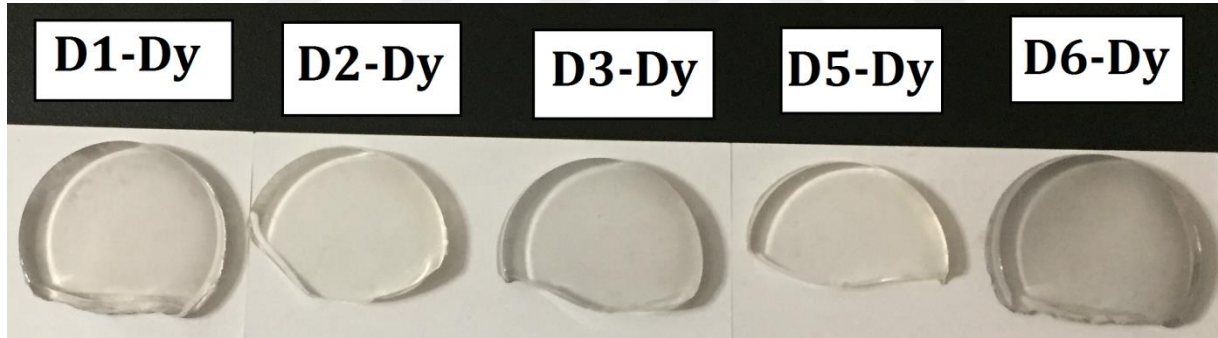
Şekil 4.15. Eu^{3+} katkılı camların gün ışığındaki görüntüsü



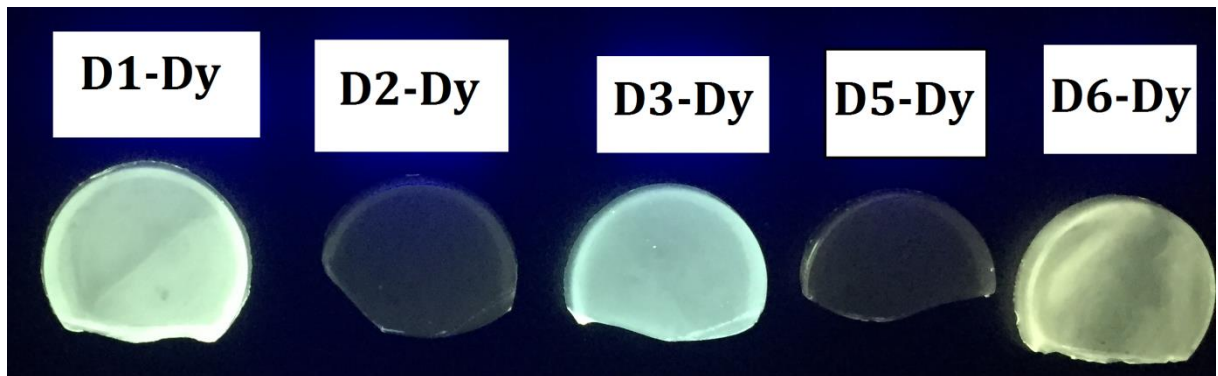
Şekil 4.16. Eu^{3+} katkılı 254 nm dalga boylu UV lamba altındaki görüntüsü



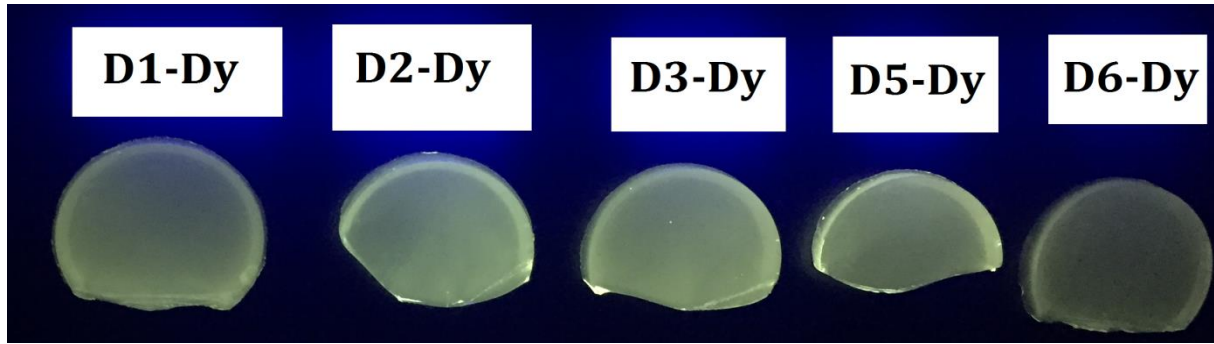
Şekil 4.17. Eu^{3+} katkılı 365 nm dalga boylu UV lamba altındaki görüntüsü



Şekil 4.18. Dy^{3+} katkılı camların gün ışığındaki görüntüsü



Şekil 4.19. Dy^{3+} katkılı 254 nm dalga boylu UV lamba altındaki görüntüsü



Şekil 4.20. Dy³⁺ katkılı 365 nm dalga boyu UV lamba altındaki görüntüsü

4.3. Kırılma İndisleri

Kırılma indisi maddenin tanımlanmasında kullanılan fiziksel sabitlerden biridir. Hazırlanan camların kırılma indisleri belirlenerek camların ayırt edici özellikleri belirlenmiştir.

Kırılma indisi ölçmelerinde kullanılan ışının dalga boyu önemli olduğundan kırılma indisi sonuçları verilirken dalga boyu değeri de belirtilir. Kırılma indisi ölçülürken çeşitli dalga boylarında ölçüm almak mümkündür. Bir Na buharı lambasından alınan D spektral hattı ($\lambda = 589$ nm) refraktometrede en fazla kullanılan ışın kaynağıdır. Bu yüzden ölçümler 589 nm dalga boyunda alınmıştır. Bir hidrojen kaynağından alınan C ($\lambda = 656$ nm) ve F ($\lambda = 486$ nm) hatları ile cıvanın G hattı ($\lambda = 436$ nm) da çok kullanılan diğer spektral hatlardır [76-77].

Katkılı camların kırılma indisleri bu sebeple 589 nm dalga boyunda UV-VIS-NIR cihazıyla ölçülmüştür. UV-VIS-NIR cihazında, programa seçilen dalga boyu ($\lambda=589$ nm) ve camların ölçülen kalınlık değerleri girilerek UV-VIS-NIR spektrofotometresinin aplikasyon notunda verilen (12) nolu denkleme göre kırılma indisleri cihaz tarafından hesaplanmıştır.

$$d = m/2D_n(n^2 - \sin^2\theta)^{1/2} \quad (12)$$

Burada; d: camın kalınlığı, m: kullanılan dalgaboyundaki saçak sayısı, D_n : kullanılan dalgaboyu, n: kırılma indisi, θ : ışının geliş açısını ifade etmektedir. Bu formülle UV-VIS-NIR cihazında camların kalınlığı ölçülebildiği gibi, kalınlığı bilenen camların kırılma indisi de ölçülebilmektedir. Camların kalınlıkları dijital kumpasla ölçülerek belirlenmiş ve bu değerler cihaza girilerek kırılma indisleri cihaz tarafından hesaplanarak belirlenmiştir.

Tablo 4.2.'de kırılma indisi değerleri verilmiştir. Kırılma indisleri soda-kireç camının kırılma indisine ($\sim 1,5$) yakın çıkmıştır. Bu da üretilen camların kullanım alanına bir genişlik sağlar. Kırılma indisi küçüldükçe abbe değeri artacaktır. Abbe değeri beyaz ışığın renklere

ayrılma gücüdür. Kırılma indisi küçüldükçe dolayısıyla abbe değeri arttıkça camın renk ayırımının kalitesi de artacaktır. Cam arkasından bakıldığında görünen cisim daha berrak ve net görünecektir.

Tablo 4.2. Cam örneklerinin kırılma indisleri

Örnek Adı	Kırılma İndisi (589nm)	Örnek Adı	Kırılma İndisi (589nm)	Örnek Adı	Kırılma İndisi (589nm)
D1-Sm	1,43	D3-Sm	1,48	D6-Sm	1,43
D1-Eu	1,43	D3-Eu	1,54	D6-Eu	1,38
D1-Tb	1,38	D3-Tb	1,43	D6-Tb	1,43
D1-Dy	1,43	D3-Dy	1,48	D6-Dy	1,48
D2-Sm	1,54	D5-Sm	1,43		
D2-Eu	1,54	D5-Eu	1,43		
D2-Tb	1,48	D5-Tb	1,48		
D2-Dy	1,43	D5-Dy	1,48		

4.4. Camların Yoğunlukları

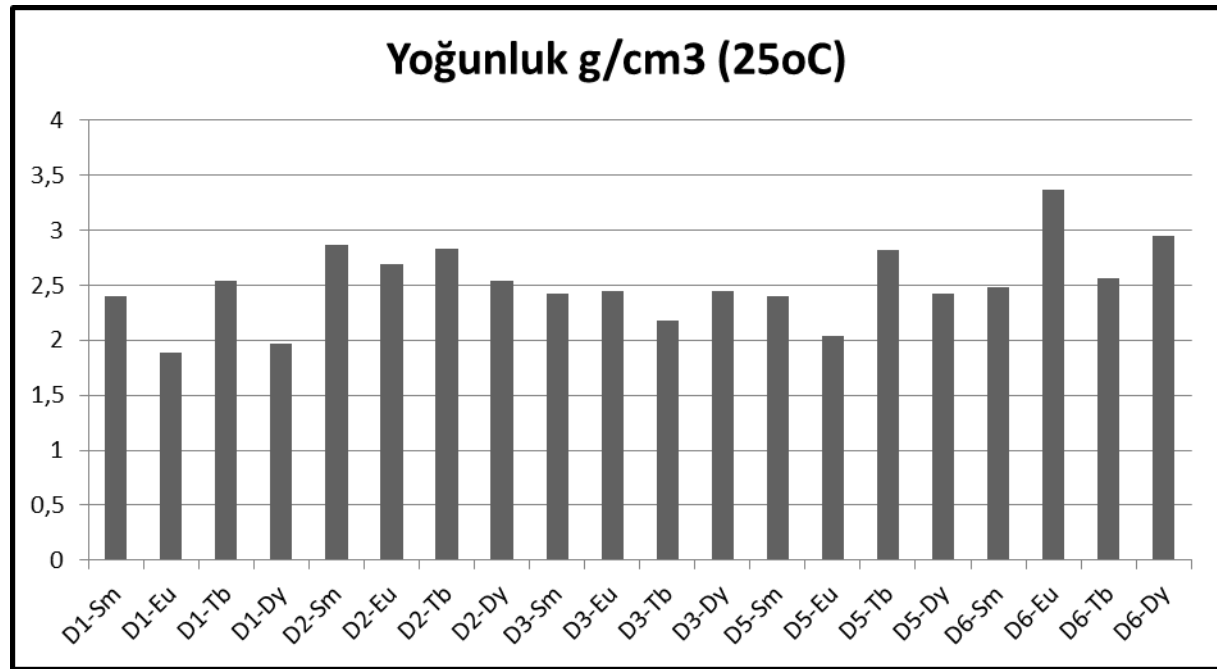
Camların yoğunluk değerleri hesaplanarak karakteristik özellikleri belirlenmeye çalışıldı. Yoğunluk değerleri Boyle Kanuna göre çalışan piknometre cihazına kütle değerleri girilerek cihaz tarafından hesaplanarak otomatik olarak ölçüldü. Ölçülen yoğunluk değerleri uygulama alanı seçiminde önem taşımaktadır.

Camların cihaz tarafından doğrudan ölçülen yoğunluk değerleri Tablo 4.3'de verildi. Camların yoğunlukları 1,89-3,37 g/cm³ aralığında değişmektedir. Camlar arasındaki yoğunluk farklarının daha iyi farkedilebilmesi için Şekil 4.21'de yoğunluklar grafiksel olarak da verilmiştir. Yoğunluğu en düşük camlar D1 serisi camlar iken, yoğunluğu en yüksek camlar D6 ve D2 serisi camlarıdır. Genel olarak bakıldığında yoğunlukların belirgin bir sırada değişimi yoktur. Ama eriyik halindeki cam numuneleri kalıplara dökülürken D6 serisi camların daha viskoz oldukları gözlemlenmiştir. Bu gözlem sebebiyle D6 serisi camların yoğunluklarının yüksek olması zaten beklenen bir durumdur. Tüm serilerde alkali/toprak alkali karbonatları %10 mol oranında katılmıştır. Camı oluşturan oksitlerin bileşimlerindeki mol oranları aynı olsa bile molekül ağırlıkları farklı olduğu için bileşimdeki kütlece katkı oranları birbirinden farklıdır. Ayrıca bu oksitlerin yoğunluk değerleri de birbirinden farklıdır ve NTE oksitleri, Cs₂O, ZnO, BaO bileşiklerinin yoğunlukları diğer bileşiklerden daha yüksektir. Bu yoğunluğu yüksek olan bileşiklerin cam içerisindeki kütlece katkısı fazla ise yoğunluk değerleri de yüksek olmaktadır. Serilerdeki camı oluşturan oksitlerin kütlece katkı oranları, bu oksitlerin

yoğunluklarına göre oranlandığında D2 ve D6 serisi camların yoğunluklarının yüksek olması beklenen bir durumdur. Camların yoğunlukları camların eritiş sonrası dökümü yapılırken önem taşımaktadır. Yoğunluğu yüksek olan camların kalıpta homojen olarak dağılması, yoğunluğu düşük olan camlara göre daha zor olmaktadır. Kısacası cam eriyiğinin kalıpta homojen dağılması için ya yüksek yoğunluklu camların daha yüksek sıcaklıkta eritilmesi ya dadöküm kalıplarının ısıtılması gerekmektedir.

Tablo 4.3. Cam örneklerinin yoğunlukları

Örnek adı	Yoğunluk g/cm ³ (25°C)	Örnek adı	Yoğunluk g/cm ³ (25°C)	Örnek adı	Yoğunluk g/cm ³ (25°C)
D1-Sm	2,4	D3-Sm	2,42	D6-Sm	2,48
D1-Eu	1,89	D3-Eu	2,44	D6-Eu	3,37
D1-Tb	2,54	D3-Tb	2,18	D6-Tb	2,56
D1-Dy	1,97	D3-Dy	2,45	D6-Dy	2,95
D2-Sm	2,87	D5-Sm	2,4		
D2-Eu	2,69	D5-Eu	2,04		
D2-Tb	2,83	D5-Tb	2,82		
D2-Dy	2,54	D5-Dy	2,42		



Şekil 4.21. Örneklerin yoğunluk değerleri

4.5. Cam Örneklerinin XRD Sonuçları

Cam örneklerin XRD sonuçları Şekil 4.23 - 4.27'den de görüldüğü gibi yansımalar geniş bir aralığa yayılmış oldukça yayvan pikler halindedir. Bu da camların beklendiği gibi amorf bir yapıda olduklarını gösterir ve bu yüzden kristalin maddelerde gözlenen keskin yansımalar gözlenmemiştir.

Tablo 4.4'de cam örneklerinin yayvan piklerinin yansıma açıları (2θ) ve Bragg denklemiyle (eşitlik 13) hesaplanan d değerleri bir arada verilmiştir.

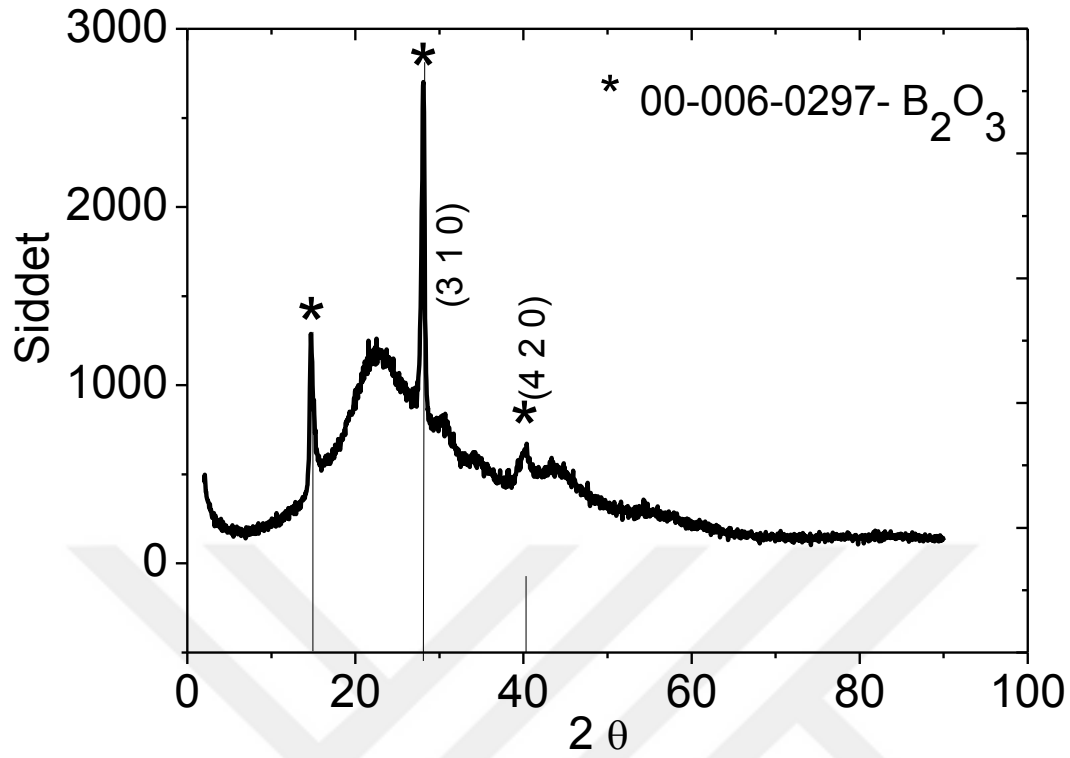
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (13)$$

Burada n: kırınımın mertebesini, d: düzlemler arası mesafeyi, θ : yansıma açısını, λ : dalga boyunu ifade etmektedir.

Tablo 4.4. Saf B₂O₃ ve katkıli/katkısız cam örneklerinin XRD toz desenlerinden hesaplanan yansıma açıları (2θ) ve düzlemlerarası uzaklıkları (d değerleri)

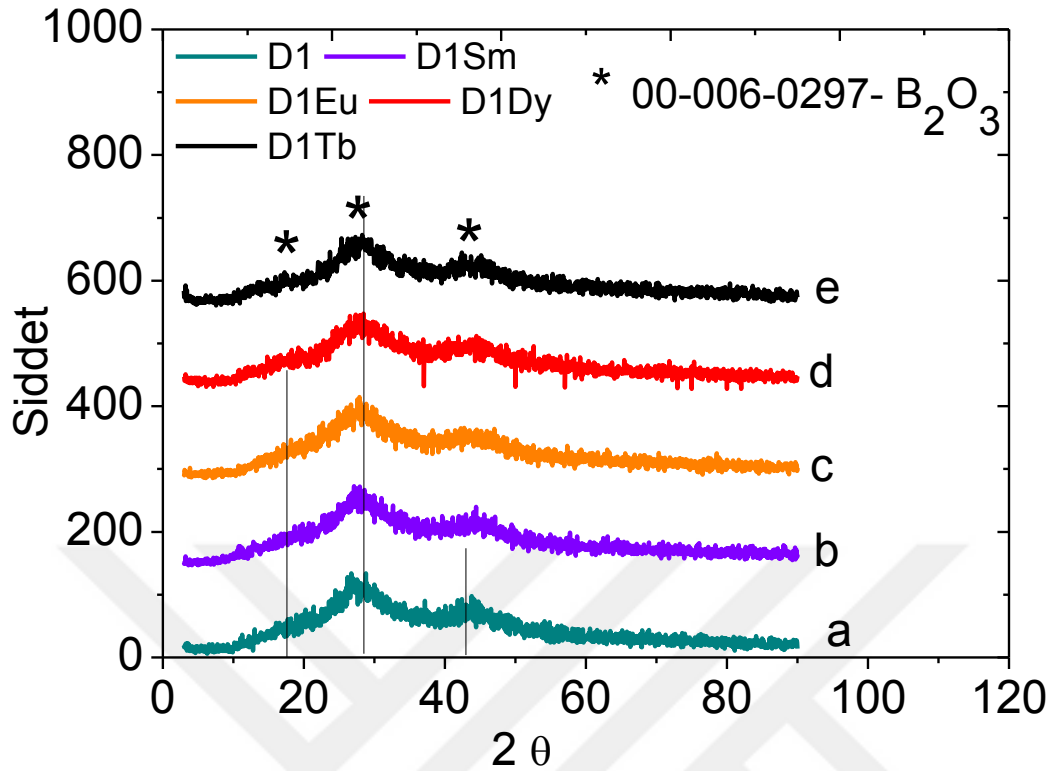
Örnek Kodu	2θ	d (nm)	Örnek Kodu	2θ	d (nm)	Örnek Kodu	2θ	d (nm)
Saf amorf B ₂ O ₃	14,896	5,9426	D2-Tb	17,359	5,1044	D5-Eu	18,274	4,8508
	23,624	3,7631		26,932	3,3079		27,706	3,2171
	28,269	3,1543		43,473	2,08		43,684	2,0704
	40,376	2,3321	D3	19,823	4,4752	D5-Dy	20,949	4,2371
D1	27,073	3,291		26,439	3,3684		26,932	3,3079
	43,896	2,0609		42,488	2,1259		43,121	2,0961
D1-Sm	27,847	3,2012	D3-Sm	16,655	5,3185	D5-Tb	17,852	4,9452
	43,896	2,0609		28,34	3,1467		28,41	3,139
D1-Eu	28,058	3,1698		45,233	2,003		43,684	2,0704
	43,544	2,0768	D3-Eu	17,711	5,0037	D6	18,908	4,6897
D1-Dy	27,988	3,1854		27,636	3,2252		26,299	3,3861
	44,459	2,0361		43,614	2,0736		41,502	2,1741
D1-Tb	28,199	3,162	D3-Dy	19,189	4,6215	D6-Sm	17,57	5,0435
	42,769	2,1125		27,777	3,2092		26,721	3,3335
D2	27,988	2,1854		43,755	2,0672		41,221	2,1883
	42,981	2,1027	D3-Tb	19,119	4,6383	D6-Eu	17,711	5,0037
D2-Dy	18,133	4,8881		29,114	3,0647		26,017	3,4221
	28,41	3,139		43,051	2,0994		41,432	2,1776
	43,403	2,0832	D5	16,937	5,2307	D6-Dy	18,697	4,7422
D2-Sm	19,541	4,539		28,269	3,1543		25,313	3,5156
	28,129	3,1698		43,614	2,0736		41,362	2,1811
	43,544	2,0768	D5-Sm	17,57	5,0435	D6-Tb	17,641	5,0235
D2-Eu	20,527	4,3233		28,129	3,1698		26,439	3,3684
	26,791	3,3249		42,629	2,1191		41,714	2,1635
	43,121	2,0961						

Camlara ait ölçüm sonuçları verilmeden önce kıyaslama yapılması için amorf bor oksitin XRD deseni çekilerek Şekil 4.22’de verilmiştir.



Şekil 4.22. Kullanılan B₂O₃ fazının XRD deseni (PDF kart no: 00-006-0297, (hkl) değerleri desen üzerinde işlenmiştir.)

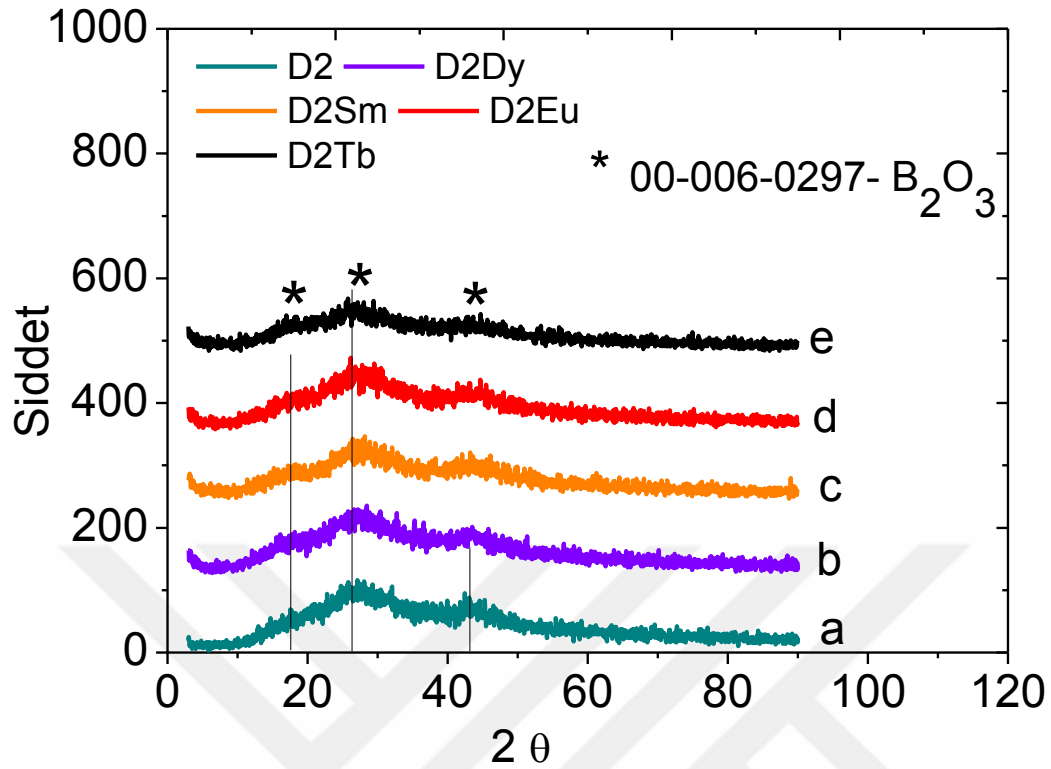
Üretilen camların XRD desenleri B₂O₃ (PDF kart no: 00-006-0297) deseniyle örtüşmektedir. Şekil 4.22'deki saf amorf B₂O₃' in XRD deseni üzerinde hkl değerleri verilmiştir. Saf amorf bor oksitin XRD deseni incelendiğinde ismi amorf bor oksit olsa bile yapının tamamen amorf olmadığı göze çarpmaktadır.



Şekil 4.23. D1 serisi camların XRD toz desenleri (a: D1, b: D1-Sm, c: D1-Eu, d: D1-Dy, e: D1-Tb camlarını belirtmektedir.)

D1 Serisi Camların XRD Toz Desenleri

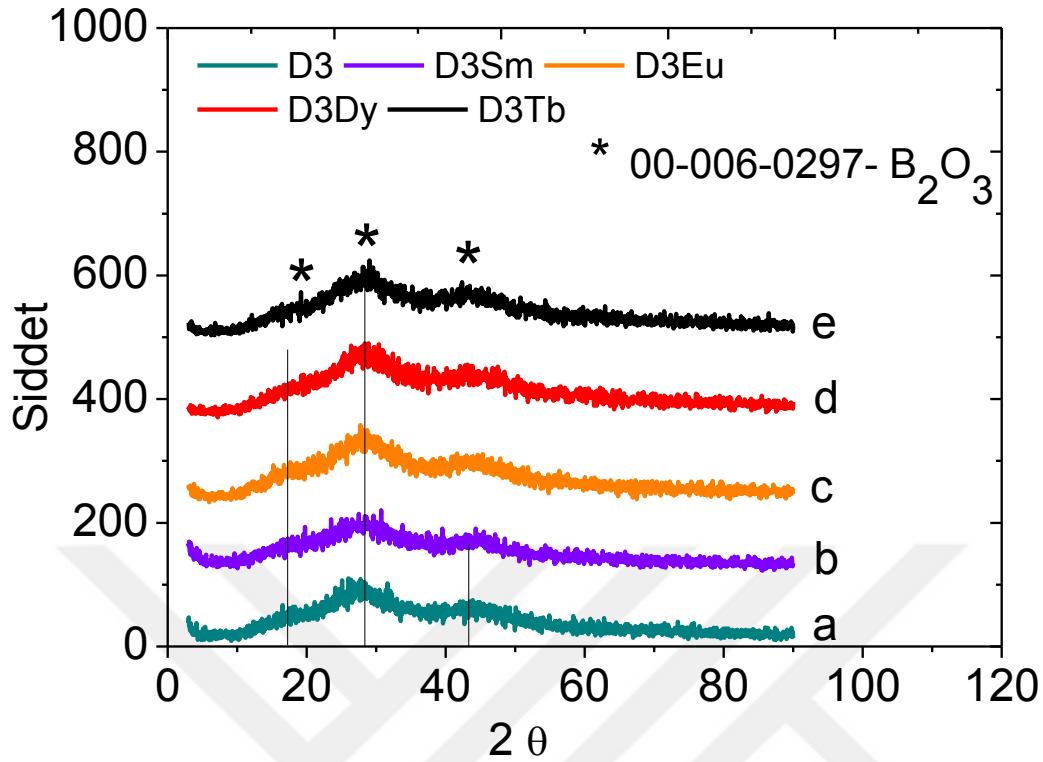
D1 serisi cam örneklerinin XRD toz desenleri Şekil 4.23’de verilmiştir (D1, D1-Sm, D1-Eu, D1-Dy, D1-Tb). Sırasıyla yeşil renkli desen(a) D1 camına, mor renkli desen(b) D1-Sm camına, turuncu renkli desen(c) D1-Eu camına, koyu kırmızı renkli desen(d) D1-Dy camına ve siyah renkli desen(e) D1-Tb camına ait toz desenini temsil etmektedir. D1 serisine ait tüm desenler birbiriyle örtüşmektedir. Bu da camların yapısının amorf olduğu açıkça göstermektedir. Camların bileşiminde yaklaşık %60 B_2O_3 bulunduğundan, desenler PDF kütüphanesinde bulunan B_2O_3 desenleri ile karşılaştırılmış ve (PDF kart no:00-006-0297) fazı ile örtüştüğü belirlenmiştir.



Şekil 4.24. D2 serisi camlarının XRD toz desenleri (a: D2, b: D2-Dy, c: D2-Sm, d: D2-Eu, e: D2-Tb camlarını belirtmektedir.)

D2 Serisi Camların XRD Toz Desenleri

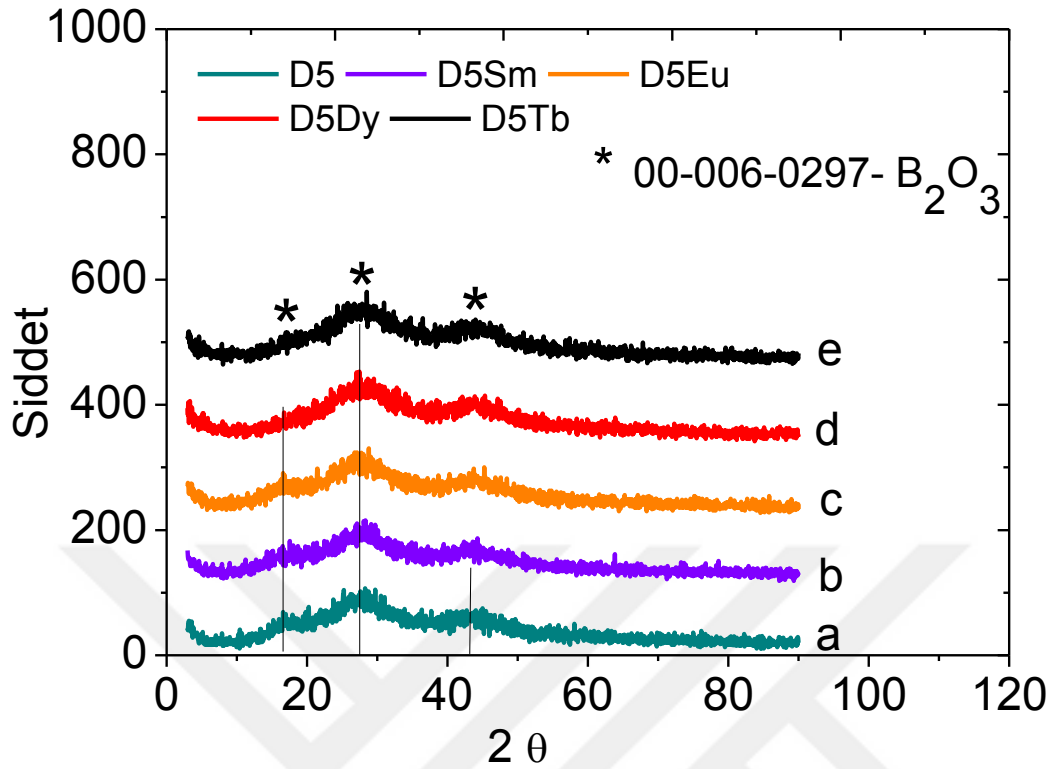
Şekil 4.24'de D2, D2-Sm, D2-Eu, D2-Dy, D2-Tb camlarının XRD deseni verilmiştir. Burada sırasıyla yeşil renkli desen(a) D2 camına, mor renkli desen(b) D2-Dy camına, turuncu renkli desen(c) D2-Sm camına, koyu kırmızı renkli desen(d) D2-Eu camına ve siyah renkli desen(e) D2-Tb camına aittir. D2 serisine ait tüm desenler birbiriyle örtüşmektedir. Camların yapısının amorf olduğu görülmektedir. Cam bileşiminde yaklaşık %60 B_2O_3 içeriği bulunduğuundan desenler kütüphanede bulunan B_2O_3 desenleri ile karşılaştırılmış ve (PDF kart no:00-006-0297) deseni ile örtüştüğü belirlenmiştir.



Şekil 4.25. D3 serisi camlarının XRD toz desenleri (a: D3, b: D3-Sm, c:D3-Eu, d: D3-Dy, e: D3-Tb camlarını belirtmektedir.)

D3 Serisi Camların XRD Toz Desenleri

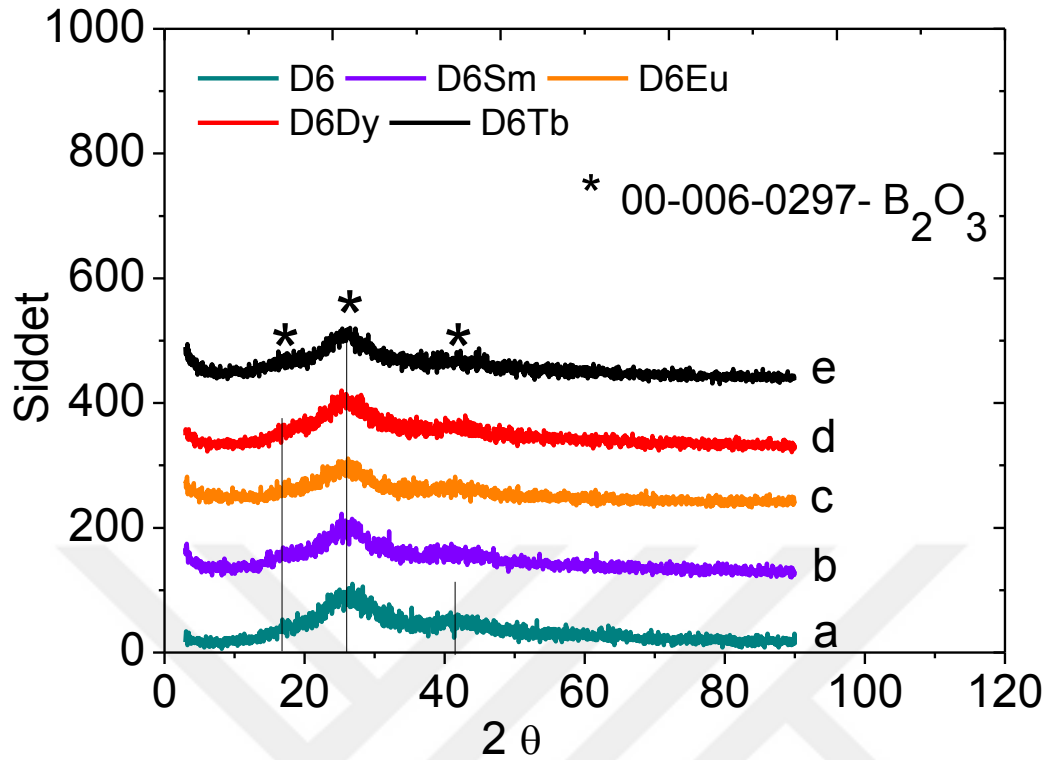
Şekil 4.25’de D3, D3-Sm, D3-Eu, D3-Dy, D3-Tb camlarının XRD deseni verilmiştir. Burada sırasıyla yeşil renkli desen(a) D3 camına, mor renkli desen(b) D3-Sm camına, turuncu renkli desen(c) D3-Eu camına, koyu kırmızı renkli desen(d) D3-Dy camına ve siyah renkli desen(e) D3-Tb camına aittir. D3 serisine ait tüm desenler birbiriyle örtüşmektedir. Camların yapısının amorf olduğu görülmektedir. Cam bileşiminde yaklaşık %60 B_2O_3 içeriği bulunduğuundan desenler kütüphanede bulunan B_2O_3 desenleri ile karşılaştırılmış ve (PDF kart no:00-006-0297) deseni ile örtüştüğü belirlenmiştir.



Şekil 4.26. D5 serisi camlarının XRD toz desenleri (a: D5, b: D5-Sm, c: D5-Eu, d: D5-Dy, e: D5-Tb camlarını belirtmektedir.)

D5 Serisi Camların XRD Toz Desenleri

Şekil 4.26’da D5, D5-Sm, D5-Eu, D5-Dy, D5-Tb camlarının XRD deseni verilmiştir. Burada sırasıyla yeşil renkli desen(a) D5 camına, mor renkli desen(b) D5-Sm camına, turuncu renkli desen(c) D5-Eu camına, koyu kırmızı renkli desen(d) D5-Dy camına ve siyah renkli desen(e) D5-Tb camına aittir. D5 serisine ait tüm desenler birbiriyle örtüşmektedir. Camların yapısının amorf olduğu görülmektedir. Cam bileşiminde yaklaşık %60 B₂O₃ içeriği bulunduğuundan desenler kütüphanede bulunan B₂O₃ desenleri ile karşılaştırılmış ve (PDF kart no:00-006-0297) deseni ile örtüştüğü belirlenmiştir.



Şekil 4.27. D6 serisi camlarının XRD toz desenleri (a: D6, b: D6-Sm, c: D6-Eu, d: D6-Dy, e: D6-Tb camlarını belirtmektedir.)

D6 Serisi Camların XRD Toz Desenleri

Şekil 4.27’de D6, D6-Sm, D6-Eu, D6-Dy, D6-Tb camlarının XRD deseni verilmiştir. Burada sırasıyla yeşil renkli desen(a) D6 camına, mor renkli desen(b) D6-Sm camına, turuncu renkli desen(c) D6-Eu camına, koyu kırmızı renkli desen(d) D6-Dy camına ve siyah renkli desen(e) D6-Tb camına aittir. D6 serisine ait tüm desenler birbiriyle örtüşmektedir. Camların yapısının amorf olduğu görülmektedir. Cam bileşiminde yaklaşık %60 B_2O_3 içeriği bulunduğuundan desenler kütüphanede bulunan B_2O_3 desenleri ile karşılaştırılmış ve (PDF kart no: 00-006-0297) deseni ile örtüştüğü belirlenmiştir.

4.6. FT-IR Ölçümleri

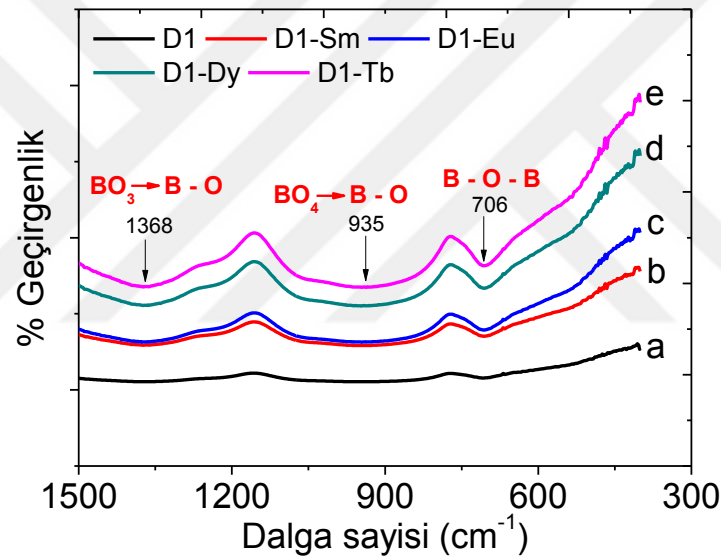
FT-IR analizleri, cam örneklerinde borat gruplarının ağ yapısını anlamak için yapılmıştır. Analiz sonuçları literatürle karşılaştırılmıştır. Üç tane ana titreşim bandı göze çarpmaktadır. Bu bandlar sırasıyla $1300-1400\text{ cm}^{-1}$, $900-1000\text{ cm}^{-1}$ ve $650-750\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu bölgelerindedir. $650-750\text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki band B-O-B eğilme titreşimlerine aittir. $900-1000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki band ise tetrahedral BO_4 grubundaki B-O gerilme titreşimlerinden, $1300-1400\text{ cm}^{-1}$

¹dalga boyundaki band ise BO_3 grubundaki B-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [78]. Numune serilerine ait soğurma bandaları Tablo 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.5. Camların soğurma bandları

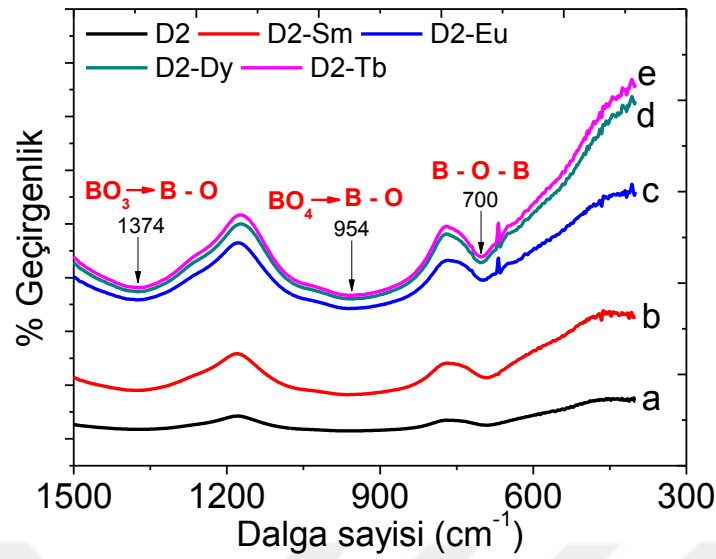
Örnek adı	Dalga sayısı (cm^{-1})		
	$\text{BO}_3 \rightarrow \text{B-O}$	$\text{BO}_4 \rightarrow \text{B-O}$	B-O-B
D1 serisi	1368	935	706
D2 Serisi	1374	954	700
D3 Serisi	1371	954	702
D5 Serisi	1372	955	657
D6 Serisi	1374	910	706

D1 Serisi Camların FTIR spektrumları



Şekil 4.28. D1 serisi FT-IR spektrumları (a:D1, b:D1-Sm, c:D1-Eu, d:D1-Dy, e:D1-Tb eğrilerini temsil etmektedir.)

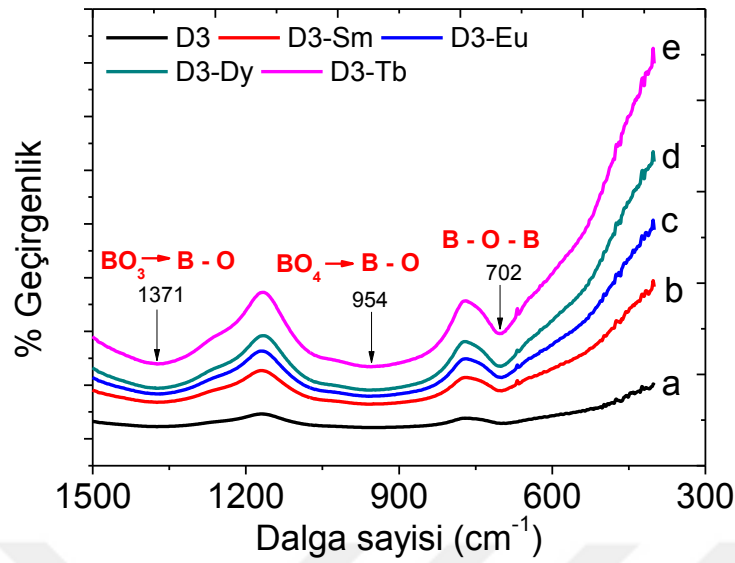
Şekil 4.28’de D1 serisine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Burada siyah renkli spektrum(a) katkısız D1, kırmızı renkli spektrum(b) D1-Sm, mavi renkli spektrum(c) D1-Eu, yeşil renkli spektrum(d) D1-Dy, pembe renkli spektrum(e) D1-Tb camlarına aittir. D1 serisinin tüm camları benzer spektrum vermiştir ve yukarıda bahsedilen literatür sonuçlarıyla uyumludur. 1368 cm^{-1} dalga boyundaki band BO_3 grubundaki B-O gerilme titreşimlerinden, 935 cm^{-1} dalga boyundaki band trigonal BO_4 grubundaki B-O gerilme titreşimlerden, 706 cm^{-1} dalga boyundaki band B-O-B bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. D1 serisi içinde piklerin şiddetine bakıldığında tüm gerilme ve eğilme titreşim bandlarının D1-Tb camında daha baskın olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.29. D2 serisi FT-IR spektrumları (a:D2, b:D2-Sm, c:D2-Eu, d:D2-Dy, e:D2-Tb eğrilerini temsil etmektedir.)

D2 Serisi Camların FTIR spektrumları

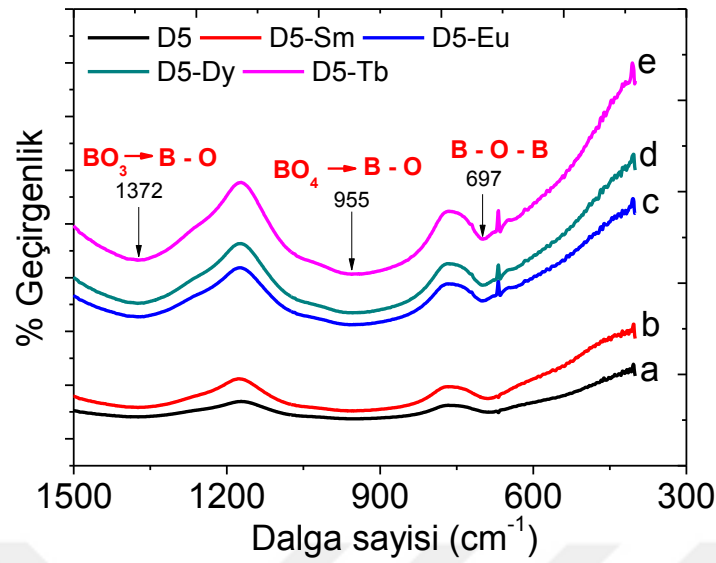
Şekil 4.29'da D2 serisine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Burada siyah renkli spektrum(a) D2, kırmızı renkli spektrum(b) D2-Sm, mavi renkli spektrum(c) D2-Eu, yeşil renkli spektrum(d) D2-Dy, pembe renkli spektrum(e) D2-Tb camlarına aittir. D2 serisinin tüm camları benzer spektrum vermiştir ve yukarıda bahsedilen literatür sonuçlarıyla uyumludur. 1374 cm^{-1} dalga boyundaki band BO_3 grubundaki B-O gerilme titreşimlerinden, 954 cm^{-1} dalga boyundaki band trigonal BO_4 grubundaki B-O gerilme titreşimlerinden, 700 cm^{-1} dalga boyundaki band B-O-B eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. D2 serisi içinde piklerin şiddetine bakıldığında tüm gerilme ve eğilme titreşim bandlarının D2-Tb camında daha baskın olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.30. D3 serisi FT-IR spektrumları (a:D3, b:D3-Sm, c:D3-Eu, d:D3-Dy, e:D3-Tb eğrilerini temsil etmektedir.)

D3 Serisi Camların FTIR spektrumları

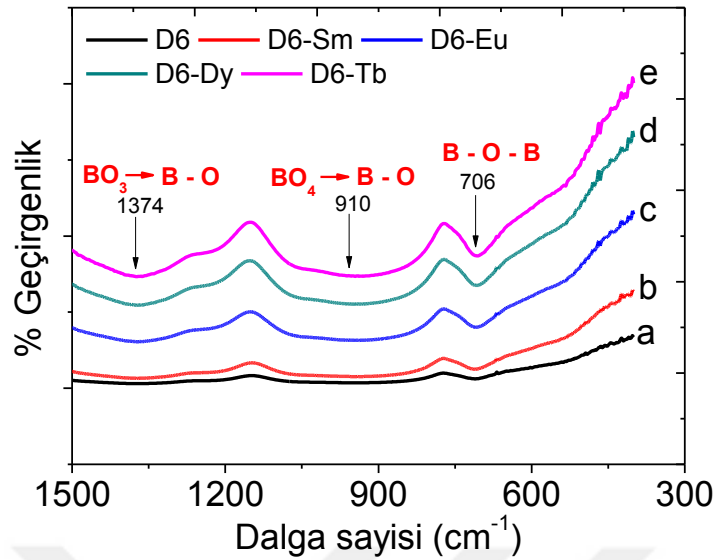
Şekil 4.30'da D3 serisine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Burada siyah renkli spektrum(a) D3, kırmızı renkli spektrum(b) D3-Sm, mavi renkli spektrum(c) D3-Eu, yeşil renkli spektrum(d) D3-Dy, pembe renkli spektrum(e) D3-Tb camlarına aittir. D3 serisinin tüm camları benzer spektrum vermiştir ve yukarıda bahsedilen literatür sonuçlarıyla uyumludur. 1371 cm^{-1} dalga boyundaki band BO_3 grubundaki B-O gerilme titreşimlerinden, 954 cm^{-1} dalga boyundaki band trigonal BO_4 grubundaki B-O gerilme titreşimlerden, 702 cm^{-1} dalga boyundaki band B-O-B eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. D3 serisi içinde piklerin şiddetine bakıldığında tüm gerilme ve eğilme titreşim bandlarının D3-Tb camında daha baskın olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.31. D5 serisi FT-IR spektrumları (a:D5, b:D5-Sm, c:D5-Eu, d:D5-Dy, e:D5-Tb eğrilerini temsil etmektedir.)

D5 Serisi Camların FTIR spektrumları

Şekil 4.31’de D5 serisine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Burada siyah renkli spektrum(a) D5, kırmızı renkli spektrum(b) D5-Sm, mavi renkli spektrum(c) D5-Eu, yeşil renkli spektrum(d) D5-Dy, pembe renkli spektrum(e) D5-Tb camlarına aittir. D5 serisinin tüm camları benzer spektrum vermiştir ve yukarıda bahsedilen literatür sonuçlarıyla uyumludur. 1372 cm^{-1} dalga boyundaki band BO_3 grubundaki B-O gerilme titreşimlerinden, 955 cm^{-1} dalga boyundaki band trigonal BO_4 grubundaki B-O gerilme titreşimlerinden, 697 cm^{-1} dalga boyundaki band B-O-B eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. D5 serisi içinde piklerin şiddetine bakıldığında tüm gerilme ve eğilme titreşim bandlarının D5-Tb camında daha baskın olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.32. D6 serisi FT-IR spektrumları (a:D6, b:D6-Sm, c:D6-Eu, d:D6-Dy, e:D6-Tb eğrilerini temsil etmektedir.)

D6 Serisi Camların FTIR spektrumları

Şekil 4.32’de D6 serisine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Burada siyah renkli spektrum(a) D6, kırmızı renkli spektrum(b) D6-Sm, mavi renkli spektrum(c) D6-Eu, yeşil renkli spektrum(d) D6-Dy, pembe renkli spektrum(e) D6-Tb camlarına aittir. D6 serisinin tüm camları benzer spektrum vermiştir ve yukarıda bahsedilen literatür sonuçlarıyla uyumludur. 1374 cm^{-1} dalga boyundaki band BO_3 grubundaki B-O gerilme titreşimlerinden, 910 cm^{-1} dalga boyundaki band trigonal BO_4 grubundaki B-O gerilme titreşimlerinden, 706 cm^{-1} dalga boyundaki band B-O-B eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. D5 serisi içinde piklerin şiddetine bakıldığında tüm gerilme ve eğilme titreşim bandlarının D5-Tb camında daha baskın olduğunu söylemek mümkündür.

FT-IR spektrumlarından anlaşılacağı gibi tüm spektrumlardaki titreşimler benzerdir. Bunun sebebi tüm karışımlarda %59-60 oranında B_2O_3 bulunmasıdır. Tüm spektrumlarda borat gruplarına ait bandlar görülmektedir.

4.7. Luminesans Ölçümleri

Elde edilen camlardan yalnızca Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} katkılı camlar ışıma yapmaktadır. Bu camların ışıma ve uyarma spektrumları aşağıda verilmiştir. Tüm sonuçlar, katkılanan NTE iyonları için beklenen değerlerdedir. Tablo 4.6’de her cam örneğine ait ışıma bantları ve bu

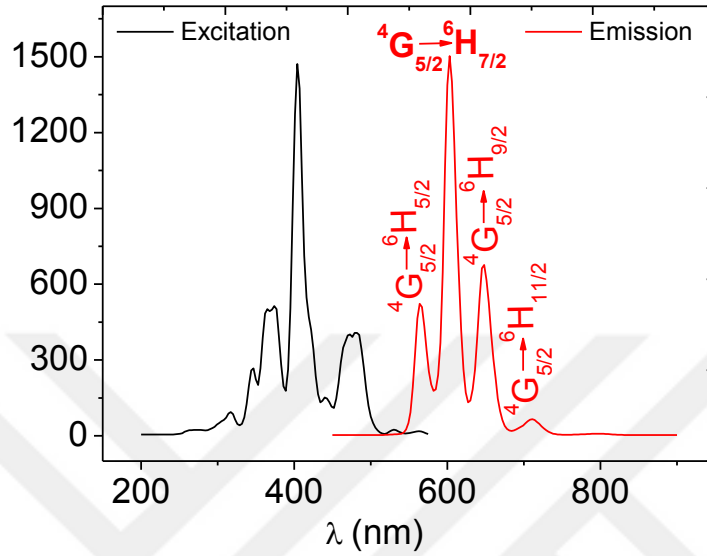
bantlar için uygulanan uyarıma dalga boyu ve karakteristik geçişleri verilmiştir. Şekil 4.33-4.36'de verilen spektrumların altında tarama aralığı ve uyarıma dalga boyları verilmiştir.

Tablo 4.6. NTE katkılı örneklerin karakteristik geçişleri, ısıma bandları ve uyarıcı ışınların dalga boyları

Örnek Kodları	Elektronik Geçişler ve Term Simgeleri				Uyarıcı dalga boyu
	⁴ G _{5/2} -> ⁶ H _{5/2} (558*)	⁴ G _{5/2} -> ⁶ H _{7/2} (598*)	⁴ G _{5/2} -> ⁶ H _{9/2} (645*)	⁴ G _{5/2} -> ⁶ H _{11/2} (710*)	
D1-Sm	564 nm	602 nm	647 nm	712 nm	404 nm
D2-Sm	564 nm	602 nm	647 nm	711 nm	
D3-Sm	565 nm	603 nm	647 nm	711 nm	
D5-Sm	563 nm	603 nm	646 nm	710 nm	
D6-Sm	567 nm	602 nm	647 nm	711 nm	
	⁵ D ₀ -> ⁷ F ₁ (594**)	⁵ D ₀ -> ⁷ F ₂ (618**)	⁵ D ₀ -> ⁷ F ₃ (653**)	⁵ D ₀ -> ⁷ F ₄ (700**)	
D1-Eu	593 nm	616 nm	652 nm	702 nm	278 nm
D2-Eu	592 nm	617 nm	652 nm	701 nm	
D3-Eu	594 nm	616 nm	653 nm	702 nm	
D5-Eu	591 nm	616 nm	651 nm	702 nm	
D6-Eu	593 nm	616 nm	653 nm	702 nm	
	⁵ D ₄ -> ⁷ F ₆ (491**)	⁵ D ₄ -> ⁷ F ₅ (546**)	⁵ D ₄ -> ⁷ F ₄ (586**)	⁵ D ₄ -> ⁷ F ₃ (622**)	
D1-Tb	491 nm	546 nm	589 nm	623 nm	272 nm
D2-Tb	492 nm	547 nm	588 nm	622 nm	
D3-Tb	493 nm	547 nm	589 nm	623 nm	
D5-Tb	490 nm	545 nm	588 nm	621 nm	
D6-Tb	490 nm	546 nm	588 nm	621 nm	
	⁴ F _{9/2} -> ⁶ H _{15/2} (483***)	⁴ F _{9/2} -> ⁶ H _{13/2} (576***)	⁴ F _{9/2} -> ⁶ H _{11/2} (664***)	⁴ F _{9/2} -> ⁶ H _{9/2} (754***)	
D1-Dy	484 nm	576 nm	665 nm	754 nm	350 nm
D2-Dy	483 nm	577 nm	664 nm	755 nm	
D3-Dy	483 nm	577 nm	665 nm	754 nm	
D5-Dy	483 nm	577 nm	664 nm	754 nm	
D6-Dy	483 nm	576 nm	666 nm	754 nm	
*Literatürden alınan Sm ³⁺ geçişleri[79] ** Literatürden alınan Eu ³⁺ , Tb ³⁺ geçişleri[80] *** Literatürden alınan Dy ³⁺ geçişleri[81]					

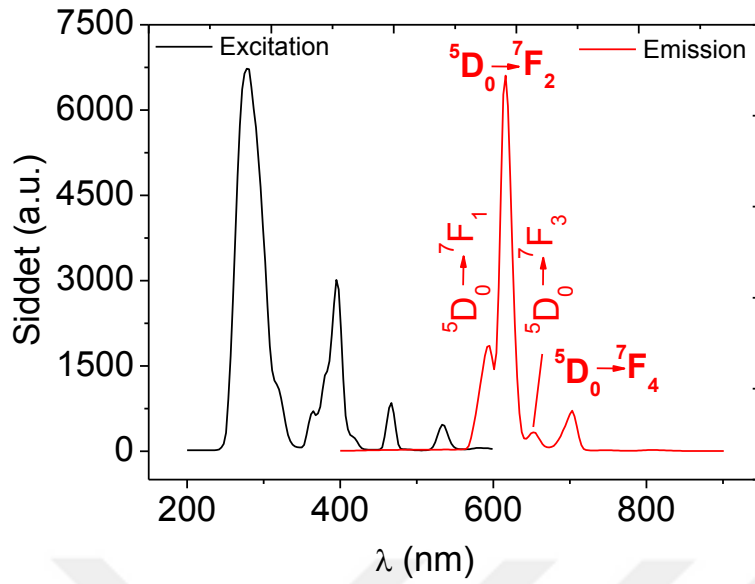
Tüm Sm³⁺ katkılı camların fotoluminesans spektrumları benzerdir ve temsilen D1 camına ait sonuçlar burada verilmiştir. Sm³⁺ katkılı D1 camının spektrumu aşağıda verilmiştir ve literatürde verilen geçişlerle uyumludur [79]. Diğer Sm³⁺ katkılı camların spektrumları da benzerdir ve geçişleri Tablo 4.6 'da, spektrumları ise Ek 3'de verilmiştir. Sm³⁺ katkılı camlar 404 nm dalga boyunda uyarılarak ısıma spektrumları elde edilmiştir. Sm³⁺ katkılı camların ısıma

spektrumlarındaki $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ geçişleri 563-567 nm dalga boyunda; $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ geçişleri 602-603 nm dalga boyunda; $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ geçişleri 646-647 nm dalga boyunda; $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ geçişleri ise 710-712 nm dalga boyunda gözlenmiştir. Bu geçişler literatürdeki Sm^{3+} geçişleri ile örtüşmektedir [79].



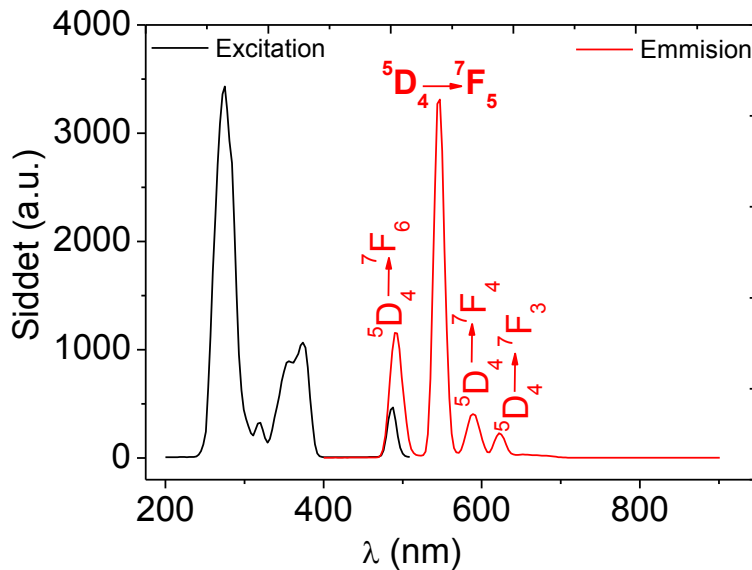
Şekil 4.33. D1-Sm 200-575:[604 (em)] excitation ve 450-900:[404(ex)] emission spektrumu

Tüm Eu^{3+} katkı camların fotoluminesans spektrumları benzerdir ve temsilen D1 camına ait sonuçlar burada verilmiştir. Eu^{3+} katkı D1 camının spektrumu aşağıda verilmiştir ve spektrum literatürde verilen geçişlerle uyumludur [80]. Diğer Eu^{3+} katkı camların spektrumları da benzerdir ve geçişleri Tablo 4.6 'da, spektrumları ise Ek 3'de verilmiştir. Eu^{3+} katkı camlar 278 nm dalga boyunda uyarılarak ışıma spektrumları elde edilmiştir. Eu^{3+} katkı camların ışıma spektrumlarındaki $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ geçişleri 591-594 nm dalga boyunda; $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ geçişleri 616-617 nm dalga boyunda; $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ geçişleri 651-653 nm dalga boyunda; $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ geçişleri ise 701-702 nm dalga boyunda gözlenmiştir. Bu geçişler literatürdeki Eu^{3+} geçişleri ile örtüşmektedir [80].



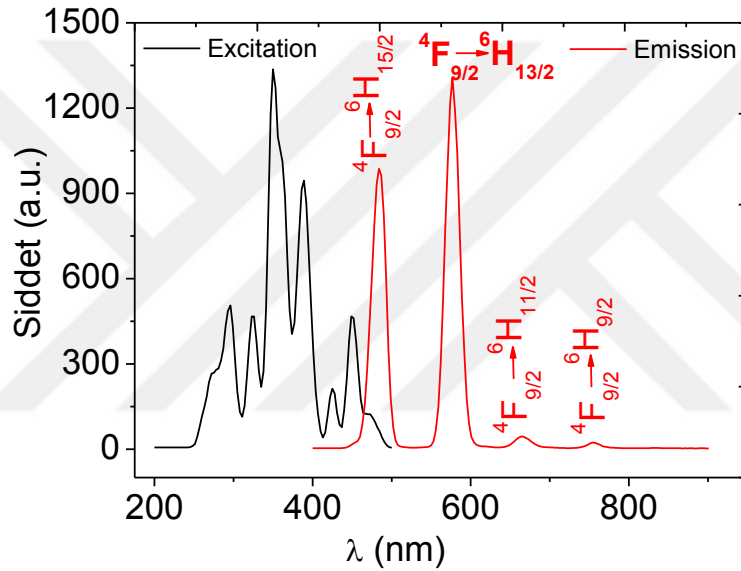
Şekil 4.34. D1-Eu 200-600:[616(em)] excitation ve 400-900:[278(ex)] emission spektrumu

Tüm Tb^{3+} katkılı camların fotoluminesans spektrumları benzerdir ve temsilen D1 camına ait sonuçlar burada verilmiştir. Tb^{3+} katkılı D1 camının spektrumu aşağıda verilmiştir ve literatürde verilen geçişlerle uyumludur [80]. Diğer Tb^{3+} katkılı camların spektrumları da benzerdir ve geçişleri Tablo 4.6'da, spektrumları ise Ek 3'de verilmiştir. Tb^{3+} katkılı camlar 272 nm dalga boyunda uyarılarak ışıma spektrumları elde edilmiştir. Tb^{3+} katkılı camların ışıma spektrumlarındaki $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ geçişleri 490-493 nm dalga boyunda; $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ geçişleri 545-547 nm dalga boyunda; $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ geçişleri 588-589 nm dalga boyunda; $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ geçişleri ise 621-623 nm dalga boyunda gözlenmiştir. Bu geçişler literatürdeki Tb^{3+} geçişleri ile örtüşmektedir [80].



Şekil 4.35. D1-Tb 200-510:[547(em)] excitation ve 400-900:[272(ex)] emission spektrumu

Tüm Dy^{3+} katkılı camların fotoluminesans spektrumları benzerdir ve temsilen D1 camına ait sonuçlar burada verilmiştir. Dy^{3+} katkılı D1 camının spektrumu aşağıda verilmiştir ve literatürde verilen geçişlerle uyumludur [81]. Diğer Dy^{3+} katkılı camların spektrumları da benzerdir ve geçişleri Tablo 4.6'da, spektrumları ise Ek 3'de verilmiştir. Dy^{3+} katkılı camlar 350 nm dalga boyunda uyarılarak ışıma spektrumları elde edilmiştir. Dy^{3+} katkılı camların ışıma spektrumlarındaki $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ geçişleri 483-484 nm dalga boyunda; $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ geçişleri 576-577 nm dalga boyunda; geçişleri $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ 664-666 nm dalga boyunda; $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ geçişleri ise 754-755 nm dalga boyunda gözlenmiştir. Bu geçişler literatürdeki Dy^{3+} geçişleri ile örtüşmektedir [81].



Şekil 4.36. D1-Dy 200-500:[577(em)] excitation ve 400-900:[350(ex)] emission spektrumu

4.7.1. Işıma Süreleri

Işıma süreleri fotoluminesans cihazıyla ölçülmüş ve ışıma süreleri Tablo 4.7 'de ve ışıma süresi eğrileri de Ek 4 'de verilmiştir. Işıma yapan camların ışıma süresi için origin programında çizilen ışıma süresi grafiklerinden uygun fitting yapılarak (Bu tezdeki eğriler için 3. dereceden fitting yapıldı.) Eşitlik 14 'e göre program üzerinden hesaplanan değerler kullanılmış ve hesaplanan ışıma süreleri de Tablo 4.7' de verilmiştir.

$$I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3) + C \quad (14)$$

I: ışıma şiddeti; $A_i=(1,2,3..)$ ve C: sabit, t: zaman; τ_1, τ_2, τ_3 : ışıma süreleridir [82]. Buradaki A_1 ve C sabitleri fitting işlemi sonrası program tarafından bulunan ve otomatik olarak verilen sabitlerdir.

Tablo 4.7. Işıma süreleri

Örnek Adları	Işıma Süresi (s)	Numune Adları	Işıma Süresi (s)
D1-Sm	$6,43 \times 10^{-4}$	D1-Tb	$1,71 \times 10^{-3}$
D2-Sm	$1,34 \times 10^{-3}$	D2-Tb	$2,50 \times 10^{-3}$
D3-Sm	$6,43 \times 10^{-4}$	D3-Tb	$8,79 \times 10^{-4}$
D5-Sm	$6,03 \times 10^{-4}$	D5-Tb	$1,57 \times 10^{-3}$
D6-Sm	$6,60 \times 10^{-4}$	D6-Tb	$8,50 \times 10^{-4}$
D1-Eu	$1,60 \times 10^{-3}$	D1-Dy	$2,67 \times 10^{-4}$
D2-Eu	$1,16 \times 10^{-3}$	D2-Dy	$2,66 \times 10^{-4}$
D3-Eu	$1,85 \times 10^{-3}$	D3-Dy	$6,26 \times 10^{-4}$
D5-Eu	$1,37 \times 10^{-3}$	D5-Dy	$6,19 \times 10^{-4}$
D6-Eu	$5,72 \times 10^{-4}$	D6-Dy	$2,92 \times 10^{-4}$

Işıma süreleri incelendiğinde tüm cam örneklerin ışıma sürelerinin 10^{-8} sn'den daha büyük olması ışıma türünün bir fosferesans ışıma olduğunu göstermektedir. Ancak ışıma türü fosferesans olsa bile bu süreler uyarma ışık kaynağı kapatıldıktan sonra gözün algılayamayacağı kadar kısa sürelidir.

4.8. Renk Parametreleri

Rengin standartlara bağlı olarak ölçülmesi ve renklerin kodlarına göre değerlendirilmesi renk kavramını kişiselikten uzaklaştırır. Tüm dünyada kabul görmüş C.I.E. renk standartlarına bağlı olarak rengi tanımlamak, rengin uluslararası alanda standart tek bir renge karşılık gelmesidir ve kişisel algılardan uzaktır. Bu da malzemenin kullanılacağı alana göre renginin doğru bir şekilde seçilmesini sağlar. Bu yüzden renk parametrelerinin hesaplanması oldukça önemlidir.

Renk parametreleri C.I.E. (Commission Internationale de L'Eclairage) renk standartlarına bağlı olarak çeşitli cihazlarla ölçülmekte ve buna bağlı olarak renk kodları belirlenerek CCP (color conversion programme) gibi programlarla renk uzayları bulunarak ışıma yapan maddelerin gerçek ışıma renkleri öğrenilebilmektedir. Renk uzayları, renkleri tanımlamak için kullanılan matematiksel modellerdir. Renk uzayları CIE XYZ renk uzayı ve CIE

Lab renk uzayı olarak iki şekilde hesaplanabilir ve bu renk uzayları birbiri içinde matematiksel formüllerle birbirine dönüştürülebilir [83]. Bu programların asıl mantığı ışıma spektrumlarının verdiği piklerin karşılık geldiği dalga boylarının şiddet oranlarına bağlı olarak bir karışım renk uzayı oluşturmaktır. Bu renk uzayı hesaplanırken gerçek rengin bulunmasındaki en etkin pik, lüminesans spektrumundaki en şiddetli olan piktir. Buradan yola çıkarak literatürde dalga boyuna göre verilen XYZ standartlarına bakılarak en şiddetli pike göre bir renk yorumu yapmak mümkün olabilmektedir. Ancak bu yorum sadece numunenin yaklaşık rengini bir standarta dayandırarak tahmin edebilmeyi sağlayacaktır. Numunenin gerçek rengi ancak bu amaçla kullanılan cihaz ve programlar ile belirlenebilmektedir; çünkü gerçek rengin belirlenmesinde ışıma spektrumundaki diğer piklerde etki etmektedir. Aşağıdaki Tabloda katkılı camların ışıma spektrumlarındaki en şiddetli piklerin dalga boyuna karşılık gelen standart XYZ renk kodları verilmiştir.

Tablo 4.8. C.I.E Standartlarına göre örneklerin renk kodları [84]

Örnek Adı	En şiddetli pikin dalga boyu/nm	Dalgaboyuna karşılık gelen literatürdeki standart renk kodları			Renk
		x	y	z	
D1-Sm	602	0,6359	0,3637	0,0004	Turuncu
D1-Eu	616	0,6826	0,3172	0,0002	Kırmızı-Turuncu
D1-Dy	576	0,4856	0,5134	0,001	Sarımsı beyaz
D1-Tb	546	0,2729	0,7181	0,009	Yeşil
D2-Sm	602	0,6359	0,3637	0,0004	Turuncu
D2-Eu	617	0,6849	0,3149	0,0002	Kırmızı-Turuncu
D2-Dy	577	0,4924	0,5066	0,001	Sarımsı beyaz
D2-Tb	547	0,2801	0,7118	0,0081	Yeşil
D3-Sm	603	0,6402	0,3594	0,0004	Turuncu
D3-Eu	616	0,6826	0,3172	0,0002	Kırmızı-Turuncu
D3-Dy	577	0,4924	0,5066	0,001	Sarımsı beyaz
D3-Tb	547	0,2801	0,7118	0,0081	Yeşil
D5-Sm	603	0,6402	0,3594	0,0004	Turuncu
D5-Eu	616	0,6826	0,3172	0,0002	Kırmızı-Turuncu
D5-Dy	577	0,4924	0,5066	0,001	Sarımsı beyaz
D5-Tb	545	0,2658	0,7243	0,0099	Yeşil
D6-Sm	602	0,6359	0,3637	0,0004	Turuncu
D6-Eu	616	0,6826	0,3172	0,0002	Kırmızı-Turuncu
D6-Dy	576	0,4856	0,5134	0,001	Sarımsı beyaz
D6-Tb	546	0,2729	0,7181	0,009	Yeşil

4.9. UV-VIS-NIR Sonuçları

UV-VIS-NIR ölçümleri ile camların absorptans, geçirgenlik ve yansıma sonuçları değerlendirildi. Bu sonuçlar aşağıda ayrı ayrı incelenerek tartışıldı. Aynı NTE katkısına sahip serilerin geçişleri benzer olduğu için sadece D1 numuneleri için indisleme yapılmıştır. Diğer camlarda da görüldüğü üzere katkı iyonuna göre aynı indisleri almaktadır. Yapılan UV/VIS/NIR spektrumlarından elde edilen bandlar katkılanan iyonların soğurma bandları ile örtüşmektedir. Bu soğurma bandlarının anlamı, temel enerji seviyesinden bu enerji seviyelerine foton geçişi ile ifade edilebilen bir soğurma olayıdır [85].

4.9.1. Camların Absorptans Spektrumları

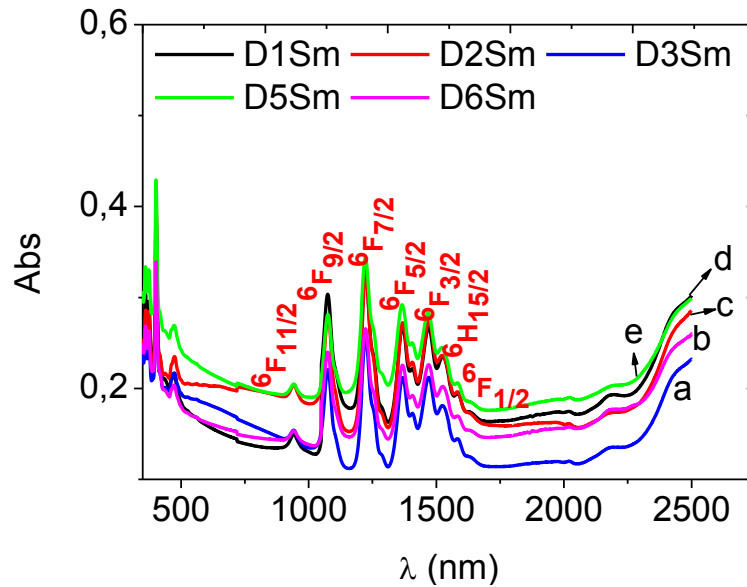
Sm³⁺ katkılı camlarda absorptans geçişleri

Sm³⁺ katkılı camların absorpsiyon spektrumları (Şekil 4.37) literatürle uyumlu sonuçlar vermiştir [86, 87]. Camlardaki gözlenen ve beklenen geçişler Tablo 4.9'da verilmiştir. Beklenen geçişlerden cihazın ölçüm aralığında olmasına rağmen spektrumda gözlenemeyen geçişlerin karşısına "x" işareti konulmuştur. Camlardaki geçişler, ⁶H_{5/2} temel enerji seviyesinden sırasıyla ⁶F_{11/2}, ⁶F_{9/2}, ⁶F_{7/2}, ⁶F_{5/2}, ⁶F_{3/2}, ⁶H_{15/2}, ⁶F_{1/2} enerji seviyelerine olan ~800 -~1580 nm aralığındaki geçişlerdir [86]. Bu soğurma bandları spektrum üzerinde gösterilmiştir. Diğer geçişler 800 nm'nin altındadır [87]. Spektrumun karışık gözükmemesi için bu geçişler şekilde gösterilmemiştir.

Tablo 4.9. Sm^{3+} katkılı camların soğurma bandı geçişleri

Elektronik Geçişler	Örnekler ve Dalga Boyları (nm)				
	D1-Sm	D2-Sm	D3-Sm	D5-Sm	D6-Sm
$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{1/2}$	1584	1584	1584	1584	1584
$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$	1524	1523	1523	1521	1523
$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{3/2}$	1469	1470	1470	1468	1470
$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{5/2}$	1367	1368	1368	1366	1367
$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{7/2}$	1223	1224	1223	1223	1222
$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{9/2}$	1074	1076	1075	1075	1075
$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{11/2}$	943	942	942	942	941
$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$	563	562	562	561	562
$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	500	501	500	500	502
$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	470	474	473	473	472
$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$	462	462	462	462	462
$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{G}_{9/2}$	437	438	437	436	436
$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{P}_{5/2}$	x	x	x	x	x
$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{P}_{3/2}$	416	416	415	416	416
$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{K}_{11/2}$	400	402	402	402	402
$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{D}_{1/2}$	389	387	389	387	389
$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	374	374	373	374	374
$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^3\text{H}_{7/2}$	361	360	361	361	360

X: Gözlenemeyen elektronik geçişler

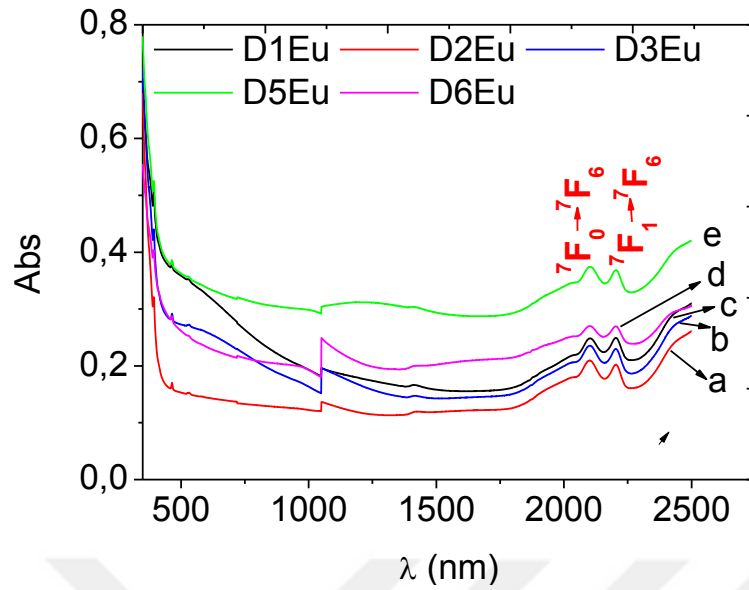
**Şekil 4.37.** Sm^{3+} katkılı camların absorbanans spektrumları (a:D3-Sm, b:D6-Sm, c:D2-Sm, d:D1-Sm, e:D5-Sm eğrilerini temsil etmektedir.)

Eu³⁺ katkılı camlarda absorbands geçişleri

Eu³⁺ katkılı camların absorbsiyon spektrumları (Şekil 4.38) literatürle uyumlu sonuçlar vermiştir [88]. Camlardaki gözlenen ve beklenen geçişler Tablo 4.10'da verilmiştir. Beklenen geçişlerden cihazın ölçüm aralığında olmasına rağmen spektrumdan gözlenemeyen geçişlerin karşısına “x” işareti konulmuştur. Camlardaki geçişler 590 nm üzerinde 2 tanedir. Bunlar 2200 nm civarında ⁷F₀ seviyesinden ⁷F₆ geçişi ve ⁷F₁ seviyesinden ⁷F₅ geçişleridir [88]. Bu geçişler spektrum üzerinde gösterilmiştir. Diğer geçişler 590 nm'nin altındadır.

Tablo 4.10. Eu³⁺ katkılı camların soğurma bandı geçişleri

Elektronik Geçişler	Örnekler ve Dalga Boyları (nm)				
	D1-Eu	D2-Eu	D3-Eu	D5-Eu	D6-Eu
⁷ F ₁ -> ⁷ F ₆	2203	2203	2202	2202	2203
⁷ F ₀ -> ⁷ F ₆	2103	2101	2102	2103	2101
⁷ F ₁ -> ⁵ D ₀	x	x	x	x	x
⁷ F ₀ -> ⁵ D ₀	x	x	x	x	x
⁷ F ₁ -> ⁵ D ₁	531	532	531	531	531
⁷ F ₀ -> ⁵ D ₁	525	526	526	525	525
⁷ F ₀ -> ⁵ D ₂	464	464	464	464	464
⁷ F ₁ -> ⁵ D ₃	x	x	x	x	x
⁷ F ₁ -> ⁵ L ₆	x	x	x	x	x
⁷ F ₀ -> ⁵ L ₆	393	393	393	393	393
⁷ F ₀ -> ⁶ G ₂	x	x	x	x	x
⁷ F ₀ -> ⁵ G ₄	x	x	x	x	x
⁷ F ₀ -> ⁵ D ₄	x	x	x	x	x
X: Gözlenemeyen elektronik geçişler					



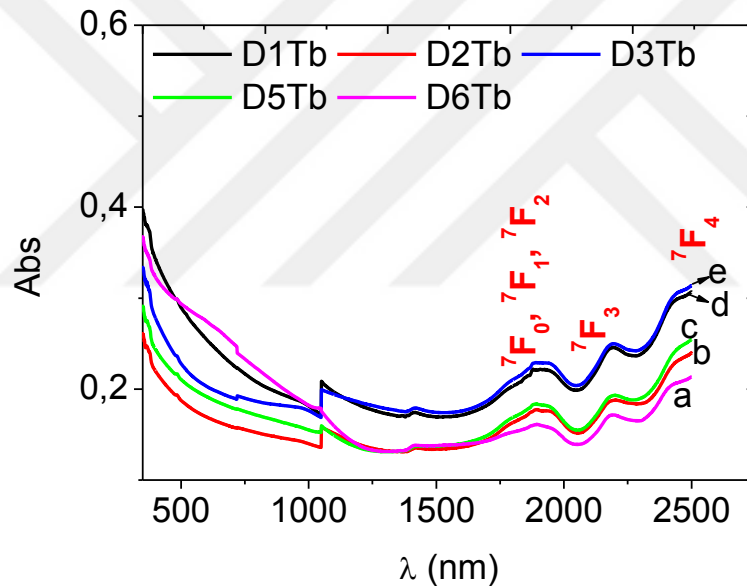
Şekil 4.38. Eu³⁺ katkılı camların absorbans spektrumları (a:D2-Eu, b:D3-Eu, c:D1-Eu, d:D6-Eu, e:D5-Eu eğrilerini temsil etmektedir.)

Tb³⁺ katkılı camlarda absorbans geçişleri

Tb³⁺ katkılı camların absorbsiyon spektrumları (Şekil 4.39) literatürle uyumlu sonuçlar vermiştir [89, 90]. Camlardaki gözlenen ve beklenen geçişler Tablo 4.11’de verilmiştir. Beklenen geçişlerden spektrumdan gözlenemeyen geçişlerin karşısına “x” işareti konulmuştur. Bunlardan sadece ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_4$ geçişi cihazın ölçüm aralığı dışında kaldığı için gözlenememiştir. Diğer gözlenemeyen geçişler cihazın ölçüm aralığındadır. Tb³⁺ katkılı camlardaki soğurma bandları 500 nm üzerinde 3 tanedir. Bunların en büyük dalda boyundaki soğurma bandı ~2750 nm civarındaki ${}^7F_4$ bandıdır [89]. Ancak ölçümler 2500 nm’ye kadar yapıldığından bu band spektrumda gözlemlenmemiştir. Spektrum üzerinde gözlemlenen geçişler ~2250 nm civarında ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_3$ geçişi ve ~1900 nm civarında ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0, {}^7F_1, {}^7F_2$ geçişleridir [90]. Diğer geçişler 500 nm’nin altındadır.

Tablo 4.11. Tb³⁺ katkılı camların soğurma bandı geçişleri

Elektronik Geçişler	Örnekler ve Dalga Boyları (nm)				
	D1-Tb	D2-Tb	D3-Tb	D5-Tb	D6-Tb
$^7F_6 \rightarrow ^7F_4$	x	x	x	x	x
$^7F_6 \rightarrow ^7F_3$	2193	2196	2193	2197	2192
$^7F_6 \rightarrow ^7F_0, ^7F_1, ^7F_2$	1926	1914	1913	1911	1905
$^7F_6 \rightarrow ^5D_4$	483	484	483	484	483
$^7F_6 \rightarrow ^5D_3$	376	376	376	376	377
$^7F_6 \rightarrow ^5G_6$	x	x	x	x	x
$^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$	x	x	x	x	x
$^7F_6 \rightarrow ^5G_5$	x	x	x	x	x
$^7F_6 \rightarrow ^5L_9$	x	x	x	x	x
X: Gözlenemeyen elektronik geçişler					

**Şekil 4.39.** Tb³⁺ katkılı camların absorbans spektrumları (a:D6-Tb, b:D2-Tb, c:D5-Tb, d:D1-Tb, e:D3-Tb eğrilerini temsil etmektedir.)

Eu³⁺ ve Tb³⁺ katkılı camlarda 1000 nm dalga boyunda gözlenen keskin pik düşüşleri artifact olarak bilinen iyonların sönmüleme etkisinden kaynaklanan piklerdir. Atrifact, bazı durumlarda farklı etkilerin bir araya gelmesiyle ortaya çıkan geçici ara iyonlar ve yapay iyon kavramı için kullanılır.

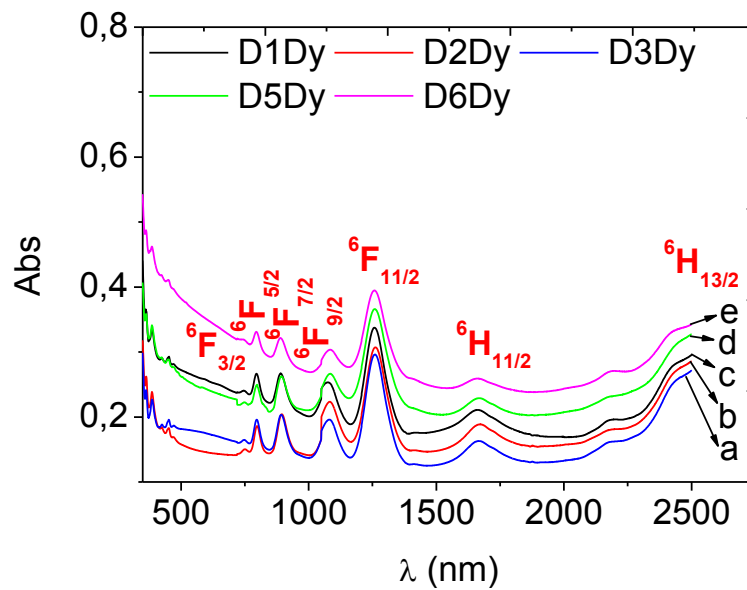
Dy³⁺ katkılı camlarda absorbans geçişleri

Dy³⁺ katkılı camların absorbsiyon spektrumları (Şekil 4.40) literatürle uyumlu sonuçlar vermiştir [91, 92]. Camlardaki gözlenen ve beklenen geçişler Tablo 4.12'de verilmiştir. Beklenen

geçişlerden cihazın ölçüm aralığı dışında kaldığı için spektrumdan gözlenemeyen ${}^6\text{H}_{15/2} - > {}^6\text{H}_{13/2}$ geçişi karşısına “x” işareti konulmuştur. Camlardaki geçişler ${}^6\text{H}_{15/2}$ enerji seviyesinden sırasıyla ${}^6\text{F}_{3/2}$, ${}^6\text{F}_{5/2}$, ${}^6\text{F}_{7/2}$, ${}^6\text{F}_{9/2}$, ${}^6\text{F}_{11/2}$, ${}^6\text{H}_{11/2}$, ${}^6\text{H}_{13/2}$ enerji seviyelerine doğrudur. ${}^6\text{H}_{13/2}$ soğurma bandı spektrumda görülmemektedir. Çünkü ölçümler 2500 nm’ye kadar alınmıştır ve bu band ~ 2800 nm civarında gözlenebilmektedir.

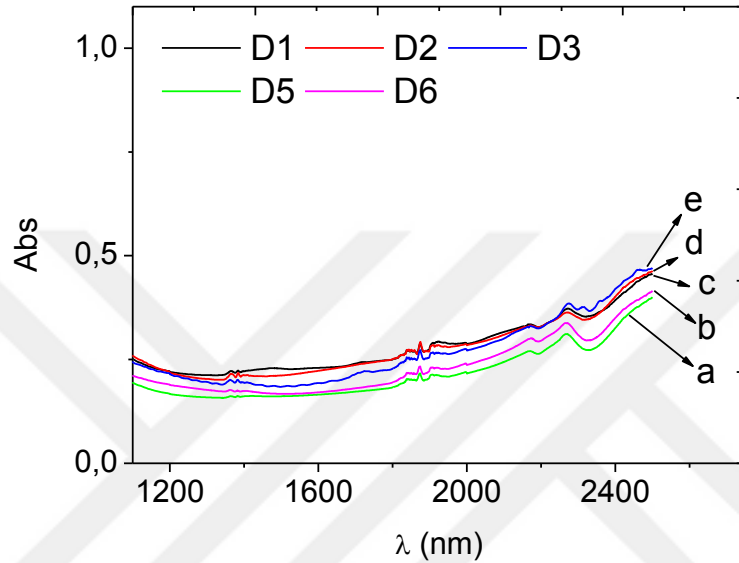
Tablo 4.12. Dy³⁺ katkılı camların soğurma bandı geçişleri

Elektronik Geçişler	Örnekler ve Dalga Boyları (nm)				
	D1-Dy	D2-Dy	D3-Dy	D5-Dy	D6-Dy
${}^6\text{H}_{15/2} - > {}^6\text{H}_{13/2}$	x	x	x	x	x
${}^6\text{H}_{15/2} - > {}^6\text{H}_{11/2}$	1662	1679	1674	1670	1668
${}^6\text{H}_{15/2} - > {}^6\text{F}_{11/2}$	1259	1262	1265	1260	1258
${}^6\text{H}_{15/2} - > {}^6\text{F}_{9/2}$	1076	1083	1082	1084	1085
${}^6\text{H}_{15/2} - > {}^6\text{F}_{7/2}$	892	896	893	893	890
${}^6\text{H}_{15/2} - > {}^6\text{F}_{5/2}$	795	797	796	798	798
${}^6\text{H}_{15/2} - > {}^6\text{F}_{3/2}$	745	750	747	748	748
${}^6\text{H}_{15/2} - > {}^4\text{F}_{9/2}$	470	470	471	468	469
${}^6\text{H}_{15/2} - > {}^4\text{I}_{15/2}$	453	452	452	452	451
${}^6\text{H}_{15/2} - > {}^4\text{G}_{11/2}$	424	425	425	424	423
${}^6\text{H}_{15/2} - > {}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{I}_{13/2}, {}^4\text{M}_{21/2}, {}^4\text{K}_{17/2}, {}^4\text{M}_{19/2}$	391	386	386	386	386
${}^6\text{H}_{15/2} - > {}^4\text{I}_{11/2}, {}^6\text{P}_{5/2}, ({}^4\text{P}, {}^4\text{D})_{3/2}$	362	364	363	363	363
X: Gözlenmeyen elektronik geçişler					



Şekil 4.40. Dy³⁺ katkılı camların absorbans spektrumları (a:D3-Dy, b:D2-Dy, c:D1-Dy, d:D5-Dy, e:D6-Dy eğrilerini temsil etmektedir.)

Katkısız camların absorbands spektrumları Şekil 4.41'de verilmiştir. Görünür bölgedeki veriler anlamlı olmadığı için ve lazerler ve optoelektronik aletlerdeki bu camların uygulama alanı için NIR bölge geçişleri önemli olduğundan sadece NIR bölgeye ait spektrum verilmiştir. Spektrumdaki soğurma bandları literatürden araştırılmış yorumlanabilecek veriler elde edilememiştir.



Şekil 4.41. Katkısız camların absorbands spektrumları (a:D5, b:D6, c:D1, d:D2, e:D3 eğrilerini temsil etmektedir.)

Tüm NTEkatkılı camların absorbands değerleri incelendiğinde yukarıda verilen literatürlerle uyumlu sonuçların elde edildiği görülmektedir. Bu da bu camların optoelektronik aletlerde ve lazerlerde kullanımı için uygun olduğunu göstermektedir.

4.9.2. Camların Spektral Geçirgenlikleri

Sm³⁺ katkılı camlarda spektral geçirgenlik

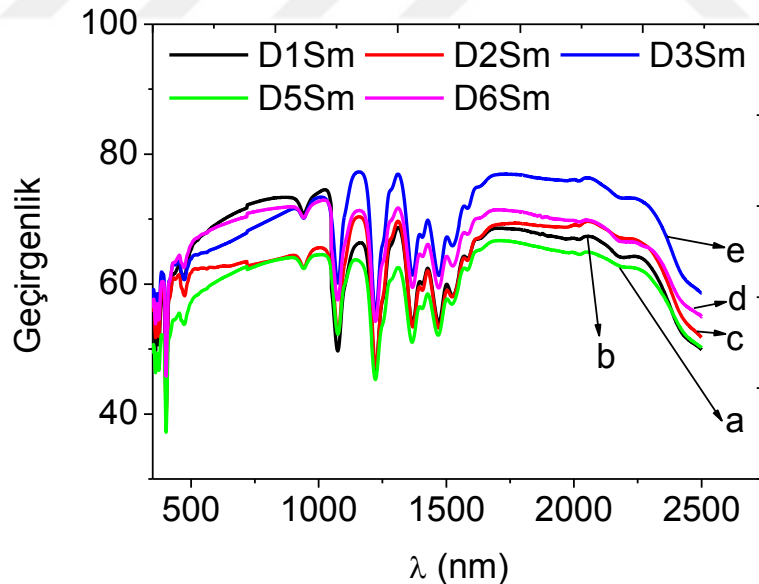
Sm³⁺ katkılı camların spektral geçirgenlikleri Tablo 4.13'de, NIR ve görünür bölgedeki ortalama ve en yüksek geçirgenlik değerleri de Tablo 4.14'de verilmiştir. Tablolara göre Sm³⁺ katkılı camlardan en yüksek geçirgenlik değeri NIR bölgede D3-Sm camı iken görünür bölgede D1-Sm camıdır ve camların geçirgenlikleri birbirine benzerdir. Sm³⁺ katkılı camların geçirgenlik spektrumları Şekil 4.42'de verilmiştir. Buna göre 1700-2200 nm aralığında Sm katkılı örneklerin geçirgenlikleri % 70-78 arasında oldukça düzgün bir süreklilik göstermektedir.

Tablo 4.13. Sm³⁺ katkılı camların bazı dalga boylarındaki geçirgenlikleri

Örnek Adı	% Geçirgenlik					
	Işıma Dalga Boyu				Sarımsı	Yeşil
	564 nm	602 nm	647 nm	712 nm	600nm	550nm
D1-Sm	68	69	70	72	69	68
D2-Sm	62	63	63	63	63	62
D3-Sm	65	66	66	68	66	65
D5-Sm	59	60	61	63	60	59
D6-Sm	68	69	70	70	69	68

Tablo 4.14. Sm³⁺ katkılı camların NIR ve görünür bölgedeki geçirgenlikleri

Örnek Adı	% Geçirgenlik			
	Ortalama ve Maksimum Dalga boyu (nm)			
	NIR Bölgesi (780 nm- 2500 nm)		Görünür Bölge (380 nm- 780 nm)	
	Ortalama	En Yüksek	Ortalama	En Yüksek
D1-Sm	64	75	64	73
D2-Sm	64	71	60	64
D3-Sm	71	78	63	70
D5-Sm	61	70	57	63
D6-Sm	67	73	65	72

**Şekil 4.42.** Sm³⁺ serisi geçirgenlik spektrumları (a:D5-Sm, b:D1-Sm, c:D2-Sm, d:D6-Sm, e:D3-Sm eğrilerini temsil etmektedir.)

Eu³⁺ katkılı camlarda spektral geçirgenlik

Eu³⁺ katkılı camların spektral geçirgenlikleri Tablo 4.15' de, NIR ve görünür bölgedeki ortalama ve en yüksek geçirgenlik değerleri de Tablo 4.16'da verilmiştir. Tablolara göre

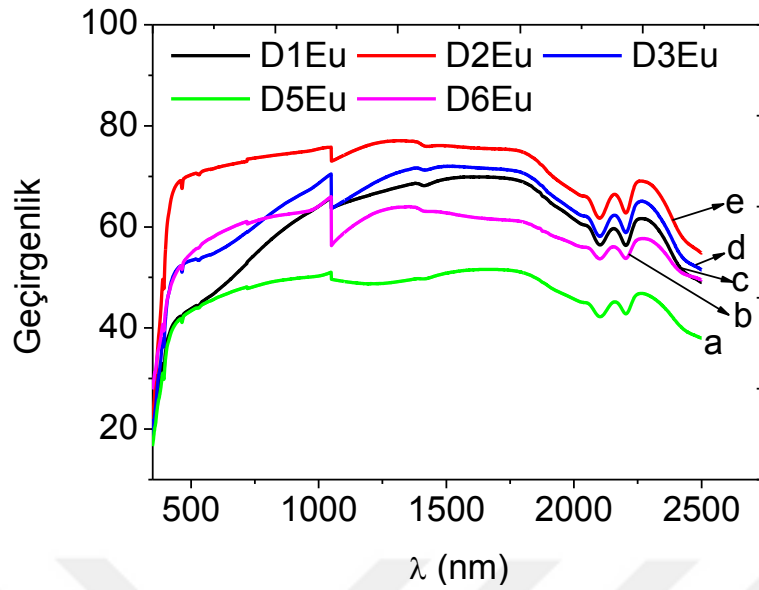
Eu³⁺katkılı camlardan en yüksek geçirgenlik değerine D2-Eu camı sahiptir. D5-Eu camının geçirgenliği en düşüktür. Geçirgenliğin düşük olmasına etki eden yoğunluk, camdaki hava boşluğu gibi etkenler vardır. Eu³⁺ katkıli camların geçirgenlik spektrumları Şekil 4.43’de sunulmuştur. Buna göre 1200-1700 nm aralığında Eu katkıli örneklerin geçirgenlikleri % 50-77 arasında oldukça düzgün bir süreklilik göstermektedir.

Tablo 4.15. Eu³⁺ katkıli camların bazı dalga boylarındaki geçirgenlik değerleri

Örnek Adı	% Geçirgenlik					
	Işıma Dalga Boyu				Sarımsı	Yeşil
	593 nm	616 nm	652 nm	702 nm	600nm	550nm
D1-Eu	47	48	50	52	47	45
D2-Eu	72	72	72	73	72	71
D3-Eu	55	56	57	58	55	54
D5-Eu	46	46	47	48	46	45
D6-Eu	58	59	60	61	58	57

Tablo 4.16. Eu³⁺ katkıli camların NIR ve görünür bölgedeki geçirgenlikleri

Örnek Adı	% Geçirgenlik			
	Ortalama ve Maksimum Dalga boyu (nm)			
	NIR Bölge (780 nm- 2500 nm)		Görünür Bölge (380 nm- 780 nm)	
	Ortalama	En Yüksek	Ortalama	En Yüksek
D1-Eu	64	70	42	56
D2-Eu	72	77	61	74
D3-Eu	61	72	48	61
D5-Eu	48	52	39	49
D6-Eu	60	64	51	61



Şekil 4.43. Eu^{3+} serisi geçirgenlik spektrumları (a:D5-Eu, b:D6-Eu, c:D1-Eu, d:D3-Eu, e:D2-Eu eğrilerini temsil etmektedir.)

Tb^{3+} katkılı camlarda spektral geçirgenlik

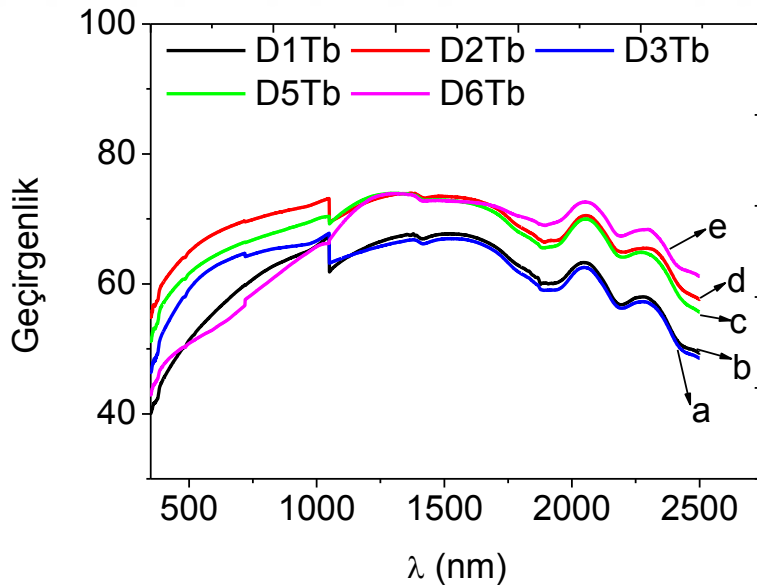
Tb^{3+} katkılı camların spektral geçirgenlikleri Tablo 4.17’de, NIR ve görünür bölgedeki ortalama ve en yüksek geçirgenlik değerleri de Tablo 4.18’de verilmiştir. Tablolara göre Tb^{3+} katkılı camlardan en yüksek geçirgenlik değerine D2-Tb camı sahiptir. D3-Tb camının NIR bölgedeki geçirgenliği en düşükken, D6-Tb camının görünür bölgedeki geçirgenliği en düşüktür. Geçirgenliğin düşük olmasına etki eden yoğunluk, camdaki hava boşluğu gibi etkenler vardır. Tb^{3+} katkılı camların geçirgenlik spektrumları Şekil 4.44’de sunulmuştur. Buna göre 1200-1700 nm aralığında Tb katkılı örneklerin geçirgenlikleri yaklaşık % 67-74 civarında düzgün bir süreklilik göstermektedir.

Tablo 4.17. Tb³⁺ katkılı camların bazı dalga boylarındaki geçirgenlikleri

Örnek Adı	% Geçirgenlik					
	Işıma Dalga Boyu				Sarımsı	Yeşil
	491 nm	546 nm	589 nm	623 nm	600nm	550nm
D1-Tb	51	53	55	57	56	54
D2-Tb	65	66	68	68	68	67
D3-Tb	59	61	62	63	63	61
D5-Tb	61	63	64	65	64	63
D6-Tb	51	52	53	54	53	52

Tablo 4.18. Tb³⁺ katkılı camların NIR ve görünür bölgedeki geçirgenlikleri

Örnek Adı	% Geçirgenlik			
	Ortalama ve Maksimum Dalga boyu (nm)			
	NIR Bölge (780 nm- 2500 nm)		Görünür Bölge (380 nm- 780 nm)	
	Ortalama	En Yüksek	Ortalama	En Yüksek
D1-Tb	63	68	52	62
D2-Tb	70	74	64	71
D3-Tb	62	67	58	65
D5-Tb	69	74	61	67
D6-Tb	69	74	51	60

**Şekil 4.44.** Tb³⁺ serisi geçirgenlik spektrumları (a:D3-Tb, b:D1-Tb, c:D5-Tb, d:D2-Tb e:D6-Tb eğrilerini temsil etmektedir.)

Dy³⁺ katkılı camlarda spektral geçirgenlik

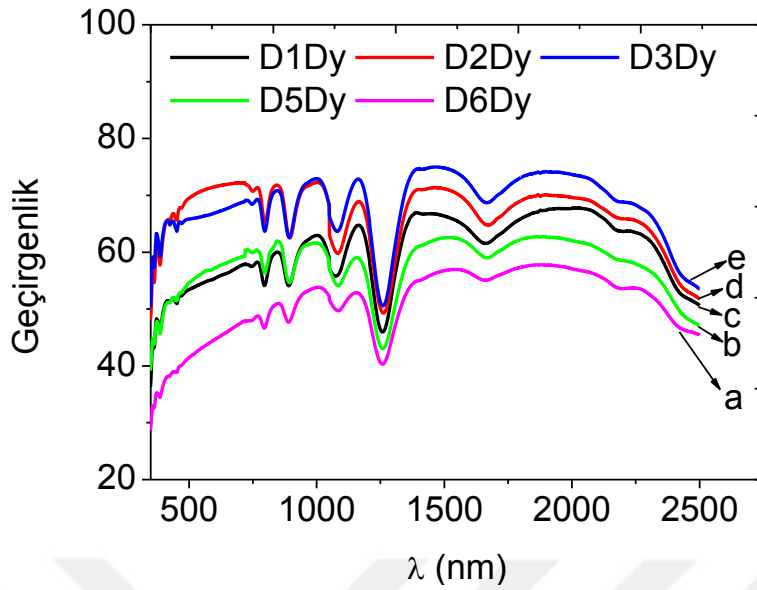
Dy³⁺ katkılı camların spektral geçirgenlikleri Tablo 4.19' da, NIR ve görünür bölgedeki ortalama ve en yüksek geçirgenlik değerleri de Tablo 4.20'de verilmiştir. Tablolara göre Dy³⁺ katkılı camlardan en yüksek geçirgenlik değerine % 71 geçirgenlikle D2-Dy camı sahiptir. D6-Dy camının geçirgenliği en düşüktür. D6 serisi camların yoğunluğunun yüksek olması bu durumu desteklemektedir. Ancak camdaki hava boşlukları da geçirgenliği etkilediğinden sadece yoğunluğa bağlı olarak çıkarım yapmak doğru değildir. D1-Dy camının yoğunluğu düşük olmasına rağmen geçirgenliği düşüktür. Buna cam içerisindeki hava boşluklarının sebep olduğu düşünülmektedir. Dy³⁺ katkılı camların geçirgenlik spektrumları Şekil 4.45'de sunulmuştur. Buna göre 1800-2200 nm aralığında Dy katkılı örneklerin geçirgenlikleri % 57-75 arasında oldukça düzgün bir süreklilik göstermektedir.

Tablo 4.19. Dy³⁺ katkılı camların bazı dalga boylarındaki geçirgenlikleri

Örnek Adı	% Geçirgenlik					
	Işıma Dalga Boyu				Sarımsı	Yeşil
	484 nm	576 nm	665 nm	754 nm	600 nm	550 nm
D1-Dy	53	55	57	58	55	55
D2-Dy	69	71	72	71	72	71
D3-Dy	66	67	68	69	67	66
D5-Dy	54	57	59	60	57	56
D6-Dy	41	44	46	48	45	43

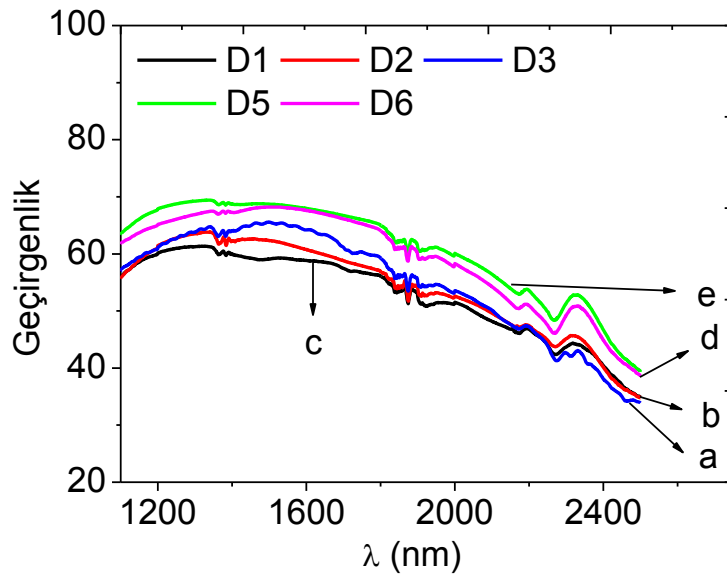
Tablo 4.20. Dy³⁺ katkılı camların NIR ve görünür bölgedeki geçirgenlikleri

Örnek Adı	% Geçirgenlik			
	Ortalama ve Maksimum Dalga boyu (nm)			
	NIR Bölge (780 nm- 2500 nm)		Görünür Bölge (380 nm- 780 nm)	
	Ortalama	En Yüksek	Ortalama	En Yüksek
D1-Dy	62	67	51	58
D2-Dy	66	71	67	72
D3-Dy	69	75	65	69
D5-Dy	58	63	54	60
D6-Dy	53	57	41	49



Şekil 4.45. Dy³⁺ serisi geçirgenlik spektrumları (a:D6-Dy, b:D5-Dy, c:D1-Dy, d:D2-Dy, e:D3-Dy eğrilerini temsil etmektedir.)

Katkısız camların geçirgenlik spektrumları Şekil 4.46'de verilmiştir. Görünür bölgede anlamlı veriler elde edilemediği için ve lazerler ve optoelektronik aletlerdeki bu camların uygulama alanı için NIR bölge geçişleri önemli olduğundan sadece NIR bölgeye ait spektrum verilmiştir. NIR bölgedeki geçirgenliği en yüksek olan katkısız D5 camıdır. Geçirgenliği en düşük cam ise katkısız D1 camıdır. Katkısız camların geçirgenlik değerleri NIR bölgede % 50-70 arasında değişmektedir.



Şekil 4.46. Katkısız camların geçirgenlik spektrumları (a:D3, b:D2, c:D1, d:D6, e:D5 eğrilerini temsil etmektedir.)

Tüm lantanoid katkı camların geçirgenlik değerleri incelendiğinde geçirgenlik değerlerinin % 50-80 arasında olduğunu söylemek mümkündür. Camlar çok şeffaf görünmektedir. Geçirgenliğin beklenenden daha düşük olmasına camın üretim koşullarının profesyonel yapılamaması ve camda oluşan hava kabarcıklarının neden olabileceği düşünülmektedir. Daha profesyonel üretim hatlarında geçirgenlik değeri artacaktır. Literatür çalışmaları incelendiğinde bu çalışmada gözlenen geçirgenlik aralıklarında lantanoid katkı camların olduğu belirlenmiş ve bu camların optik fiberler, optik sinyal yükselticiler gibi sistemlerde kullanılabildiği görülmüştür [93].

4.9.3. Camların Yansıma Spektrumları

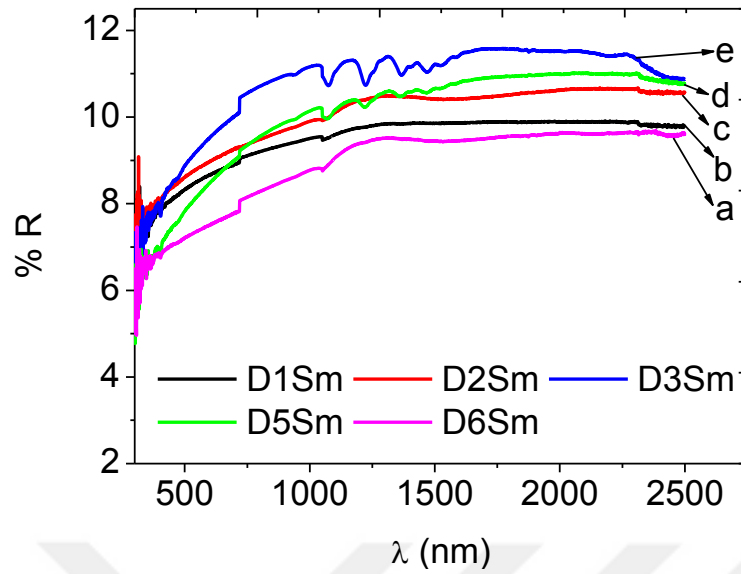
Camların UV-VIS-NIR ölçümleri ile absorbans ve geçirgenlik değerleri ölçülürken bunların dışında yansıma spektrumları da ölçülmüştür. Ölçülen yansımalara ait spektrumlar Şekil 4.47-4.51’de verilmiştir.

Sm³⁺ katkı camların spektral yansıma değerleri

Görünür ve NIR bölgesinde ortalama yansıma değerleri düşüktür ve genellikle örneğe bağlı olarak % 7-11 arasında değişmektedir.

Tablo 4.21. Sm³⁺ katkı camların NIR ve görünür bölgedeki yansıma değerleri

Örnek Adı	% yansıma	
	Aralıktaki ortalama yansıma	
	NIR Bölge (780 nm- 2500 nm)	Görünür Bölge (380 nm- 780 nm)
D1-Sm	9,7	8,4
D2-Sm	10,4	8,7
D3-Sm	11,3	9
D5-Sm	10,6	8
D6-Sm	9,4	7,3



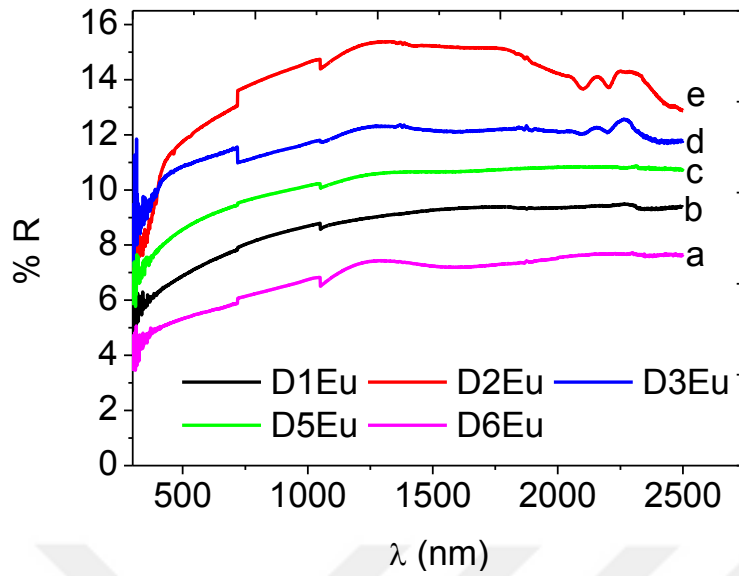
Şekil 4.47. Sm^{3+} serisi yansımaya spektrumları (a:D6-Sm, b:D1-Sm, c:D2-Sm, d:D5-Sm, e:D3-Sm eğrilerini temsil etmektedir.)

Eu^{3+} katkılı camların spektral yansımaya değerleri

Görünür ve NIR bölgesinde ortalama yansımaya değerleri düşüktür ve genellikle örneğe bağlı olarak % 4-15 arasında değişmektedir.

Tablo 4.22. Eu^{3+} katkılı camların NIR ve görünür bölgedeki yansımaya değerleri

Örnek Adı	% yansımaya	
	Aralıktaki ortalama yansımaya	
	NIR Bölge (780 nm- 2500 nm)	Görünür Bölge (380 nm- 780 nm)
D1-Eu	9,1	7
D2-Eu	14,6	11,5
D3-Eu	12	10,7
D5-Eu	10,6	4,6
D6-Eu	7,2	5,4



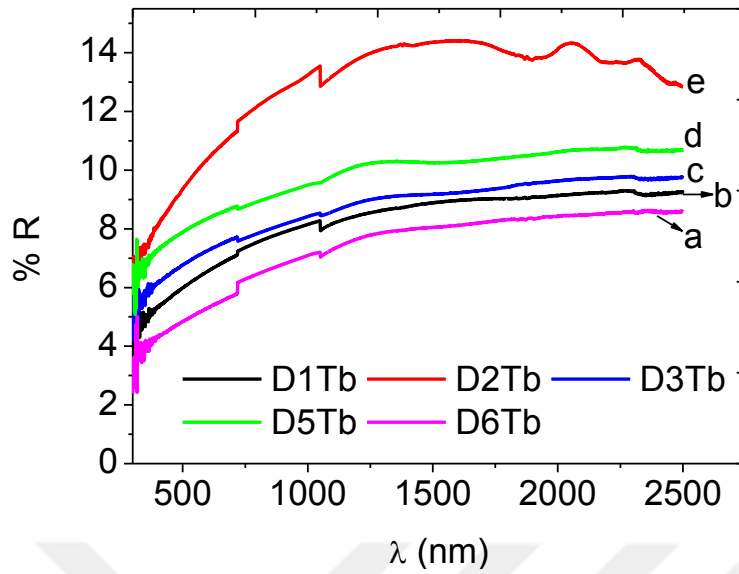
Şekil 4.48. Eu^{3+} serisi yansımaya spektrumları (a:D6-Eu, b:D1-Eu, c:D5-Eu, d:D3-Eu, e:D2-Eu eğrilerini temsil etmektedir.)

Tb^{3+} katkılı camların spektral yansımaya değerleri

Görünür ve NIR bölgesinde ortalama yansımaya değerleri düşüktür ve genellikle örneğe bağlı olarak % 5-14 arasında değişmektedir.

Tablo 4.23. Tb^{3+} katkılı camların NIR ve görünür bölgedeki yansımaya değerleri

Örnek Adı	% yansımaya	
	Aralıktaki ortalama yansımaya	
	NIR Bölge (780 nm- 2500 nm)	Görünür Bölge (380 nm- 780 nm)
D1-Tb	8,8	6,1
D2-Tb	13,7	9,6
D3-Tb	9,2	6,8
D5-Tb	10,2	7,9
D6-Tb	8	5



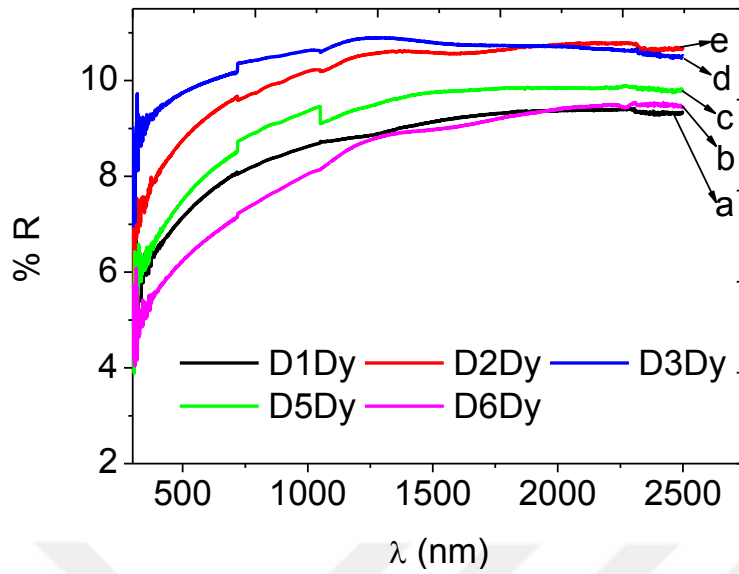
Şekil 4.49. Tb³⁺ serisi yansımaya spektrumları (a:D6-Tb, b:D1-Tb, c:D3-Tb, d:D5-Tb e:D2-Tb eğrilerini temsil etmektedir.)

Dy³⁺ katkılı camların spektral yansımaya değerleri

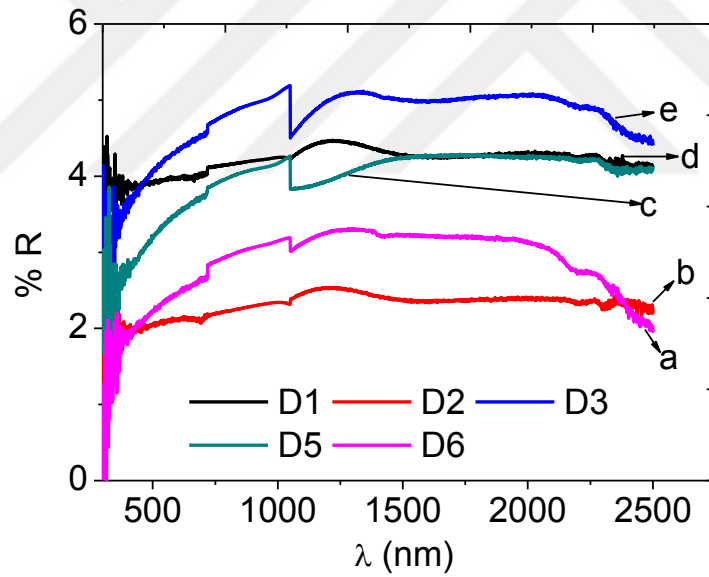
Görünür ve NIR bölgesinde ortalama yansımaya değerleri düşüktür ve genellikle örneğe bağlı olarak % 6-11 arasında değişmektedir.

Tablo 4.24. Dy³⁺ katkılı camların NIR ve görünür bölgedeki yansımaya değerleri

Örnek Adı	% yansımaya	
	Aralıktaki ortalama yansımaya	
	NIR Bölge (780 nm- 2500 nm)	Görünür Bölge (380 nm- 780 nm)
D1-Dy	9,1	7,2
D2-Dy	10,5	8,8
D3-Dy	10,7	9,7
D5-Dy	9,6	7,6
D6-Dy	8,9	6,3



Şekil 4.50. Dy³⁺ serisi yansımaya spektrumları (a:D1-Dy, b:D6-Dy, c:D5-Dy, d:D3-Dy, e:D2-Dy eğrilerini temsil etmektedir.)



Şekil 4.51. Katkısız camların yansımaya spektrumları (a:D6, b:D2, c:D5, d:D1, e:D3 eğrilerini temsil etmektedir.)

Tüm camların yansımaya değerleri oldukça düşüktür. Bu da bunların gelen ışığı yansıtmadan büyük oranda geçirdiğini göstermektedir.

4.10. Camların Yasak Enerji (E_g) Aralık Değerleri

Camların yarı iletkenlik özelliği gösterip gösteremeyeceklerinin veya yalıtkan olup olmadıkları hakkında bir ölçüt niteliği taşıyan bu değerlerin bilinmesi kullanım alanı bakımından önem taşır. Bu bakımdan camların bu değerlerinin de belirlenmesi öngörülmüştür.

Yasak enerji aralıkları (E_g) camların optik geçirgenlik değerlerinden hesaplandı. Yasak enerji aralığı daraldıkça camların yarıiletkenlikleri de artar. Bu da camlar için farklı uygulama alanları oluşturabilir. Yine bazı uygulamalarda camların yalıtkan olması istenebilir. Camın kullanımının hangi alana daha uygun olduğunu belirlemek için yasak enerji aralıkları hesaplandı. Yasak enerji aralıkları, soğurma katsayısının karesine (α^2) karşı kullanılan ışının enerjisi ($h\nu$) grafiği çizilerek hesaplandı.

Camların yasak enerji aralığı hesabında $\alpha^2 \sim h\nu$ grafiğinin y eksenini oluşturan soğurma katsayısını hesaplamak için önce soğurma değeri Lambert-Beer yasasına göre hesaplanmıştır. Soğurma;

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (15)$$

$$A = \ln I_0 / I \quad (16)$$

formülleriyle soğurma katsayısı ise;

$$\alpha = A/d \quad (17)$$

olarak ifade edilir. Burada I/I_0 geçirgenlik, d örnek kalınlığı, A absorbansı tanımlar [94]. Eşitlik 17 yardımı ile camların absorbans değeri kalınlık değerine bölünerek soğurma katsayısı değeri bulunmuş ve ardından soğurma katsayılarının karesi hesaplanarak $\alpha^2 \sim h\nu$ grafiğini çizilmiştir.

Soğurma katsayısı (α) ile yasak enerji aralığı (E_g) arasında;

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^n / h\nu \quad (18)$$

ilintisi bulunmaktadır [76]. Burada A bir sabiti, $h\nu$ foton enerjisini, n doğrudan bant aralığına sahip yarıiletkenler için $1/2$ 'ye eşit olan bir sabiti göstermektedir. Camların yasak enerji aralığı (18) eşitliği kullanılarak, absorbans ve kalınlık değerlerinden hesaplandı. Eşitlik 18 yeniden düzenlenirse,

$$\alpha(h\nu) = (h\nu - E_g)^n \quad (19)$$

ve n yerine $\frac{1}{2}$ yazıldığında;

$$(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_g) \quad (20)$$

eşitliği bulunur. $\alpha^2 \sim h\nu$ grafiğinde eğriden çizilen teğetin $h\nu$ eksenini kestiği nokta camın yasak enerji aralığı olarak verilir [95]. Grafiğin x eksenini oluşturan enerji değerlerini hesaplamak için

$$E_g = hc/\lambda \quad (21)$$

eşitliği kullanılır. Burada h: plank sabitidir ve değeri $4,13 \times 10^{-15} \text{ eV.s}$; c: ışık hızı ve değeri $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ 'dir[96]. Yani $\alpha^2 \sim h\nu$ grafiğinde α değerinin karşılığı olan x eksenindeki enerji değerinin hesabı için

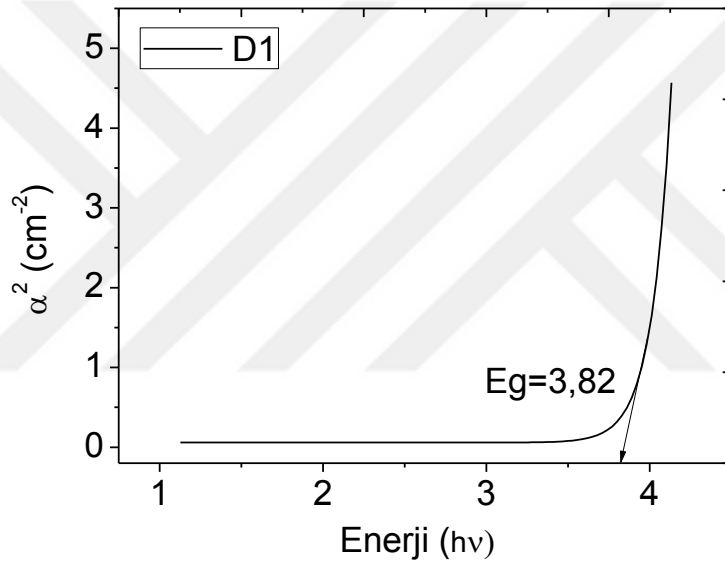
$$E_g = hc/\lambda = 4,13 \times 10^{-15} \times 3 \times 10^8 / \lambda \quad (22)$$

eşitliği kullanılarak tarama dalga boyundaki her değer tek tek eşitlik 22 ile hesaplanmıştır. Heseplanan soğurma katsayısı değerleri ve enerji değerlerine bağlı olarak çizilen $\alpha^2 \sim h\nu$ grafiğinin çizgisel kısmından çizilecek teğetin $h\nu$ eksenini kestiği yer, camın yasak enerji aralığını verecektir.

Şekil 4.52 'de D1 katkısız camına ait E_g değeri eğrisi örnek olarak verilmiştir. Diğer eğriler Ek 5 'de verilmiştir. Camların hesaplanan E_g değerleri Tablo 4.25 'de verilmiştir. Tablodan Tb^{3+} katkılı camların yasak enerji aralıklarının diğer katkılardan daha düşük olduğu görülmüştür. Tb^{3+} katkılı camları sırasıyla Sm^{3+} katkılı camlar, Dy^{3+} katkılı camlar izlemekte ve yasak enerji aralığı en geniş olan Eu^{3+} katkılı camlar olarak bulunmuştur. Camın ağ yapısındaki köprüsüz (non-bonding) oksijen sayısı arttıkça yasak enerji aralığı daralmakta ve iletkenlik artmaktadır [93]. Tb^{3+} katkılı camlar dışındaki NTE katkılı camların E_g değerleri literatürle uyumludur ve bu camlar optoelektronik cihazlar, lazerler gibi kullanım alanları için uygundur. Tb^{3+} katkılı camların E_g değerlerinin düşük olması, bu camların güneş pilleri gibi uygulamalar için alternatif oluşarabileceğini düşündürmektedir.

Tablo 4.25. Camların hesaplanan E_g değerleri

Örnek Adı	E_g (eV)	Örnek Adı	E_g (eV)	Örnek Adı	E_g (eV)
D1	3,82	D2-Sm	2,95	D5-Eu	3,62
D2	3,71	D2-Eu	3,48	D5-Tb	0,68
D3	3,77	D2-Tb	0,82	D5-Dy	2,54
D5	3,54	D2-Dy	2,81	D6-Sm	2,38
D6	3,7	D3-Sm	3,51	D6-Eu	3,31
D1-Sm	2,97	D3-Eu	3,64	D6-Tb	0,57
D1-Eu	3,26	D3-Tb	0,99	D6-Dy	3,32
D1-Tb	0,79	D3-Dy	3,17		
D1-Dy	3,37	D5-Sm	2,3		

**Şekil 4.52.** D1 katkısız camının α^2 - Enerji grafiği

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Lantanoid katkılı alkali/toprak alkali yeni borat camlarının hazırlanması ve karakterizasyonu adlı bu tez çalışmasında 5 adet katkısız ve 20 adet ışıldar yeni bor camı hazırlandı. Yeni cam örneklerinin lazer kaynakları, LED teknolojileri, görüntüleme aygıtları, fiber ışık kaynakları, optik sinyal yükselticileri gibi çeşitli alanlarda kullanılabilirliğini tartışabilmek için camlar değişik yöntemlerle karakterize edilmeye çalışıldı ve elde edilen değerler 4. bölümde detaylı olarak verildi.

İlk önce başlangıç maddelerinin belirlenen mol oranlarında karıştırılmasıyla hazırlanan ve homojen oluncaya kadar öğütülen toz karışımları 1500 °C'a kadar ısıtılarak TG/DTA ölçümleri alındı ve böylece camların oluşum koşulları belirlendi. Bunlara göre ilk önce borik asidin 130-225 °C sıcaklık aralığında bozunduğu ve daha sonra karışımda yer alan karbonatlı bileşiklerin bozunduğu ve borik asitin bozunmasıyla oluşan B_2O_3 ' in yüksek sıcaklıklarda bozunmaya başladığı tespit edildi. Bu toz karışımlarından üretilen camların TG/DTA eğrileri incelendiğinde camların camsı geçiş sıcaklığı değeri tespit edildi ve bu değer 525-600 °C civarında bileşime bağlı olarak değiştiği gözlemlendi. Bu camsı geçiş sıcaklığı değerinin bu tür camların camsı geçiş sıcaklık değeriyle uyumlu olduğu görüldü. Camların, TG eğrilerinden 1200-1390 °C civarında güçlü bir süblimleşmeye uğradığı gözlemlendi. Buna göre camların yaklaşık 1200 °C 'ye kadar ısıya karşı kararlı olduğu anlaşıldı.

Camların XRD toz desenleri, hazırlanan camların tamamının amorf olduğunu göstermiştir.

Bor camlarının ağ yapısında BO_3 , BO_4 gruplarının bulunduğu ve bunların birbirine B-O-B köprüleri ile kenetlendiği, FT-IR spektrumlarında gözlenen BO_3 ' e ait B-O, BO_4 ' e ait B-O ve köprülere ait B-O-B bandları ile kanıtlandı.

Üretilen camların yoğunlukları 1,89-3,37 g/cm³ aralığında bulundu. Bunlardan D6 dizisi camlarının yoğunluk değerlerinin diğer dizilerinkine göre daha yüksek olduğu gözlemlendi. Kullanım kolaylığı açısından hafif ve dolayısıyla yoğunluğu düşük camlar tercih edilmektedir.

Camların luminesans ölçümleri katkılı oldukları iyonların literatürdeki geçişlerinin dalga boyuyla tamamen uyumludur. Beklenildiği gibi uyarma dalga boyunda Sm^{3+} katkılı camlar turuncu, Eu^{3+} katkılı camlar kırmızımsı, Tb^{3+} katkılı camlar yeşil, Dy^{3+} katkılı camlar sarımsı ışıma yapmaktadır. Bu ışıma renkleri C.I.E. renk parametrelerini oluşturan standart renk

kodlarına göre kıyaslandığında da bu renkleri vermektedir. Ancak C.I.E. renk uzayları çeşitli cihaz ve programlarla hesaplanmaktadır. Bu tez de sadece luminesans ölçümlerine bağlı olarak standart renk kodlarına göre camların ışıma renkleri belirtilmiştir. Ayrıca luminesans ölçümlerinden camların ışıma süreleri hesaplanmıştır ve camların 10^{-8} saniyeden daha uzun sürede sönüm yaptıkları belirlenmiştir. Bu da üretilen camların fosforesans ışıma yaptığını göstermektedir. Ancak yine de bu fosforesans ışıma gözün seçebileceği süreden daha kısadır.

Camların UV-VIS-NIR ölçümleri 300-2500 nm aralığında alınmış ve bu bölgedeki absorbans, geçirgenlik ve yansıma değerleri ölçülmüştür. Camların absorbans değerleri düşük ve geçirgenlik değerleri ise yüksektir. Yaklaşık % 50-80 geçirgenliğe sahip bu camlar optoelektronik cihazlar, lazerler gibi çeşitli uygulama alanları için uygun gözükmemektedir. Çünkü bu uygulama alanları için % 10-90 aralığında geçirgenlik değerleri beklenmektedir. Absorbans geçişleri literatürle uyumludur. Camların yansıma değerlerinin düşük olması geçirgenliklerinin yüksek olmasındandır.

Camların kalınlık değerleri belirlenmiştir ve bu değerler camların kırılma indisi ve yasak enerji aralıklarının hesaplanmasında kullanılmıştır.

Camların kırılma indisleri, kalınlık ve geçirgenlik değerlerini de kullanarak UV-VIS-NIR ölçümleriyle belirlendi. Hesaplanan sonuçlar camların kırılma indisi değerlerinin 1,3-1,5 civarında olduğunu gösterdi. Bu değerler soda-kireç camlarının değerine (1,5) yakın olduğu için bu camların geniş bir kullanım alanı sunduğunu göstermiş ve hatta bazı camların daha düşük kırılma indisi değerine sahip olması camın renk ayırma kalitesini artırarak daha iyi görüntü eldesi sağlayacaktır.

Camların yine kalınlık değeri ve UV-VIS-NIR cihazıyla ölçülen geçirgenlik değerlerinden yasak enerji aralıkları (E_g) hesaplandı. Hesaplanan değerler Tb^{3+} katkılı camlar dışında literatürle uyumludur. Ancak Tb^{3+} katkılı camların yasak enerji aralıklarının düşük bulunması, bu camların güneş pillerinde alternatif olarak kullanılabileceğini düşündürmektedir.

Bu tez çalışmasında optoelektronik cihazlar, lazerler, LED teknolojileri gibi alanlarda kullanılmak üzere yeni NTE katkılı bor camları hazırlanmıştır. Üretilen camların yapılan karakterizasyon çalışmaları, sonuçların literatürle uyumlu olduğunu ve camların bahsedilen kullanım alanları için birer seçenek olduğunu göstermektedir. Bu çalışma ile % 60 bor içeren yeni ürünlerin yeni tüketim alanları bulmasıyla bor minerallerinin ulusal ekonomiye katkı sağlayabileceği görülmektedir.

Öneriler

- Üretilen lantanoid katkılı bor camlarından Tb^{3+} katkılı olanların yasak enerji aralığı değeri oldukça düşüktür. Bu camların iletkenlikleri incelenebilir ve güneş pili uygulamaları için kullanılabilirliği araştırılabilir.
- Bu çalışmada yapılamayan JO parametreleri hesaplanabilir ve literatüre katkı sağlanabilir. Bu parametreler ayrıca potansiyel uygulamalara uygunluk bakımından yol gösterici olabilir.
- Katkılanan NTE iyonları, ikili katkılar şeklinde kombine edilerek ışıma özellikleri, iletkenlik özellikleri ve diğer özellikleri daha da iyileştirilebilir.
- Bunun dışında alkali ve toprak alkali katkı oranları değiştirilerek veya cam yapısını iyileştirici başka ek katkılar eklenerek başka formülasyonlarda yeni bor camları üretilebilir ve yapıları aydınlatılarak uygulama alanları tartışılabilir.
- Yapılacak tüm bu çalışmalar üretim kapasitesi tüketim miktarından fazla olan bor kaynaklarımız için yeni kullanım alanları oluşturabilir ve dolayısıyla ülke ekonomisine katkı sağlayabilecektir.

KAYNAKLAR

- [1]. Cam sektör raporu (2016), Erişim tarihi: 26 Ekim 2018
<http://www.aso.org.tr/wp-content/uploads/2017/09/12.pdf>
- [2]. Cam sanayi raporu, Tübitak, MMP Ön Raporu EK 2D, Erişim tarihi: 26 Ekim 2018
https://www.tubitak.gov.tr/tubitak_content_files/vizyon2023/mm/Ek2d.pdf
- [3] Karasu, B., Ay, N., Glass Technology, 2000: T.R. Ministry of Education Publication 3525, Ankara.
- [4]. Karasu, B., Bereket, O., Biryen, E., Sanoglu, D. (2017). The Latest Developments in Glass Science and Technology. ECJSE. 4(2), 209-233. Doi: 10.31202/ecjse.318204
- [5]. Lewis, M.H. (1989). Glasses and Glass-Ceramics. Chapman and Hall, London, New York, USA.
- [6]. Akin İ. (2005). Potasyum Mikası Ve Florapatit İçeren Cam Seramiklerin Kristalizasyon Davranışları, İşlenebilirlik Özellikleri Üzerine Değişen Oranda Çekirdeklenme Katalisti (TiO₂) İlavesinin Etkisinin İncelenmesi Ve Biyoaktivite Karakterizasyonu. Yayınlanmış yüksek lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [7]. Seshadri M., Anjos V., Bell M. J. V. (2016). Luminescent Glass for Lasers and Solar Concentrators, Intech, 133-158. doi: 10.5772/65057
- [8]. Shelby J.E. (2005). Introduction to glass science and technology. Cambridge: Royal Society of Chemistry. 291.
- [9]. Zachariasen W.H. (1932). The atomic arrangement in glasses. J. Am. Chem. Soc. 54(10), 3841-3851. doi: 10.1021/ja01349a006
- [10]. Bourhis, E. L. (2007). Glass: Mechanics and Technology, Fransa: Wiley-VCH.
- [11]. Yünlü K. (2016). Bor kitabı, Ankara: Boren. 294-302.
- [12]. Bor sektör raporu (2018), Ankara: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü.
- [13]. Boron: Global Industry Markets and Outlook(2015), Thirteenth Edition, Roskill.
- [14]. Ratnakaram Y.C., Chakradhar R.P.S., Ramesh K.P., Rao J.L, Ramakrishna J. (2003). The effect of host glass on optical absorption and fluorescence of Nd³⁺ in xNa₂O (30- x)K₂O 70B₂O₃ glasses. J. Phys. Condens. Matter. 15 (40), 6715-6730. doi: 10.1088/0953-8984/15/40/009
- [15]. Pisarski W.A., Pisarska J., Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W. (2004) Visible and Infrared Spectroscopy of Pr³⁺ and Tm³⁺ Ions in Lead Borate Glasses. J. Phys. Condens. Matter. 16 (34): 6171. Doi: 10.1088/0953-8984/16/34/016
- [16]. Choi Y.G., Curry R.J., Park B.J., Kim K.H., Heo J., Hewak D.W. (2005). Extreme hypersensitivity observed from ⁶H_{15/2} ↔ ⁶F_{11/2} transition of Dy³⁺ in inorganic noncrystalline solids. Chem. Phys. Lett., 403 (1-3), 29-34. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.12.108>
- [17]. Wang X.S., Nie Q.H., Xu T.F., Dai S.X., Shen X., Liu L.R. (2007). Optical spectroscopy and energy transfer of Er³⁺/Ce³⁺ in B₂O₃ -doped bismuth-silicate glasses. J. Opt. Soc. Am. B. 24 (4), 972-978. doi: <https://doi.org/10.1364/JOSAB.24.000972>
- [18]. Karunakaran R.T., Marimuthu K., Babu S.S., Arumugam S. (2010). Dysprosium doped alkali fluoroborate glasses—Thermal, structural and optical investigations. J. Lumin., 130 (6), 1067-1072. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.01.026>
- [19]. Jiao Q., Li G., Zhou D., Qiu J. (2015). Effect of the Glass Structure on Emission of Rare-Earth-Doped Borate Glasses. J. Am. Ceram. Soc. 98(12), 4102-4106. doi: <https://doi.org/10.1111/jace.13832>
- [20]. Egger P., Trusch B., Rogin P., Giovanoli R., Hulliger J. (1997). The First ZnBr₂-Based Upconversion Glass Fiber Waveguide. Adv. Mater., 9(15): 1151-1154. doi: 10.1002/adma.19970091504
- [21]. Xu S., Yang Z., Dai S., Yang J., Hu L., Jiang Z. (2003). Spectral properties and thermal stability of Er³⁺-doped oxyfluoride silicate glasses for broadband optical amplifier. J. Alloys Compd., 361 (1-2), 313-319. doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00447-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00447-X)
- [22]. Lee T.H., Heo J., Choi Y.G., Park B.J., Chung W.J.. (2004). Emission properties of Ho³⁺/Tb³⁺ Co-doped in Ge₃₀Ga₂As₈S₆₀ glass. J. Appl. Phys., 96 (9): 4827-4832. doi: 10.1063/1.1796519
- [23]. Aitasalo T., Hölsä J., Jungner H., Lastusaari M., Niittykoski J., Saarinen J.. (2005). Eu²⁺-doped calcium aluminate coatings by sol-gel methods. Opt. Mater., 27(9): 1537-1540. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.03.001>

- [24]. Driesen K., Tikhomirov V. K., Görller-Walrand C., Rodriguez V. D., Seddon A. B. (2006). Transparent Ho³⁺-Doped Nano-Glass-Ceramics for Efficient Infrared Emission. *Appl. Phys. Lett.*, 88 (7), 073111. doi: 10.1063/1.2174839
- [25]. Jiang L. H., Zhang Y. L., Li C. Y., Pang R., Hao J. Q., and Su Q.. (2008). Thermoluminescence characteristics of rareearth-doped LiCaBO₃ phosphor. *J. Lumin.* 128(12), 1904–1908. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.05.017>
- [26]. AliA.A. (2009). Optical properties of Sm³⁺-doped CaF₂ bismuth borate glasses. *J. Lumin.* 129 (11), 1314-1319. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.06.017>
- [27]. Wang H. Q., Batentschuk M., Osvet A., Pinna L., Brabec C. J. (2011). Rare-earth ion doped up-conversion materials for photovoltaic applications. *Adv. Mater.*, 23, 2675. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201100511>
- [28]. Passuello, T., Piccinelli, F., Pedroni, M., Bettinelli, M., Mangiarini, F., Naccache, R., Vetrone, F., Capobianco, J. A., Speghini, A.. (2011). White light upconversion of nanocrystalline Er/Tm/Yb doped tetragonal Gd₄O₃F₆. *Optical Materials*, 33, 643-646. doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.11.017>
- [29]. Nagpure I. M., Shinde K. N., Dhoble S. J., Kumar A. (2011). Photoluminescence characterization of Dy³⁺ and Eu²⁺ ion in M₅(PO₄)₃F (M = Ba, Sr, Ca) phosphors. *J. Alloys Compd.* 481(1-2): 632-638. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.069>
- [30]. Sontakke A.D., Biswas K., Tarafder A., Sen R., Annapurna K.. (2011). Broadband Er³⁺ emission in highly nonlinear Bismuth modified Zinc-Borate glasses. *Opt. Mater. Express*. 1(3): 344-356. doi: <https://doi.org/10.1364/OME.1.000344>
- [31]. Ren J., Wagner T., Bartos M., Frumar M., Oswald J., Kincl M., Frumarova B., Chen G.R. (2011). Intense near-infrared and midinfrared luminescence from the Dy³⁺-doped GeSe₂-Ga₂Se₃-MI (M=K, Cs, Ag) chalcogenide glasses at 1.32, 1.73, and 2.67 μm. *J. Appl. Phys.* 109, 033105–033112. Doi: <https://doi.org/10.1063/1.3531555>
- [32]. Mescia L., Bia P., Sario M.D., Tommaso A.D., Prudeniano F.. (2012). Design of mid-infrared amplifiers based on fiber taper coupling to erbium-doped microspherical resonator. *Opt. Express*. 20(7), 7616-7629. doi:<https://doi.org/10.1364/OE.20.007616>
- [33]. Jackson S.D.. (2012). Towards high-power mid-infrared emission from a fibre laser. *Nat. Photonics*, 6(7), 423-431. doi: 10.1038/nphoton.2012.149
- [34]. Llorde A., Garcia G., Gazquez J., Milliron D.J.. (2013). Tunable near-infrared and visible-light transmittance in nanocrystal-in-glass composites. *Nature*. 500(7462):323-6. doi: 10.1038/nature12398
- [35]. Piccinelli F., Speghini A., Bettinelli M.. (2013). Crystal structure and optical spectroscopy of Ca₃Ln₂Si₃O₁₂ (Ln = Gd and Lu) doped with Eu³⁺. *Opt. Mater.* 35(11), 2027-2029. doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.09.034>
- [36]. JayanthiK., SunkaraV.M., ChawlaS.. (2013) Observation of Nd³⁺ visible line emission in ZnO:Nd³⁺ prepared by a controlled reaction in the solid state. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 46 (32), 325101. doi: 10.1088/0022-3727/46/32/325101
- [37]. Abrisa Technologies. Understanding the Physical Properties of Glass. Erişim tarihi: 26 Ekim 2018
<http://abrisatechnologies.com/2015/04/understanding-the-physical-properties-of-glass/>
- [38]. Öbelik Y. (2011). Cam hammadesi mineralojisi ve cam teknolojisi. Niğde Üniversitesi.
- [39]. Borchardt-Ott. (1990). Kristallographie. Almanya: Springer Verlag.
- [40]. Rawson, H. (1980). Properties and Applications of Glass. Amsterdam: Elsevier.
- [41]. Vogel W. (1992). Glass Chemistry. Berlin: Springer-Verlag. 41.
- [42]. Eckert H. (2016). Modern Solid State NMR Techniques for the Study of Glasses. Brazil: Sao Carlos University of Sao Paulo. Erişim tarihi: 26 Ekim 2018.
<https://slideplayer.com/slide/10446209/>
- [43]. Cam Teknolojisi, Milli Eğitim Bakanlığı. Erişim tarihi: 26 Ekim 2018.
aves.erciyes.edu.tr/ImageOfByte.aspx?Resim=8&SSNO=8&USER=7395
- [44]. Kaur G. (2015). Sealing Concepts: Glasses as sealants. *Solid Oxide Fuel Cell Components*. 149-213.

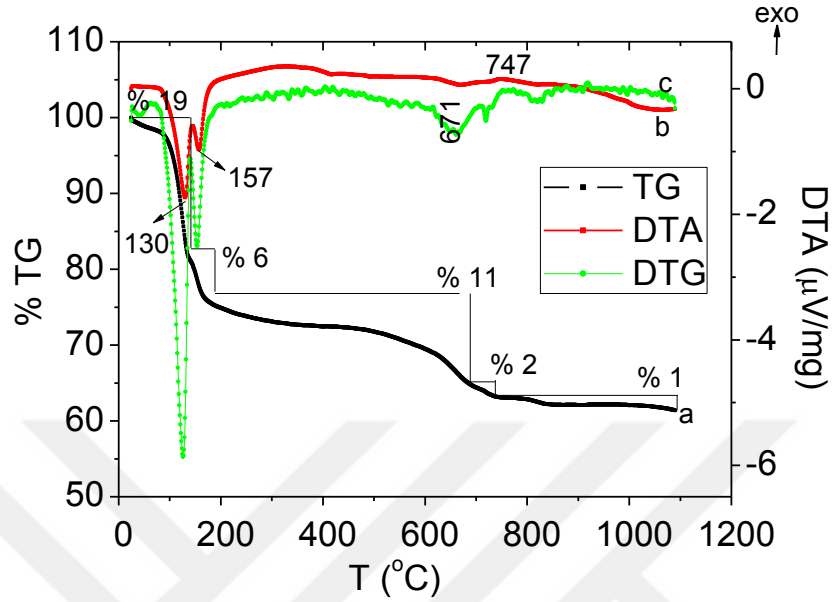
- [45]. Hubert M., Faber A., J. (2014). On the structural role of boron in borosilicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*. 55(3), 136–158
- [46]. Warren B.E., Bischof J. (1938). Fourier analysis of x-ray patterns of soda-silica glass. *J. Amer. Ceram. Soc.* 21(7), 287. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1938.tb15774.x>
- [47]. Krogh-Moe J. (1965). Interpretation of the Infrared Spectra of Boron and Alkali Borate Glasses. *J. Phys. Chem. Glasses*. 6(2), 46-54
- [48]. LR. Magazine (2016). Luminescent Glasses and Glass Ceramics for White Light Emitting Diodes by the Fraunhofer Institute and the South Westphalia University of Applied Science. LED Professional. LpR Article. Research.
- [49]. Takahashi et al. (1981). X-ray luminescent glasses, United States Patent. 4,259,587.
- [50]. Lin, H., Pun, E. Y. B., Wang, X., Liu, X. (2005). Intense Visible Fluorescence and Energy Transfer in Dy^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} and Eu^{3+} Doped Rare-earth Borate Glasses. *Journal of Alloys and Compounds*. 390, 197-201. doi:10.1016/j.jallcom.2004.07.068
- [51]. Dieke G. H., Crosswhite H. M. (1963). The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. *Appl. Opt.* 2(7), 675-686. doi: <https://doi.org/10.1364/AO.2.000675>
- [52]. Dejneka M., Snitzer E., Riman R. (1995). Blue, green and red fluorescence and energy transfer of Eu^{3+} in fluoride glasses. *Journal of Luminescence*. 65(5), 227-245. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(95\)00073-9](https://doi.org/10.1016/0022-2313(95)00073-9)
- [53]. Blasse G., Grabmaier B. C. (1994). *Luminescent Materials*. Springer Verlag. Berlin: Heidelberg.
- [54]. Soga N., Hirao K., Yoshimoto M., Yamamoto H. (1988). Effects of densification on fluorescence spectra and glass structure of Eu^{3+} -doped borate glasses. *J. Appl. Phys.* 63 (9), 4451-4454. doi: <https://doi.org/10.1063/1.340165>
- [55]. Van Dijk J. M. F., Schuurmans M. F. H. (1983). On the Nonradiative and Radiative Decay Rates and a Modified Exponential Energy Gap Law for 4f–4f Transitions in Rare Earth Ions. *J. Chem. Phys.* 78(9), 5317-5323. doi: <https://doi.org/10.1063/1.445485>
- [56]. Schuurmans M. F. H., van Dijk J. M. F. (1984). On radiative and non-radiative decay times in the weak coupling limit. *Physica B+C*. 123(2), 131-155. doi: [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(84\)90117-7](https://doi.org/10.1016/0378-4363(84)90117-7)
- [57]. Franz K. A., Kehr W. K., Siggel A., Wiczorek J., Adam W. (2005). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. 519. KGaA, Weinheim. doi: 10.1002/14356007.a15
- [58]. Emen F. M. (2009). Silikat Ve Aluminat Bazlı Yeni Isıldarların Hazırlanması Ve Karakterizasyonu. Doktora tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- [59]. Wang J. S., Machewirth D. P., Wu F., Snitzer E., Vogel E. M. (1994). Neodymium-doped tellurite single-mode fiber laser. *Opt. Lett.* 19 (18), 1448-1449. doi: <https://doi.org/10.1364/OL.19.001448>
- [60]. Lavín V., Babu P., Jayasankar C. K., Martín I. R., Rodríguez V. D. (2001). On the local structure of Eu^{3+} ions in oxyfluoride glasses. Comparison with fluoride and oxide glasses. *J. Chem. Phys.* 115(3), 10935-10944. doi: 10.1063/1.1420731
- [61]. Kaur G., Rai S. B. (2011). Luminescence properties of Sm , $\text{Tb}(\text{Sal})_3\text{Phen}$ complex in polyvinyl alcohol: an approach for white-light emission. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (42), 425306. doi: 10.1088/0022-3727/44/42/425306
- [62]. Wang Y., Tsuyoshi H., Takayuki K. (2012). Synthesis and laser patterning of ferroelastic β' - $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystals (RE: Sm, Gd, Tb, Dy) in rare-earth molybdenum borate glasses. *Mater. Chem. Phys.* 133(1), 118-125. Doi:<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.075>
- [63]. Lian SX et al. (2003). Luminescent properties of MO center dot RE_2O_3 center dot B_2O_3 glasses (M = Mg, Ca, Sr, Ba; RE = La, Eu, Gd). *Journal of Rare Earths*. 21, 68-73.
- [64]. Wang J., Li Y., Huang Y., Seo H. J. (2010). The luminescence and stabilities of Sm^{2+} ions doped in $\text{LiBaB}_9\text{O}_{15}$. *Materials Chemistry and Physics*. 120(2-3), 598–602. doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.12.009

- [65]. Rayappan I. A., Marimuthu K. (2013). Structural and luminescence behavior of the Er³⁺ doped alkali fluoroborate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 367 (1), 43–50. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.02.016
- [66]. Jiangting S., Jiahua Z., Baojiu C., Shaozhe L., Xinguang R., Xiaju W. (2005). *J. Rare Earths*, 23 (2), 157.
- [67]. Winterstein-Beckmann A., Möncke D., Palles D., Kamitsos E. I., Wondraczek L. (2013). Structure-property correlations in highly modified Sr, Mn-borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 376, 165–174. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.029>
- [68]. Swapna K., Mahamuda Sk., Srinivasa Rao A., Jayasimhadri M., Sasikala T., Rama Moorthy L. (2013). Optical absorption and luminescence characteristics of Dy³⁺ doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses for lasing materials and white LEDs. *Journal of Luminescence*. 139, 119–124. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.02.035>
- [69]. Swapna K., Mahamuda Sk., Srinivasa Rao A., Jayasimhadri M., Sasikala T., Rama Moorthy L. (2013). Visible fluorescence characteristics of Dy³⁺ doped zinc alumino bismuth borate glasses for optoelectronic devices. *Ceramics International*. 39(7), 8459–8465. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.04.028
- [70]. Swapna K., Mahamuda Sk., Srinivasa Rao A., Jayasimhadri M., Sasikala T., Rama Moorthy L. (2014). Visible luminescence characteristics of Sm³⁺ doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses. *Journal of Luminescence* 146, 288–294. doi: 10.1016/j.jlumin.2013.09.035
- [71]. Rajesh, D., Dhamodhara Naidu M., Ratnakaram YC., Balakrishna A. (2014). Ho³⁺-doped strontium-aluminium-bismuth-borate glasses for green light emission. *Luminescence*. 29(7), 854–860. doi: 10.1002/bio.2632
- [72]. Xiong H. H., Shen L. F., Pun E. Y. B., Lin H. (2014). High-efficiency fluorescence radiation of Dy³⁺ in alkaline earth borate glasses. *Journal of Luminescence*. 153, 227–232. doi: 10.1016/j.jlumin.2014.03.029
- [73]. Sailaja B., Joyce Stella R., Thirumala Rao G., Jaya Raja B., Pushpa Manjari V., Ravikumar R. V. S. S. N. (2015). Physical, structural and spectroscopic investigations of Sm³⁺ doped ZnO mixed alkali borate glass. *Journal of Molecular Structure*. 1096, 129–135. doi: 10.1016/j.molstruc.2015.05.002
- [74]. Shen L. F., Chen, B. J., Pun, E. Y. B., Lin, H. (2015). Sm³⁺-doped alkaline earth borate glasses as UV -> visible photon conversion layer for solar cells. *Journal of Luminescence*. 160, 138–144. doi: 10.1016/j.jlumin.2014.11.052
- [75]. Kocakuşak S., Akçay K., Ayok T., Köroğlu J., Savaşçı T. ve Tolun R. (1998). Akışkan Yataкта Bor Oksit üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi, Tübitak Araştırma Merkezi, Rapor No:KM323.
- [76]. Skoog D. A., West D. M. (1971). *Principles of Instrumental Analysis*, Second Edition, NewYork: Holt Rinehart And Winston.
- [77]. Beşergil B. (2015). *Enstrümantal Analiz*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- [78]. Rao R. B., Gerhardt R. A. (2008). Effect of alkaline earth modifier ion on the optical, magnetic and electrical properties of lithium nickel borate glasses. *Materials Chemistry and Physics*. 112 (1), 186-197. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.05.046>
- [79]. Wu L., Ji M., Wang H., Kong Y., Zhang Y. (2014). Site occupancy and photoluminescence of Sm³⁺ in K₂Sr₄(BO₃)₃:Sm³⁺ phosphors. *Optical Society of America*. 4(8), 1535-1544. doi: <https://doi.org/10.1364/OME.4.001535>
- [80]. Wang Z., Ye W., Luo X., Wang Z. (2016). Fabrication of Superhydrophobic and Luminescent Rare Earth/Polymer complex Films. *Sci Rep*. 6, 24682. doi: 10.1038/srep24682
- [81]. Damdee B., Kirdsiri K., Kaewkhao J. (2015). Optical spectroscopy of Dy³⁺ doped Lithium borate glasses for luminescence applications. 2015 4th International Conference on Instrumentation, Communications, Information Technology, and Biomedical Engineering (ICICI-BME), Bandung, Indonesia. doi: 10.1109/ICICI-BME.2015.7401374
- [82]. Öztürk E. (2017). La_{1.90}Eu_{0.10}Ru₂O₇ Sisteminin Sentezi ve Fotoluminesans Özelliklerinin İncelenmesi. *Journal of Natural and Applied Sciences*. 21(2), 505-507. doi: 10.19113/sdufbed.05237

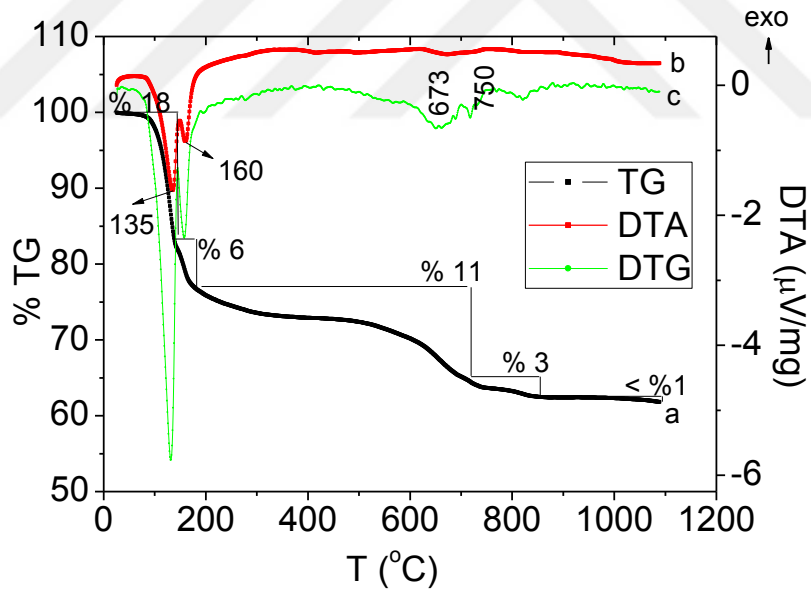
- [83]. Yılmaz İ., Güllü M., Baybura T., Erdoğan A. O. (2002). Renk Uzayları ve Renk Dönüşüm Programı(RDP). Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi. 2(2) 19-35. doi: <http://dergipark.gov.tr/akufemubid/issue/1594/19803>
- [84]. Smith T., Guild J. (1932). The C.I.E. colorimetric standards and their use. Transactions of the Optical Society. 33, 3. doi: <https://doi.org/10.1088/1475-4878/33/3/301>
- [85]. Pepe Y. (2014). Tm_2O_3 ve Er_2O_3 Katkılı TeO_2-GeO_2 Cam Malzemelerin Yapısal Ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [86]. Hussain N. S., Hungerford G., El-Mallawany R., Gomes M. J. M., Lopes M. A., Ali N., Santos J. D., Buddhudu S. (2008). Absorption and Emission Analysis of RE^{3+} (Sm^{3+} and Dy^{3+}): Lithium Boro Tellurite Glasses. J. Nanoscience and Nanotechnol. 8, 1-6. doi: 10.1166/jnn.2009.NS49
- [87]. Mahato K.K., Rai D.K., Rai S.B. (1998). Optical studies of Sm^{3+} doped oxyfluoroborate glass. Solid State Communications. 108(9), 671-676. doi: [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(98\)00442-6](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(98)00442-6)
- [88]. Maheshvaran K., Veeran P.K., Marimuthu K. (2013). Structural and optical studies on Eu^{3+} doped boro-tellurite glasses. Solid State Sciences. 17, 54-62. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.11.013>
- [89]. Dos Santos J. F. M., Terra I. A. A., Astrath N. G. C., Guimarães F. B., Baesso M. L., Nunes L. A. O., Catunda T. (2015). Mechanisms of optical losses in the $^5D_4$ and $^5D_3$ levels in Tb^{3+} doped low silica calcium aluminosilicate glasses. Journal of Applied Physics 117(5). doi: <https://doi.org/10.1063/1.4906781>
- [90]. Kesavulu C. R., Silva A. C. A., Dousti M. R., Dantas N. O., Camargo A. S. S. D., Catunda T. (2015). Concentration effect on the spectroscopic behavior of Tb^{3+} ions in zinc phosphate glasses. Journal of Luminescence. 165, 77-84. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.04.012>
- [91]. Zhu C., Zhang J., Wang Z., Lin H. (2017). Excitability Of High-Energy Ultraviolet Radiation For Dy^{3+} In Antimony Phosphate Glasses. Materials Science-Poland. 32(2), 346-354. doi: 10.1515/Msp-2017-0025
- [92]. Yuan M. H., Fan H. H., Dai Q. F., Lan S., Wan X., Tie S. L. (2015). Upconversion Luminescence From Aluminoborate Glasses Doped With Tb^{3+} , Eu^{3+} and Dy^{3+} Under The Excitation Of 2.6-Mm Femtosecond Laser Pulses. Optical Society of America. 23, 17. doi: 10.1364/OE.23.021909
- [93]. Ali A. A., Shaaban H. M., Abdallah A. (2018). Spectroscopic studies of ZnO borate-tellurite glass doped with Eu_2O_3 , Orjinal Article. Journal of Materials Research and Technology. 7(3), 240-247. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.06.008>
- [94]. Duman S. (2001). $TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x}$ Yarıiletken Kristallerinin Büyütülmesi ve Yasak Enerji Aralığının Sıcaklığa Bağlı Değişiminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi. Erzurum.
- [95]. Erat S. (2007). Kimyasal Depolama Yöntemiyle Elde Edilen $CdSe$ İnce Filmlerinin Optik Özellikleri Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi. Mersin.
- [96]. Özdemir H.G. (2013). Spin Kaplama Yöntemiyle Rubrene İnce Filmlerinin Hazırlanması Ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Giresun Üniversitesi. Giresun.

EKLER

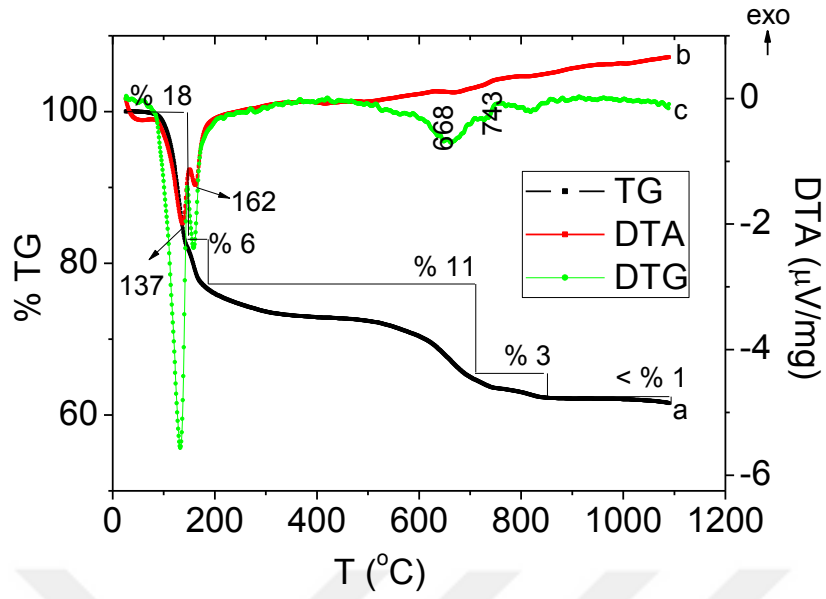
Ek 1. Toz karışımlarının TG/DTA eğrileri



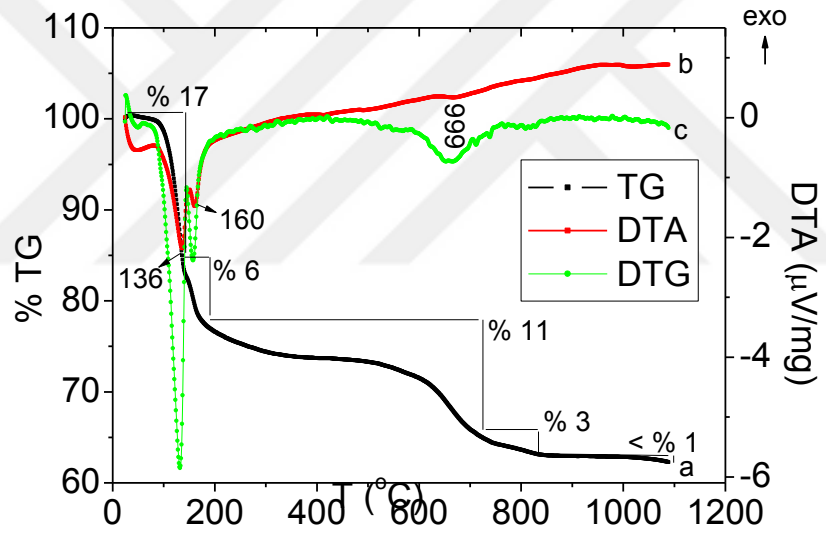
Şekil 1. D1-Sm toz karışımının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



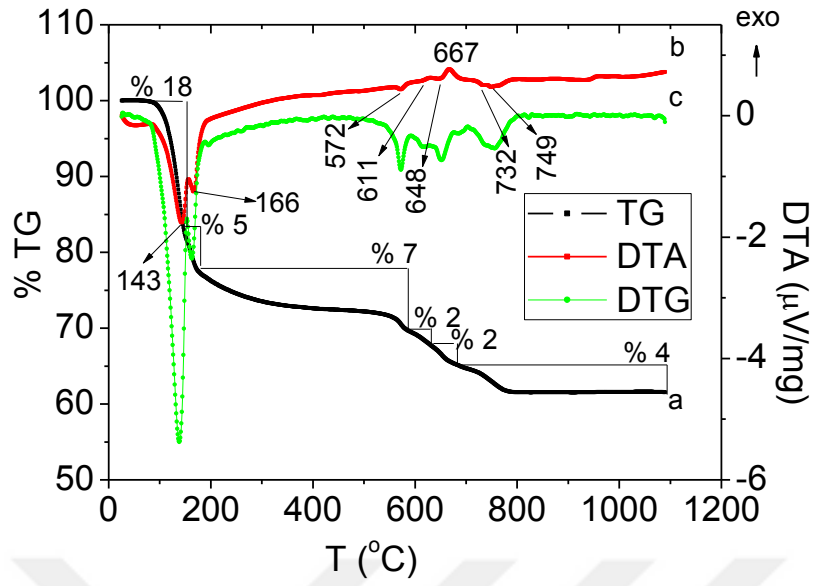
Şekil 2. D1-Eu toz karışımının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



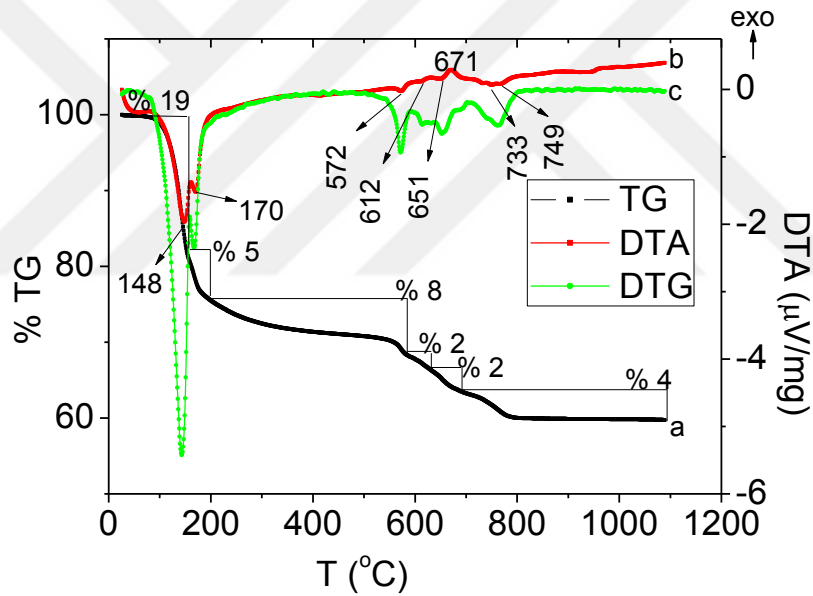
Şekil 3. D1-Tb toz karışımının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



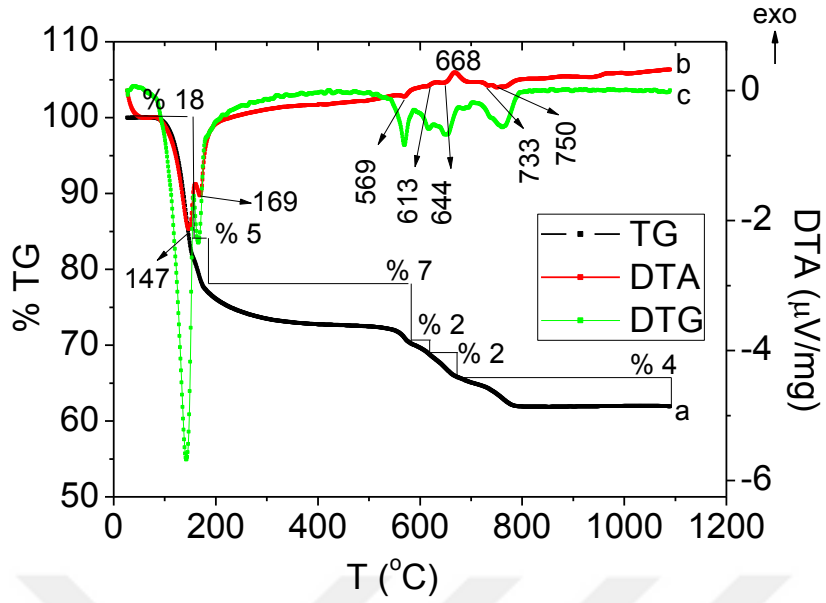
Şekil 4. D1-Dy toz karışımının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



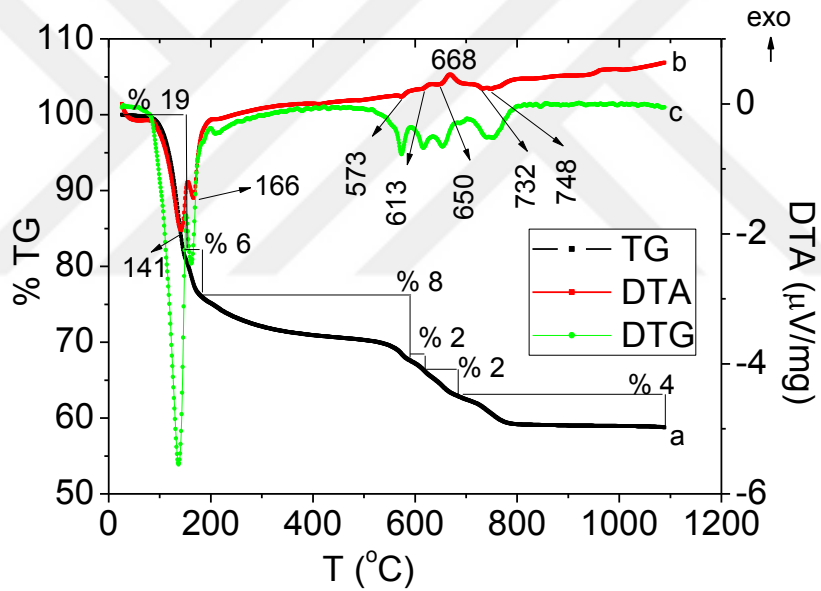
Şekil 5. D2-Sm toz karışımının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



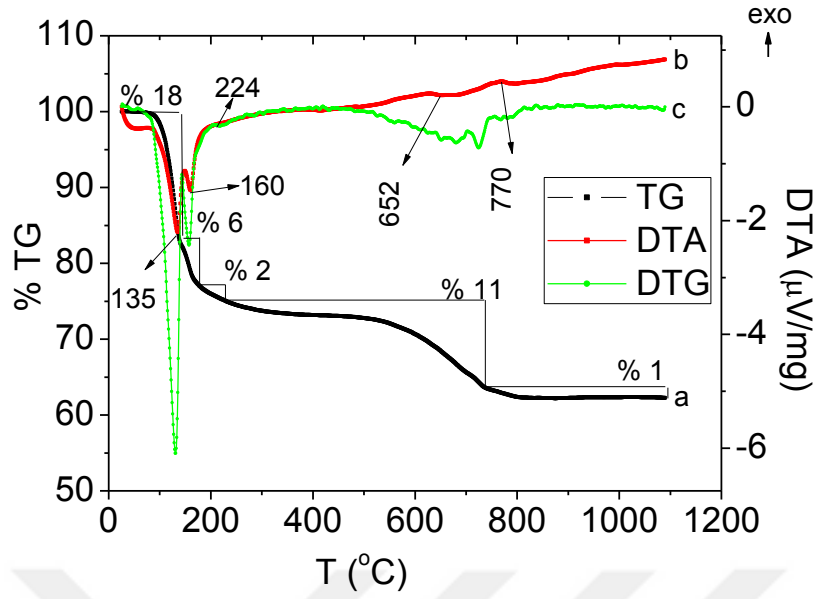
Şekil 6. D2-Eu toz karışımının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



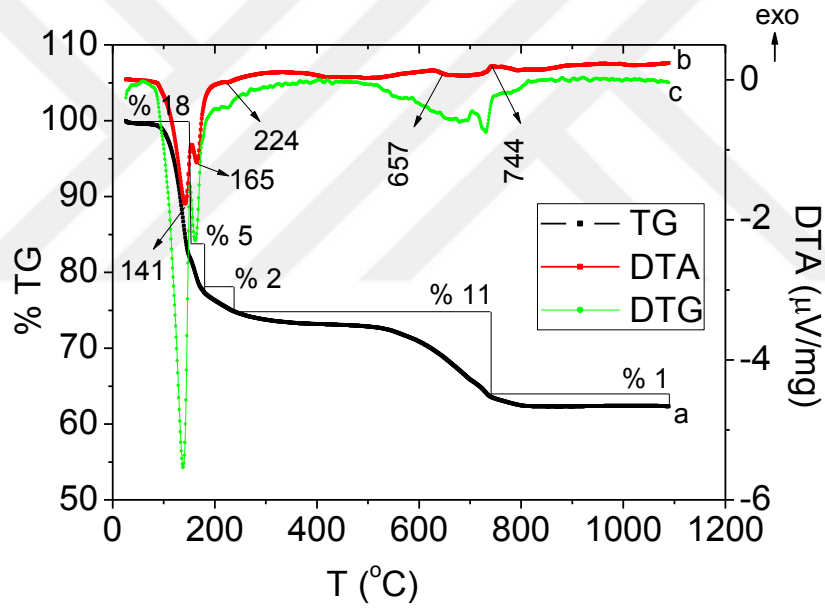
Şekil 7. D2-Tb toz karışımının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



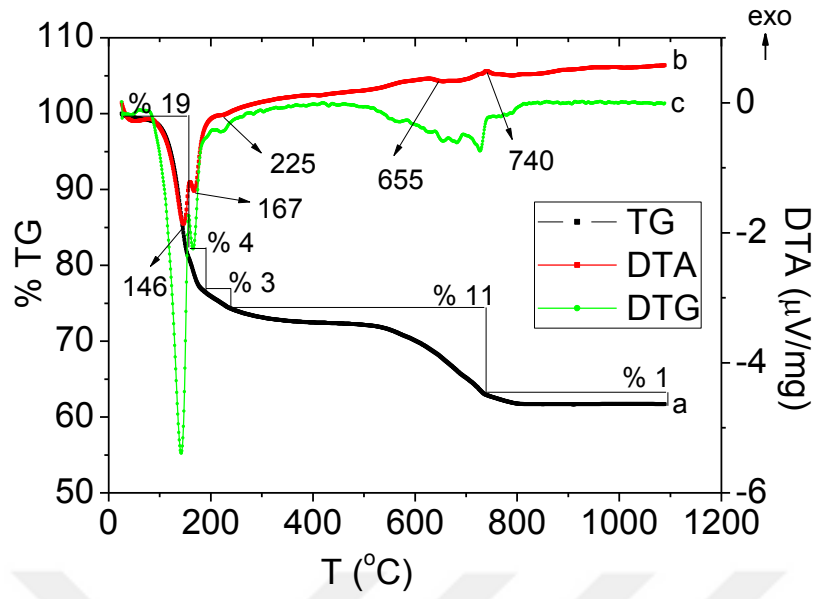
Şekil 8. D2-Dy toz karışımının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



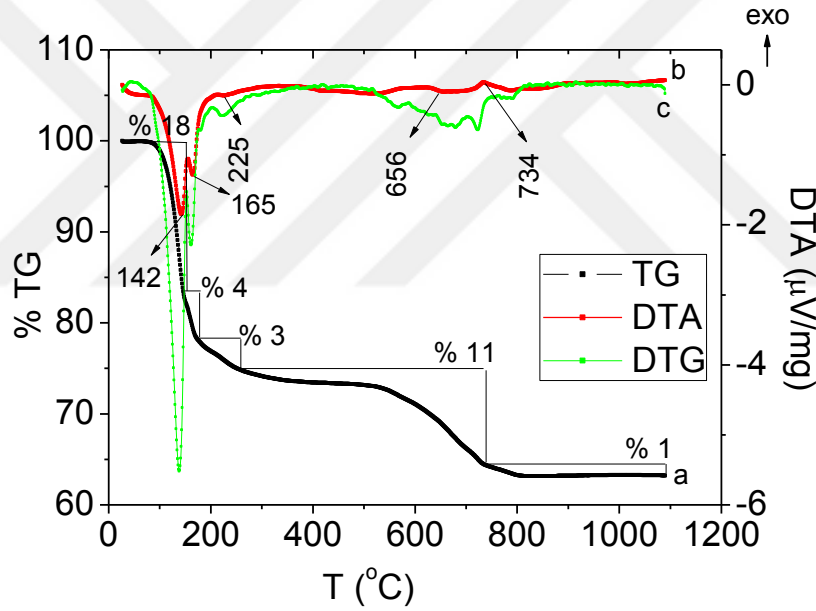
Şekil 9. D3-Sm toz karışımının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



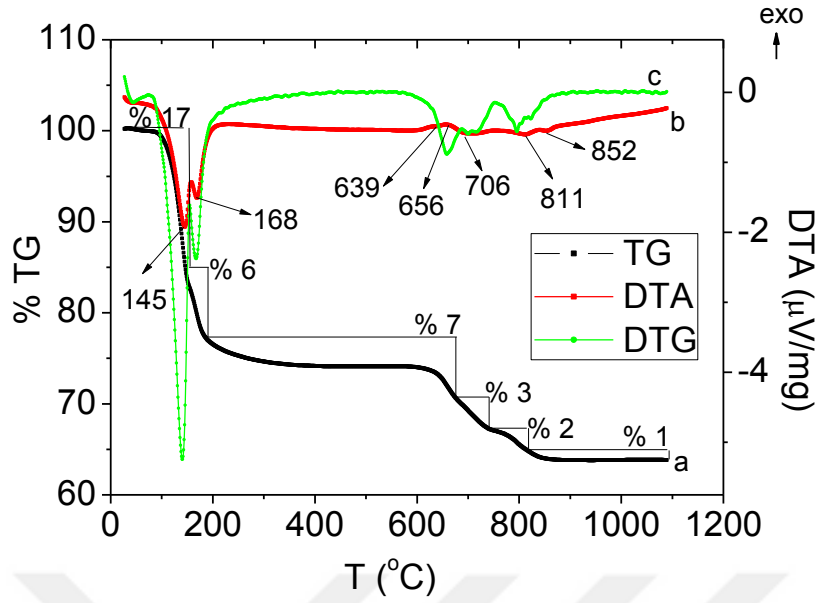
Şekil 10. D3-Eu toz karışımının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



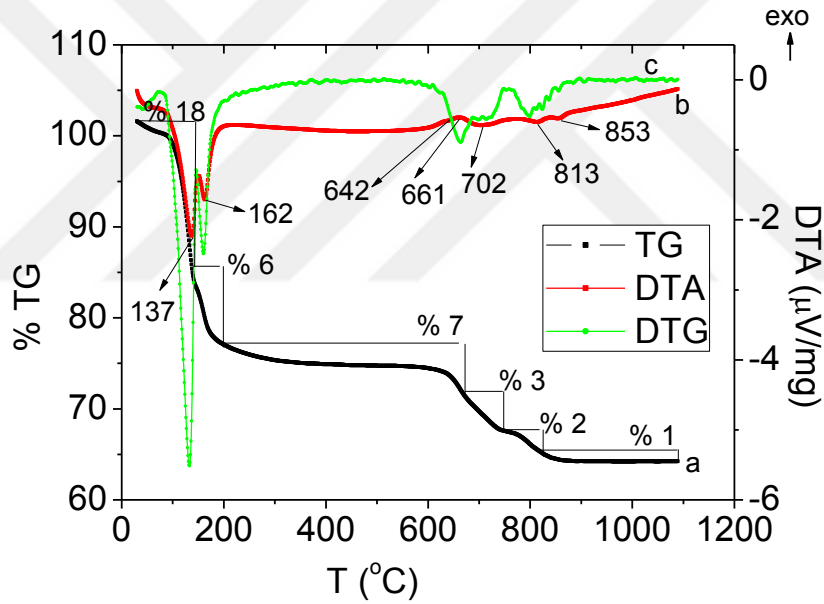
Şekil 11. D3-Tb toz karışımının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



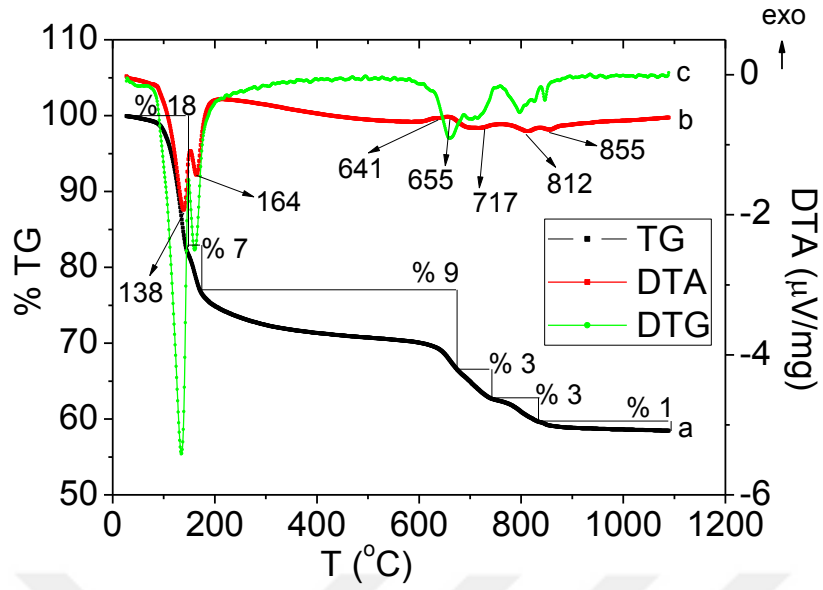
Şekil 12. D3-Dy toz karışımının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



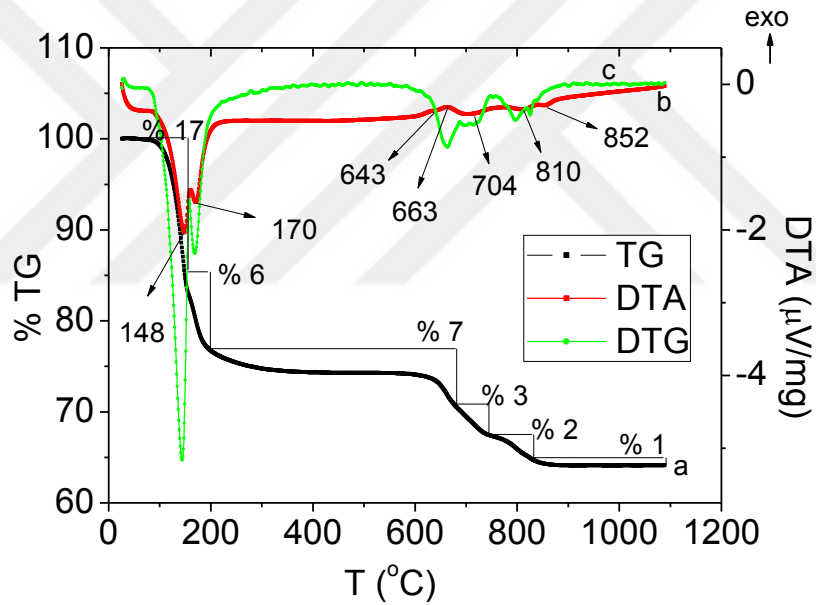
Şekil 13. D5-Sm toz karışımının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



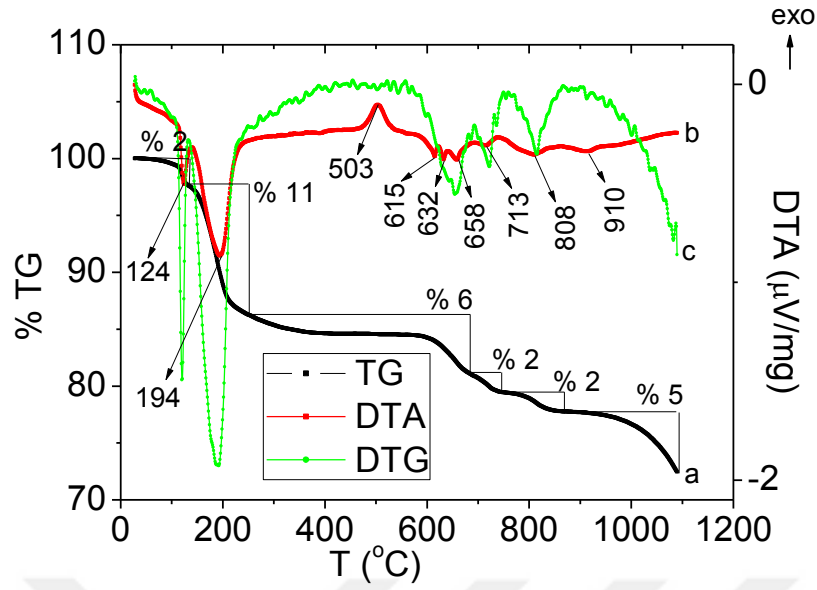
Şekil 14. D5-Eu toz karışımının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



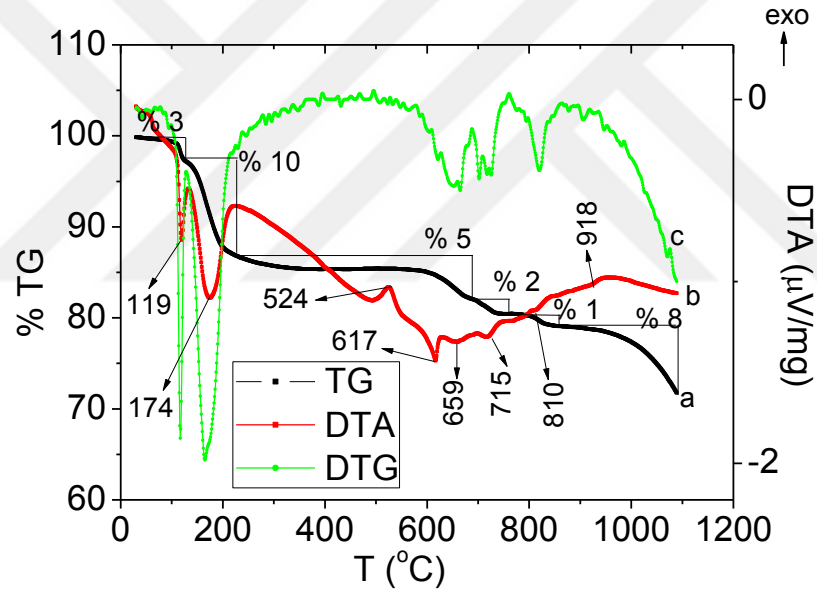
Şekil 15. D5-Tb toz karışımının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



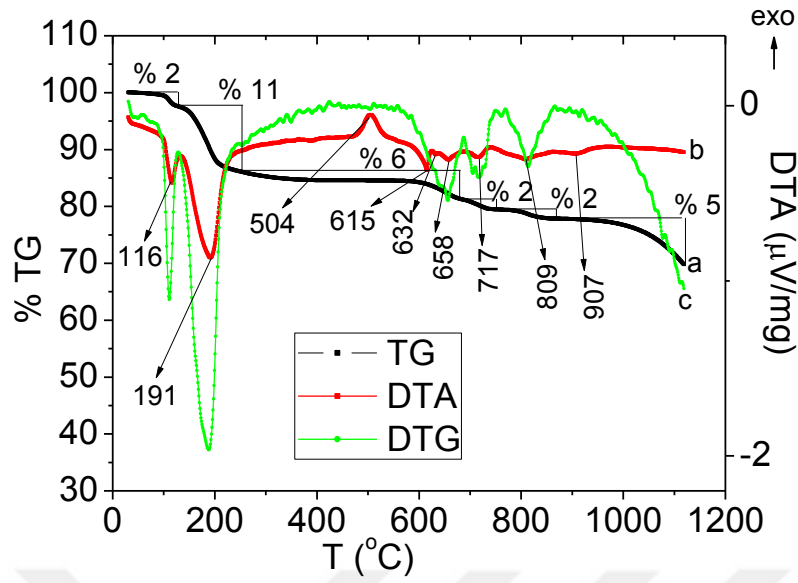
Şekil 16. D5-Dy toz karışımının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



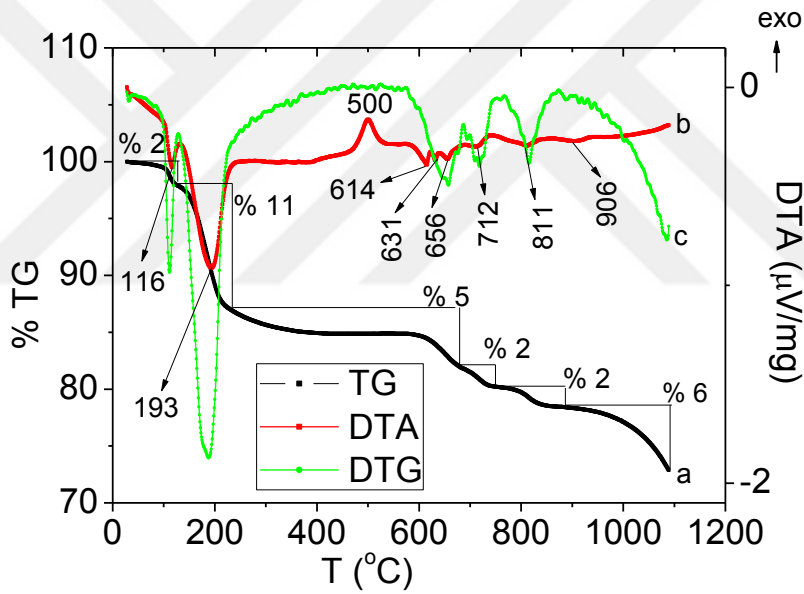
Şekil 17. D6-Sm toz karışımının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



Şekil 18. D6-Eu toz karışımının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi

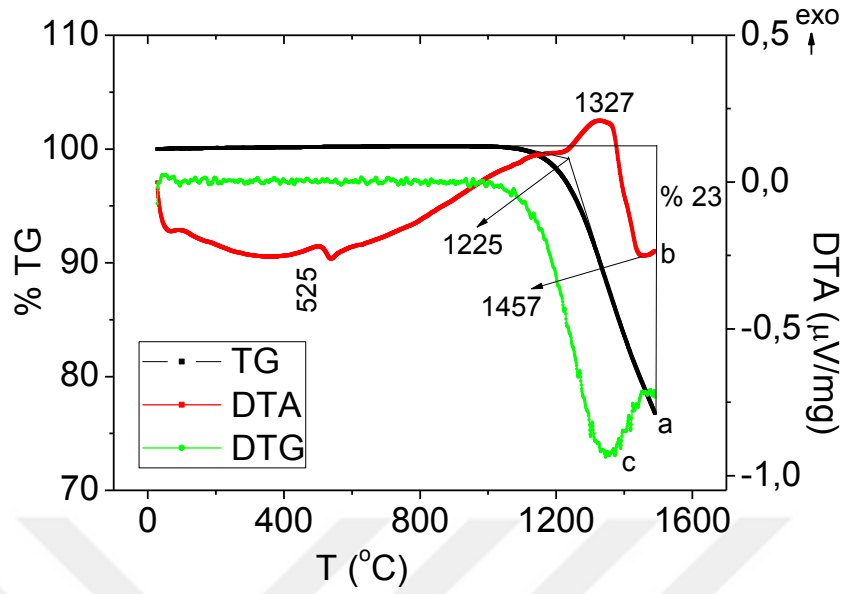


Şekil 19. D6-Tb toz karışımının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi

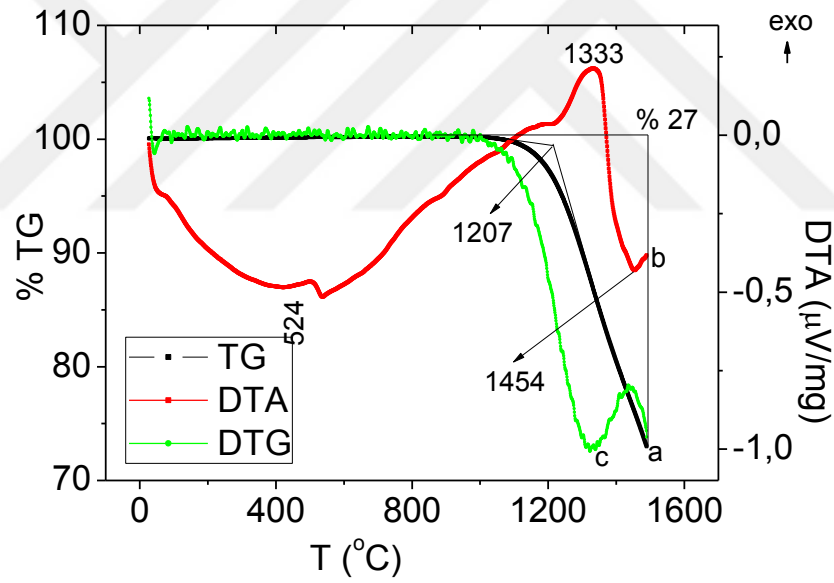


Şekil 20. D6-Dy toz karışımının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi

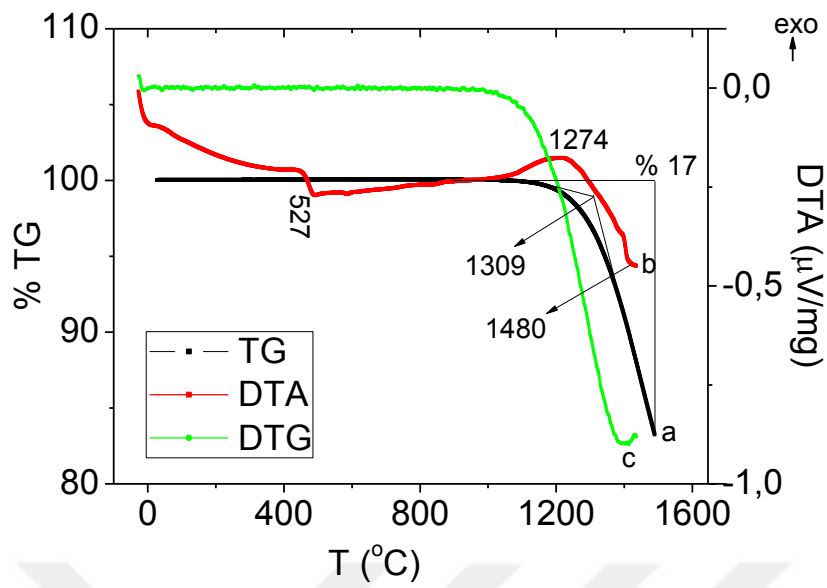
Ek 2. Camların TG/DTA diyagramları



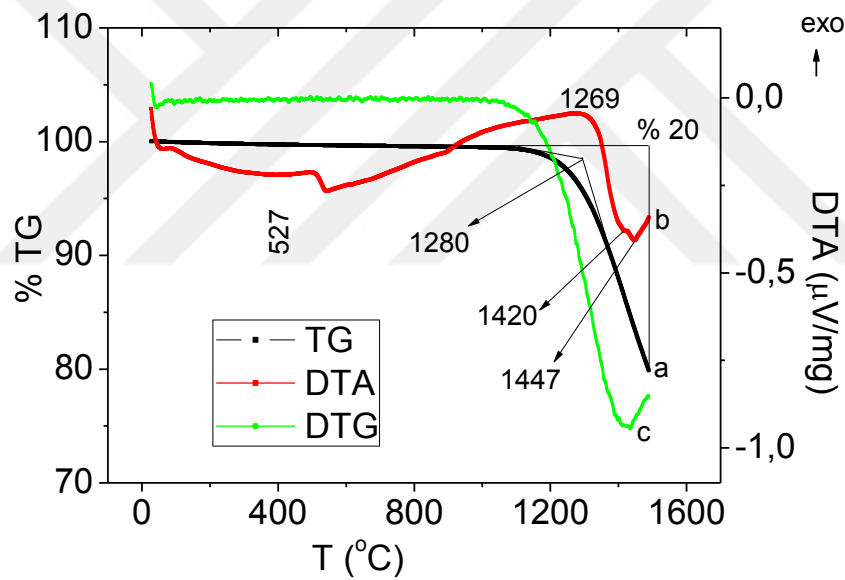
Şekil 21. D1-Sm camının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



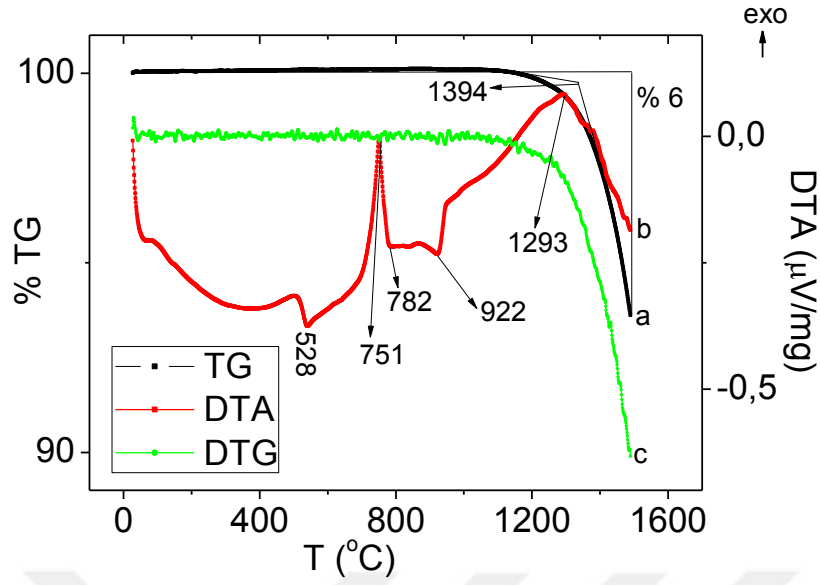
Şekil 22. D1-Eu camının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



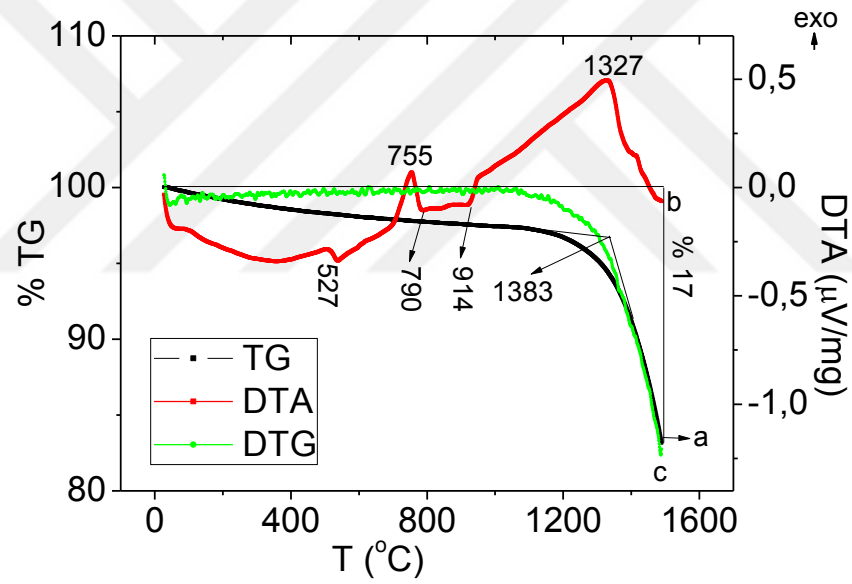
Şekil 23. D1-Tb camının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



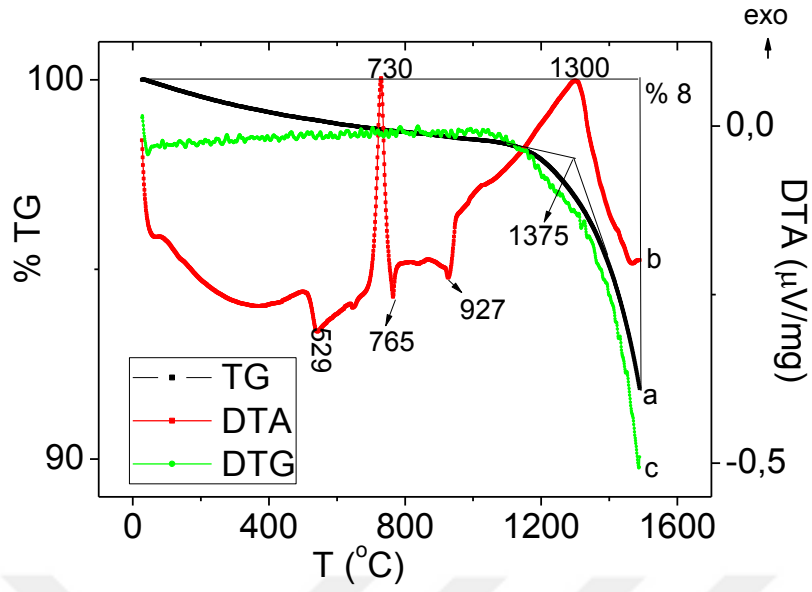
Şekil 24. D1-Dy camının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



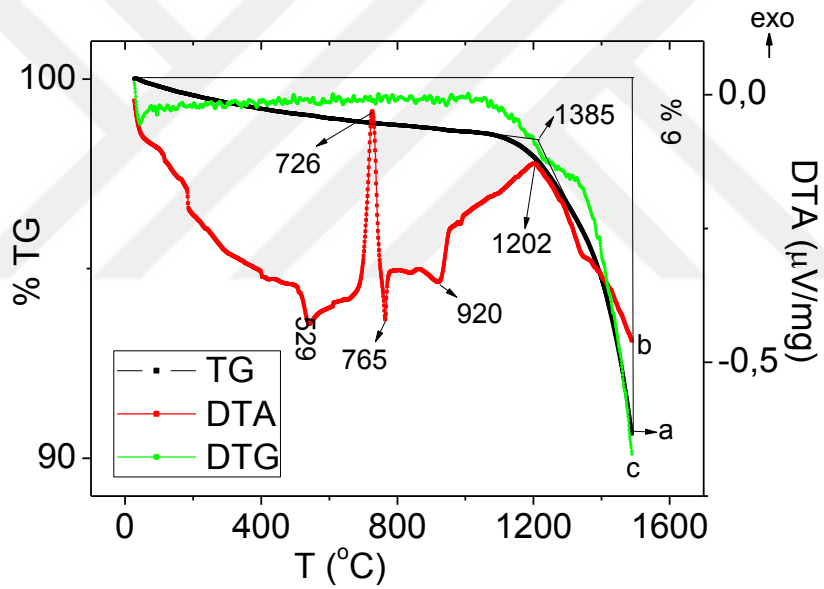
Şekil 25. D2-Sm camının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



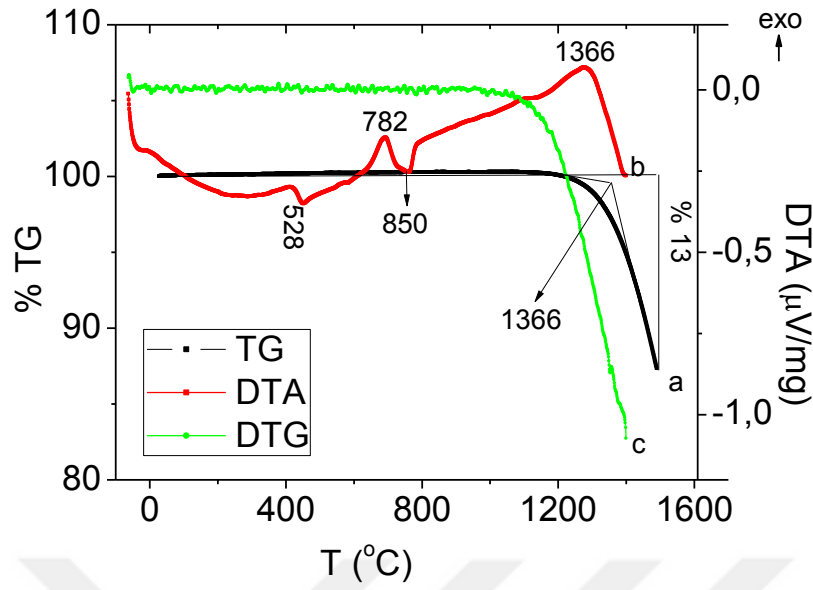
Şekil 26. D2-Eu camının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



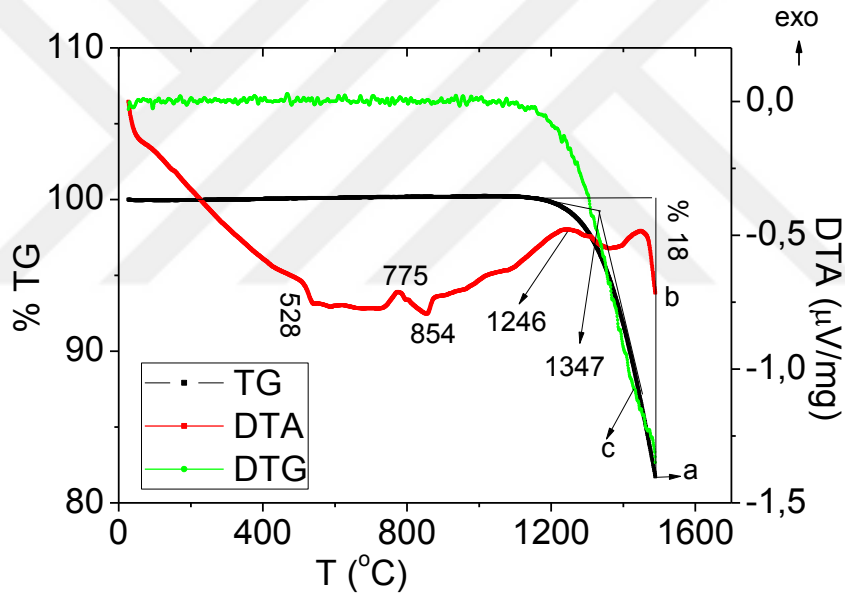
Şekil 27. D2-Tb camının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



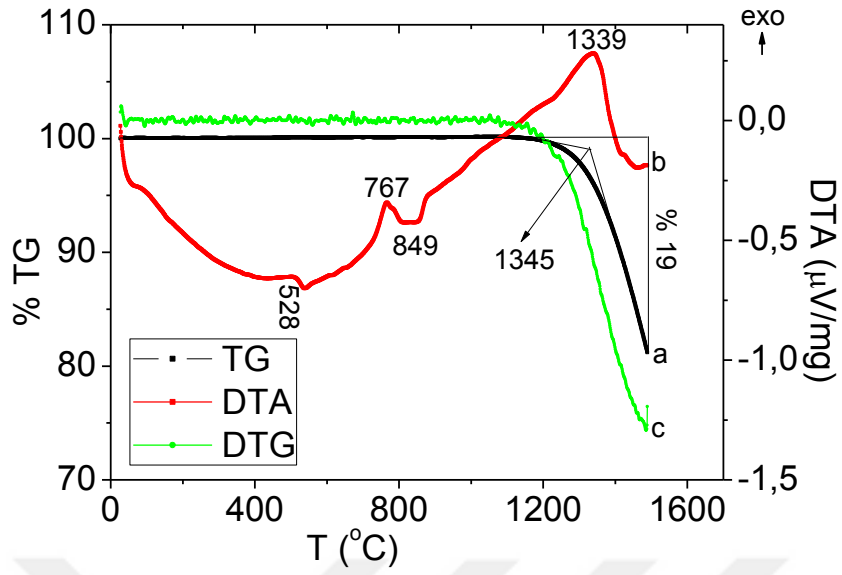
Şekil 28. D2-Dy camının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



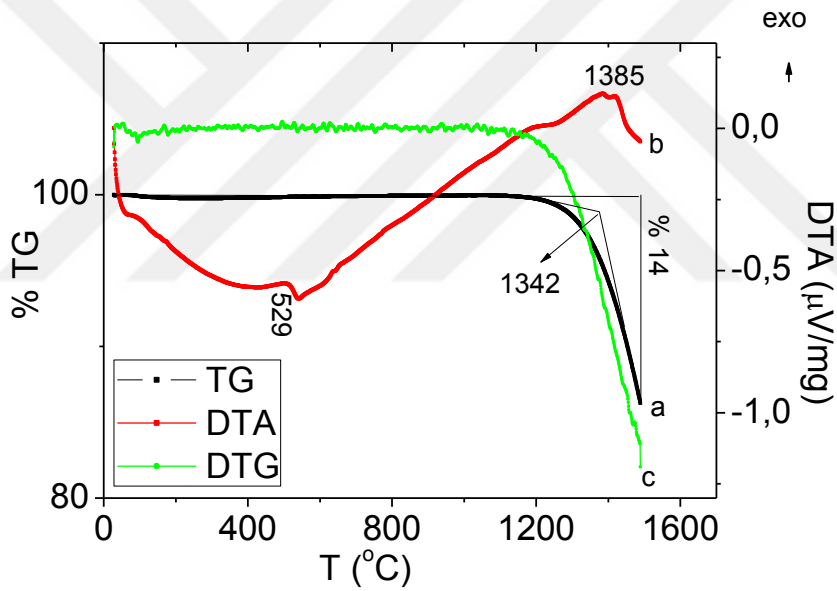
Şekil 29. D3-Sm camının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



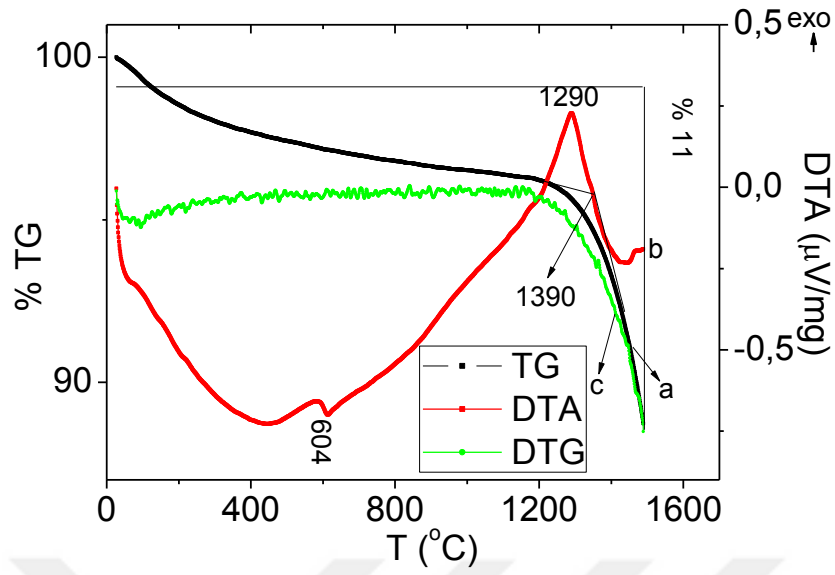
Şekil 30. D3-Eu camının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



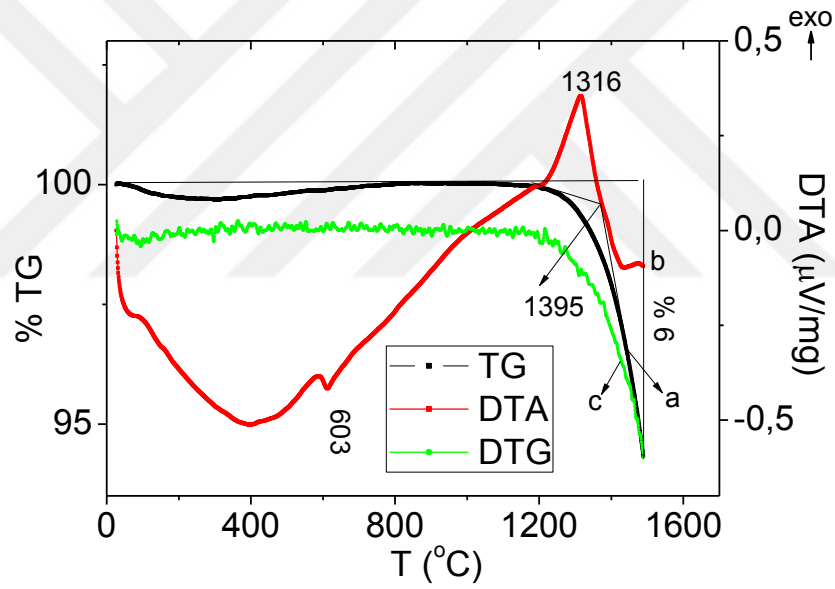
Şekil 31. D3-Tb camının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



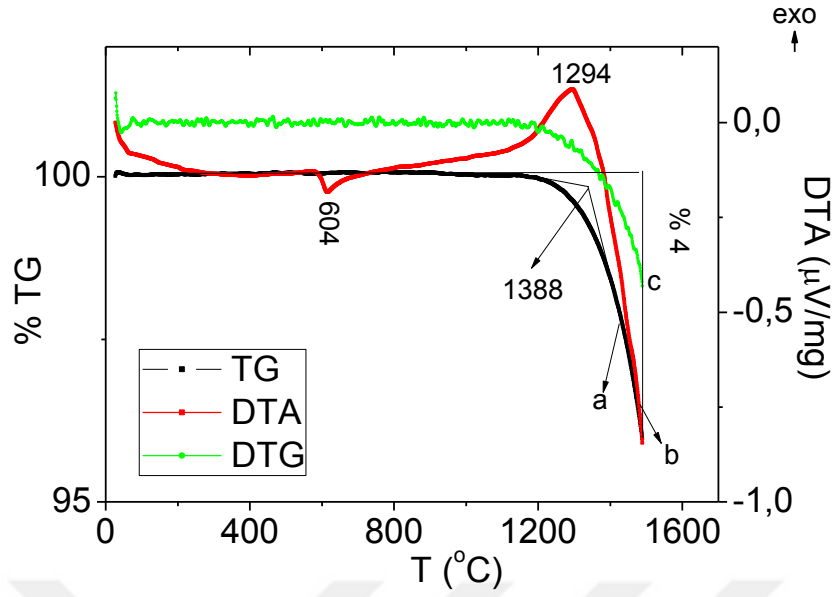
Şekil 32. D3-Dy camının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



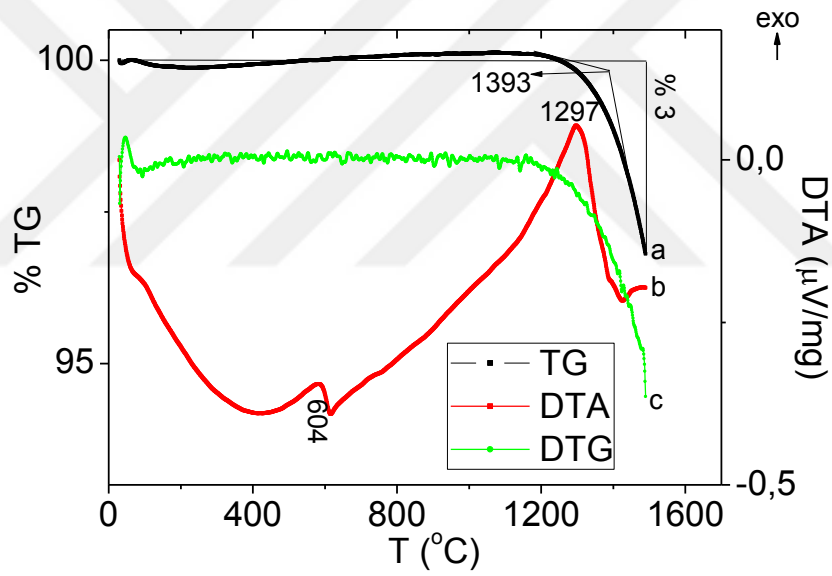
Şekil 33. D5-Sm camının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



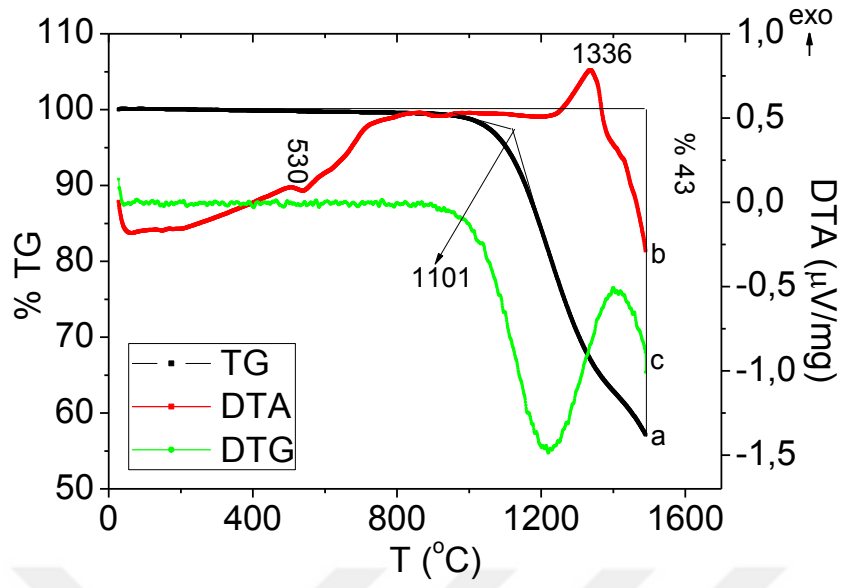
Şekil 34. D5-Eu camının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



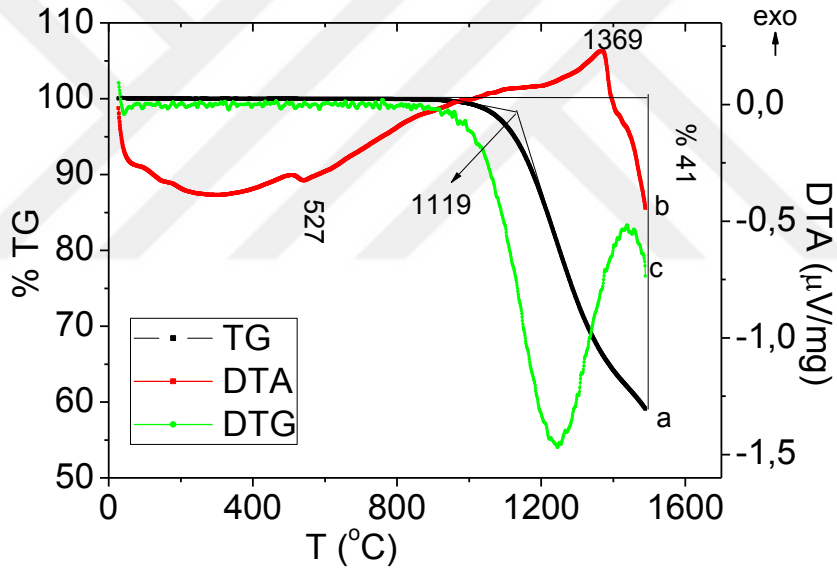
Şekil 35. D5-Tb camının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



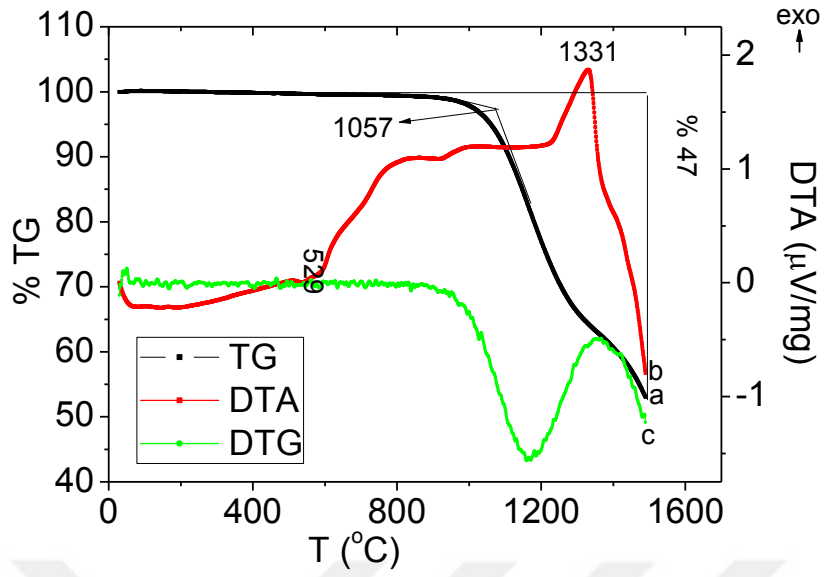
Şekil 36. D5-Dy camının TG/DTA d eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



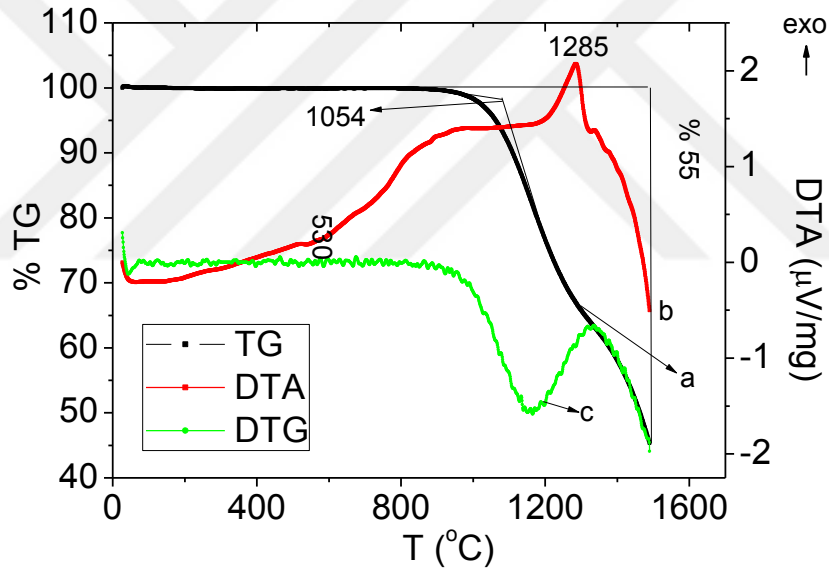
Şekil 37. D6-Sm camının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi



Şekil 38. D6-Eu camının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi

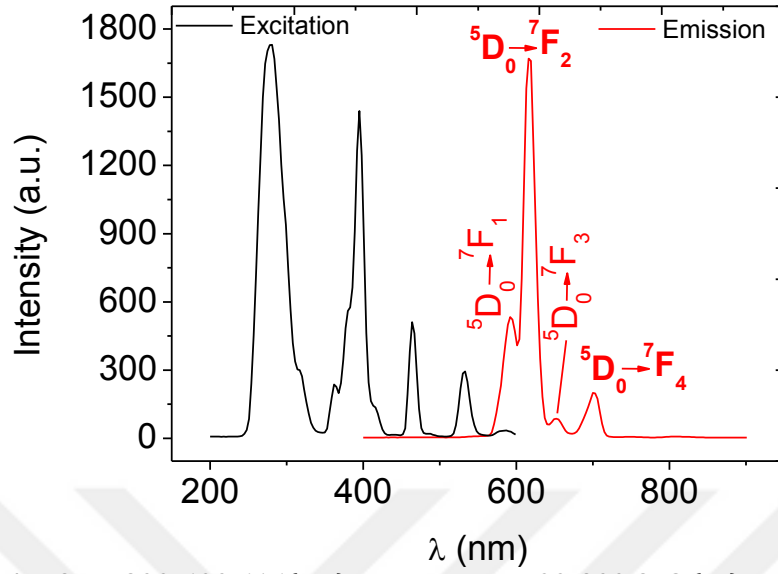


Şekil 39. D6-Tb camının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi

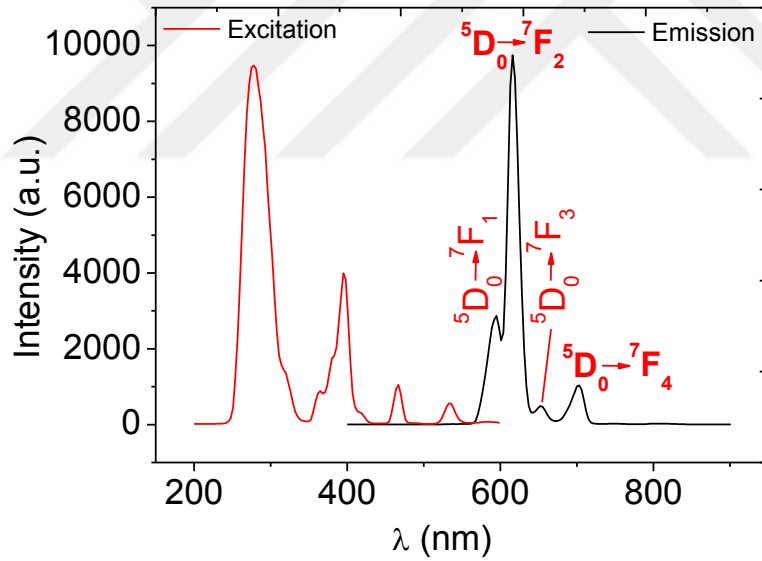


Şekil 40. D6-Dy camının TG/DTA eğrisi: a) TG, b) DTA c) DTG eğrisi

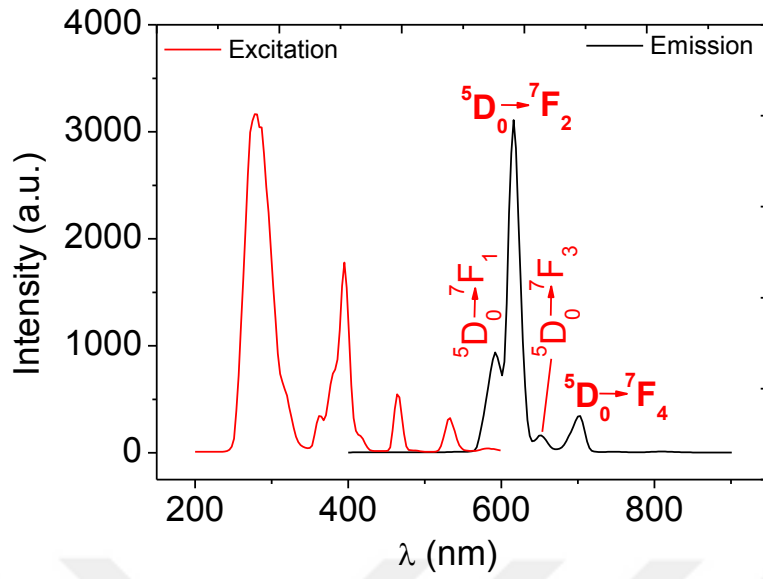
Ek 3. Luminesans Spektrumları



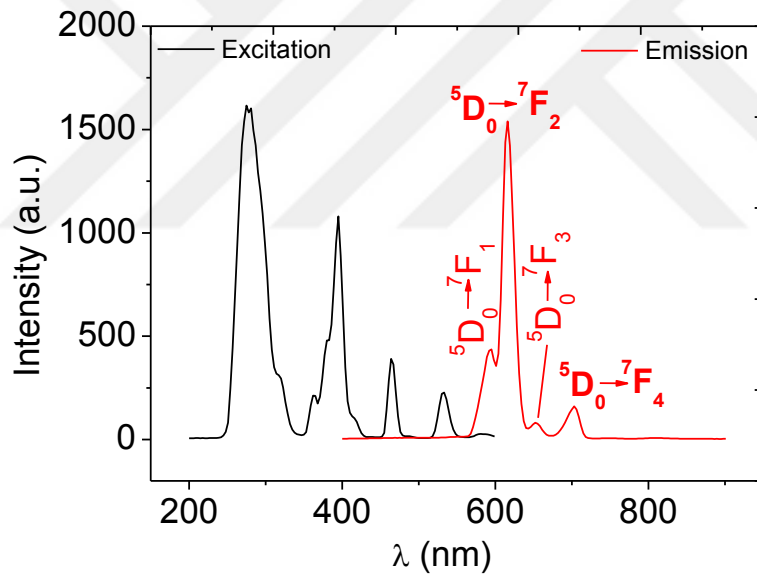
Şekil 41. D2-Eu 200-600:616(em) excitation ve 400-900:278 (ex) emission spektrumu



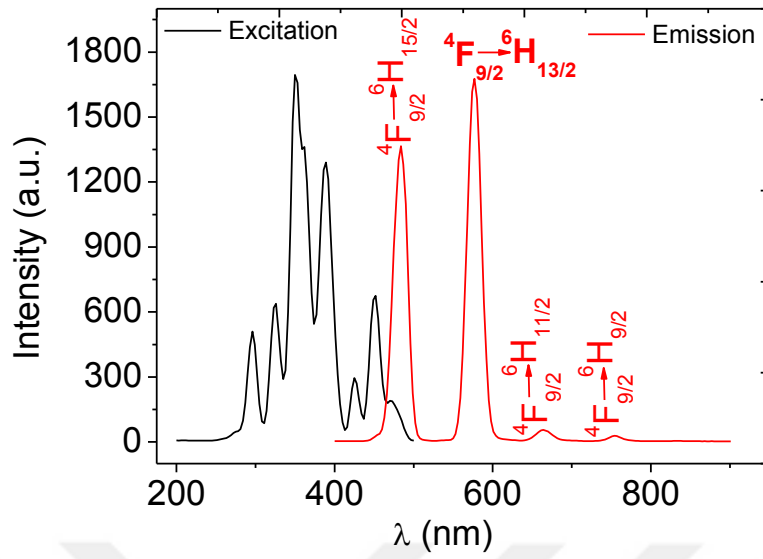
Şekil 42. D3-Eu 200-600:616(em) excitation ve 400-900:278(ex) emission spektrumu



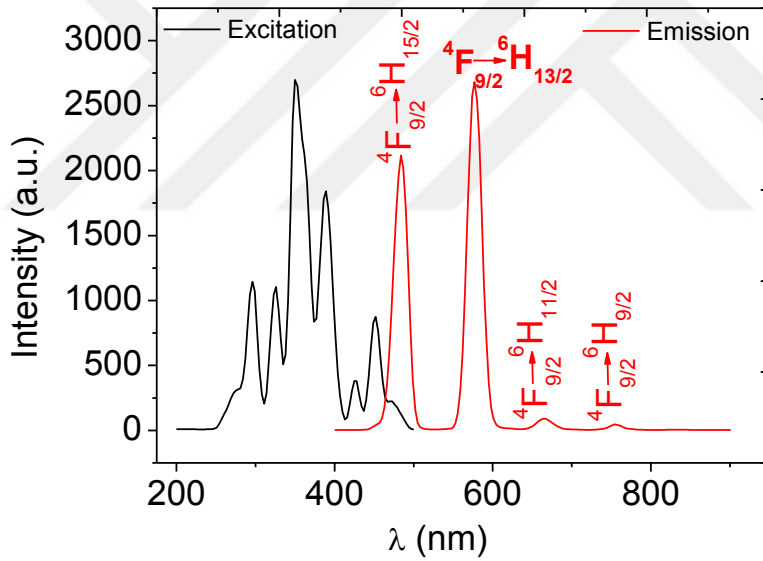
Şekil 43. D5-Eu 200-600:616(em) excitation ve 400-900:278(ex) emission spektrumu



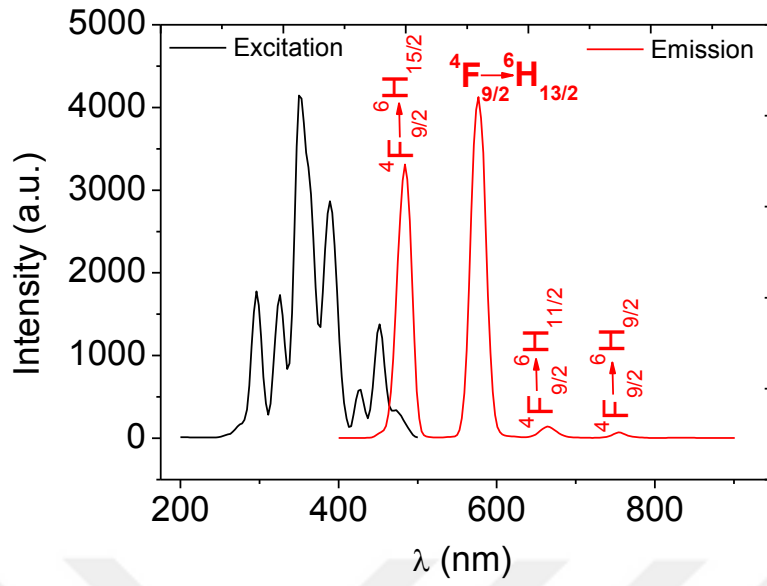
Şekil 44. D6-Eu 200-600:616(em) excitation ve 400-900:278(ex) emission spektrumu



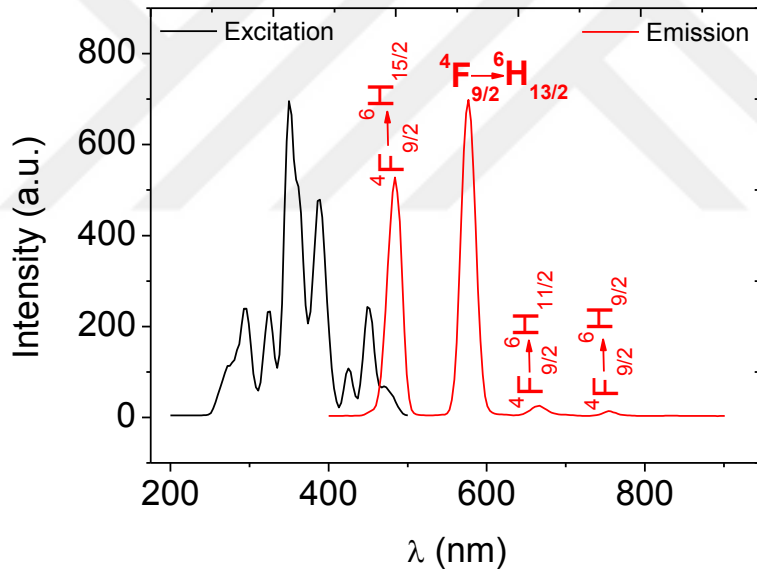
Şekil 45. D2-Dy 200-500:577(em) excitation ve 400-900:350(ex) emission spekturumu



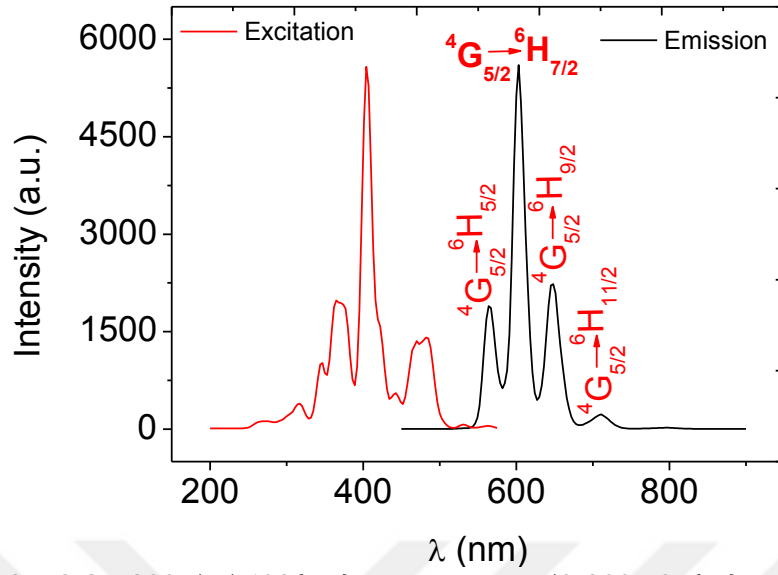
Şekil 46. D3-Dy 200-500:577(em) excitation ve 400-900:350(ex) emission spekturumu



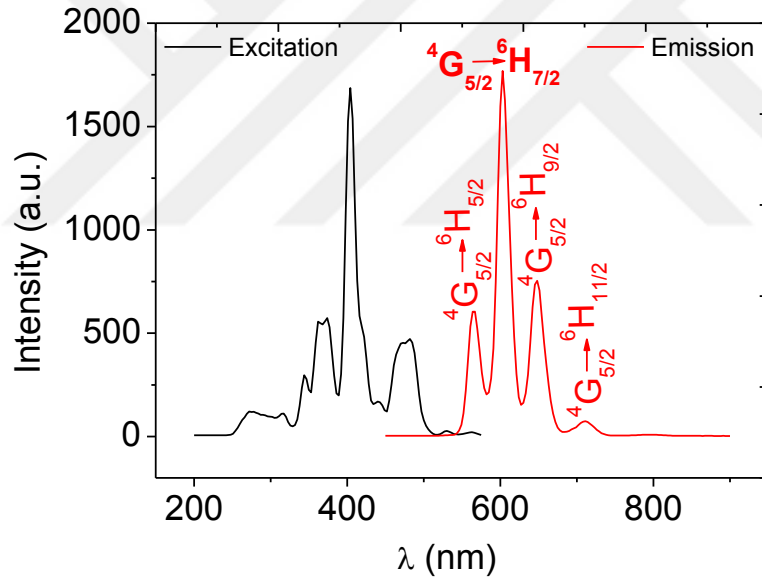
Şekil 47. D5-Dy 200-500:577(em) excitation ve 400-900:350(ex) emission spektrumu



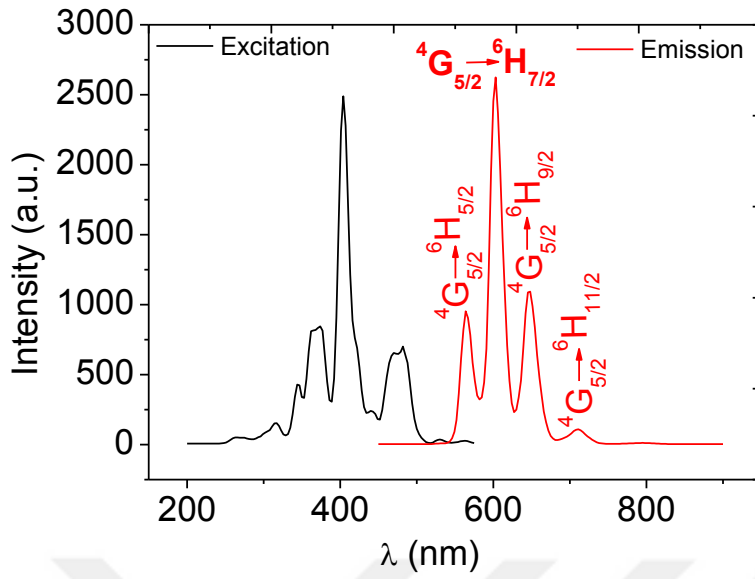
Şekil 48. D6-Dy 200-500:577(em) excitation ve 400-900:350(ex) emission spektrumu



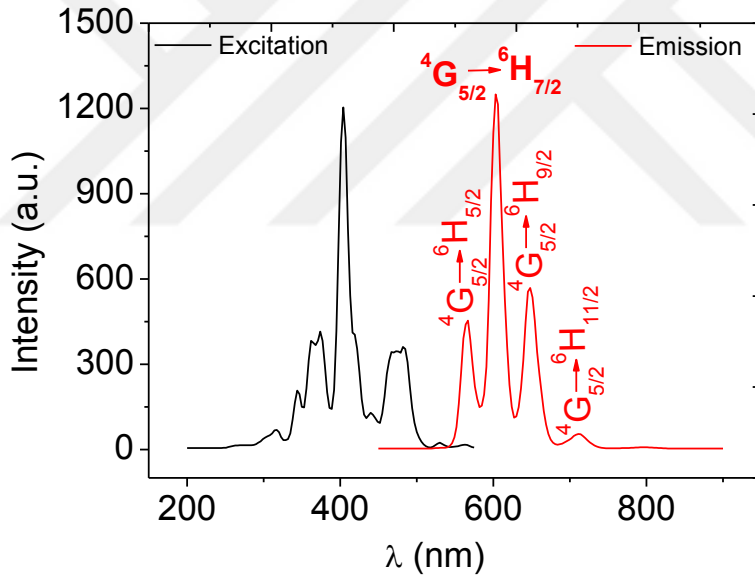
Şekil 49. D2-Sm 200-575:603(em) excitation ve 450-900:404(ex) emission spektrumu



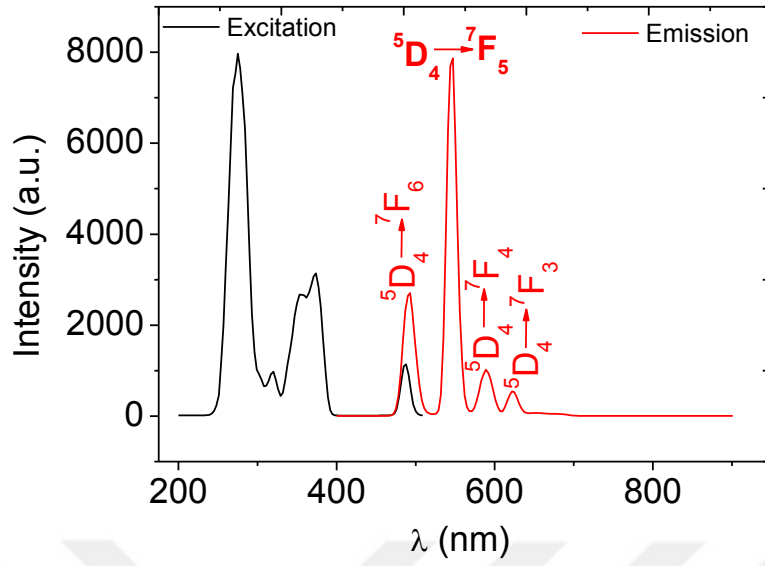
Şekil 50. D3-Sm 200-575:604(em) excitation ve 450-900:404(ex) emission spektrumu



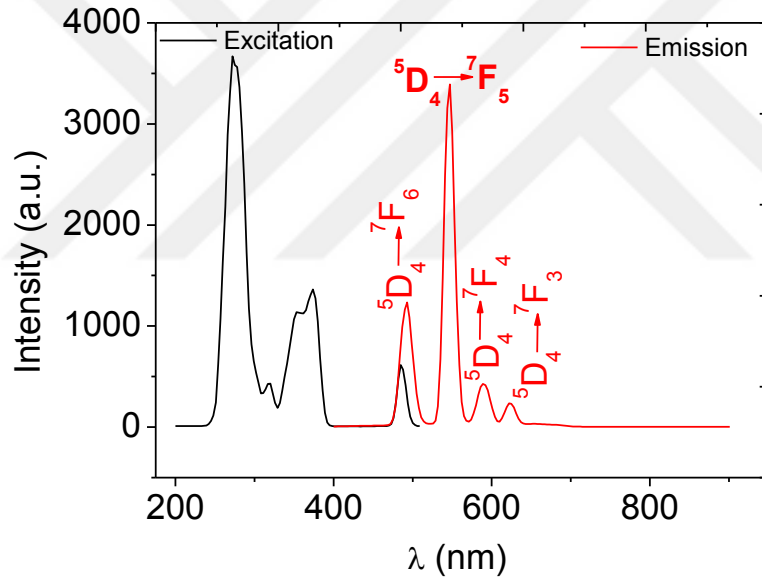
Şekil 51. D5-Sm 200-575:604(em) excitation ve 450-900:404(ex) emission spektrumu



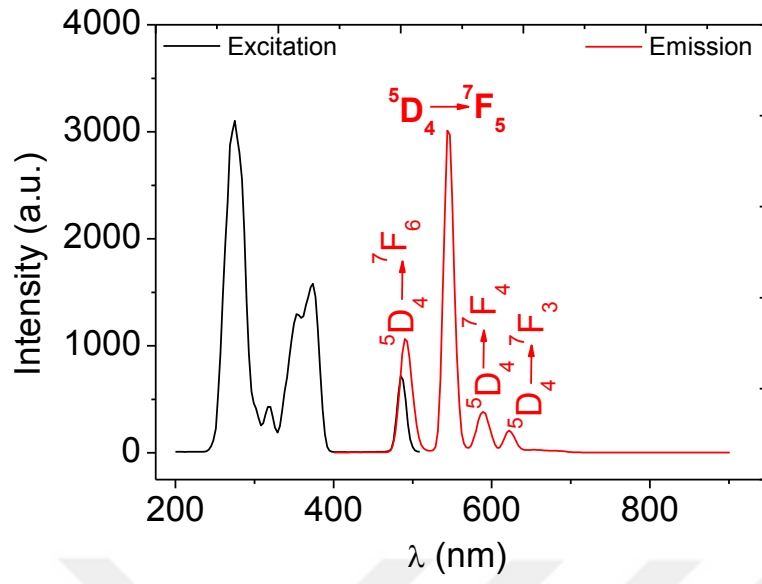
Şekil 52. D6-Sm 200-575:604(em) excitation ve 450-900:404(ex) emission spektrumu



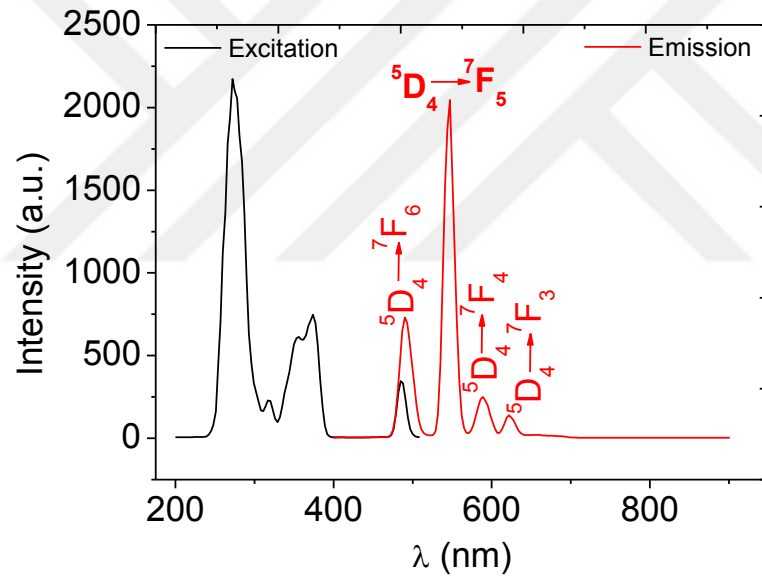
Şekil 53. D2-Tb 200-510:547(em) excitation ve 400-900:272(ex) emission spektrumu



Şekil 54. D3-Tb 200-510:547(em) excitation ve 400-900:272(ex) emission spektrumu

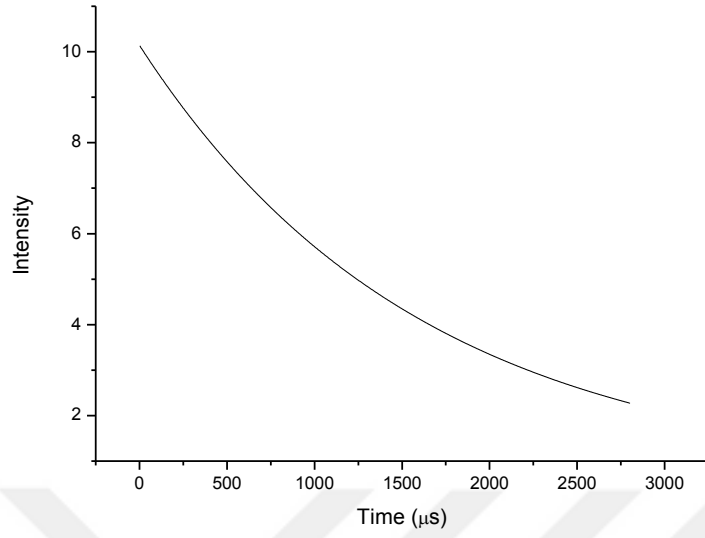


Şekil 55. D5-Tb 200-510:547(em) excitation ve 400-900:275(ex) emission spektrumu

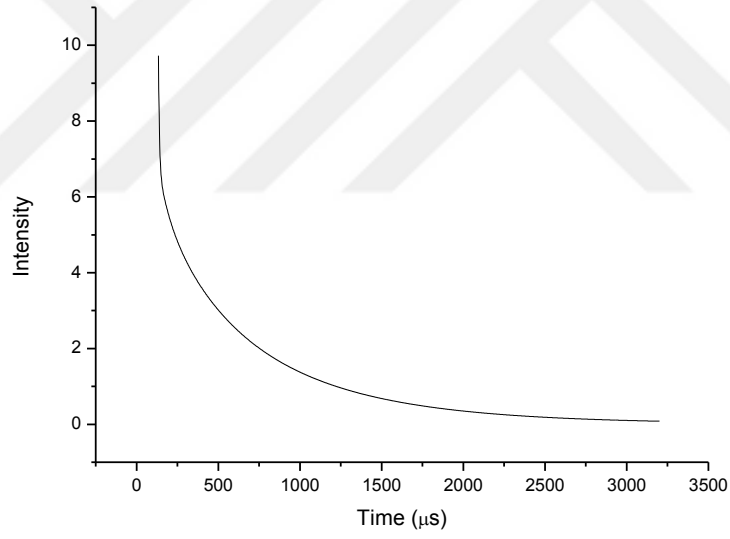


Şekil 56. D6-Tb 200-510:547(em) excitation ve 400-900:272(ex) emission spektrumu

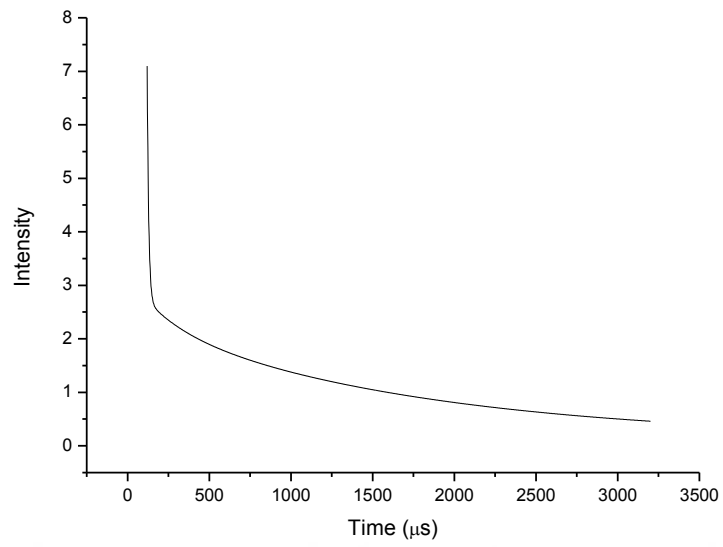
Ek 4. Örneklerin Işıma süreleri



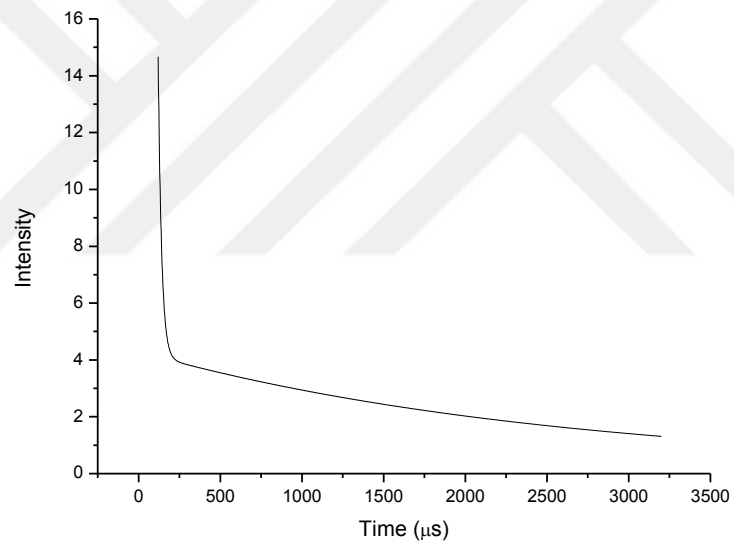
Şekil 57. D1-Eu ışıma süresi



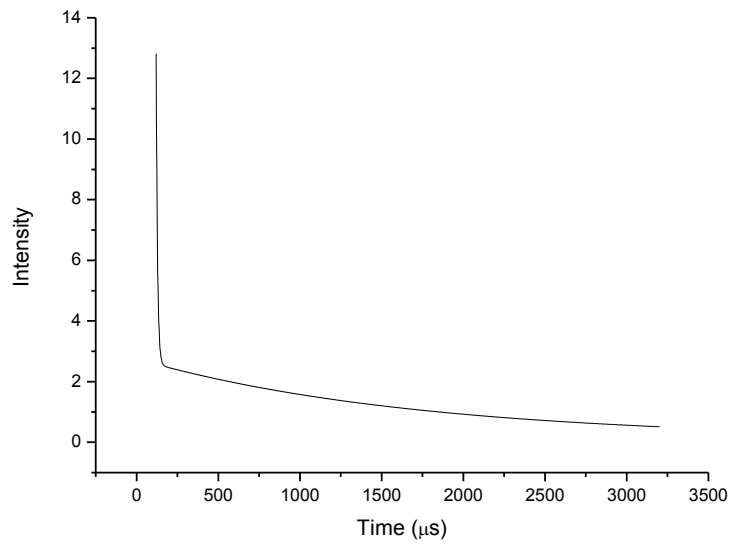
Şekil 58. D1-Dy ışıma süresi



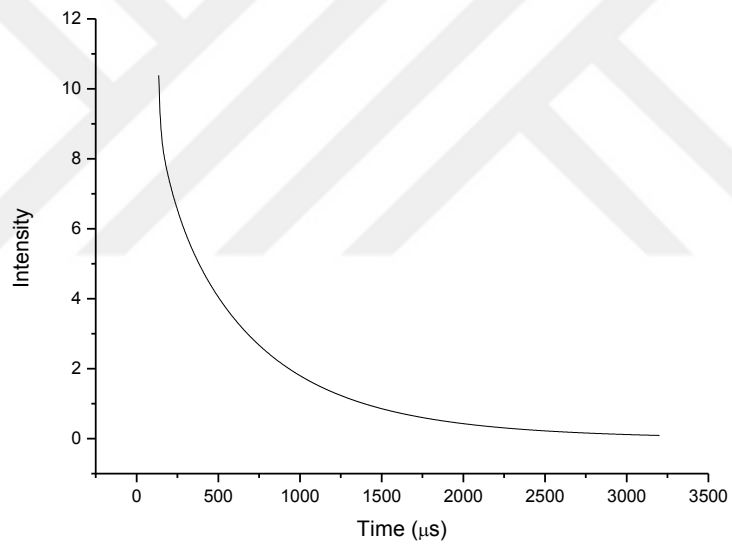
Şekil 59. D1-Sm ışıma süresi



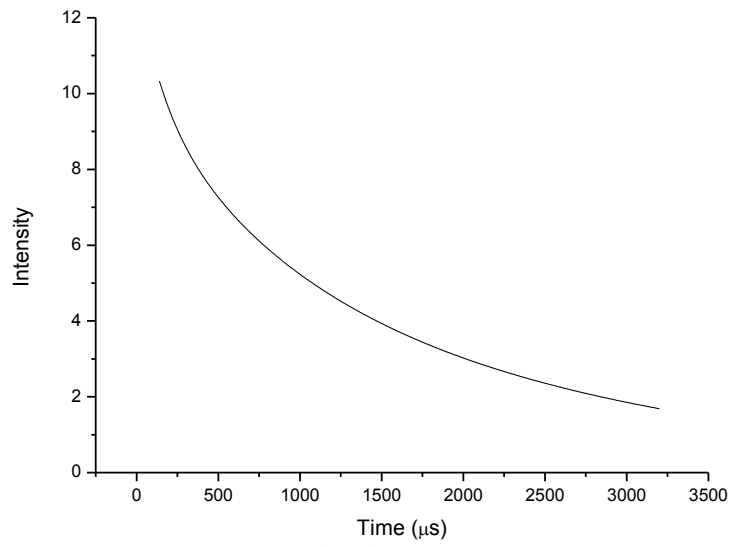
Şekil 60. D1-Tb ışıma süresi



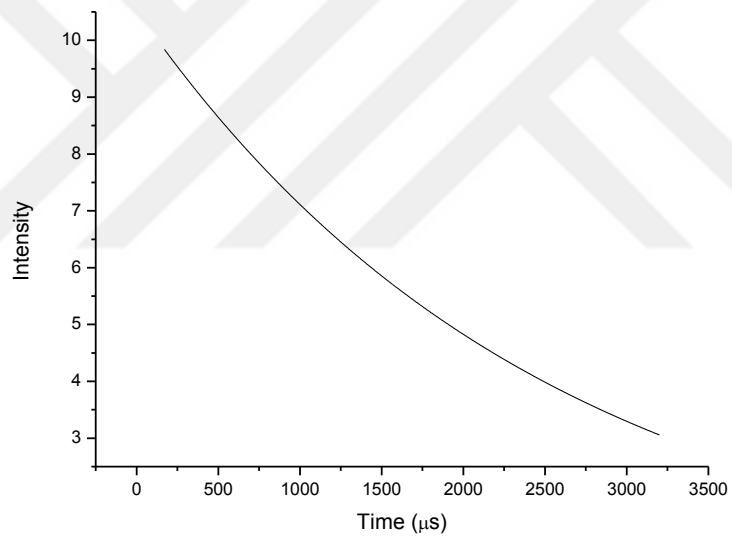
Şekil 61. D2-Eu ışıma süresi



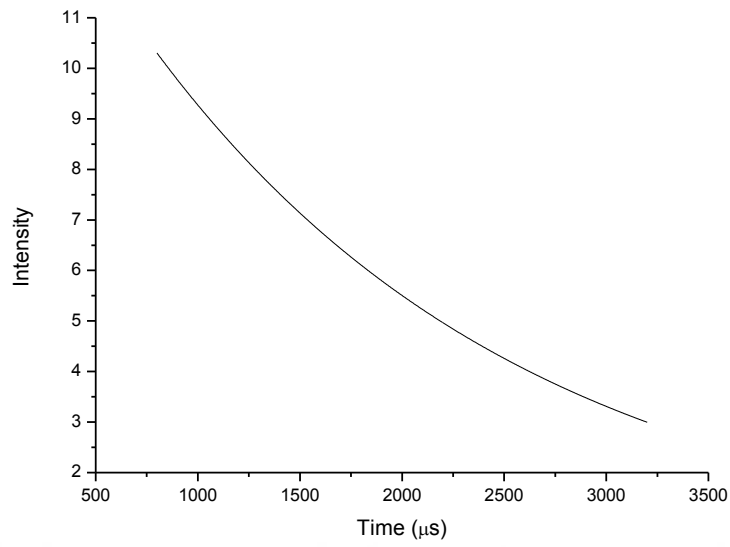
Şekil 62. D2-Dy ışıma süresi



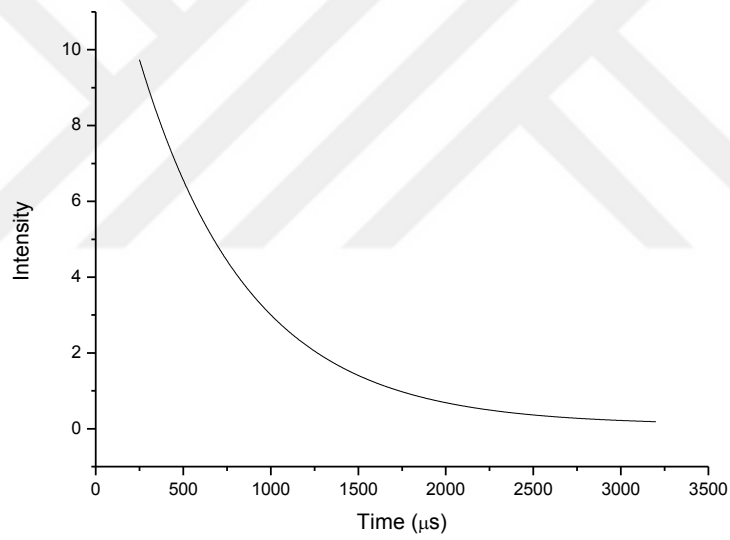
Şekil 63. D2-Sm ışıma süresi



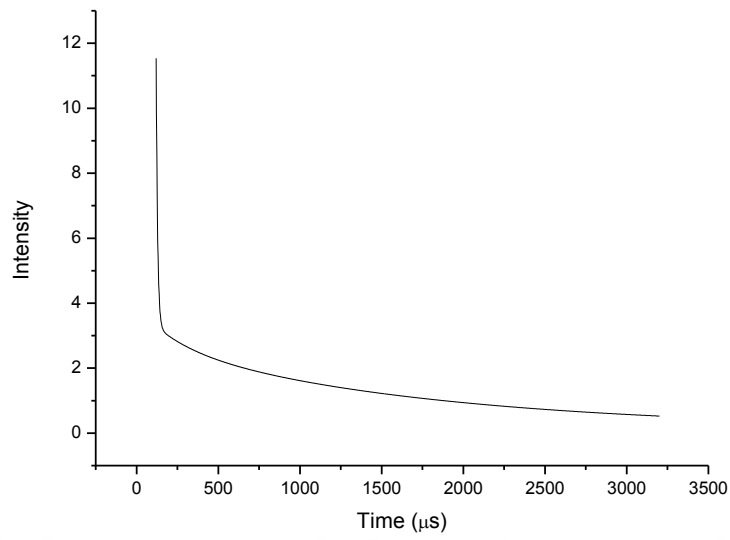
Şekil 64. D2-Tb ışıma süresi



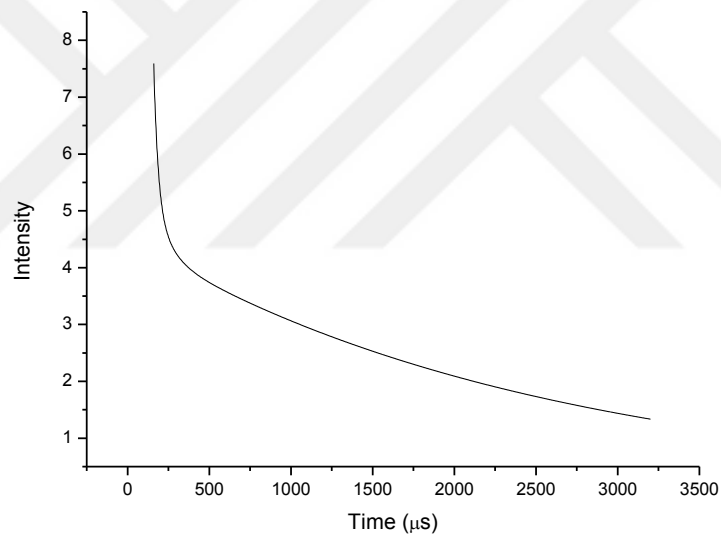
Şekil 65. D3-Eu ışıma süresi



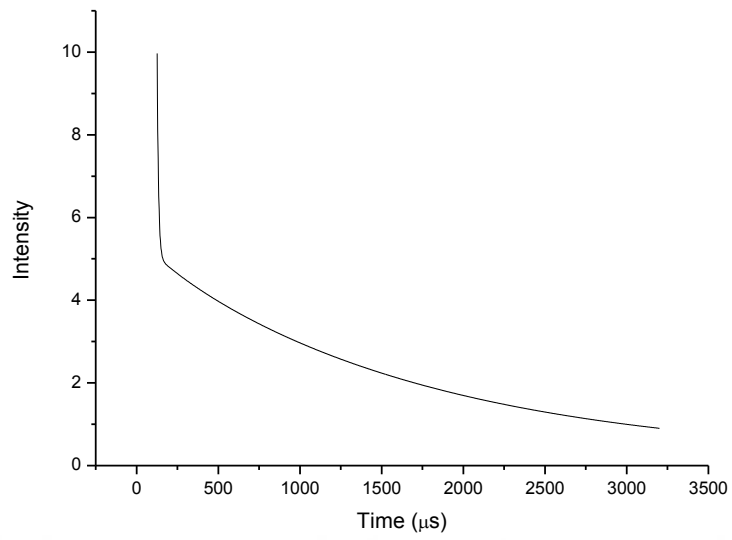
Şekil 66. D3-Dy ışıma süresi



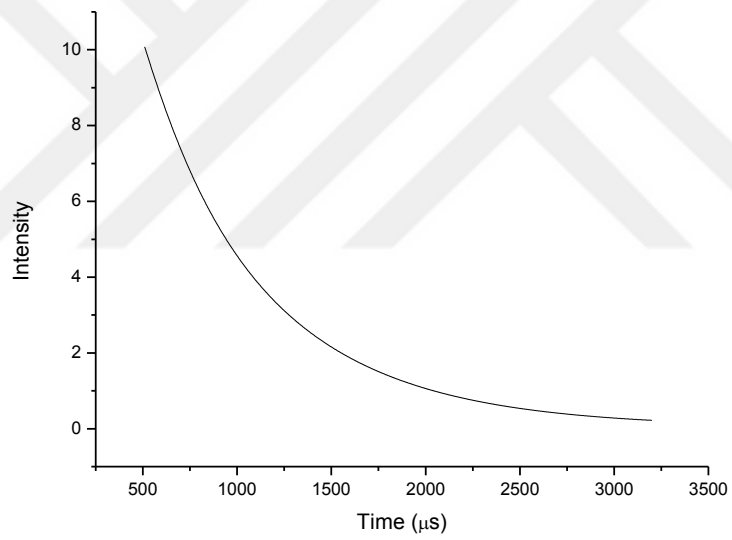
Şekil 67. D3-Sm ışıma süresi



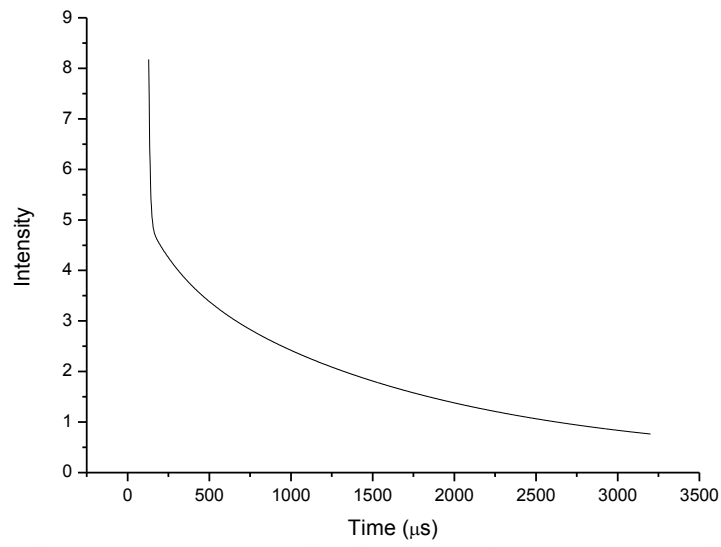
Şekil 68. D3-Tb ışıma süresi



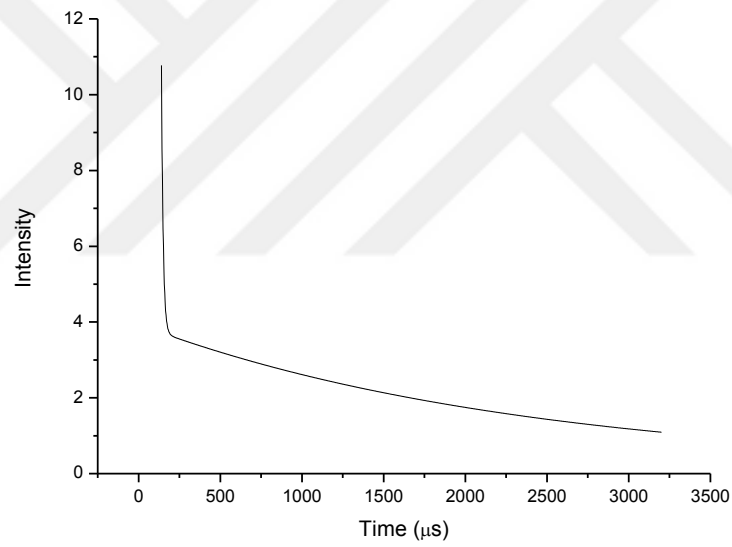
Şekil 69. D5-Eu ışıma süresi



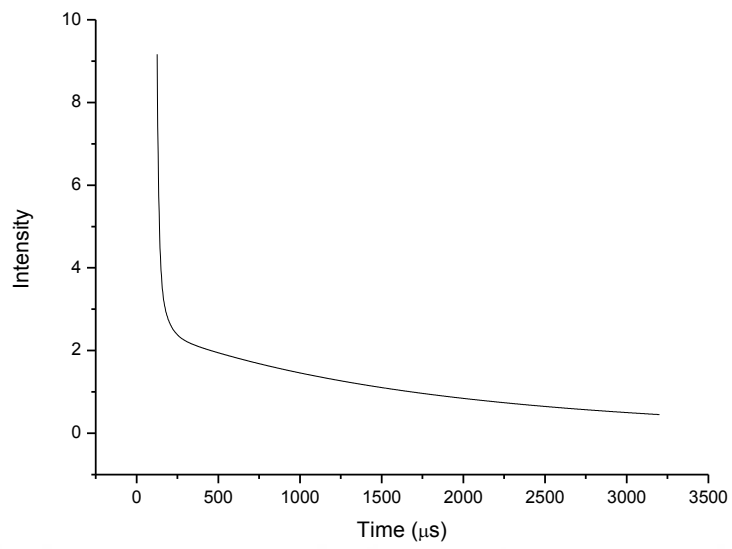
Şekil 70. D5-Dy ışıma süresi



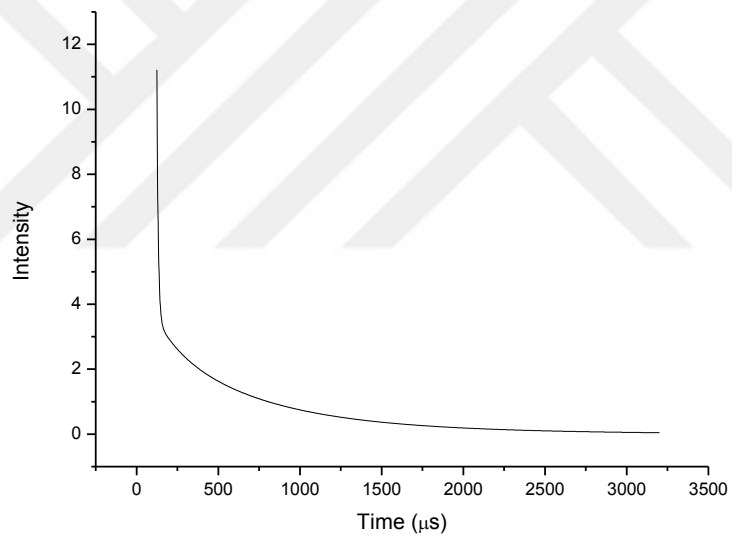
Şekil 71. D5-Sm ışıma süresi



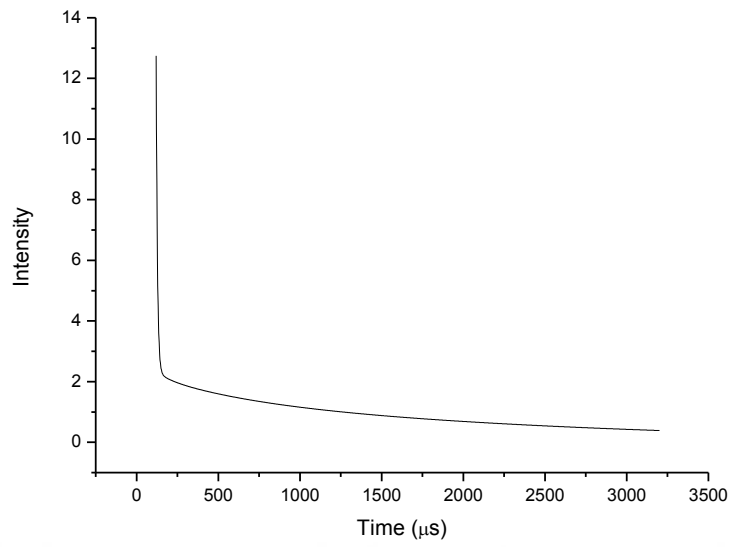
Şekil 72. D5-Tb ışıma süresi



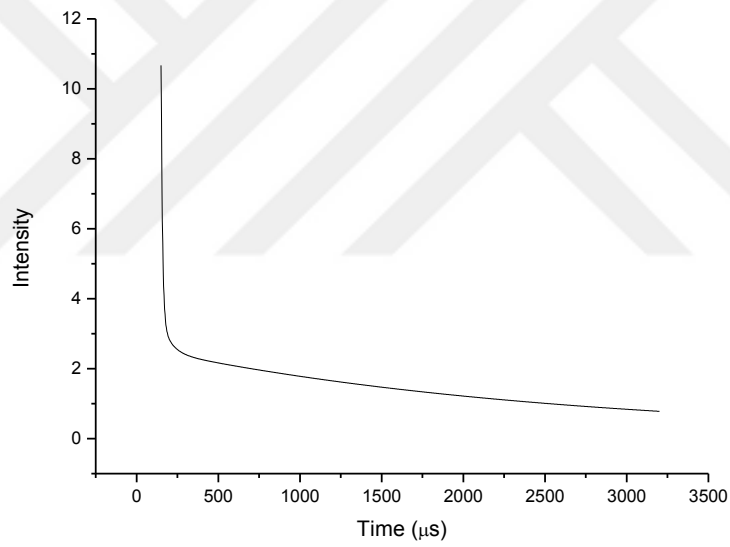
Şekil 73. D6-Eu ışıma süresi



Şekil 74. D6-Dy ışıma süresi

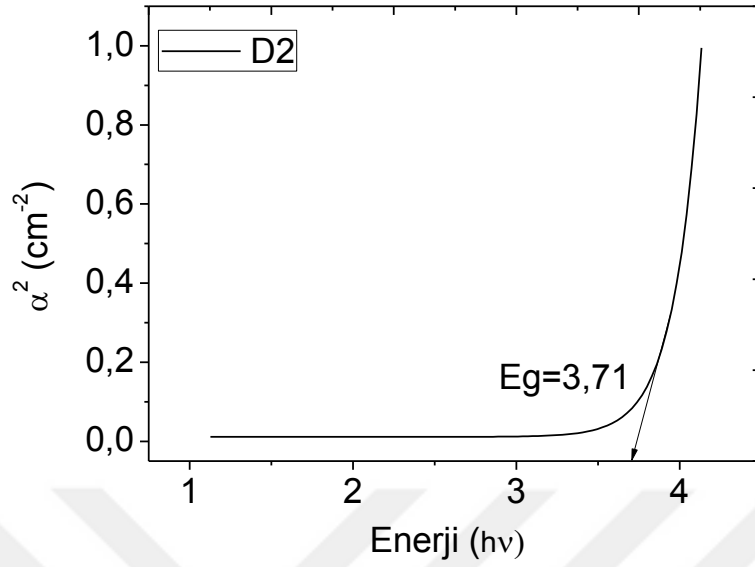


Şekil 75. D6-Sm ışıma süresi

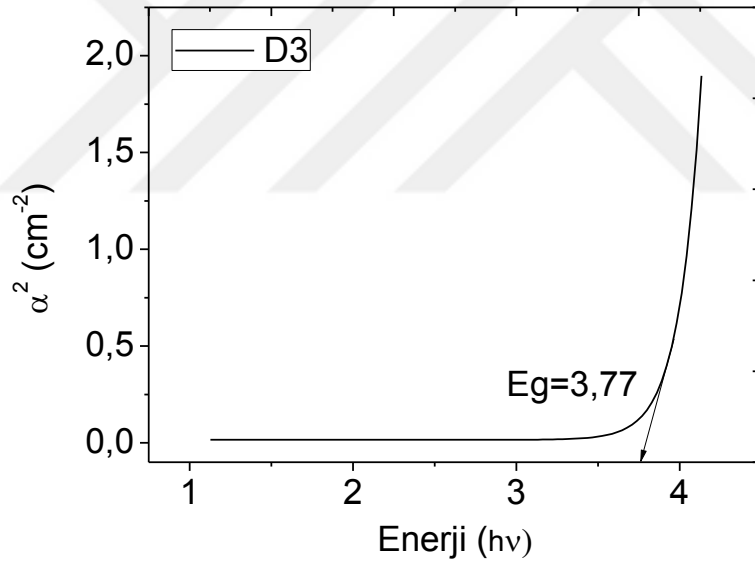


Şekil 76. D6-Tb ışıma süresi

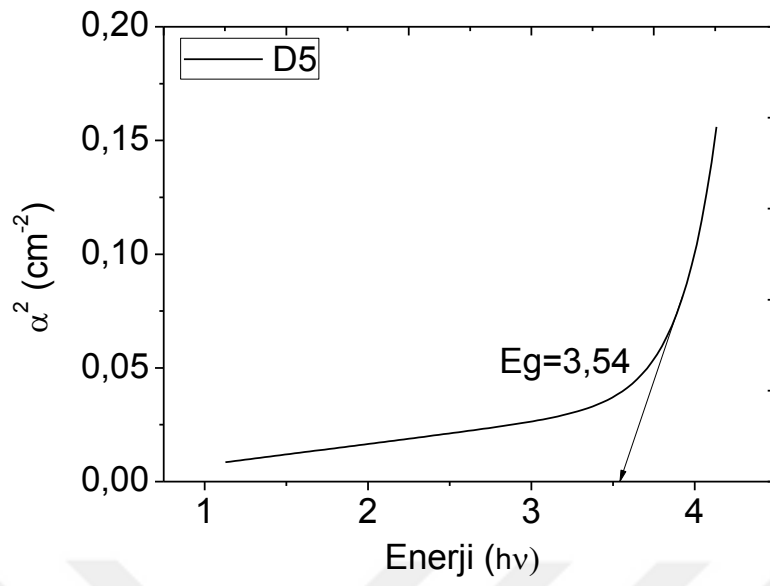
Ek 5. Eg eğrileri



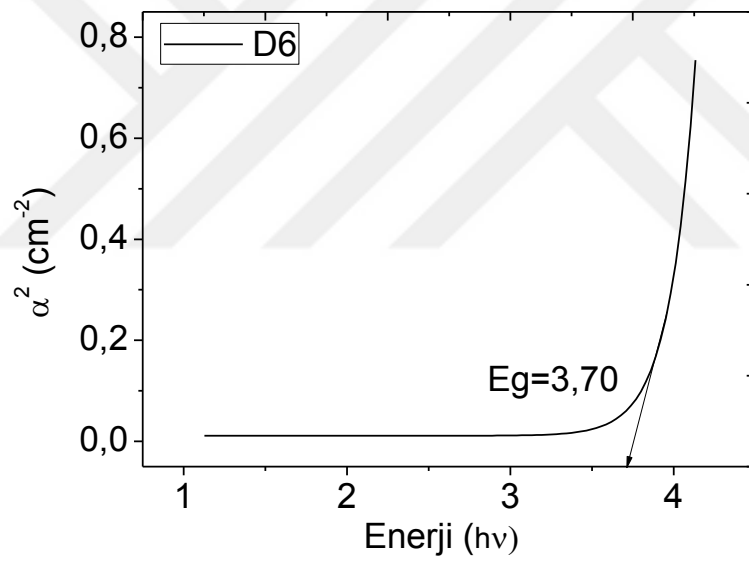
Şekil 77. D2 katkısız camının α^2 - Enerji grafiği



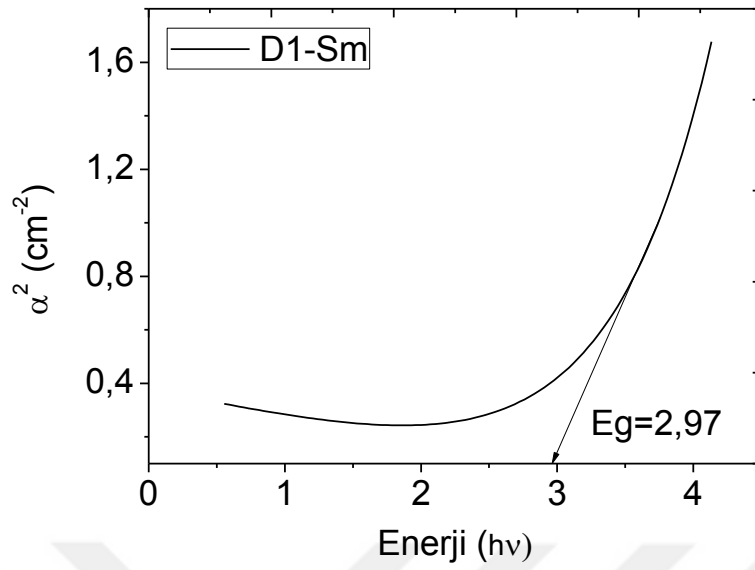
Şekil 78. D3 katkısız camının α^2 - Enerji grafiği



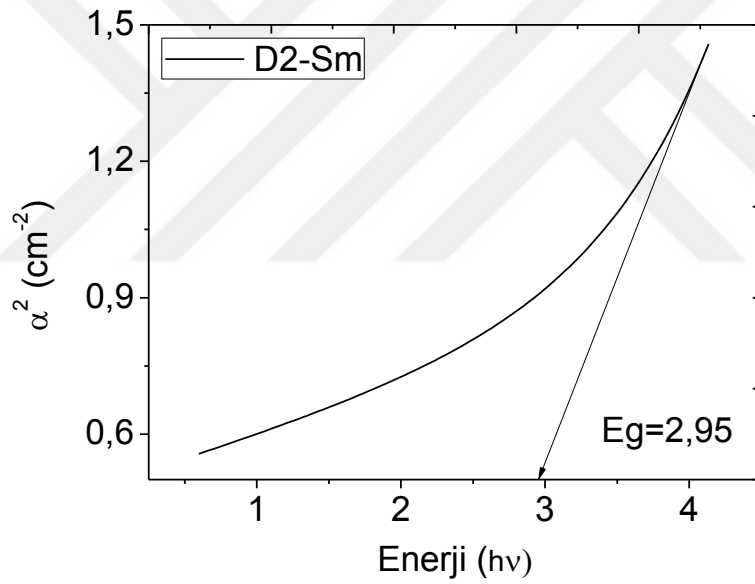
Şekil 79. D5 katkısız camının α^2 - Enerji grafiği



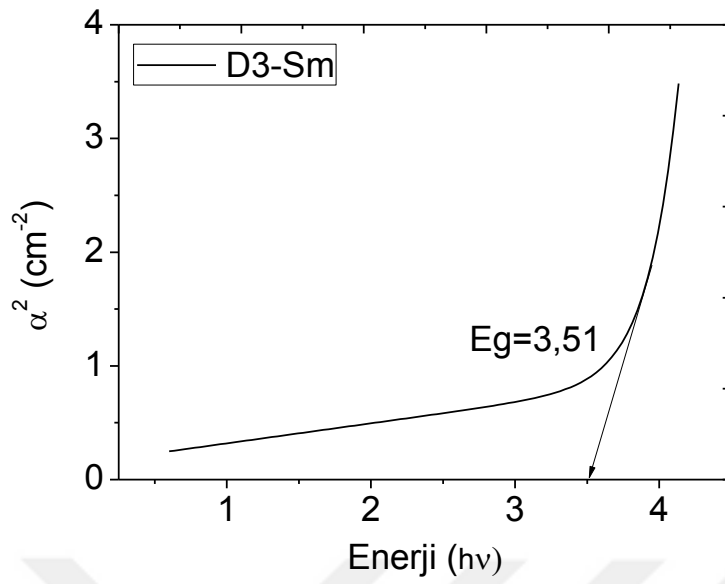
Şekil 80. D6 katkısız camının α^2 - Enerji grafiği



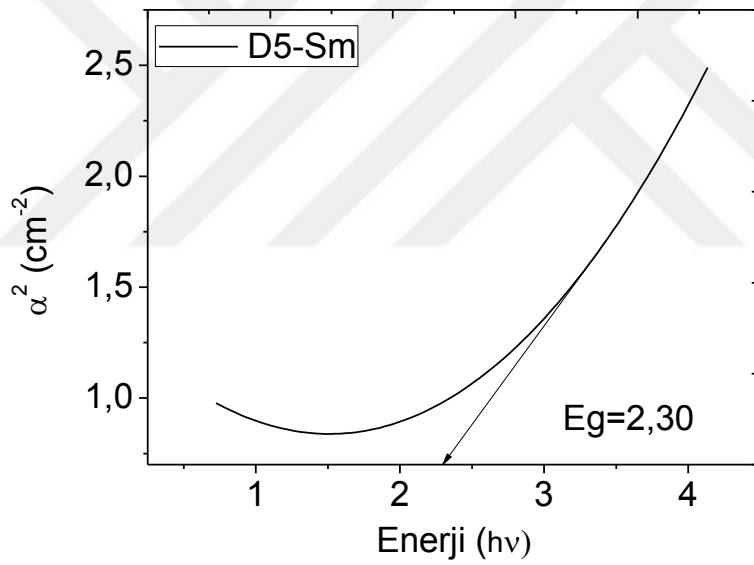
Şekil 81. D1-Sm katkılı camının α^2 - Enerji grafiği



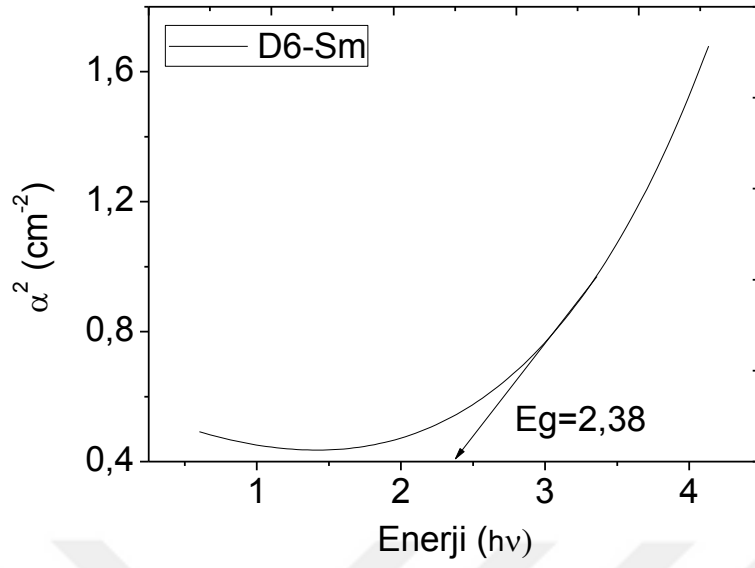
Şekil 82. D2-Sm katkılı camının α^2 - Enerji grafiği



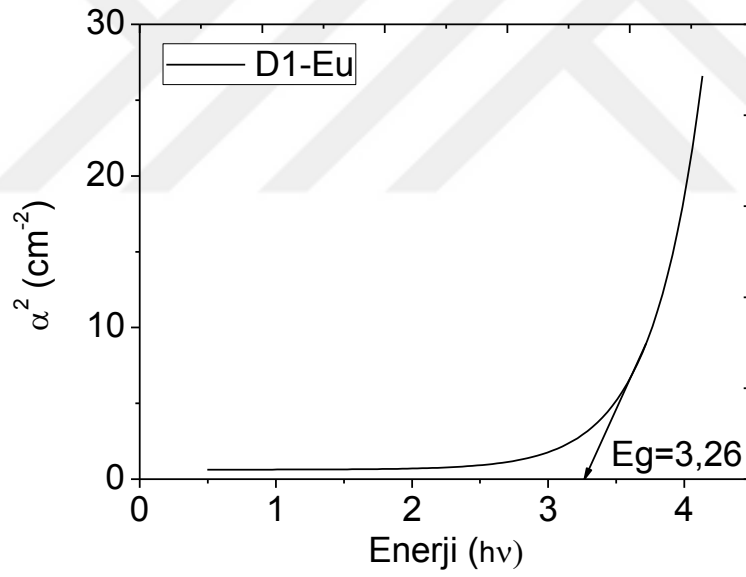
Şekil 83. D3-Sm katkılı camının α^2 - Enerji grafiği



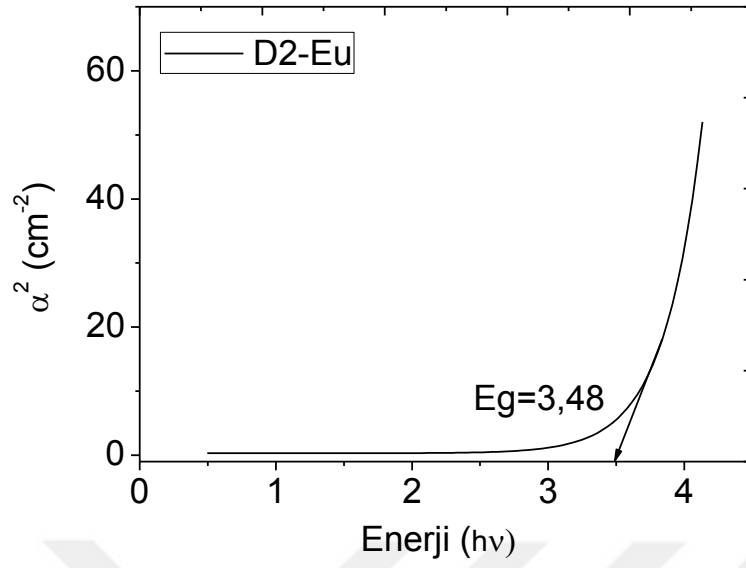
Şekil 84. D5-Sm katkılı camının α^2 - Enerji grafiği



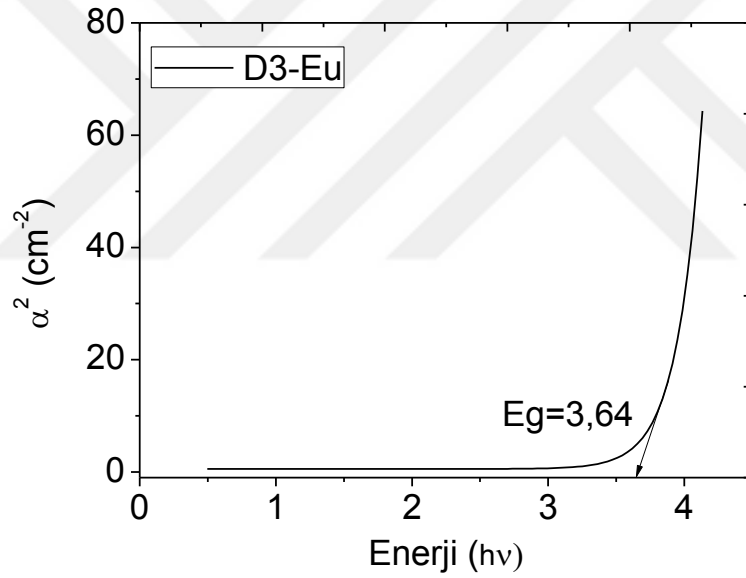
Şekil 85. D6-Sm katkılı camının α^2 - Enerji grafiği



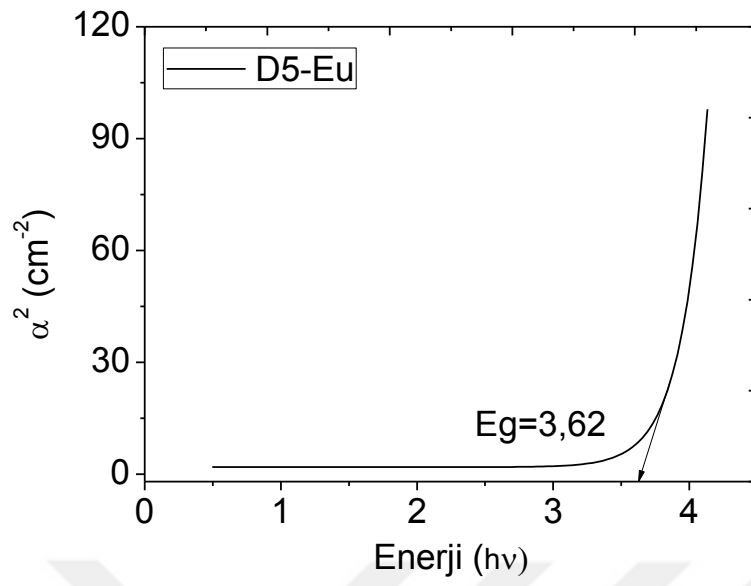
Şekil 86. D1-Eu camının α^2 - Enerji grafiği



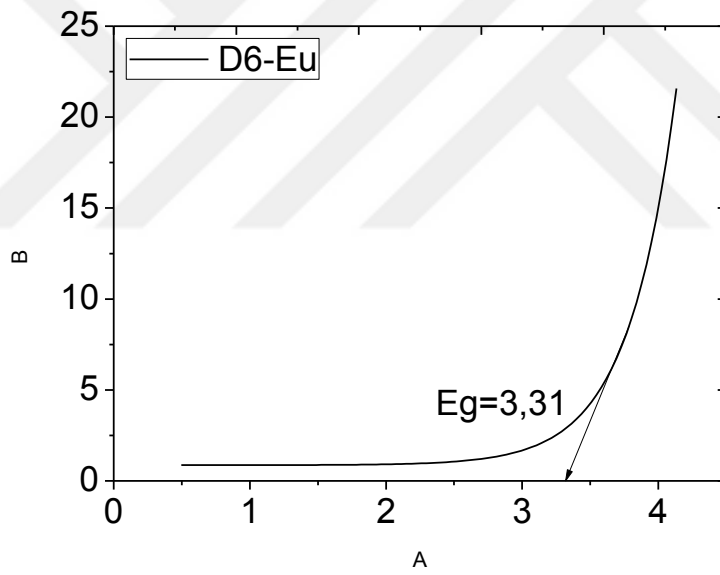
Şekil 87. D2-Eu camının α^2 - Enerji grafiği



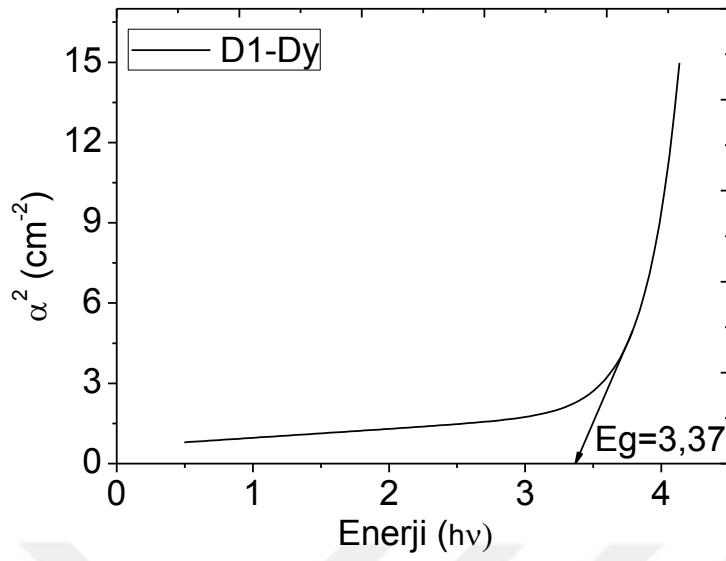
Şekil 88. D3-Eu camının α^2 - Enerji grafiği



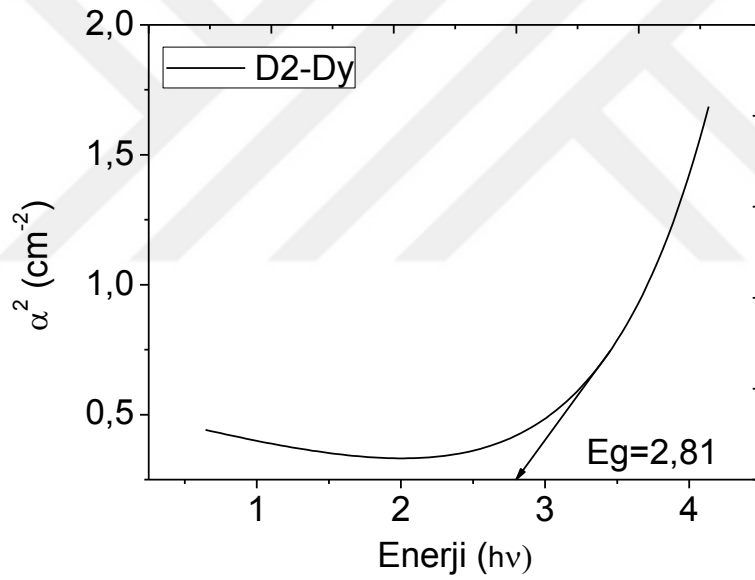
Şekil 89. D5-Eu camının α^2 - Enerji grafiği



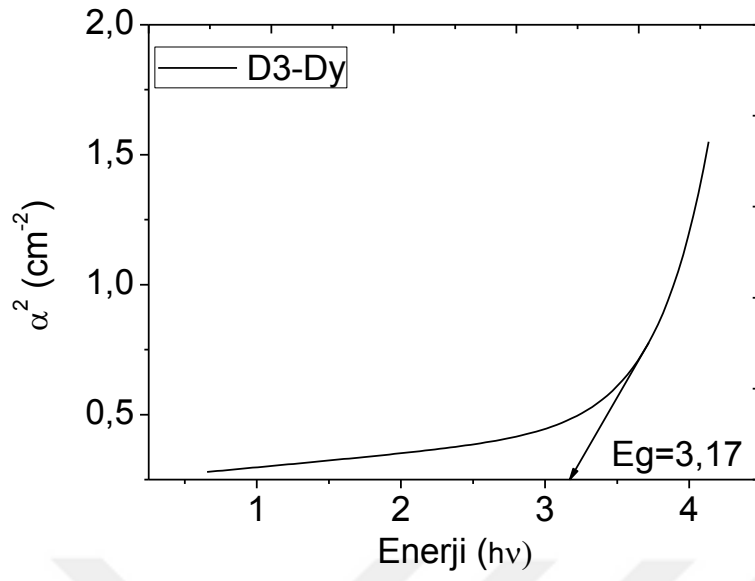
Şekil 90. D6-Eu camının α^2 - Enerji grafiği



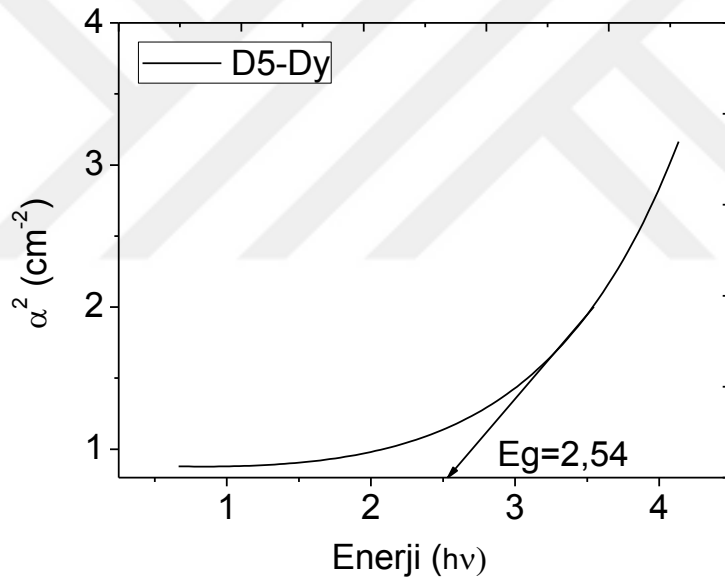
Şekil 91. D1-Dy camının α^2 - Enerji grafiği



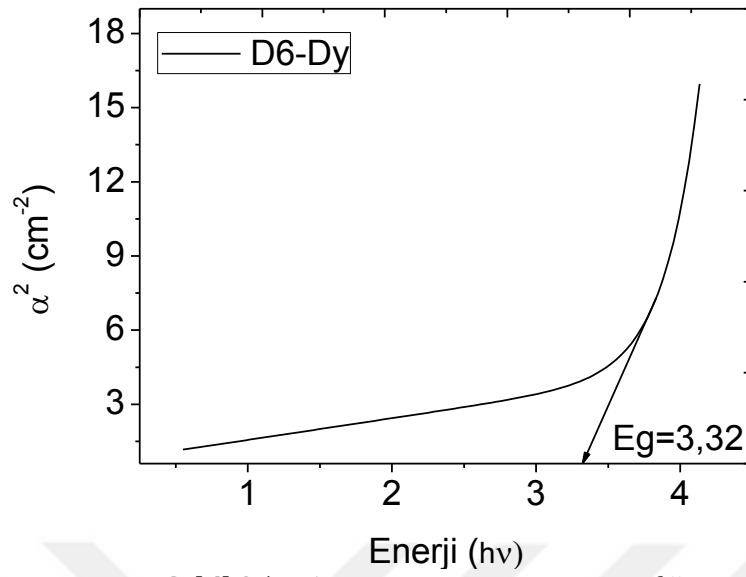
Şekil 92. D2-Dy camının α^2 - Enerji grafiği



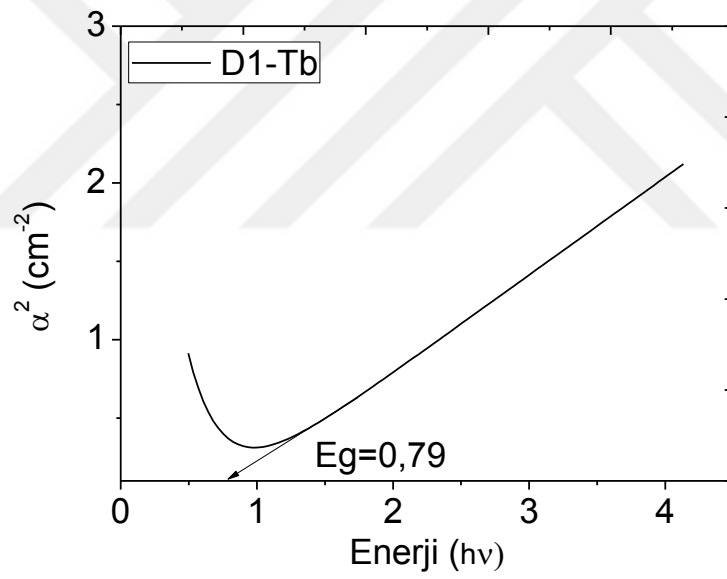
Şekil 93. D3-Dy camının α^2 - Enerji grafiği



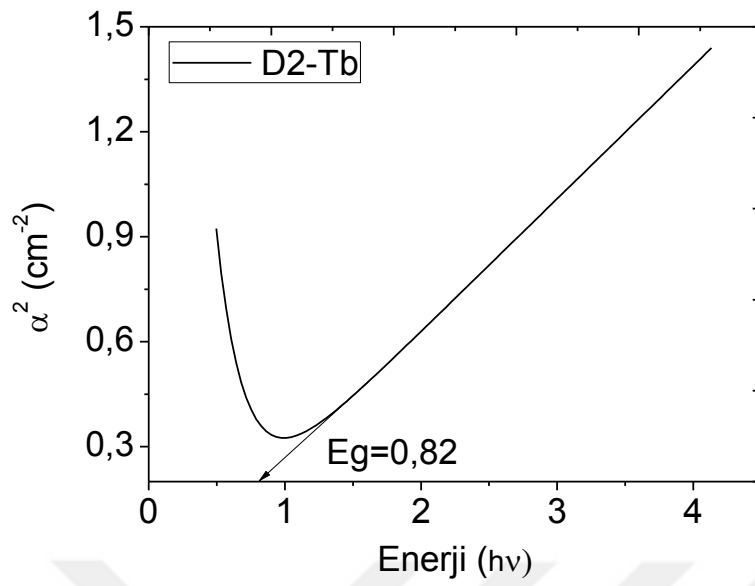
Şekil 94. D5-Dy camının α^2 - Enerji grafiği



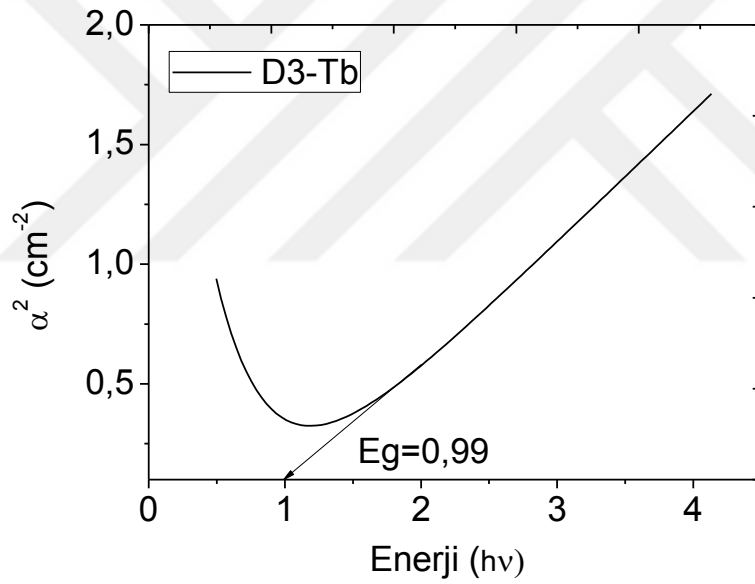
Şekil 95. D6-Dy camının α^2 - Enerji grafiği



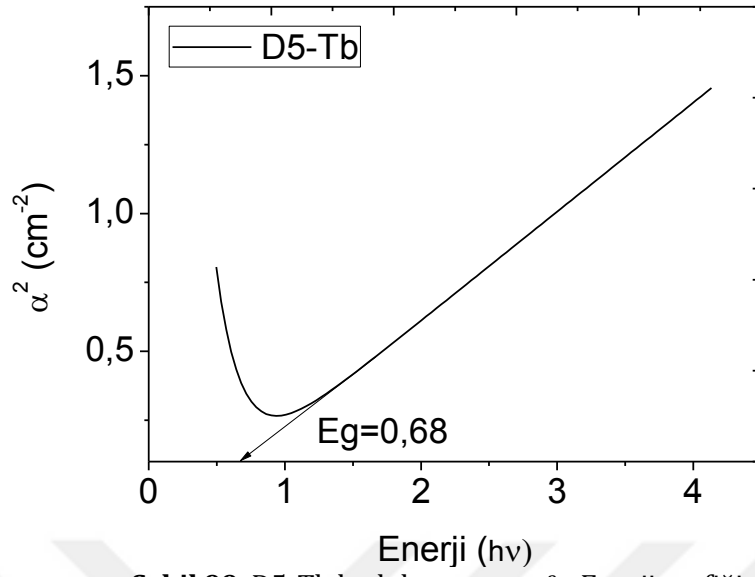
Şekil 96. D1-Tb katkılı camının α^2 - Enerji grafiği



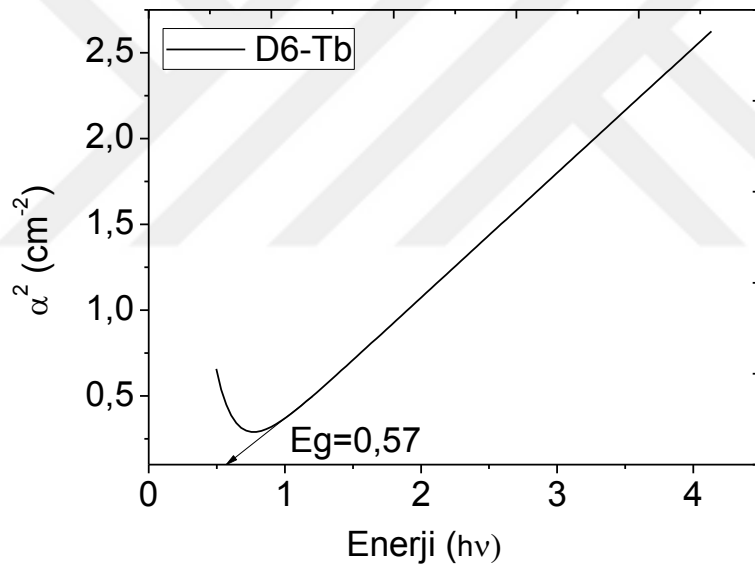
Şekil 97. D2-Tb katkılı camının α^2 - Enerji grafiği



Şekil 98. D3-Tb katkılı camının α^2 - Enerji grafiği



Şekil 99. D5-Tb katkılı camının α^2 - Enerji grafiği



Şekil 100. D6-Tb katkılı camının α^2 - Enerji grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı :Duygu GÜLER ÖZENVER

Doğum Tarihi : 05.12.1988

E-mail :duyguguler88@gmail.com

Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2005-2010
Yüksek Lisans	Anorganik Kimya	Mersin Üniversitesi	2010-2012
Doktora	Anorganik Kimya	Mersin Üniversitesi	2013-2018

Görevler :

Görev Ünvanı	Görev Yeri	Yıl
KİMYAGER	ETİ MADEN İŞLETMELERİ GENEL MÜDÜRLÜĞÜ	2015- HALEN

TEZLER

Lityum Katkılı Katı Polimer İyonik İletken Elektrolitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

- 1.Lityum Katkılı Katı Polimer İyonik İletken Elektrolitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi, 2012)
2. D. Güler, F.M. Emen, N. Külcü, V.E. Kafadar Ve A.N.Yazıcı, "Cd₂SiO₄:Mn, Gd Işıldarlarının Sol Jel Yöntemiyle Hazırlanması ve Işıma Özelliklerinin İncelenmesi", III. Ulusal Termoluminesans Kongresi, Lümidoz III, Bodrum, 28-30 Eylül 2009.
3. D. Güler, M. Arı, N. Külcü, "İletken PVB Filmlerinin Hazırlanması, Termal Kararlılık ve İyonik İletkenliklerinin Sıcaklığa Bağlı Olarak İncelenmesi", 25. Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum, 27 Haziran- 2 Temmuz 2011.
4. Duygu Güler, Esra Kuzdere, Nevzat Külcü, "The Effect Of Lithium On The Conductivity Of Solid Polymer Electrolyte Used In Electrochromic Device", 8th Nanoscience and Nanotechnology Congress, Ankara, 25-29 Haziran 2012.

5. Esra Kuzdere, Duygu Güler, Nevzat Külcü, "Preparation and characterization of Ce-Ti-Zr Oxide thin films layers for ion-storage electrodes", 8th Nanoscience and Nanotechnology Congress, Ankara, 25-29 Haziran 2012.
6. Duygu Güler, Esra Kuzdere, Nevzat Külcü, "PVB:PEG:LiCF₃SO₃ Katı Polimer Elektrolit Filmlerinin Hazırlanması Ve İletkenliklerinin İncelenmesi", 4.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tokat, 30 Mayıs- 2 Haziran 2013.
7. Duygu Güler, Yunus Emre Katıranlı, Esra Kuzdere, Göktürk Avşar, Nevzat Külcü, "PVB:PC:LiCF₃SO₃ Katı Polimer Elektrolit Filmlerinin Hazırlanması Ve İletkenliklerinin İncelenmesi", 4.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tokat, 30 Mayıs- 2 Haziran 2013.
8. Esra Kuzdere, Duygu Güler, Nevzat Külcü, "CeO₂-TiO₂-ZrO₂ Nano İnce Filmlerin Sol-Jel Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi", 4.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tokat, 30 Mayıs- 2 Haziran 2013.
9. Duygu Güler, Esra Kuzdere, Nevzat Külcü, "Preparation and Characterization of the Solid Polymer PVB:PMMA Electrolyte Films Doped With Lithium Ions", IUPAC World Chemistry Congress 2013, İstanbul, 11-16 Ağustos 2013.
10. Esra Kuzdere, Duygu Güler, Nevzat Külcü, "The Charge Densities of CeO₂-TiO₂ (%60/40, n/n) Nano Thin Films", IUPAC World Chemistry Congress 2013, İstanbul, 11-16 Ağustos 2013.
11. Nevzat Kulcu, Duygu Guler, Gulsum Esra Kuzdere, "A Novel PVB:PEO:LiCF₃SO₃ Solid Polymer for Electrochromic Devices", 9th IUPAC International Conference on Novel Materials and Their Synthesis, 17 - 22 Ekim, 2013, Shanghai, Çin.
12. Nevzat Kulcu, Gulsum Esra Kuzdere, Duygu Guler, "Ce-Ti-Zr (%50/10/40, n/n/n) Oxide nano-Thin Films for Ion-Storage Electrodes", 9th IUPAC International Conference on Novel Materials and Their Synthesis, 17 - 22 Ekim, 2013, Shanghai, Çin.
13. Duygu Güler, Gülsüm Esra Kuzdere, Nevzat Külcü, "Li katkılı bir akıllı cam düzeneğinin optimizasyon çalışmaları", 5.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Mersin, 22-25 Nisan 2015.
14. Esra Kuzdere, Duygu Güler, Nevzat Külcü, "Akıllı Camlarda Kullanıma Uygun CeO₂-TiO₂-ZrO₂ Nano İnce Filmlerin Sol-Jel Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu", 5.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Mersin, 22-25 Nisan 2015.
15. Esra Kuzdere, Duygu Güler, Nevzat Külcü, "Sol-Jel Yöntemiyle Sentezlenen Ce/Ti/Zr (%25/35/40; % n/n/n) Oksit Nano-İnce Filmlerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi", 5.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Mersin, 22-25 Nisan 2015.
16. Duygu Güler, Nevzat Külcü, "Investigation Of The Effects Of Temperature Programming On Luminescence Properties Of Lanthanoid Doped Bor Glasses", 28. Ulusal Kimya Kongresi, Mersin, 15-21 Ağustos 2016.