

Önsöz:

Projemizde üç değişik iş paketi çalışıldı: 1) LaBO_3 , GdBO_3 ve YBO_3 bileşikleri iki değişik sentez yöntemiyle, mikrodalga yardımcı katı hal sentez yöntemi ve hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenip içlerine değişen miktarlarda Dy^{3+} , Tb^{3+} ve Sm^{3+} iyonları katkılanıp fotolüminesan özellikleri incelendi. Sentez yöntemi değiştiğinde elde edilen ürünün morfolojisinin ve fotolüminesan şiddetinin değiştiği görüldü. Farklı iyon katkılama ile farklı renkte ışımaya elde edildi. 2) Radyasyon ölçümlerinde kişisel dozimetre olarak kullanım amacıyla Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ iyonlarıyla katkılanmış lityumtriborat, LiB_3O_5 ve lityumtetraborat, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bileşikleri üretilip termolüminesans ölçümleri gerçekleştirildi. Mn^{2+} iyonu katkılı lityum tetraborat bileşiğinin termolüminesan şiddeti Cu^{2+} katkılı örneklerden daha düşük çıktı. Bunun yanında Cu^{2+} yanına Ag^+ katkılması termolüminesan ışımaya eğrisinin yerini istenen sıcaklık derecelerine kaymasını sağladı. 3) Karborantiyol moleküllerinin altın alttaşlar üzerinde kendiliğinden düzenlenmiş tek tabakalarının yapısal, termal ve elektronik özelliklerinin incelenebilmesi için altın ince film üzerinde çözültiden kaplama yöntemiyle filmleri hazırlandı. Bu filmlerin analizi için en yoğun ve rutin şekilde kullanılan, temas açısı, elipsometre, atomik güç mikroskobu taramaları ve bilgisayar programı ile teorik hesaplamalar yapıldı. Proje yürütücüsü ve araştırmacılar destek olduğu için TÜBİTAK'a teşekkür etmektedir.

İçindekiler:

Başlık	Sayfa no
Sonuç Raporu Ana Metni	1
1. Giriş	1
2. Literatür Özeti	2
3. Gereç ve Yöntem	8
3.1 Mikrodalga yardımıyla katı hal sentezi yöntemi:	8
3.2 Kullanılan Cihazlar	11
4. Bulgular	11
4.1 SEM taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	12
4.2 EDX enerji yayılım spektroskopisi x-ışınları analizi	14
4.3 X-ışınları difraksiyon desenleri	18
4.4 ATR-FTIR titreşim spektroskopisi ölçümleri	22
4.5 FAR-IR çalışmaları	29
4.6 Fotolüminesan ölçümleri	40
4.7 CIE, ışıkların renk indeksleri	47
4.8 PLED ÜRETİMİ (Polimerik LED) denemeleri	50
5. TARTIŞMA	54
6. SONUÇ	56
Kaynaklar	56

Tablo ve Şekil Listeleri:

Tablo ve şekil	sayf a
Tablo 1. Dy mol yüzdesi	9
Tablo 2. Sm mol yüzdesi	9
Tablo 3. Tb mol yüzdesi	10
Tablo 4. Kullanılan maddelerin ağırlıkları	10
Şekil 1. LaBO ₃ Aragonit kristal yapısı, [010] düzlemine paralel [7b]	2
Şekil 2. Eu ⁺³ katkılanmış LaBO ₃ lüminesans spektrasi a) üre, b) glisin, c) sitrik asit kullanılarak üretilmiş. Kırmızı %2.5, yeşil %5, mavi %7.5 mol oranında katkılama için [6]	3
Şekil 3. Eu ³⁺ /Tb ³⁺ iyonlarının birlikte katkılı olduğu LaBO ₃ ve GdBO ₃ nanokristalleri [7]	3
Şekil 4. Al katkılanmış LiB ₃ O ₅ ışımaya eğrileri [11]	4
Şekil 5. 1,2-(HS) ₂ -1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀ ve 9,12-(HS) ₂ -1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀ izomerlerinin serbest halde ve gümüş yüzey üzerinde gösterimi. Oklar bileşiklerin dipol momentlerini göstermektedir. Figür 15 numaralı referanstan alınmıştır	6
Şekil 6. Poli(vinilpirolidon) (A) ve 1,2-(HS) ₂ -1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (B) kaplı altın yüzeylere üzerine tutunmuş altın nanoparçacıkları gösteren taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri. Küçük figürler altın nanoparçacıkların TEM görüntüsü ve 1,2-(HS) ₂ -1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀ bileşiğinin şematik yapısını göstermektedir. Şekil 6, 23 numaralı kaynaktan alınmıştır.	7
Şekil 7. a) Katkısız LaBO ₃ b) Dy katkılanmış LaBO ₃ c) Sm katkılı LaBO ₃ d) Tb katkılı LaBO ₃ için SEM görüntüleri	12
Şekil 8. a) Katkısız GdBO ₃ b) Dy katkılanmış GdBO ₃ c) Sm katkılı GdBO ₃ d) Tb katkılı GdBO ₃ için SEM görüntüleri	13
Şekil 9. a) Katkısız YBO ₃ b) Dy katkılanmış YBO ₃ c) Sm katkılı YBO ₃ d) Tb katkılı YBO ₃ için SEM görüntüleri	14
Şekil 10. EDX sonuçları a) katkısız LaBO ₃ b) Dy katkılı LaBO ₃ c) Sm katkılı LaBO ₃ d) Tb katkılı LaBO ₃	15
Şekil 11. EDX sonuçları a) katkısız GdBO ₃ b) Dy katkılı GdBO ₃ c) Sm katkılı GdBO ₃ d) Tb katkılı GdBO ₃	16
Şekil 12. EDX sonuçları a) katkısız YBO ₃ b) Dy katkılı YBO ₃ c) Sm katkılı YBO ₃ d) Tb katkılı YBO ₃	17
Şekil 13. Katkısız ve Tb katkılı LaBO ₃ örnekleri XRD deseni	18

Şekil 14. Katkısız ve Dy katkılı LaBO ₃ örnekleri XRD deseni	18
Şekil 15. Katkısız ve Sm katkılı LaBO ₃ örnekleri XRD deseni	19
Şekil 16. Katkısız ve Tb katkılı GdBO ₃ örnekleri XRD deseni	19
Şekil 17. Katkısız ve Dy katkılı GdBO ₃ örnekleri XRD deseni	20
Şekil 18. Katkısız ve Sm katkılı GdBO ₃ örnekleri XRD deseni	20
Şekil 19. Katkısız ve Tb katkılı YBO ₃ örnekleri XRD deseni	21
Şekil 20. Katkısız ve Dy katkılı YBO ₃ örnekleri XRD deseni	21
Şekil 21. Katkısız ve Sm katkılı YBO ₃ örnekleri XRD deseni	22
Şekil 24. Katkısız ve Tb katkılı LaBO ₃ örneklerinin ATR spektraları	23
Şekil 25. Katkısız ve Dy katkılı LaBO ₃ örneklerinin ATR spektraları	23
Şekil 26. Katkısız ve Sm katkılı LaBO ₃ örneklerinin ATR spektraları	24
Şekil 27. Katkısız ve Tb katkılı GdBO ₃ örneklerinin ATR spektraları	25
Şekil 28. Katkısız ve Dy katkılı GdBO ₃ örneklerinin ATR spektraları	25
Şekil 29. Katkısız ve Sm katkılı GdBO ₃ örneklerinin ATR spektraları	26
Şekil 30. Katkısız ve Tb katkılı YBO ₃ örneklerinin ATR spektraları	27
Şekil 31. Katkısız ve Dy katkılı YBO ₃ örneklerinin ATR spektraları	28
Şekil 32. Katkısız ve Sm katkılı YBO ₃ örneklerinin ATR spektraları	29
Şekil 33. Katkısız ve Tb katkılı LaBO ₃ örneklerinin ve TbBO ₃ örneğinin Far-IR spektraları	30
Şekil 34. Katkısız ve Dy katkılı LaBO ₃ örneklerinin ve DyBO ₃ örneğinin Far-IR spektraları	31
Şekil 35. Katkısız ve Sm katkılı LaBO ₃ örneklerinin ve SmBO ₃ örneğinin Far-IR spektraları	32
Şekil 36. Katkısız ve Tb katkılı GdBO ₃ örneklerinin ve TbBO ₃ örneğinin Far-IR spektraları	33
Şekil 37. Katkısız ve Dy katkılı GdBO ₃ örneklerinin ve DyBO ₃ örneğinin Far-IR spektraları	34
Şekil 38. Katkısız ve Sm katkılı GdBO ₃ örneklerinin ve SmBO ₃ örneğinin Far-IR spektraları	35
Şekil 39. Katkısız ve Tb katkılı YBO ₃ örneklerinin ve TbBO ₃ örneğinin Far-IR spektraları	36
Şekil 40. Katkısız ve Dy katkılı YBO ₃ örneklerinin ve DyBO ₃ örneğinin Far-IR spektraları	37

Şekil 41. Katkısız ve Sm katkılı YBO_3 örneklerinin ve $SmBO_3$ örneğinin Far-IR spektraları	38
Şekil 4.2 Nadir toprak oksitleri ve borik asit Far-IR spektraları	39
Şekil 43. Sm katkılı $LaBO_3$ PL spektra	40
Şekil 44. Tb katkılı $LaBO_3$ PL spektra	41
Şekil 45. Dy katkılı $LaBO_3$ PL spektra	42
Şekil 46. Sm katkılı $GdBO_3$ PL spektra	43
Şekil 47. Tb katkılı $GdBO_3$ PL spektra	43
Şekil 48. Dy katkılı $GdBO_3$ PL spektra	44
Şekil 49. Sm katkılı YBO_3 PL spektra	45
Şekil 50. Tb katkılı YBO_3 PL spektra	45
Şekil 51. Dy katkılı $GdBO_3$ PL spektra	46
Şekil 52: 5.30% Dy katkılı $LaBO_3$ örneği CIE sonucu	47
Şekil 53. 5.73% Dy katkılı $GdBO_3$ örneği CIE sonucu	47
Şekil 54. 5.30% Dy katkılı YBO_3 örneği CIE sonucu	48
Şekil 55. 2.12% Sm katkılı $LaBO_3$ örneği CIE sonucu	48
Şekil 56. 5.30% Sm katkılı $GdBO_3$ örneği CIE sonucu	49
Şekil 57. 5.30% Sm katkılı YBO_3 örneği CIE sonucu	49
Şekil 58. 2.12% Tb katkılı $LaBO_3$ örneği CIE sonucu	50
Şekil 59. 5.30% Tb katkılı YBO_3 örneği CIE sonucu	50
Şekil 60. LED'in fotoğrafı	52
Şekil 61. Hazırlanan 2.LED'in fotoğrafı	52
Şekil 62. LED_1 için ışık yaymaya başladığı voltajı ve devamında ışık yaydığı voltaj aralığını göstermektedir.	53
Şekil 63. Cihaz_2(D2) için akım-voltaj grafiği	54

Özet:

Projemizin amacı, borat bileşiklerinin lüminesans özelliklerinin incelenmesi için nadir toprak elementi katkılı bileşiklerin sentez ve karakterizasyonları ile karboran tiyol bileşiklerinin ince filmleri hazırlanıp yüzey özellikleri araştırılmasıdır. Bu amaçla projemiz üç değişik iş paketini kapsamaktadır: Birinci iş paketinde, morfolojinin ve elementel kompozisyonun lüminesans özelliklerine etkisini inceleyebilmek amacıyla, nadir toprak elementi ortoborat bileşikleri, LaBO_3 , GdBO_3 ve YBO_3 , farklı sentez yöntemleriyle, mikro dalga yardımıyla katı hal sentezi ve hidrotermal sentez yöntemiyle, sentezlenip içlerine farklı oranlarda Dy^{3+} , Tb^{3+} ve Sm^{3+} iyonları katkılıdır. Mikro dalga yardımıyla sentez yöntemi sonucu 20-30 mikron yarıçaplarına sahip küresel şekilde ve homojen görünümde toz parçacıklar elde edilirken hidrotermal sentez yöntemiyle aynı bileşikler 100-200 mikron uzunluğa sahip mikrotüpler ya da aynı boyutta yarıçaplara sahip küreler şeklinde üretildi. Her iki tip örneklerin toz x-ışını difraksiyon desenleri incelendiğinde aralarında faz farklılığının olmadığı görülmeye rağmen fotolüminesans ölçümleri sonucunda katkılanan iyonun türüne göre farklı renklerde ışımaya alındı. Renk açısından her iki türlü örnek arasında fark görülmezken şiddet açısından hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen mikro kristallerin mikrodalga yardımıyla sentez yöntemi ürünlerine göre daha yüksek şiddette ışımaya yaptıkları bulundu. İkinci iş paketinde İnsan doku değerine (etkin atom numarası $Z_{\text{eff}}=7.42$) en yakın radyasyon ölçümüne yarayan dozimetrik bileşik olan lityum tetraborat bileşiği sentezlenip bakır, mangan ve gümüş iyonları ile katkılıdır. Ağırlıkça %0,08 Cu ve %0,04 Ag katkılı örneğin daha önce literatürde rapor edilen değerlerden çok daha iyi dozimetrik özelliklere sahip olduğu bulundu. Üçüncü iş paketinde, farklı karboran tiyol bileşiklerinin farklı derişimde hazırlanan çözeltileri ile altın yüzeyi kaplanarak ince filmler hazırlandı ve yüzey özellikleri incelendi: Bu filmlerin karakterizasyonu için temas açısı, elipsometre ve atomik güç mikroskobu taramaları gerçekleştirildi. Altın yüzeyine en sağlam tutunabilecek molekülü belirleyebilmek amacıyla teorik hesaplar yapıldı.

Anahtar kelimeler: borat bileşikleri, karborantiyoller, lüminesans, termolüminesans

Abstract:

The purpose of our project, in three different work part, various borate compounds were synthesized in order to investigate their luminescence properties for optical application purposes and thin films of carboranethiol compounds were prepared to search for their surface properties. The scope of our project includes in the first part as the synthesis of rare earth orthoborate compounds, LaBO_3 , GdBO_3 and YBO_3 , by two different synthesis methods to observe effect of morphology and composition differences of products on luminescence properties: For this reason microwave asissted solid state synthesis and hydrothermal synthesis methods were used. While microwave asissted solid state synthesis method yield spherical and homogenous powder particles with 20-30 micron radius hydrothermal synthesis method yielded 100-200 micron length microtubes or spheres with high crystallinity. Powder x-ray diffraction pattern of products showed that absence of phase differences between products and photoluminescence measurement proved that larger particles in size, hydrothermal products, have higher intensity in flourescence measurements and color of emissions depend only type of ion doped in the host materials. In the second part of the project, lithium tetraborate compounds doped with copper, manganese and silver were produced because lithium tetraborate has the similar effective nuclear charge with biological tissue ($Z_{\text{eff}}=7.42$) which is very important to make comparison for radiation absorbed by human being and this material is used for personel dosimetry. 0,08% Cu and 0,04 % Ag doped by weight in lithium tetraborate product exhibited the best dosimetric properties in all measurements in comparison with literature reports. In the third part of project, carboranethiol compounds containing solutions were used in order to prepare gold films coated with these molecules. The films were characterized by help of contact angle measurements, ellipsometry and atomic force microscope to record surface properties. In addition to them computational calculations were performed to find most stable form of carboranethiol compound to prepare gold films.

Keywords: Rare earth orthoborates, carboranethiols, luminescence, thermoluminescence

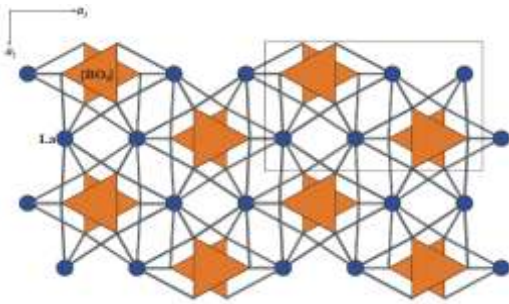
213M182 Sonuç Raporu Ana Metni

1. Giriş:

Projenin amacı uygulamaya yönelik yeni ve optik özellikleri olan bor ürünlerinin geliştirilmesini sağlamaktır. Bu amaçla; nadir toprak elementi ortoborat, LnBO_3 bileşikleri (Ln: Y, La, Gd) sentezlenip yine nadir toprak elementi iyonları (Dy^{+3} , Tb^{+3} ve Sm^{+3}) ile katkılıandıktan sonra fotolüminesans ölçümleri yapıldı ve olası aydınlatma cihazı olarak kullanım potansiyeli araştırıldı. Literatür taramasında görülebileceği gibi sözü edilen bileşiklerin fotolüminesans ölçümleri son zamanlarda hız kazanmış araştırma konularındandır ve yapılması gereken daha çok deney bulunmaktadır. Bunun yanında, Lityum tetraborat, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bileşiği etkin atom numarası ($Z_{\text{eff}}=7.42$) insan doku değerine en yakın değere sahip bileşik olduğu için kişisel dozimetre olarak kullanıma en uygun bileşiktir. Bu bileşiğin termolüminesans ölçüm değerinin yükseltilebilmesi için aktif metaller ile katkılanması gerekmektedir. En yüksek termolüminesans şiddet ve verimi elde edebilmek amacıyla araştırılması gereken bir çok etken vardır: Örneğin uygun katkı metalleri, bakır, Cu, mangan, Mn, gümüş, Ag, fosfor, P vb gibi iyonlar birlikte ve değişik miktarlarda katkılanmakta ve hangi bileşimin en iyi değeri vereceği henüz bilinmemektedir. Projemizde kişisel dozimetre kısmında termolüminesans ölçüm şiddetini artıracak katkılama kompozisyon ve miktar oranları bulundu. Lityum tetraborat bileşiğine en yakın ve kullanım açısından ümit vaat eden dozimetrik değerlere sahip bileşik lityum triborat, LiB_3O_5 bileşiğidir ve metal iyonları katkılanması konusunda literatürde eksiklikler bulunmaktadır. Grubumuz bu konuyu da detaylı inceledi. Alüminyum katkılanmasının en yüksek şiddeti verdiği projemizde kanıtlandı. Projenin diğer bir amacı farklı karborantiyolların (KT) Au(111) yüzeyi üzerinde oluşturacağı kendiliğinden düzenlenmiş tek tabakaların (KDT) yapısal ve elektronik özelliklerin incelenmesidir. Bu filmler ancak son birkaç yılda araştırılmaya başlanmıştır ve bu konuda sınırlı miktarda bilgi birikimi mevcuttur. Tiyol grupları aracılığı ile metal yüzeyler üzerinde büyütülen karboran KDT'lerin moleküler elektronik, ara yüz şekillendirme, nano motif oluşturma gibi uygulamalarda ve temel yüzey bilimi çalışmalarında, sahip oldukları özgün/üstün özellikler dolayısı ile avantajlar sağlayacağı umulmaktadır. Bu sayede elde edilen tecrübe ve bilgi birikimi bu KT filmlerin kullanıldığı farklı aygıt ve uygulamaların hayata geçirilmesine imkân verecektir.

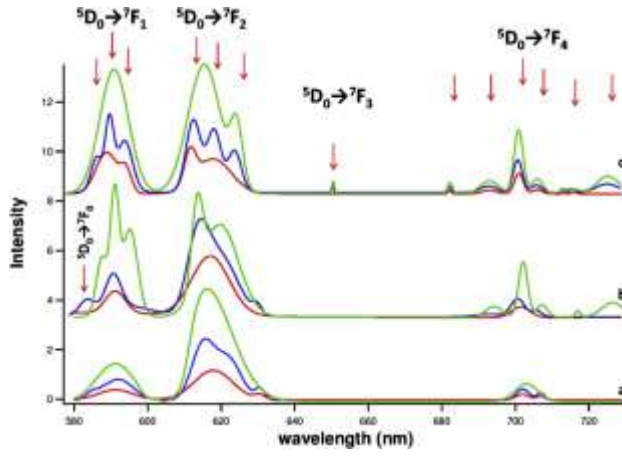
2. Literatür özeti:

Son zamanlarda, bilinen birçok borat bileşiklerinin, katı aydınlatma alanında yeni fosfor malzemeleri olarak kullanımları konusunda yapılan bilimsel araştırmaların sayısı artmıştır (Chen ve Zhou, 2012; Guo vd, 2013; Cai vd, 2013; ve Kumar vd, 2013) . Borat bileşiklerinin kullanım alanları içinde avantajlı optik özellikleri nedeniyle, ışık saçan diyot, LED, ve termoluminesans dozimetre olarak uygulamaları en önemlilerindedir. Beyaz ışık saçan diyotlar, çevre ile uyumlulukları, düşük enerji tüketimleri, yüksek şiddette ve ayarlanabilir parlaklık ayrıcalıkları ile yeni nesil aydınlanma kaynağı olarak değerlendirilirler. Bunun yanında, borat bileşikleri sıradışı kararlı kimyasal ve yapısal özellikleri ile en gözde ev sahibi matris bileşik olarak kabul edilir: Çünkü B-O bağı geniş spektral alanda ışığı geçirir, transparandır. Sözü edilen geniş bölge, ışığın dalga boyunun elektromanyetik spektrumda, vakum ultra viyole (VUV) bölgesinden başlayıp kızıl ötesi (IR) bölgesini de içine alan kısımdan oluşmaktadır. Bu özellik borat bileşiklerinin optoelektronik malzemeler olarak kullanılmasını sağlayan nedenlerden sadece biridir. Endüstriyel açıdan bakıldığında da cıva içeren floresan lambaların terkedilebilmesi için verimi yüksek vakum ultra viyole fosfor malzemelerine ihtiyaç artmaktadır. Borat bileşiklerinde, bor ve oksijen atomları, düzlem üçgen ve düzgün dört yüzlü bağlanma çeşidi ile farklı anyon birimlerinin eldesine olanak sağlarlar. Ayrıca borat bileşiklerinin, bilinen diğer oksit, silikat, alüminat, vanadat ve fosfat gibi ev sahibi lüminesan bileşiklere göre daha pratik ve düşük maliyetli yöntemlerle sentezlenebilmeleri de ekonomik açıdan verimliliği yükseltmektedir (Cai vd, 2010). 2012 yılında, grubumuzca Eu^{+3} katkılanmış LaBO_3 bileşiğinin fotoluminesan özellikleri incelenip sonuçları yayınlanmıştır (Badan vd, 2012). Lantanit ortoborat bileşiklerinin kristal yapıları incelendiğinde birbirinden çok farklı yapılar görülür. Örneğin, La, Gd, Y, Pr ve Nd ortoborat bileşikleri değişik sentez sıcaklıklarına göre aragonit, vaterit ve kalsit yapıları ile kristallenirken Sm ve Lu ortoborat psödovaterit yapısındadır. La, Y ve Gd ortoboratlar düşük sıcaklıkta sentezlendiklerinde aragonit yapısında kristallenirler (Şekil 1) ve optik açıdan en iyi özelliklere sahip faz aragonit fazıdır.

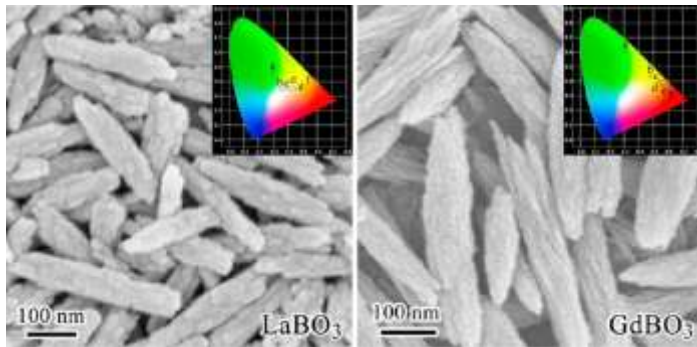


Şekil 1. LaBO_3 Aragonit kristal yapısı, [010] düzlemine paralel (Zeng vd, 2013).

Nadir toprak elementi metallerinin iyon yarı çapları lantanit küçülmesi sebebiyle değer olarak birbirlerine çok yakındır. Katkılama için kullanılan iyonlar ile ev sahibi matrisdeki metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirebildiklerinden katı çözelti ve alaşımlar elde edilir. Bu durum lüminesans ölçümlerinde aktiveleme için kullanılan metal ile ev sahibi matris arasındaki ilişkilerde kuvvet değişimine, katkılama derişiminin artırılabilmesine, latis yapısında farklılaşmaya ve sonunda daha iyi lüminesans özelliklerinin eldesine izin verir (Jing vd,2012). Katkılama amacıyla kullanılan iyonlara bakıldığında, kırmızı renk için Eu^{+3} ve Dy^{+3} , mavi-yeşil renk için Tb^{+3} ve turuncu- kırmızı için Sm^{+3} kullanılmaktadır (Xia vd, 2012 ve Wang vd, 2012). Birden fazla metal iyonunun birlikte katkılanması ile renk ayarlaması yapılabilmektedir (Şekil 2 ve 3).

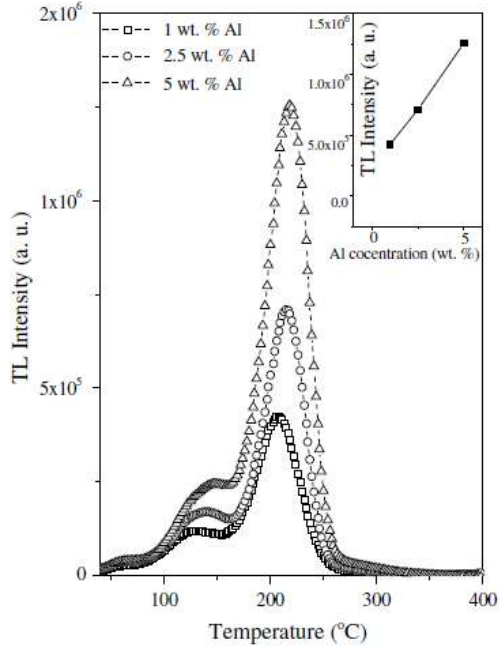


Şekil 2. Eu^{+3} katkılanmış LaBO_3 lüminesans spektrası a) üre, b) glisin, c) sitrik asit kullanılarak üretilmiş. Kırmızı %2.5, yeşil %5, mavi %7.5 mol oranında katkılama için (Badan vd, 2012).



Şekil 3. $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ iyonlarının birlikte katkılandığı LaBO_3 ve GdBO_3 nanokristalleri (Jing, 2012).

İnsanların radyasyona maruz kaldıkları zaman aldıkları dozların ölçülmesinde kullanılan ve belirli bir zaman aralığında alınan toplam radyasyon dozunu dolaylı (indirekt olarak) ölçen cihazlardan biri de termoluminesans dozimetre (TLD)'lerdir (Kayhan ve Yılmaz 2011).



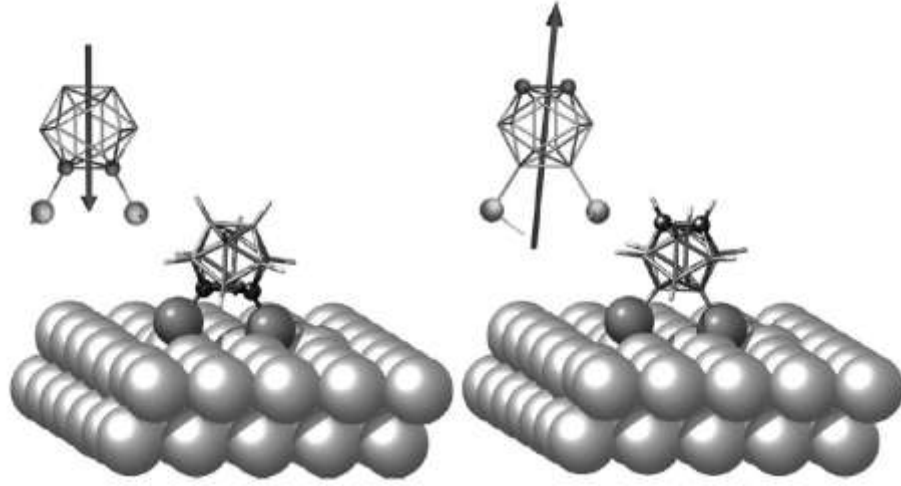
Şekil 4. Al katkılanmış LiB₃O₅ ışılama eğrileri (Depci vd 2008).

TL dozimetrelerin ışılama süresince soğurdukları radyasyon enerjisi, dozimetrenin ısıtılması sırasında dışarıya ışık olarak bırakması esnasında yayılan ışığın bir okuyucu ile kaydedilmesi sonucu o dozimetreye özgü ve uygulanan doz miktarına bağlı ışılama eğrisi ile elde edilir. TL dozimetreler için Uluslararası Atom Enerjisi Kurumunun (IAEA) belirlemiş ve önermekte olduğu başlıca özellikler şunlardır: TL Dozimetrenin ışılama eğrisinin tepe sıcaklığının (T_m) 180 ile 250 °C arasında ve mümkünse tek bir ışılama tepesinden oluşmalı (Şekil 4), radyasyona karşı oldukça hassas olmalı, dozimetrenin doz-cevap eğrisi geniş bir doz aralığında doğrusal olmalı, çevresel faktörlerden hemen hiç etkilenmemeli, dozimetreden yayılan ışığın dalga boyu görünür bölge sınırları içinde olmalı, dozimetrenin tekrar kullanımlarda hassaslığı değişmemeli, dozimetrenin duyarlılığı uygulanan radyasyonun enerjisine ve türüne fazlaca bağımlı olmamalı, dozimetrenin radyasyon soğurma faktörünün insan vücudunun radyasyon soğurma faktörü ile aynı büyüklükte olmalı ($Z_{eff} = 7.42$), dozimetre ucuz ve mümkünse hemen her türlü laboratuvar ortamında kolayca hazırlanabiliyor olmalı, dozimetrenin içinde insana zarar verebilecek toksik malzemeler olmamalı. Anlatılan özellikler TL dozimetrelerden beklenen temel özelliklerdir. Günümüzde halen birçok laboratuvar da tüm bu özellikleri taşıyan yeni TLD'ler yapmak için yoğun çalışmalar devam

etmekle birlikte bu konuda istenilen başarıya henüz tam anlamıyla ulaşılmış değildir. İnsan doku değerine en yakın dozimetrik bileşik lityum tri ve tetraborat bileşikleridir. Mangan ve gümüş iyonları katkılanmış lityum tetraborat bileşiği kişisel dozimetre yaka kartları içinde kullanılan bileşiktir ve bu kartlar yurt dışından ithal edilmekte, yurt içinde üretilmemektedir. Grubumuzca farklı elementlerin katkılı olduğu $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve LiB_3O_5 (Depci vd 2008) bileşiklerinin termoluminesans ölçümleri yapılmış ve dozimetrik malzemeler olarak kullanılabilmesi açıklanmıştır. Günümüzde kullanılan kişisel dozimetrelerin verimliliğinin artırılabilmesi amacıyla yapılan bilimsel çalışmalar yabancı gruplar tarafından yürütülmektedir (Patra vd 2013) ve ülkemizde dozimetrik malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi, sentez koşullarının optimize edilmesi konusunda bilgi birikiminin sağlanması amacıyla radyasyon ölçümüne yarayan bileşikler ile ilgili araştırma ve geliştirme projelerine öncelik verilmelidir.

Dikarba-kloso-dodekaboranlar ($\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$) termal ve kimyasal dayanıklılıkları ve özgün yapısal ve elektronik özellikleri dolayısı ile birçok çalışmaya konu olmuş ve nötron dedektörleri, boron karbid yarı-iletken sentezi, moleküler iskeleler, moleküler anahtarlar ve tıbbi (örneğin, boron-nötron-yakalama-terapisi gibi) uygulamalarda kullanım alanı bulmuştur (Scholz vd 2011, von Wrochem vd 2010, Hohman vd 2010, Hohman vd 2009, Ferrer-Ugalde vd 2012, Lubben vd, 2011, Base vd 2010, Kokado vd 2009, Base vd 2012) . Son yıllarda, LED ve floresan sensörler gibi uygulamalarda kullanım potansiyeli dolayısı ile, bu bileşiklerin luminesan özellikleri de ilgi çekmeye başlamıştır (Lubben vd 2011, Base vd 2010, Kokado vd 2009). Bu bileşiklerin metal yüzeyler üzerinde oluşturduğu kendiliğinden düzenlenmiş tek tabakalar (KDT) ise, ancak son birkaç yılda araştırılmaya başlanmıştır ve bu konuda sınırlı miktarda bilgi birikimi mevcuttur (von Wrochem vd 2010 ve Base vd 2012). Tiyol grupları aracılığı ile metal yüzeyler üzerinde büyütülen karboran KDT'lerin moleküler elektronik, ara yüz şekillendirme, nano motif oluşturma gibi uygulamalarda ve temel yüzey bilimi çalışmalarında, sahip oldukları özgün/üstün özellikler dolayısı ile avantajlar sağlayacağı umulmaktadır. Bu moleküller yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahip oldukları, gibi kolayca fonksiyonlandırılabilirler. Bu sayede dipol momentleri de kontrol edilebilmekte ve istenen momente sahip KT'ler dizayn edilebilmektedir. Bir molekülün sahip olduğu dipol, o molekülün bir metal yüzeyle elektronik etkileşimini etkilemektedir. Bu sayede bir metal yüzey uygun bir organik madde ile kaplanarak metalin bant aralığı (band gap) ve iş fonksiyonu (work function) değiştirilebilmektedir (Youn vd 2010). Örneğin, organik ince film transistör uygulamalarında, altın elektrot yüzeyleri tiyol kendiliğinden düzenlenmiş tek tabakalar ile kaplanarak, elektrotların iş fonksiyonları değiştirilebilmekte ve aygıt performansı artırılabilir. Bu bağlamda, KT'ler kolayca değiştirilebilen/kontrol edilebilen dipol momentleri sayesinde organik elektronik uygulamalarında kullanım potansiyeline sahiptir.

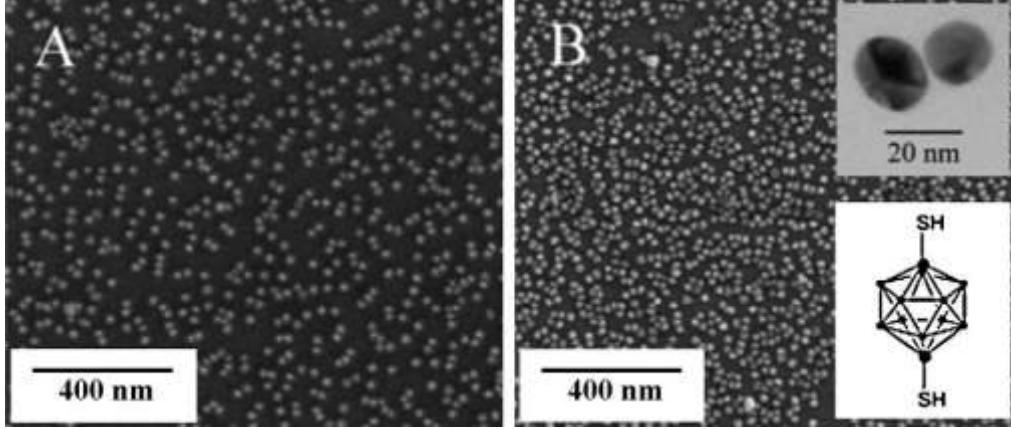
Ancak bu potansiyel, yukarıda değinildiği gibi şu ana kadar kısıtlı derecede değerlendirilebilmiştir. Bu doğrultudaki bir kaç çalışmada, benzer geometriye/yapıya ancak farklı dipol momentlere sahip KT'lerin altın, gümüş ve bakır üzerinde oluşturdukları tek tabaka filmlerin farklı yapısal ve elektronik sahip olduğu gösterilmiştir (von Wrochem vd 2010, Lubben vd 2011 ve Base vd 2012). Örneğin Guimond araştırma grubu 1,2-(HS)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ ve 9,12-(HS)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ bileşiklerinin gümüş yüzeyler üzerinde oluşturduğu tek tabaka filmleri, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), temas açısı ve taramalı kelvin prob kuvvet mikroskobu teknikleri ile incelemiş ve bu bileşiklerden birincisinin yüzeye diğerinde daha fazla tutunduğunu göstermişlerdir (Lubben 2011). Buna ilave olarak, bileşiklerin dipol momentleriyle uyumlu olarak, birinci bileşiğin yüzey potansiyelini artırdığı, diğerinin ise azalttığı görülmüştür (Şekil 5'e bakınız).



Şekil 5. 1,2-(HS)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ ve 9,12-(HS)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ izomerlerinin serbest halde ve gümüş yüzey üzerinde gösterimi. Oklar bileşiklerin dipol momentlerini göstermektedir (Hohman vd 2010) .

Bu çalışmalara ilave olarak KT filmlerin metal yüzeyleri düz zincirli alkan tiyollere göre çok daha iyi koruduğu da gösterilmiştir. Son olarak KT filmlerin metal yüzeyleri aktiveleştirme/şekillendirmede önemli kullanım alanları bulacağı düşünülmektedir. Örneğin, alkanditiyoller (HS-R-SH) altın yüzeylere iki sülfür atomu ile bağlanırken 1,2-(HS)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ bileşiği yapısı gereği sadece bir sülfür ile bağlanabilmekte ve dolayısı ile yüzeye bağlanmayan -SH grubu yüzeyin tekrar fonksiyonlandırılmasında kullanılabilir. Bu özellik Londesborough araştırma grubu tarafından kullanılmış ve 1,2-(HS)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ kaplı altın yüzeylerin poli(vinilpirolidon) (PVP) kaplı yüzeylere göre çok daha fazla miktarda altın nanoparçacık tutması sağlanmıştır. (Şekil 6'ya bakınız) Bunun haricinde KT'lerin farklı

konumlarına fonksiyonel gruplar eklenerek yüzeylerin aktifleştirilmesinde mümkündür (Hohman vd 2010).



Şekil 6. Poli(vinilpirolidon) (A) ve 1,2-(HS)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (B) kaplı altın yüzeylere üzerine tutunmuş altın nanoparçacıkları gösteren taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri. Küçük figürler altın nanoparçacıkların TEM görüntüsü ve 1,2-(HS)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ bileşiğinin şematik yapısını göstermektedir. Şekil 6, 23 numaralı kaynaktan alınmıştır.

Yukarıda özetlenen bu sınırlı sayıdaki çalışmanın neredeyse tamamında KT filmler solüsyondan büyütülmüştür. Buna ilave olarak filmlerin yapısal ve kristalografik özellikleri sadece lokal olarak mikroskopi teknikleri ile (AFM, STM, SEM gibi) incelenmiş ve kırınım teknikleri hiç kullanılmamıştır. Solüsyonda ve vakumdan büyütülen filmleri her durumda aynı özelliklere sahip olmadığı ve büyütme tekniğini ve/veya parametrelerini değiştirerek film özelliklerinin değiştirilebileceği ise bilinen bir durumdur. Bu bağlamda, süpersonik moleküler demet kaplama (SMDK) tekniği son yıllarda düzenli filmler üretmek için kullanılmaya başlanmış ve üstün özellikli filmlerin/aygıtların elde edilebilmesini sağladığı gösterilmiştir. Bu kaplama yöntemi yüzeye kaplanacak maddenin taşıyıcı inert bir gaz içine karıştırılarak küçük bir delikten (nozzle) vakuma genişletilmesi sonucu elde edilen süpersonik demetin yüzeye gönderilmesi prensibine dayanır. Bu genişleme sonucu demet içindeki madde süpersonik hızlara ulaşır ve deliğin sıcaklığı, taşıyıcı gazın cinsi (kütlesi) ve demet içindeki maddenin derişimi değiştirilerek, kaplanacak maddenin kinetik enerjisi kontrollü bir şekilde termal enerjiden çok daha yüksek seviyelere çıkarılabilir. Bu yüksek ve kontrol edilebilir enerji sayesinde de elde edilen kaplamaya termal buharlaştırma yöntemi veya solüsyondan büyütme ile mümkün olmayan nitelikler kazandırılabilir. Ayrıca yine taşıyıcı gaz içindeki

organik madde miktarının kontrol edilebilmesi dolayısı ile film büyüme hızı çok hassas bir şekilde değiştirilebilir. SMDK yöntemi organik ince film transistör ve organik ışık saçan diyot uygulamalarında başarı ile kullanılmış ve üretilen bu organik aygıtların “standart” tekniklerle üretilenlere göre daha üstün özelliklere sahip oldukları gösterilmiştir (Toccoli 2003, Sun vd 2005, Papadimitratos vd 2009, Toccoli vd 2009, De Angelis vd 2004, Toccoli vd 2008, Shtein vd 2004 ve Toccoli vd 2006). Buna ilave olarak SMDK tekniğiyle büyütülen filmlerin farklı yapısal özelliklere sahip olduğu ve bu özelliklerin molekül enerjisi ile oynanarak kontrol edilebileceği tarafımızca (Casalis vd 2003, Danisman vd 2005, Mete vd 2012) ve başka araştırma gruplarınca (Desai vd 2011, Goose vd 2009, Wu vd 2007 ve Tonezzer vd 2011) gösterilmiştir. Özet olarak, bu projede, farklı tiyol grupları içeren karborantiyolların Au(111) yüzeyi üzerinde oluşturduğu KDTlerin yapısal ve elektronik özellikleri incelendi. Böylece elde edilen bilgi birikiminin, yukarıda bahsedilen uygulama alanlarında kullanılabilmesi umulmaktadır.

3. Gereç ve Yöntem:

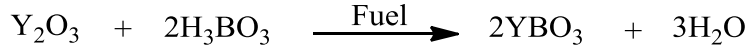
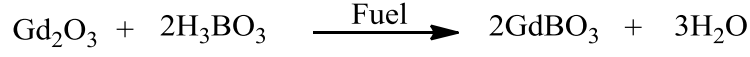
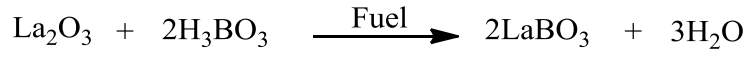
Projemizde üç değişik iş paketi çalışması yapıldığı için her iş paketinin gereç ve yöntemleri ayrı ayrı anlatılacaktır:

1. İş paketi: Metal iyonları ile katkılanmış La, Y ve Gd ortoborat sentezi, fotoluminesans ölçümleri ve LED yapımı

Bu iş paketinde aynı örnekler iki değişik sentez yöntemiyle hazırlandı: Mikro dalga yardımcı katı hal sentezi ve hidrotermal sentez metodu yöntemi.

3.1 Mikrodalga yardımıyla katı hal sentezi yöntemi:

Mikrodalga yardımıyla katı hal sentezi yöntemiyle LnBO₃ (Ln: La, Gd, Y) toz bileşikleri, üre (Merck 99.0%) [La₂O₃, Y₂O₃, Gd₂O₃: Üre=1:1.33 (mol oranı)] kullanılarak 10 dakika mikro dalga fırında (1200W) bekletilerek hazırlandı. Seramik potanın içinde nadir toprak oksitleri, La₂O₃ (Aldrich 99.9%), Y₂O₃ (Aldrich 99.9%), Gd₂O₃ (Acros Organics 99.9%) ve H₃BO₃ (Merck 99.5%) [La₂O₃, Y₂O₃, Gd₂O₃: H₃BO₃= 1:2 (mol oranı)] karışımına eklendi. Bu karışım havan yardımıyla 5 dakika süresince homojen bir karışım sağlanana kadar öğütüldü. 10 dakika mikrodalga fırında bekletilen karışım son olarak 950 °C fırında 2 saat ısıtıldı. Nadir toprak elementleri (Dy, Sm, Tb), LaBO₃, YBO₃ ve GdBO₃'ün %1.06, %2.12, %3.18, %4.24, %5.30, %5.73, %6.36'ı olacak şekilde 72 değişik örnek hazırlandı. Oluşması beklenen tepkimeler aşağıdaki gibidir.



Bu katkılama oranları ağırlıklarına göre aşağıdaki Tablo.1,2 ve 3'te gösterilmiştir.

Tablo 1. Dy mol yüzdesi.

Katkılanan Nadir Toprak Elementi	Katkılama Yüzdesi (%)	Dy ₂ O ₃ (gr)
Dy	1.06	0.021
Dy	2.12	0.043
Dy	3.18	0.064
Dy	4.24	0.086
Dy	5.30	0.100
Dy	5.73	0.116
Dy	6.36	0.128

Tablo 2. Sm mol yüzdesi

Katkılanan Nadir Toprak Elementi	Katkılama Yüzdesi	Sm ₂ O ₃ (gr)
Sm	1.06	0.019
Sm	2.12	0.038
Sm	3.18	0.058
Sm	4.24	0.077
Sm	5.30	0.096
Sm	5.73	0.104
Sm	6.36	0.115

Tablo 3. Tb mol yüzdesi

Katkılanan Nadir Toprak Elementi	Katkılama Yüzdesi	Tb _{3,4} O ₃ (gr)
Tb	1.06	0.040
Tb	2.12	0.080
Tb	3.18	0.128
Tb	4.24	0.172
Tb	5.30	0.200
Tb	5.73	0.232
Tb	6.36	0.256

Dy katkılama yüzdesi aşağıdaki hesaplamalarla bulunmuştur. Tablo 4 de kullanılan maddelerin ağırlıkları gösterilmiştir. Sm ve Tb katkılama yüzdesi ve buna karşılık gelen miktarda aynı formül ile hesaplanmıştır.

Tablo 4. Kullanılan maddelerin ağırlıkları

Alınan Maddeler	Alınan mol	Ağırlık (gr)
Y ₂ O ₃	5.18 x 10 ⁻³	1.17
Gd ₂ O ₃	5.18 x 10 ⁻³	1.88
La ₂ O ₃	5.18 x 10 ⁻³	1.69
H ₃ BO ₃	0.0103	0.64
Üre	6.9 x 10 ⁻³	0.415

0.021gr Dy₂O₃ alındığında

$$\text{Dy}_2\text{O}_3(373\text{gr/mol})= 5.36 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\%=2\text{Dy}/(\text{LaBO}_3+2\text{Dy})= \%1.06$$

3.2 Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada, 1300 °C'ye kadar ısıtılabilen Protherm PLF 1306 marka fırın kullanılmıştır. Katkılı ve katkısız LnBO₃ örneklerinin kristal yapılarının tayini için, toz X-ray kırınım ölçümleri yapılmıştır. Data, Rigaku X-Ray Difraktometre (Miniflex) CuK α (30kV, 15mA, λ = 1.54 Å) ile toplanmıştır. 2 teta aralığı 5° ile 90° arasında ölçümler yapılmıştır. Tarama hızı 1 dakikada 1° olarak ayarlanmıştır. ATR ölçümleri Bruker IFS 66/S marka cihazla toplanmıştır. Data toplanırken ZnSe kristali ile geliş açısı 45° olarak ayarlanmıştır ve ölçüm aralığı 575–4000 cm⁻¹ olup çözünürlük 4 cm⁻¹'dir. Far-IR ölçümleri Nicolet 6700 FTIR cihazıyla yapılmıştır. Data toplanırken örnekler pelet haline getirilmiştir. Pelet hazırlanırken HDPE (high density polyethylene) matris malzemesi olarak kullanılmıştır. HDPE sayesinde 70-1200 cm⁻¹ aralığında data toplanılabilmektedir. Ölçümler yapılırken, sistemden sürekli kuru hava geçirilmiş ve nemli hava ortamdaki temizlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu sayesinde örneklerin morfolojisi araştırılmıştır. Analizler Zeiss SUPRA 50 VP cihazıyla yapılmıştır. Cihaz parametreleri, büyütme 12- 900000 ve basınç 2- 133Pa ivme voltajı 0.1- 30 kV olarak ayarlanmıştır. Fotolüminesans ölçümlerinde Varian Cary Eclipse cihazı kullanılmıştır: Cihaz parametreleri, bütün örnekler için emisyon aralığı 450-700 nm arasında ve emisyon ve uyarılma slitleri 5 nm, toplama hızı dakika başına 100 nm olarak ayarlanmıştır. Ölçümler alınırken toz örnekler kullanılmıştır.

2. İş paketi: metal iyonları katkılanmış lityumtri ve tetraborat bileşiklerinin sentezi, nanoparçacıkların hazırlanması ve termolüminesans ölçümleri: Bu iş paketi ile ilgili belgeler ektedir.

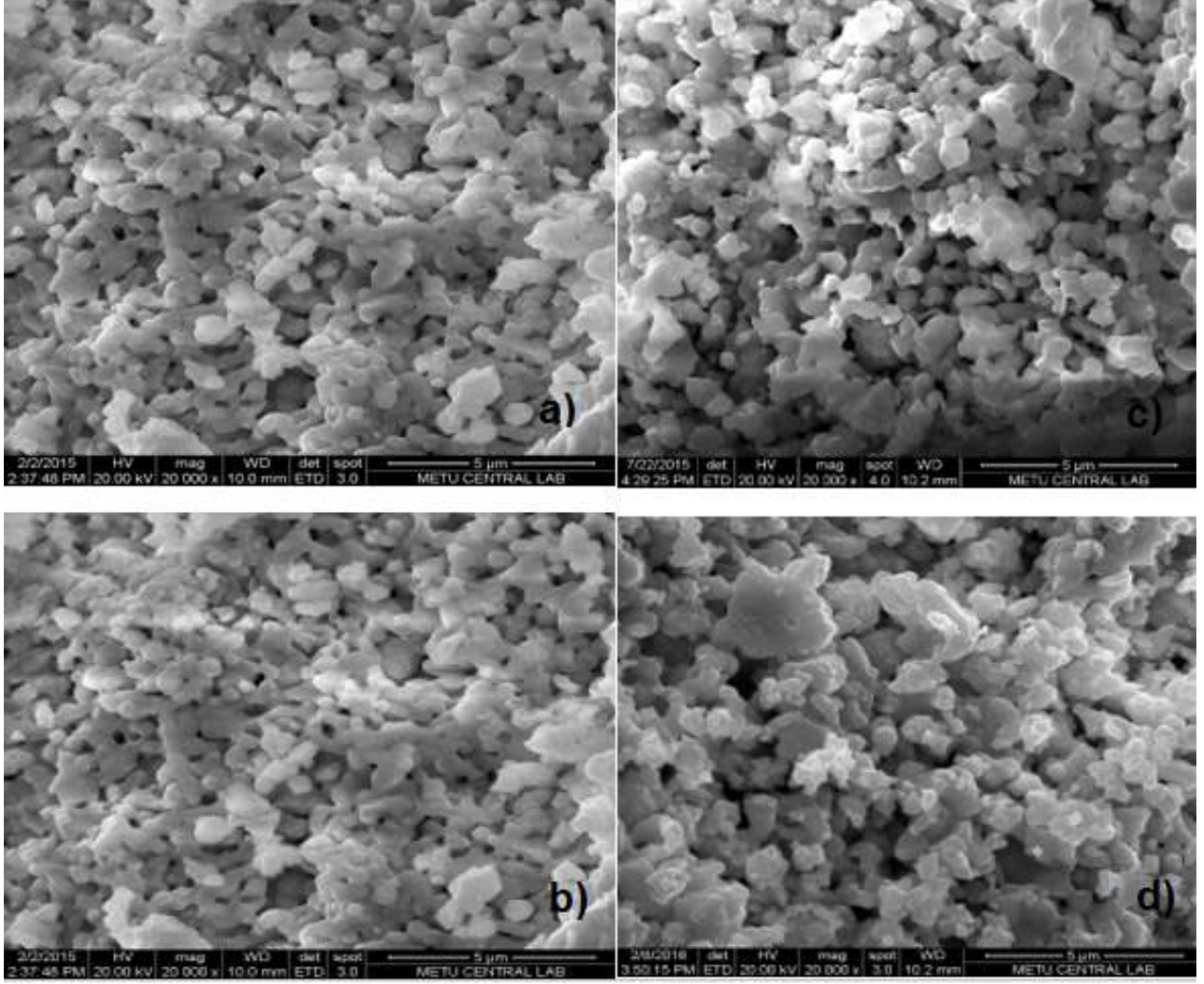
3. İş paketi: Karborantiyol filmlerin vakumda ve solüsyondan büyütülerek deneysel ve hesaplamalı metotlarla karakterize edilmesi: Bu iş paketi ile ilgili belgeler ektedir.

4. Bulgular:

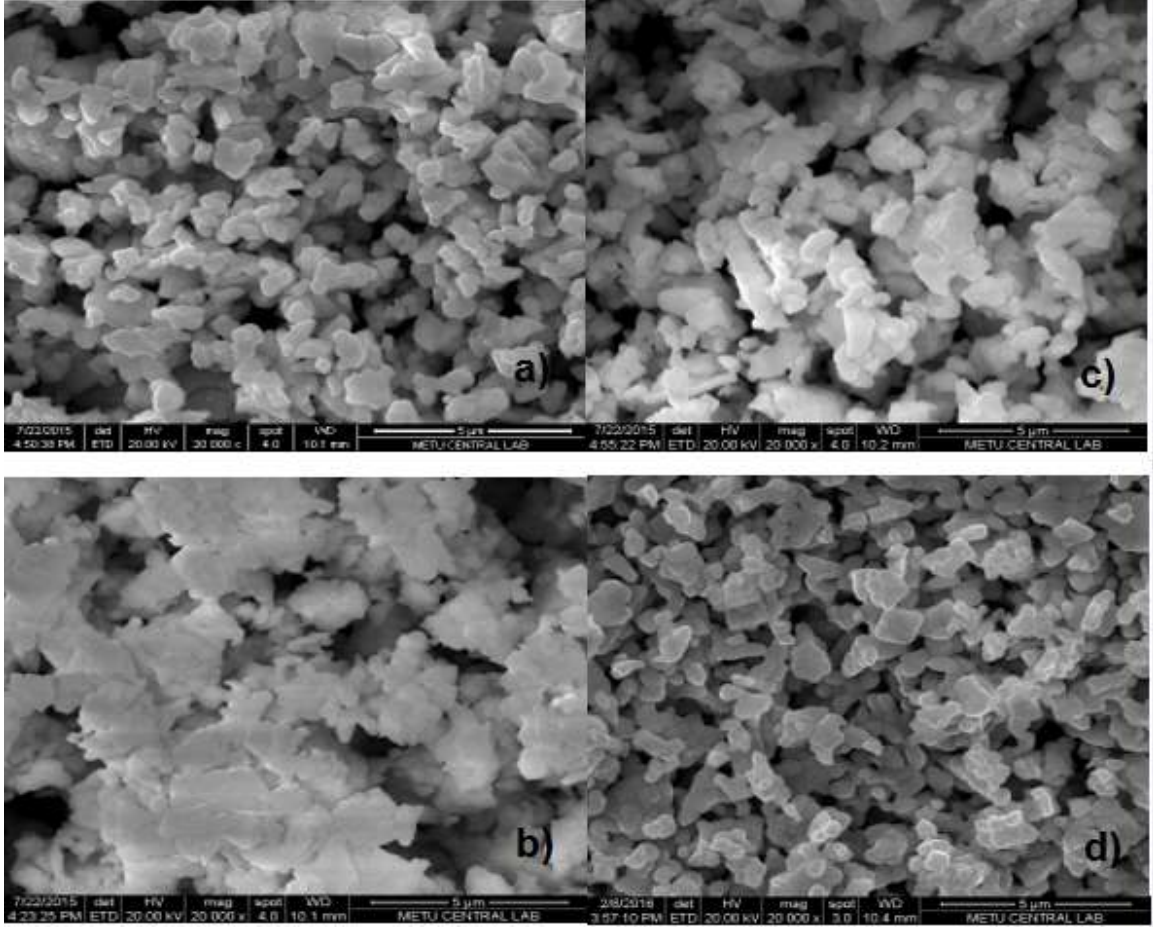
1. İş paketi: Metal iyonları ile katkılanmış La, Y ve Gd ortoborat sentezi, fotolüminesans ölçümleri ve LED yapımı

Bu iş paketinde mikrodalga yardımıyla sentezlenen ürünlerin karakterizasyon bulguları aşağıdadır: Hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen ürünlerin bulguları ekte görülebilir.

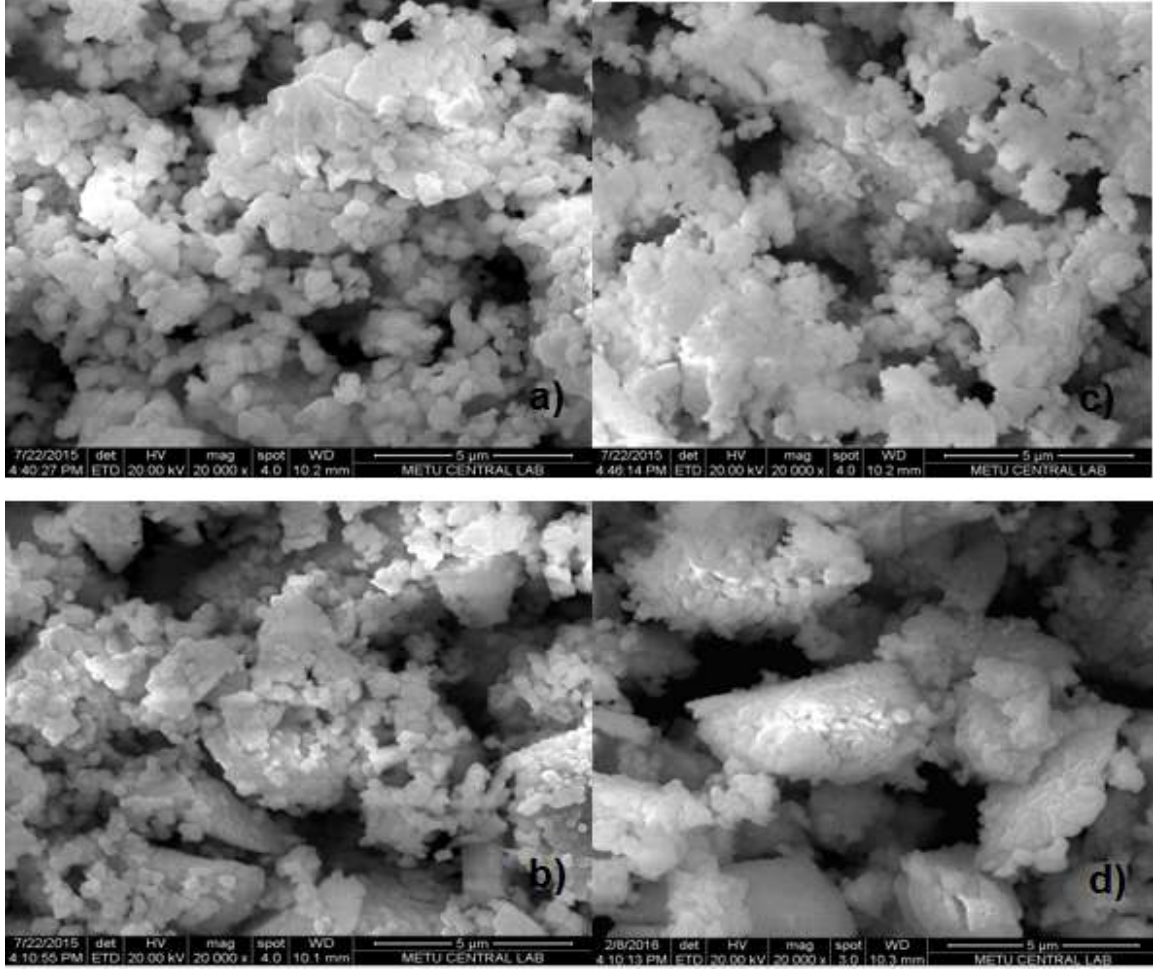
4.1 SEM taramalı elektron mikroskobu görüntüleri



Şekil 7. a) Katkısız LaBO₃ b) Dy katkılanmış LaBO₃ c) Sm katkılı LaBO₃ d) Tb katkılı LaBO₃ için SEM görüntüleri



Şekil 8. a) Katkısız GdBO₃ b) Dy katkılanmış GdBO₃ c) Sm katkılı GdBO₃ d) Tb katkılı GdBO₃ için SEM görüntüleri

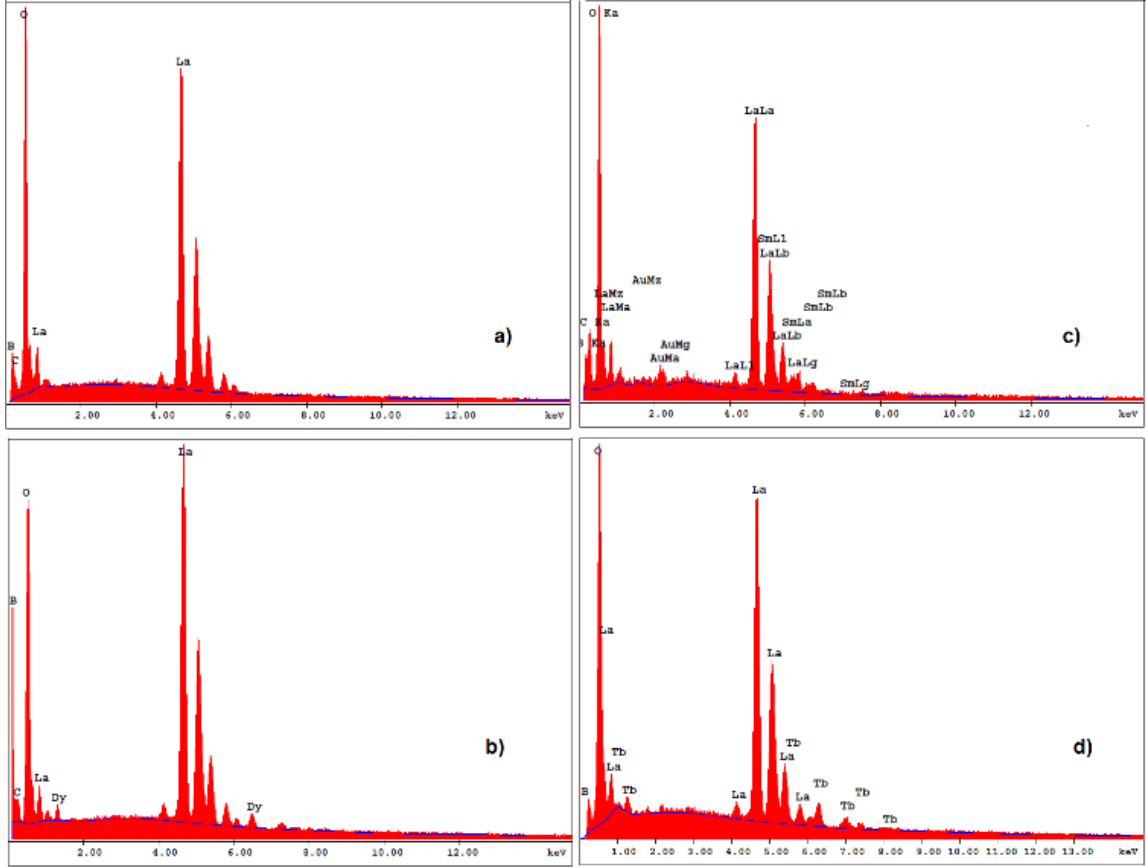


Şekil 9. a) Katkısız YBO_3 b) Dy katkılanmış YBO_3 c) Sm katkılı YBO_3 d) Tb katkılı YBO_3 için SEM görüntüleri

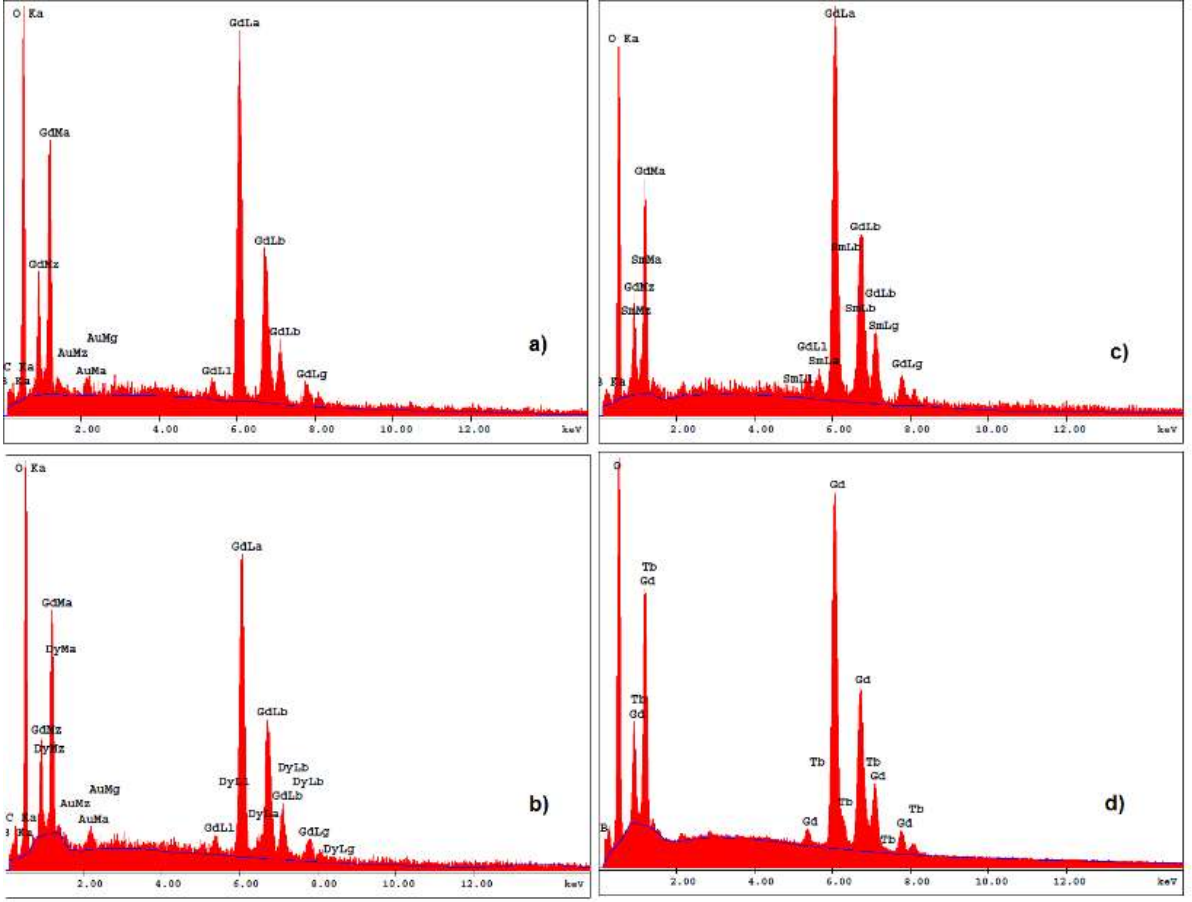
Sem görüntülerine bakıldığında parçacık boyutlarında gözle görülecek düzeyde değişiklik gözlenmemiştir. Buna ek olarak; SEM görüntüleri göstermiştir ki sentez sonucunda düzgün toz parçacıklar elde edilmiştir.

4.2 EDX enerji yayılım spektroskopisi x-ışınları analizi

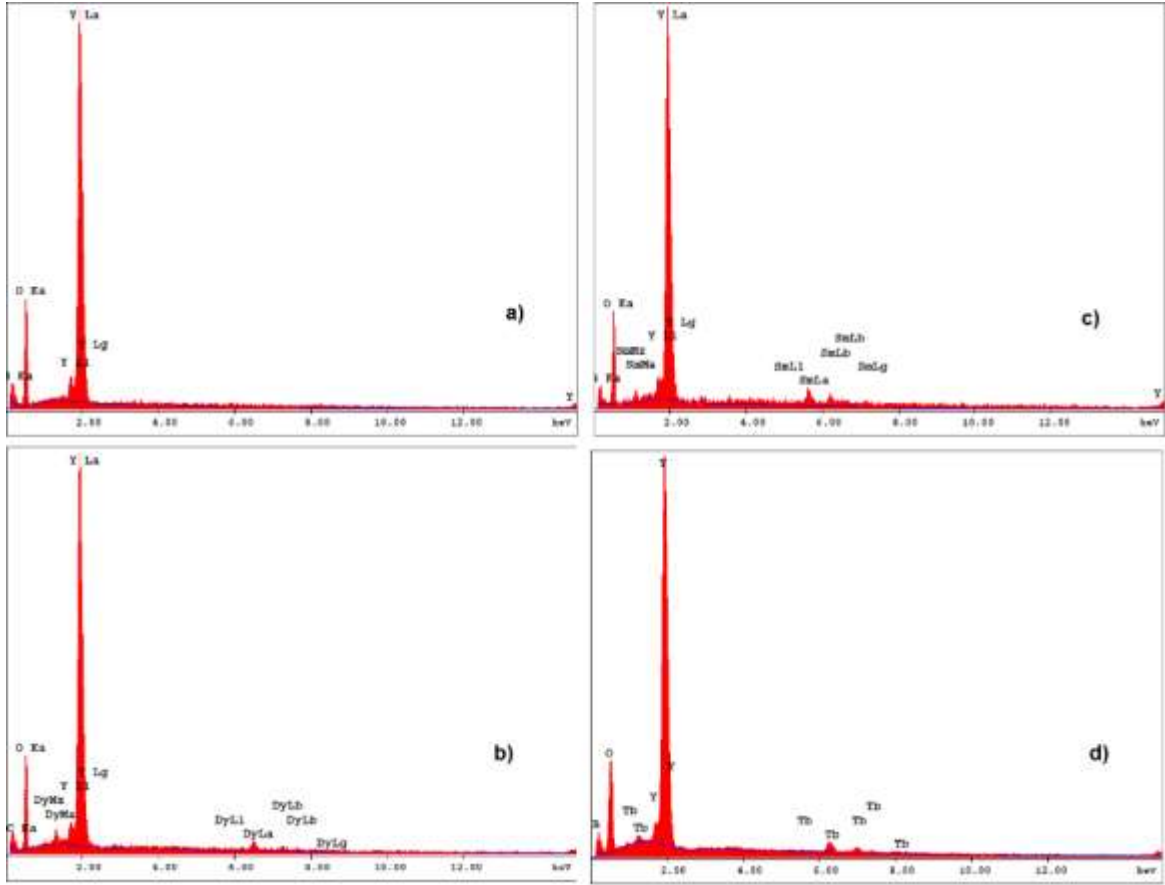
SEM analizleri yapılırken bunun yanında EDX analizi de yapılmıştır. Bu analizlerin yapılmasının sebebi; katkılanmış Dy ve Sm ve Tb gerçekten örneklerin içerisinde var olup olmadığını kanıtlamaktır. EDX analizlerine bakıldığında, tek tek bütün setlerde katkılanmış nadir toprak elementleri gözükmemektedir.



Şekil 10. EDX sonuçları a) katkısız LaBO₃ b) Dy katkıli LaBO₃ c) Sm katkıli LaBO₃ d) Tb katkıli LaBO₃.



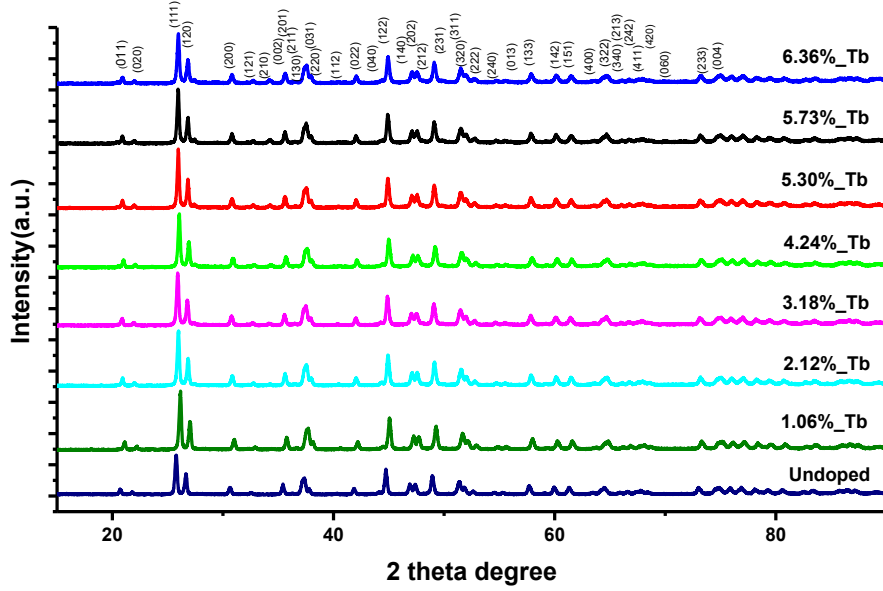
Şekil 11. EDX sonuçları a) katkısız GdBO₃ b) Dy katkılı GdBO₃ c) Sm katkılı GdBO₃ d) Tb katkılı GdBO₃.



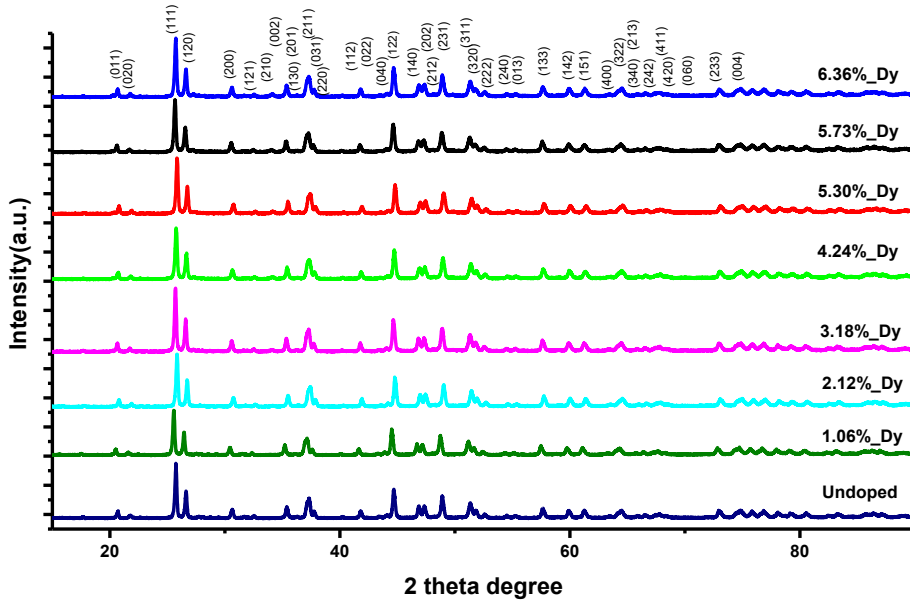
Şekil 12. EDX sonuçları a) katkısız YBO_3 b) Dy katkılı YBO_3 c) Sm katkılı YBO_3 d) Tb katkılı YBO_3 .

4.3 X-ışınları difraksiyon desenleri

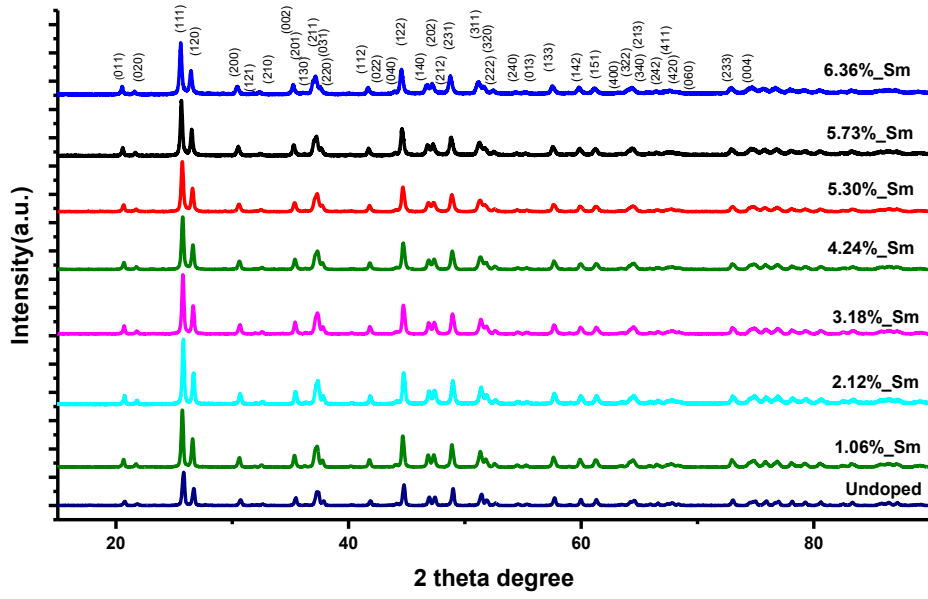
X-ışını difraksiyon verileri Rigaku X-Ray Diffractometer (Model, Miniflex) CuK α (30 kV, 15mA, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$) ile toplanmıştır. Veriler toplanırken 2θ açısı 5° den 90° 'e kadar ölçülmüştür.



Şekil 13. Katkısız ve Tb katkılı LaBO₃ örnekleri XRD deseni

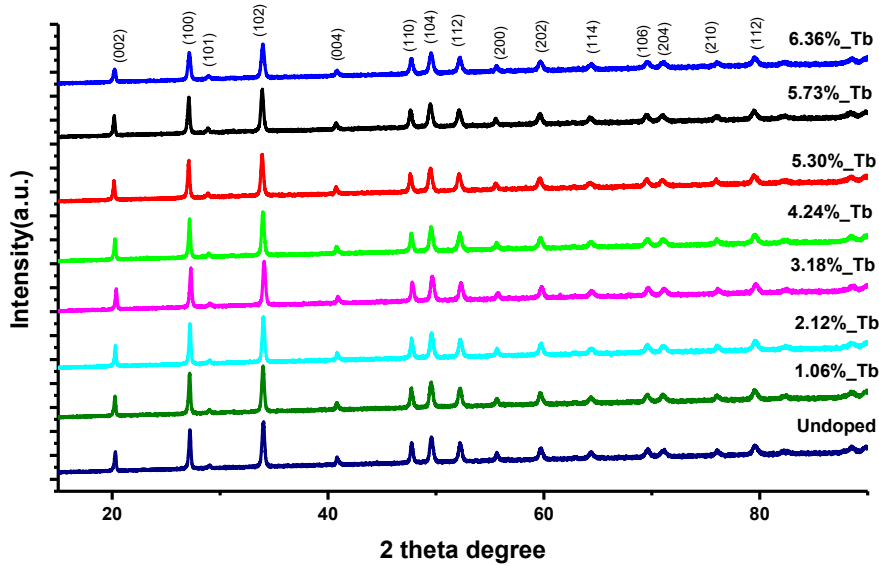


Şekil 14. Katkısız ve Dy katkılı LaBO₃ örnekleri XRD deseni

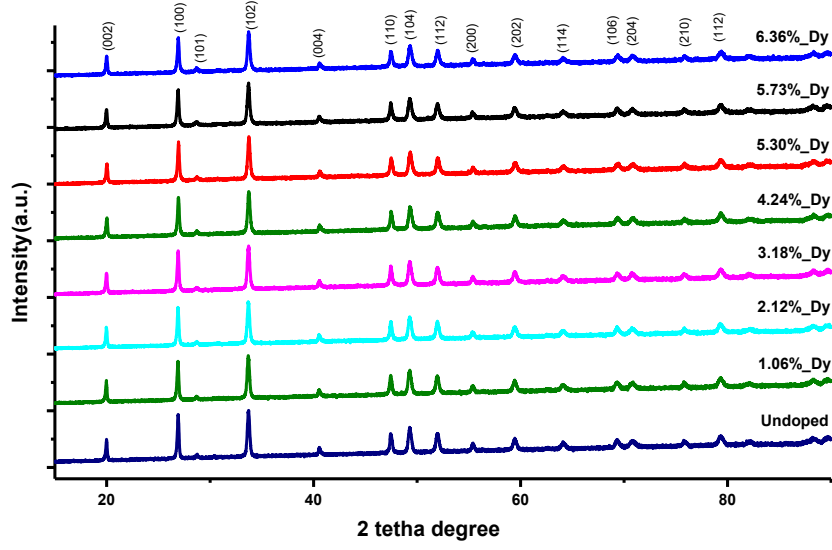


Şekil 15. Katkısız ve Sm katkılı LaBO₃ örnekleri XRD deseni

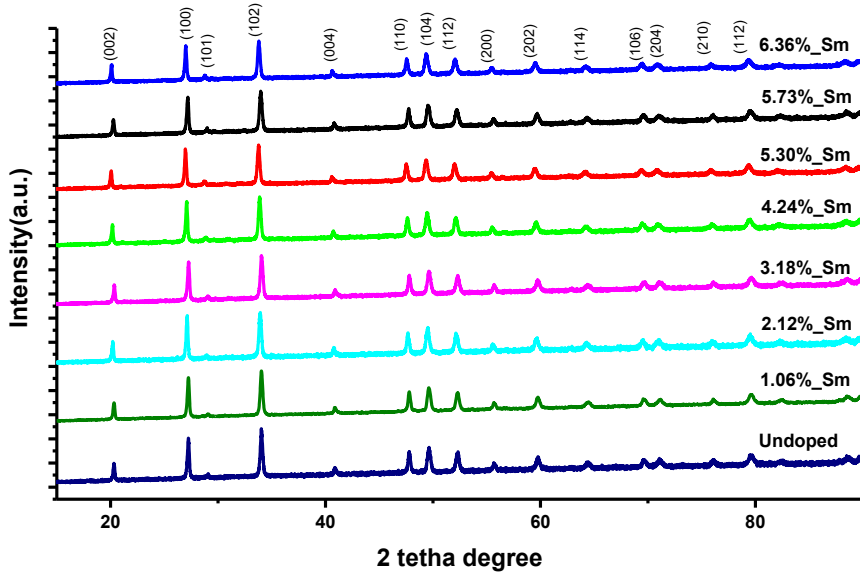
Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) tanımladığı ve Figür.7, 8 ve Figür.9'da gösterilen LaBO₃ örnekleri için, JCPDS no:12-0762 kartla h-k-l değerleri eşleşmiştir. Uzay grubu Pnma ve kristal sistemi ortorombik olup birim hücre parametreleri; a=5.87 Å, b=8.25 Å, c=5.10 Å olarak hesaplanmıştır.



Şekil 16. Katkısız ve Tb katkılı GdBO₃ örnekleri XRD deseni

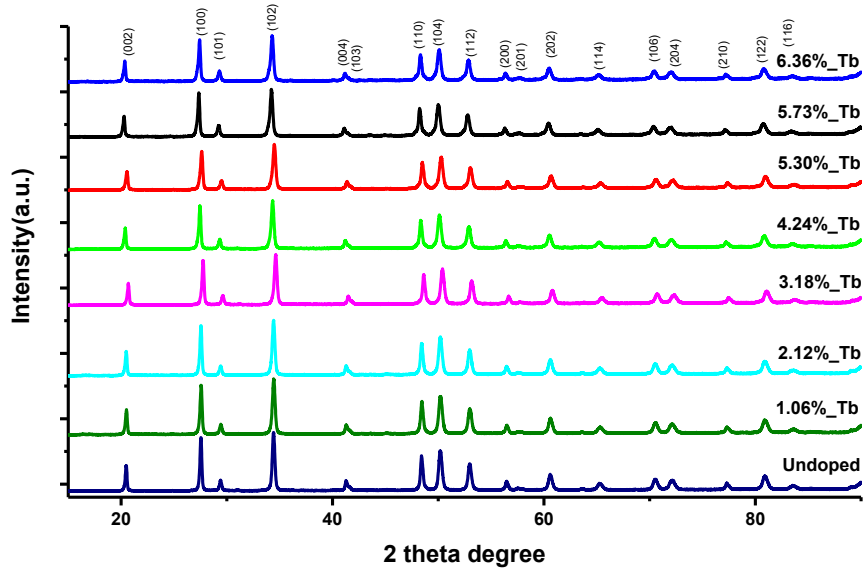


Şekil 17. Katkısız ve Dy katkılı GdBO₃ örnekleri XRD deseni

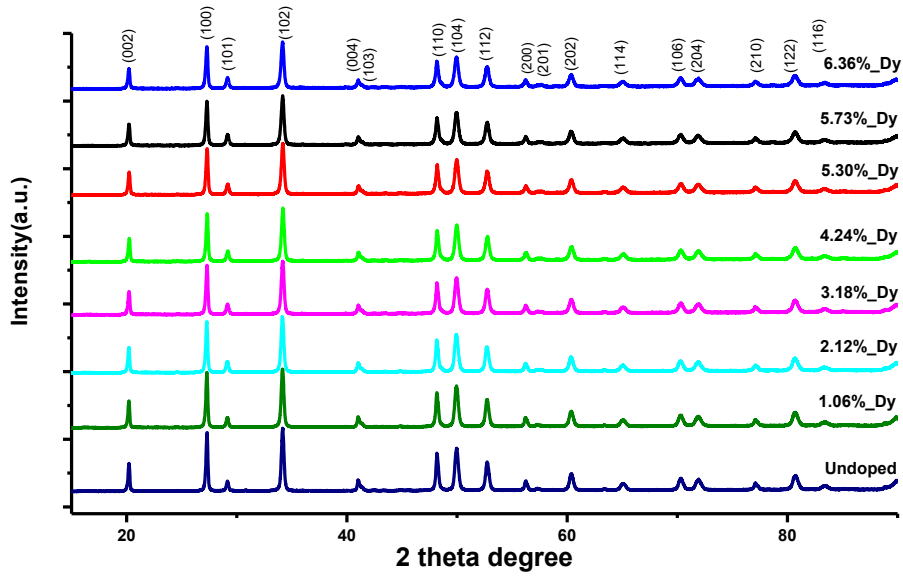


Şekil 18. Katkısız ve Sm katkılı GdBO₃ örnekleri XRD deseni

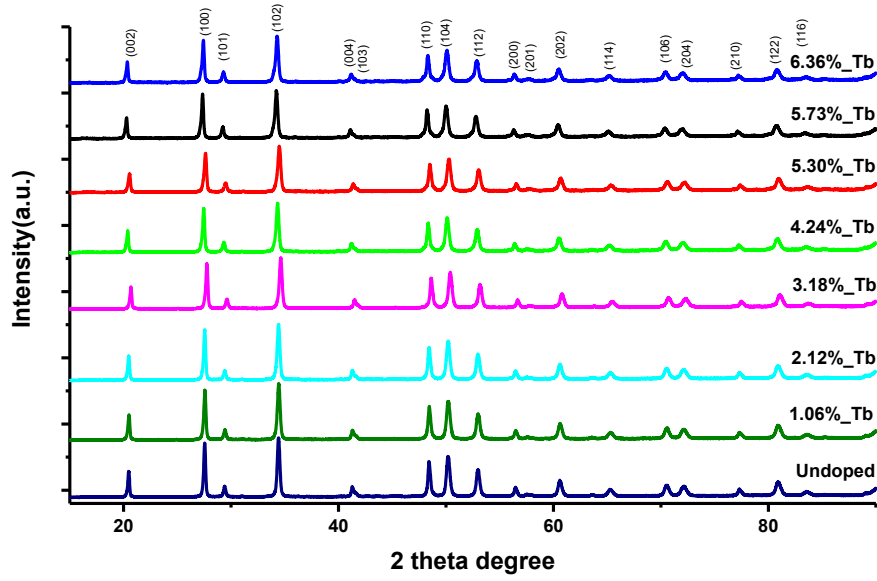
Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) tanımladığı ve Figür.10, 11 ve Figür.12'de gösterilen GdBO₃ için, JCPDS no: 13-0483 kartla h-k-l değerleri eşleşmiştir. Uzay grubu R3₂ ve kristal sistemi rombohedral olup birim hücre parametreleri; a=6.63899 Å, c=26.7219 Å'dir.



Şekil 19. Katkısız ve Tb katkılı YBO₃ örnekleri XRD deseni



Şekil 20. Katkısız ve Dy katkılı YBO₃ örnekleri XRD deseni

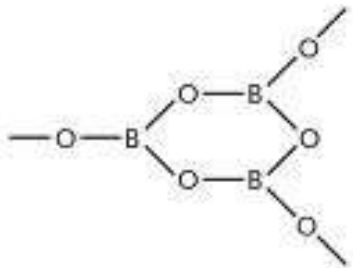


Şekil 21. Katkısız ve Sm katkılı YBO₃ örnekleri XRD deseni

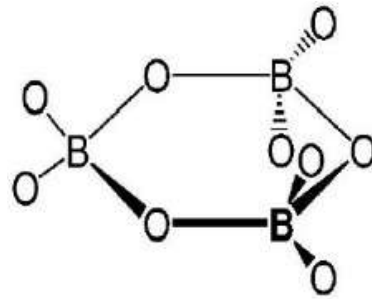
Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) tanımladığı ve Figür.13,14 ve Figür.15'de gösterilen LaBO₃ için, JCPDS no: 88-0356 kartla h-k-l değerleri eşleşmiştir. Uzay grubu C2/c ve kristal sistemi monoklinik olup birim hücre parametreleri a=11.3276 Å, b=6.5444 Å, c=9.5589 Å, β=112.955°.

4.4 ATR-FTIR titreşim spektroskopisi ölçümleri

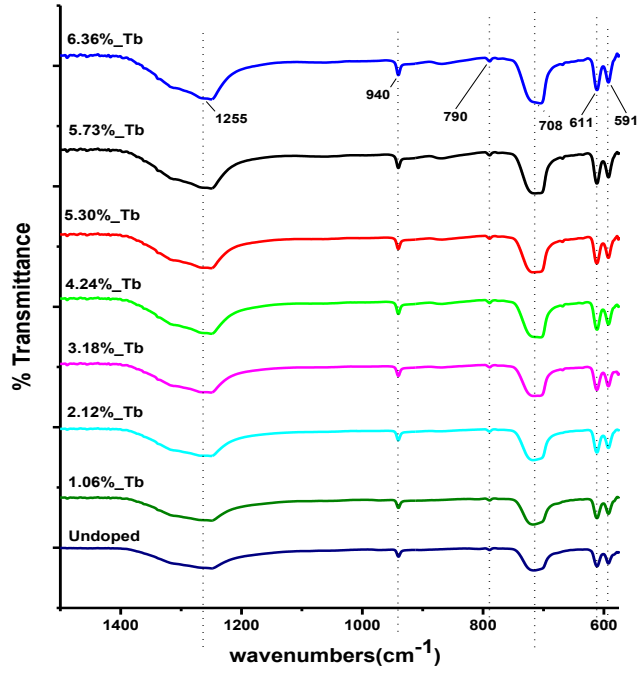
Attenuated total reflectance-FTIR (ATR-FTIR) ölçümleri Bruker IFS 66/S spektrometer, ZnSe kristal ve 45° geliş açısı. Analizler 550-4000 cm⁻¹ aralığında yapılmıştır. LaBO₃ ana yapısında planar BO₃³⁻ olduğu tespit edilmiştir. Planar BO₃³⁻ yapısı Şekil.9'de görülmektedir. YBO₃ ve GdBO₃ ana yapılarında ise, tetrahedral borat birimi içeren B₃O₉⁹⁻ olduğu tespit edilmiştir. Tetrahedral B₃O₉⁹⁻ yapısı Şekil.10'de gösterilmiştir.



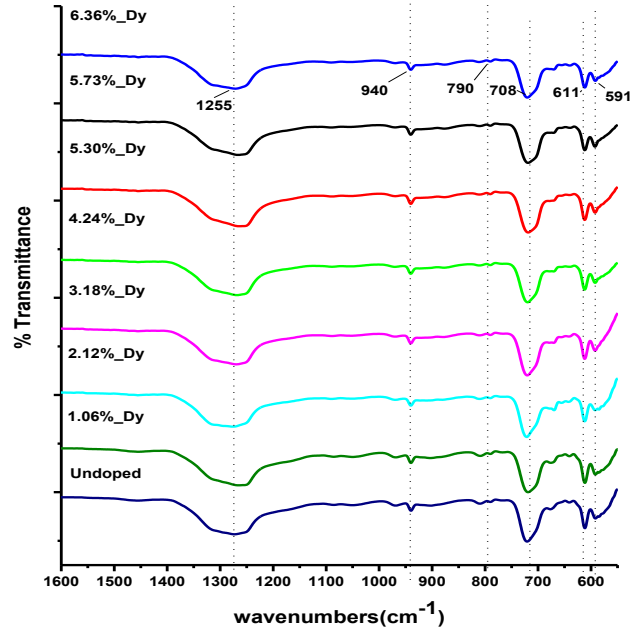
Şekil 22. planar BO₃³⁻ yapısı yapısı



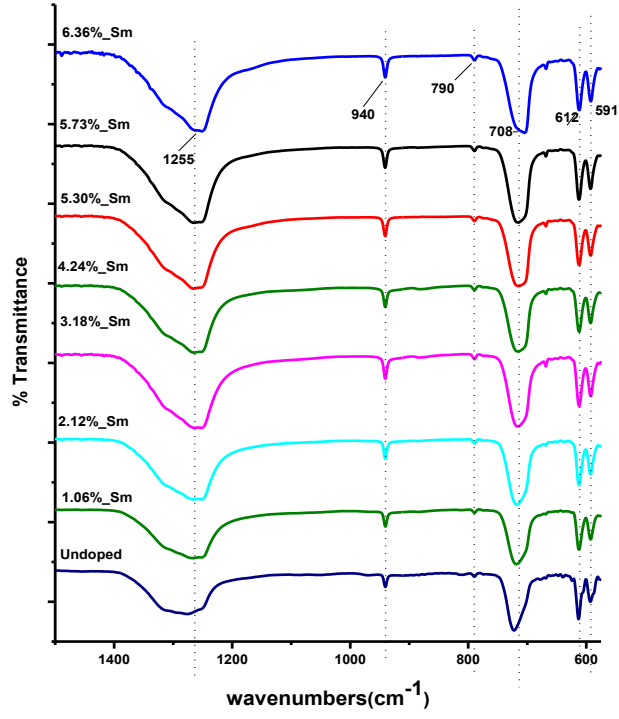
Şekil 23. düzgün dörtyüzlü B₃O₉⁹⁻



Şekil 24. Katkısız ve Tb katkılı LaBO₃ örneklerinin ATR spektralleri

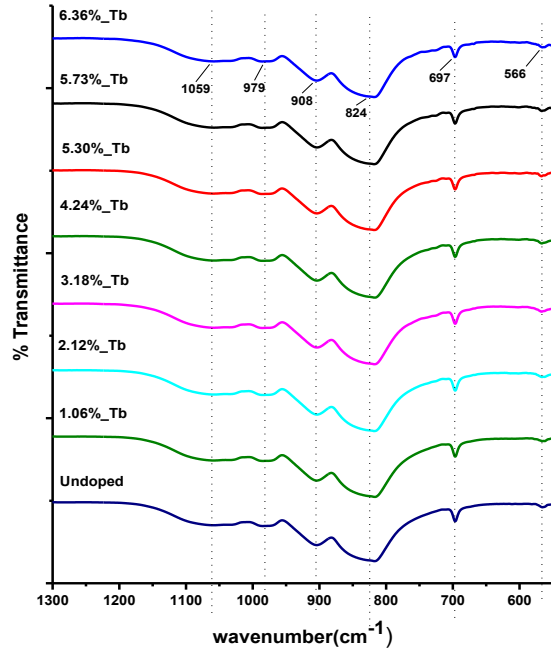


Şekil 25. Katkısız ve Dy katkılı LaBO₃ örneklerinin ATR spektralleri

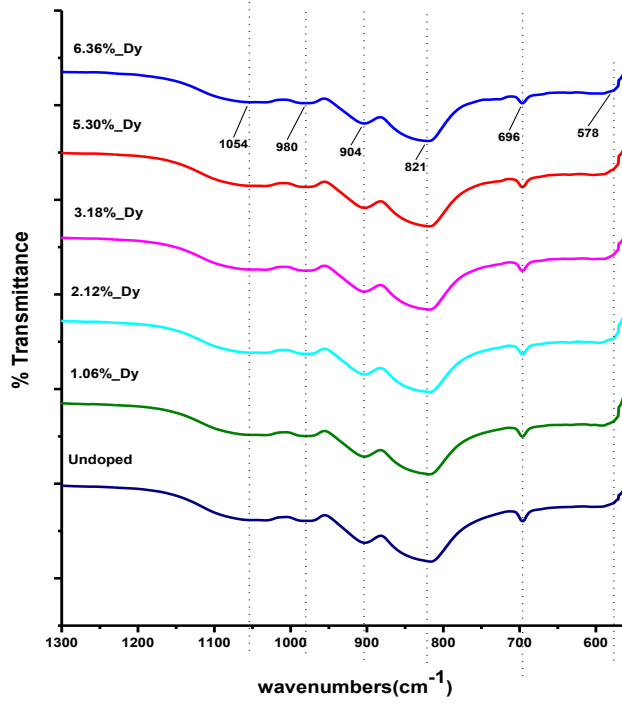


Şekil 26. Katkısız ve Sm katkılı LaBO₃ örneklerinin ATR spektralleri

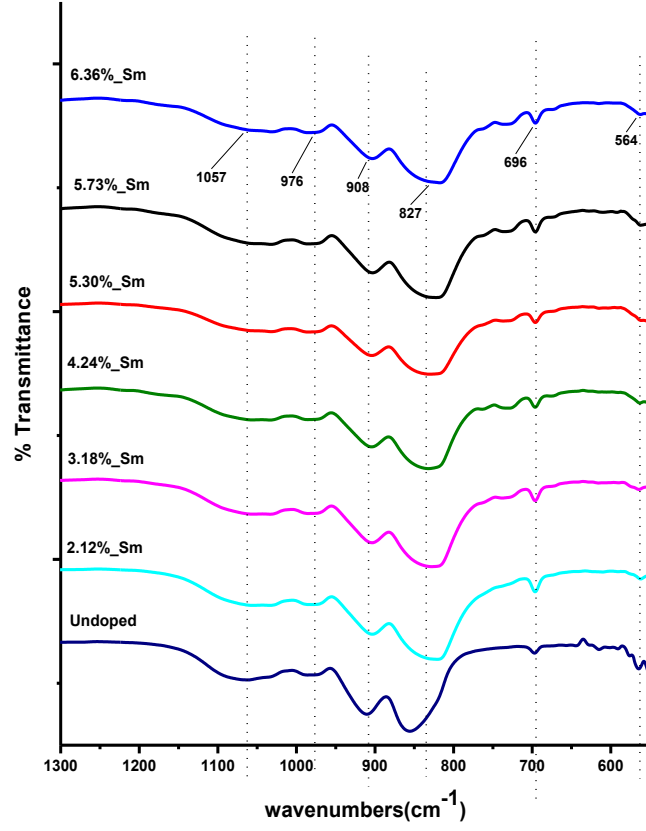
Katkılama türü anayapıda bulunan anyon kısmının salınım modlarında herhangi bir değişikliğe yol açmamıştır. Tüm katkılama türleri ve oranlarında LaBO₃ anayapısının borat yapısı planar BO₃'lerden oluşmaktadır.



Şekil 27. Katkısız ve Tb katkılı GdBO₃ örneklerinin ATR spektralleri

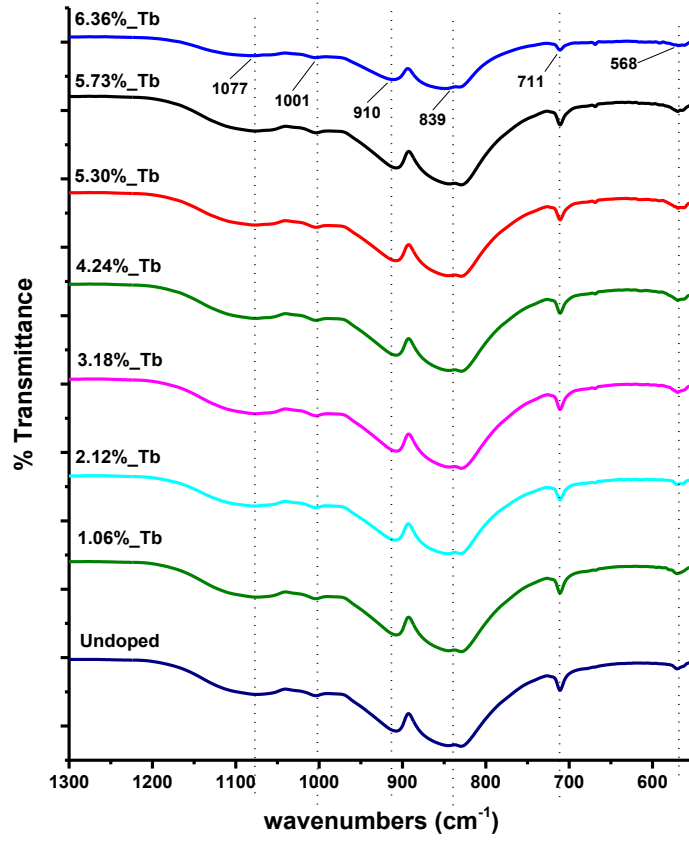


Şekil 28. Katkısız ve Dy katkılı GdBO₃ örneklerinin ATR spektralleri

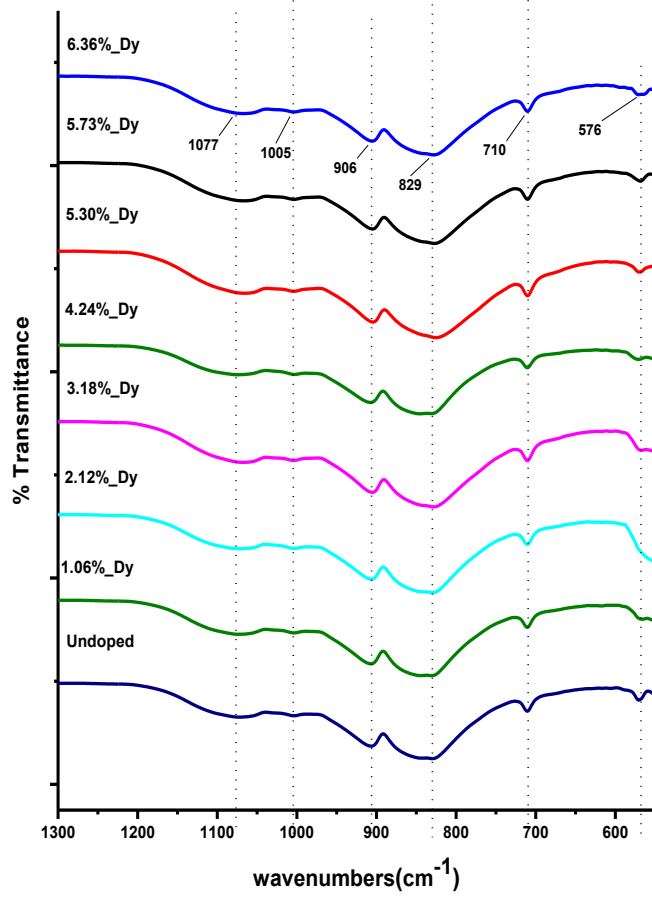


Şekil 29. Katkısız ve Sm katkılı GdBO₃ örneklerinin ATR spektralleri

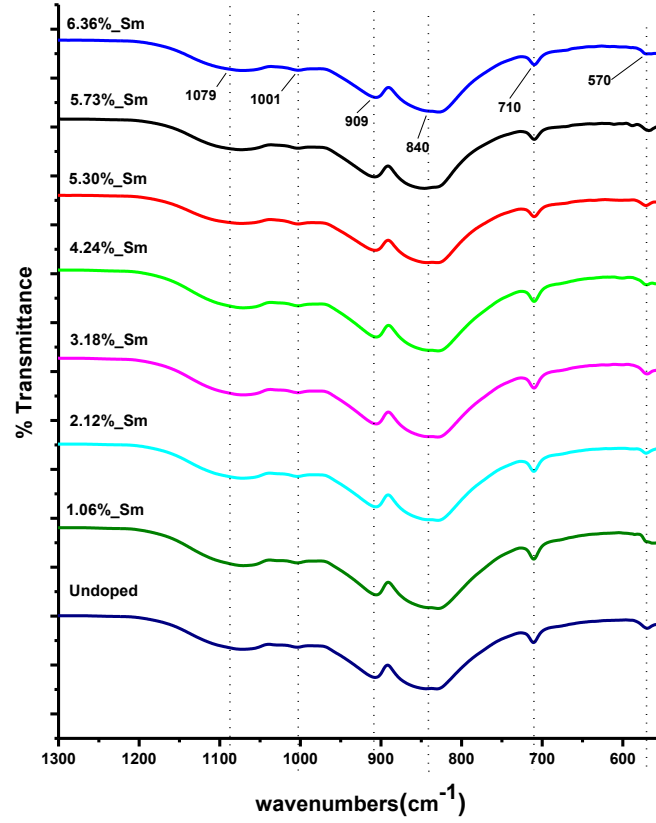
Katkılama türü anayapıda bulunan anyon kısmının salınım modlarında herhangi bir değişikliğe yol açmamıştır. Tüm katkılama türleri ve oranlarında GdBO₃ anayapısının borat yapısı tetrahedral B₃O₉'lerden oluşmaktadır.



Şekil 30. Katkısız ve Tb katkılı YBO₃ örneklerinin ATR spektralleri



Şekil 31. Katkısız ve Dy katkılı YBO₃ örneklerinin ATR spektralleri



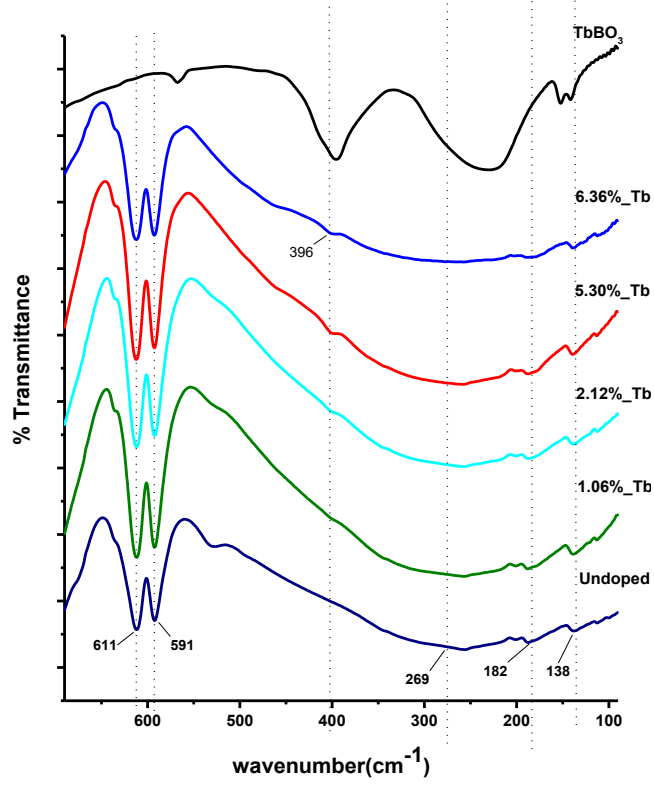
Şekil 32. Katkısız ve Sm katkılı YBO₃ örneklerinin ATR spektralleri

Katkılama türü anayapıda bulunan anyon kısmının salınım modlarında herhangi bir değişikliğe yol açmamıştır. Tüm katkılama türleri ve oranlarında YBO₃ anayapısının borat yapısı tetrahedral B₃O₉'lerden oluşmaktadır.

4.5 FAR-IR çalışmaları

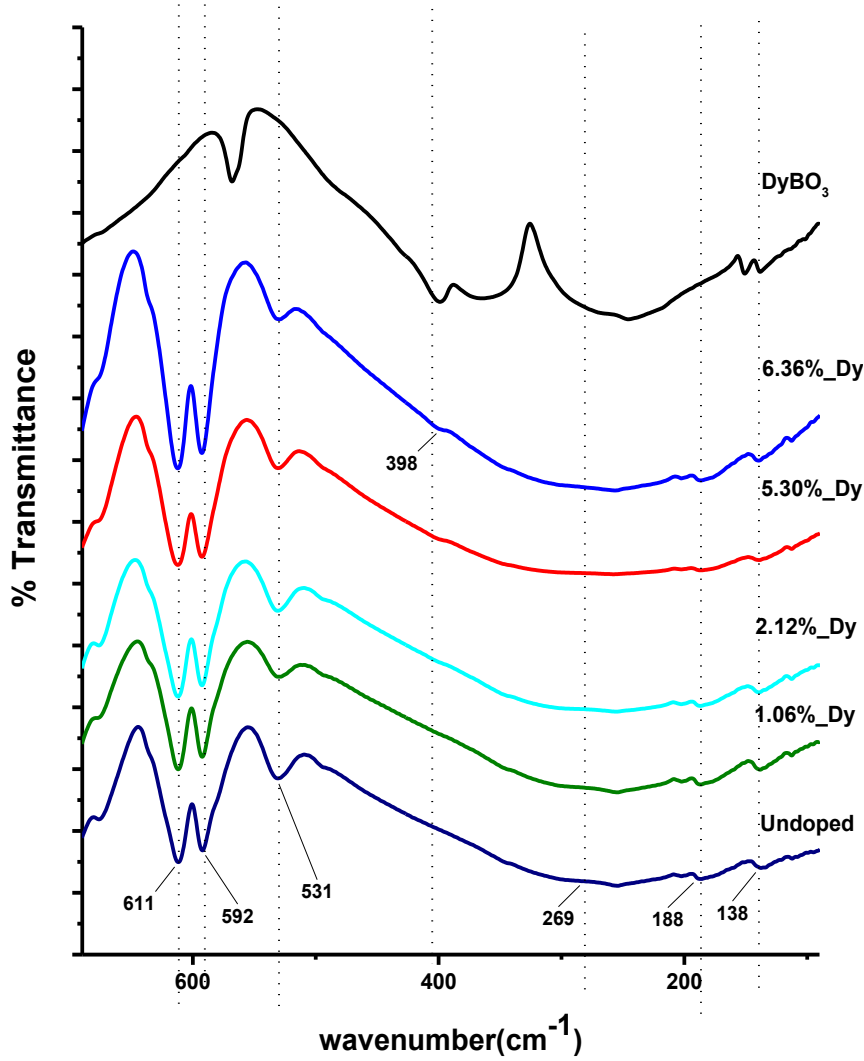
Far-IR ölçümleri Nicolet 6700FTIR cihazı kullanılarak toplanmıştır. Veri toplanırken 1 saat boyunca örnekler cihaz içerisinde bekletilirken, sistemden kuru hava geçirilerek ortamı kurutma işlemi yapılmıştır. Bu sayede havadan gelen su buharından dolayı oluşan su pikleri yok edilmiştir. HDPE (high density polyethylene, yüksek yoğunluklu poli etilen) ve örneklerden oluşan peletler hazırlanmış ve ölçümler alınmıştır. Peletler, 100mg HDPE ile 15mg örnek karıştırılmış ve sonrasında 5 dakikada 5 ton basınç uygulanarak hazırlanmıştır. HDPE sayesinde 20-1500 cm⁻¹ arasında çalışılmıştır. Sonuçlara baseline (taban çizgi) yapılmamıştır. Saf örneğin verileri, HDPE verilerine bölünmüştür. Bunun sebebi, bütün

verilerin background (taban) olarak toplanmasıdır. Bu sayede 20-500 cm^{-1} arasındaki su piklerini daha iyi tanımlanabilecektir. Sırasıyla tüm setlere Far-İr ölçümleri uygulanmıştır.



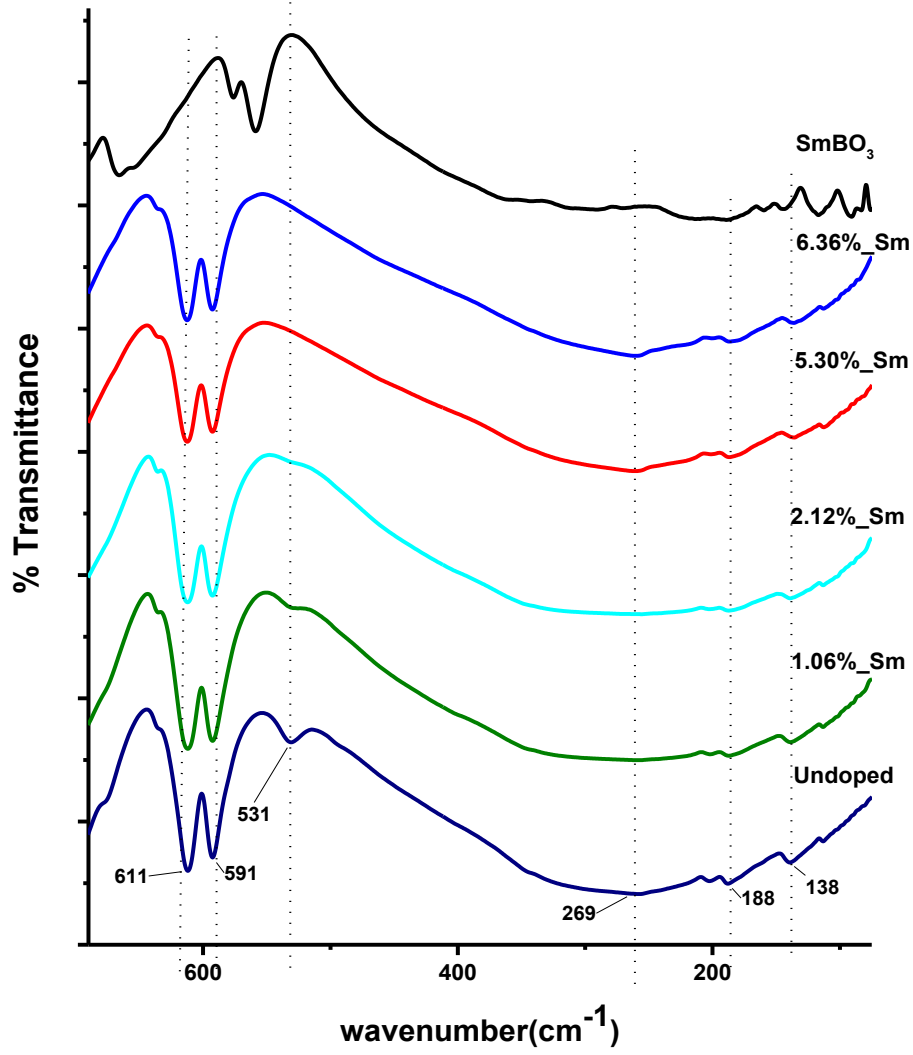
Şekil 33. Katkısız ve Tb katkılı LaBO₃ örneklerinin ve TbBO₃ örneğinin Far-IR spektralleri

Katkılı ve katkısız LaBO₃ örneklerinin spektrallerine bakıldığında düşük frekanstaki La-O-B örüntüsünde La-O salınım modlarına ait 289, 182 ve 138 cm^{-1} bantları tanımlanmıştır. Buna ek olarak, katkılama arttıkça araya giren Tb iyonları yeni bantların ortaya çıkmasına sebep olmuştur ve bu bant 396 cm^{-1} 'dir.



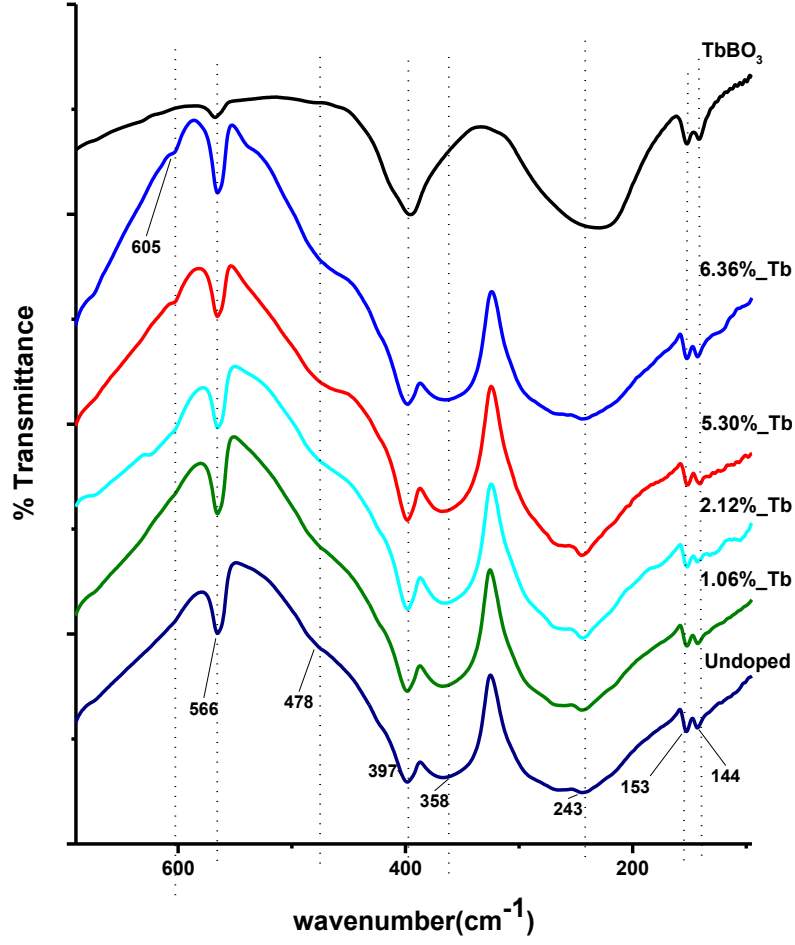
Şekil 34. Katkısız ve Dy katkılı LaBO₃ örneklerinin ve DyBO₃ örneğinin Far-IR spektralleri

Katkılı ve katkısız LaBO₃ örneklerinin spektrallerine bakıldığında düşük frekanstaki La-O-B örüntüsünde La-O salınım modlarına ait 269, 188 ve 138 cm⁻¹ bantları tanımlanmıştır. Buna ek olarak, katkılama arttıkça arayagiren Dy iyonları yeni bantların ortaya çıkmasına sebep olmuştur ve bu bant 398 cm⁻¹'dir.



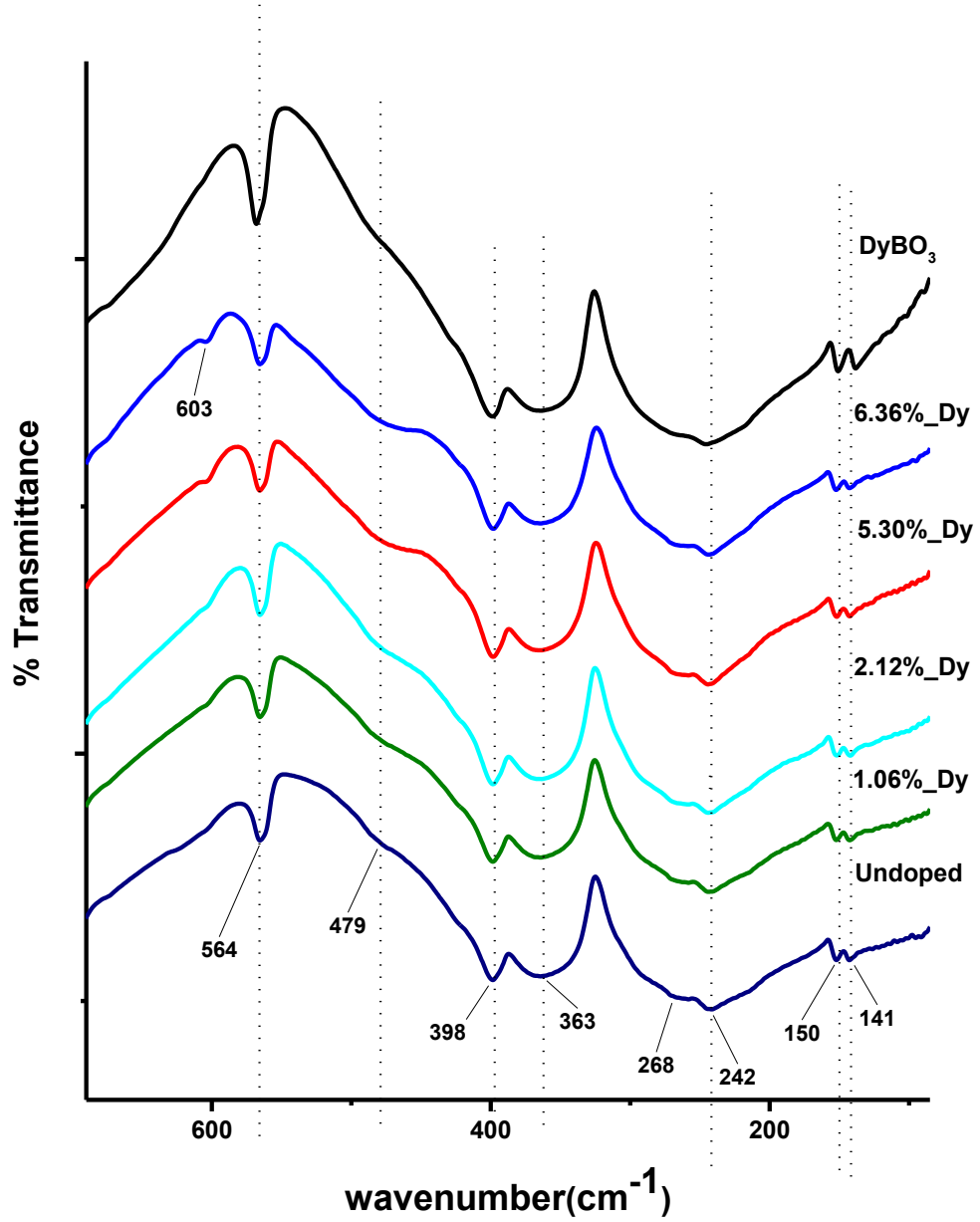
Şekil 35. Katkısız ve Sm katılı LaBO₃ örneklerinin ve SmBO₃ örneğinin Far-IR spektralleri

Katkılı ve katkısız LaBO₃ örneklerinin spektrallerine bakıldığında düşük frekanstaki La-O-B örüntüsünde La-O salınım modlarına ait 269, 188 ve 138 cm⁻¹ bantları tanımlanmıştır.



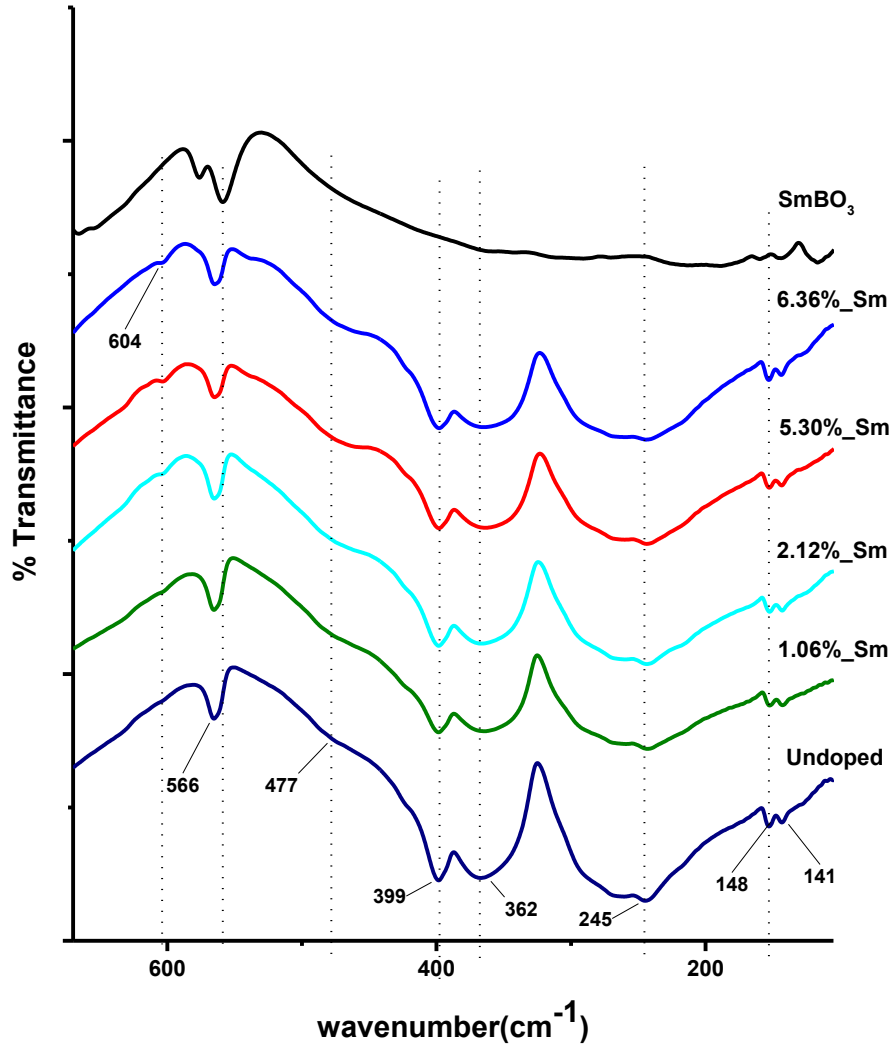
Şekil 36. Katkısız ve Tb katkılı GdBO₃ örneklerinin ve TbBO₃ örneğinin Far-IR spektralleri

Katkılı ve katkısız GdBO₃ örneklerinin spektrallerine bakıldığında düşük frekanstaki Gd-O-B örüntüsünde Gd-O salınım modlarına ait 478, 397, 358, 243, 153 ve 144 cm⁻¹ bantları tanımlanmıştır. Buna ek olarak, katkılama arttıkça aragiren Tb iyonları yeni bantların ortaya çıkmasına sebep olmuştur ve bu bant 606 cm⁻¹'dir.



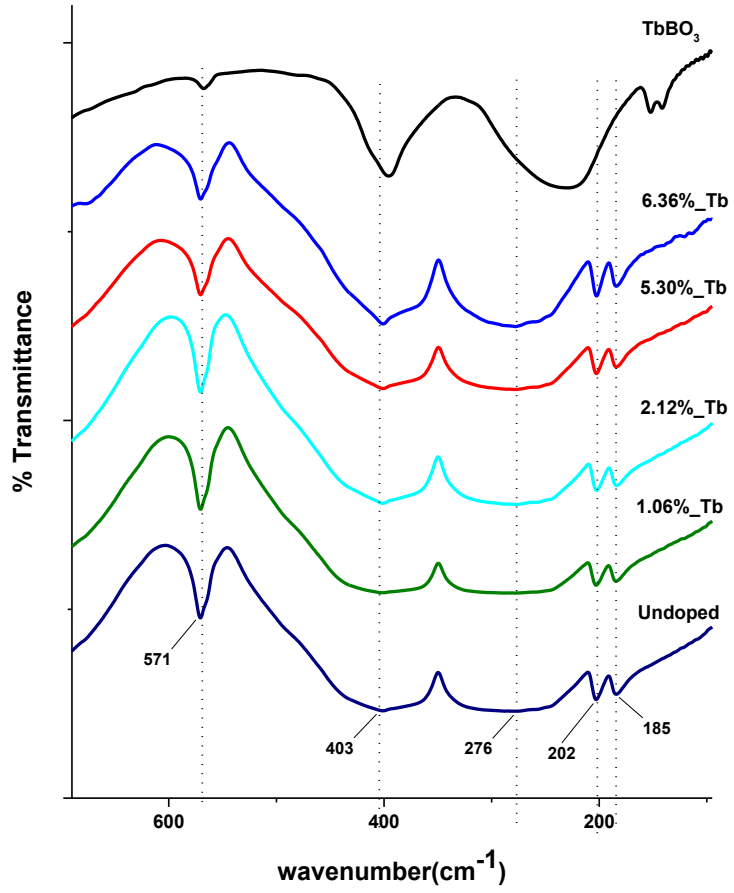
Şekil 37. Katkısız ve Dy katkılı GdBO₃ örneklerinin ve DyBO₃ örneğinin Far-IR spektraları

Katkılı ve katkısız GdBO₃ örneklerinin spektralarına bakıldığında düşük frekanstaki Gd-O-B örüntüsünde Gd-O salınım modlarına ait 479, 398, 363, 268, 150 ve 141 cm⁻¹ bantları tanımlanmıştır. Buna ek olarak, katkılama arttıkça araya giren Dy iyonları yeni bantların ortaya çıkmasına sebep olmuştur ve bu bant 603 cm⁻¹'dir.



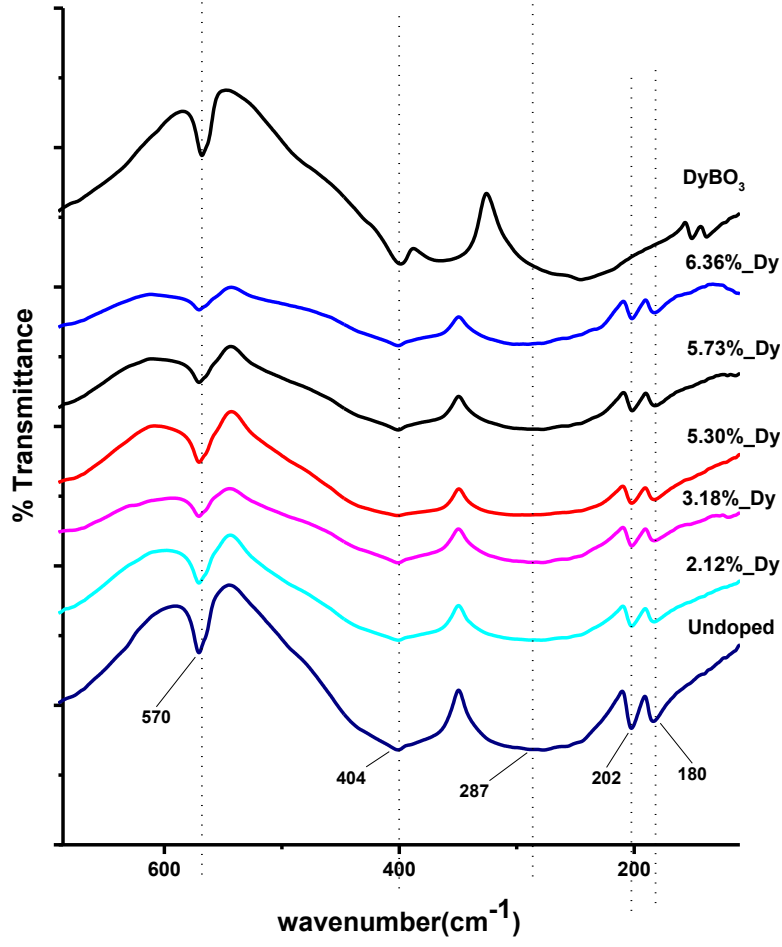
Şekil 38. Katkısız ve Sm katkılı GdBO₃ örneklerinin ve SmBO₃ örneğinin Far-IR spektralleri

Katkılı ve katkısız GdBO₃ örneklerinin spektrallerine bakıldığında düşük frekanstaki Gd-O-B örüntüsünde Gd-O salınım modlarına ait 477, 399, 362, 245, 148 ve 141 cm⁻¹ bantları tanımlanmıştır. Buna ek olarak, katkılama arttıkça arayagiren Sm iyonları yeni bantların ortaya çıkmasına sebep olmuştur ve bu bant 604 cm⁻¹'dir.



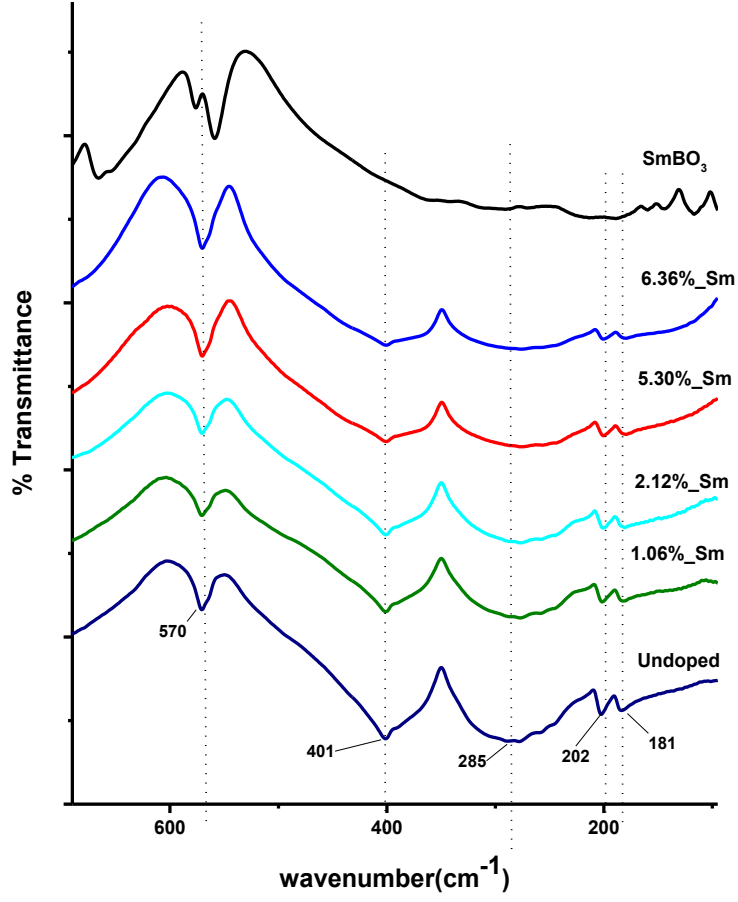
Şekil 39. Katkısız ve Tb katkılı YBO₃ örneklerinin ve TbBO₃ örneğinin Far-IR spektralleri

Katkılı ve katkısız YBO₃ örneklerinin spektrallerine bakıldığında düşük frekanstaki Y-O-B örüntüsünde Y-O salınım modlarına ait 403, 278, 202 ve 186 cm⁻¹ bantları tanımlanmıştır.



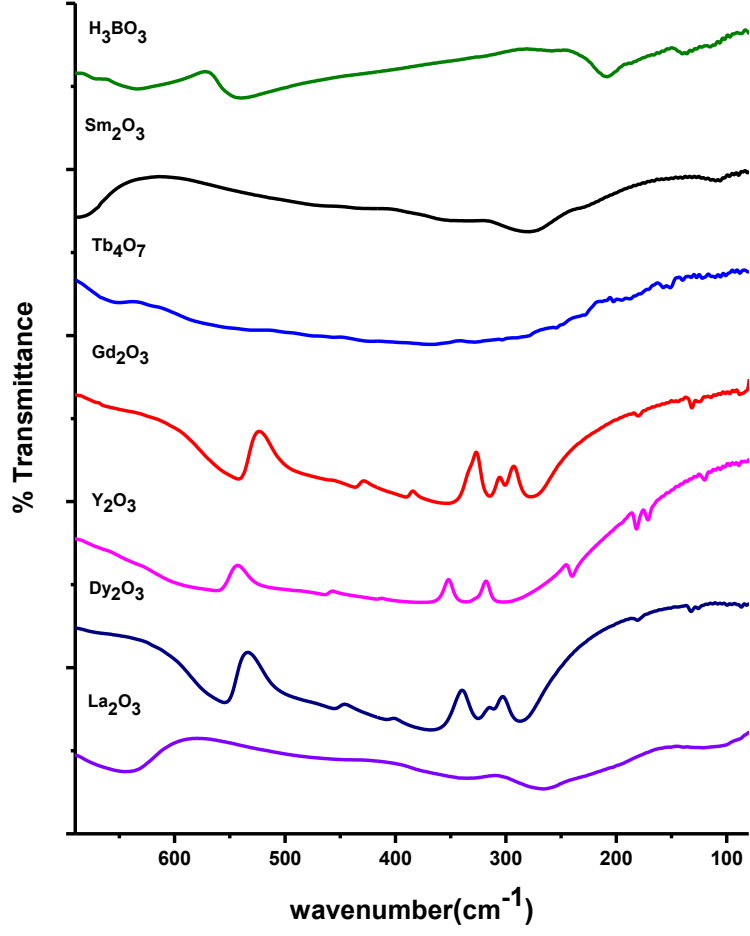
Şekil 40. Katkısız ve Dy katılı YBO₃ örneklerinin ve DyBO₃ örneğinin Far-IR spektraları

Katkılı ve katkısız YBO₃ örneklerinin spektralarına bakıldığında düşük frekanstaki Y-O-B örüntüsünde Y-O salınım modlarına ait 404, 287, 202 ve 180 cm⁻¹ bantları tanımlanmıştır.



Şekil 41. Katkısız ve Sm katkılı YBO₃ örneklerinin ve SmBO₃ örneğinin Far-IR spektralleri

Katkılı ve katkısız YBO₃ örneklerinin spektrallerine bakıldığında düşük frekanstaki Y-O-B örüntüsünde Y-O salınım modlarına ait 401, 285, 202 ve 181 cm⁻¹ bantları tanımlanmıştır.

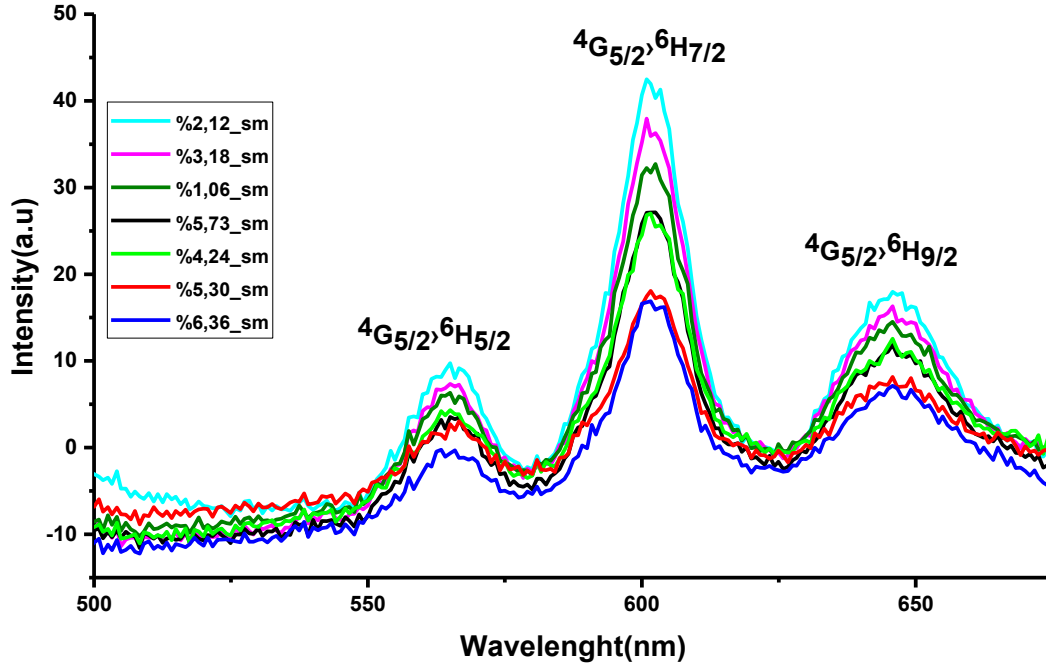


Şekil 42. Nadir toprak oksitleri ve borik asit Far-IR spektralleri

Nadir toprak oksitlerinin Far-IR sonuçları La-O, Gd-O ve Y-O salınım bantlarının yerleri hakkında bilgi vermiştir. Ayrıca bu sonuçlar sayesinde son ürün içerisinde borik asit ve oksitlerin olmadığı gözlemlenmiştir.

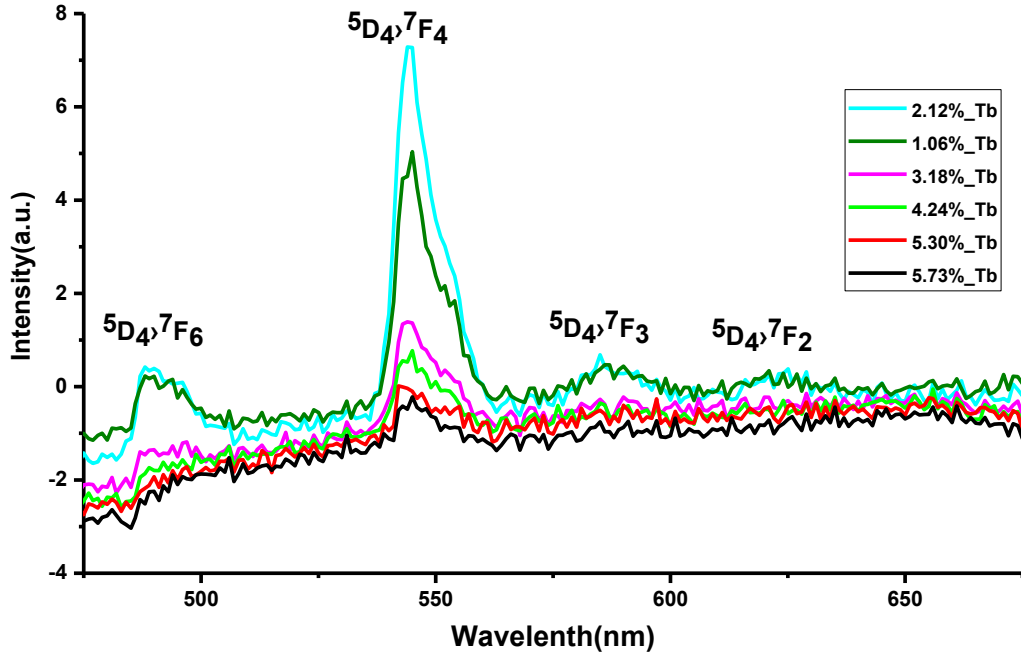
4.6 Fotolüminesan ölçümleri

Fotolüminesans verileri Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrometer kullanılarak toplanmıştır. Örneklerin katı halleriyle ölçüm alınmıştır; çözelti haline getirilmemiştir.



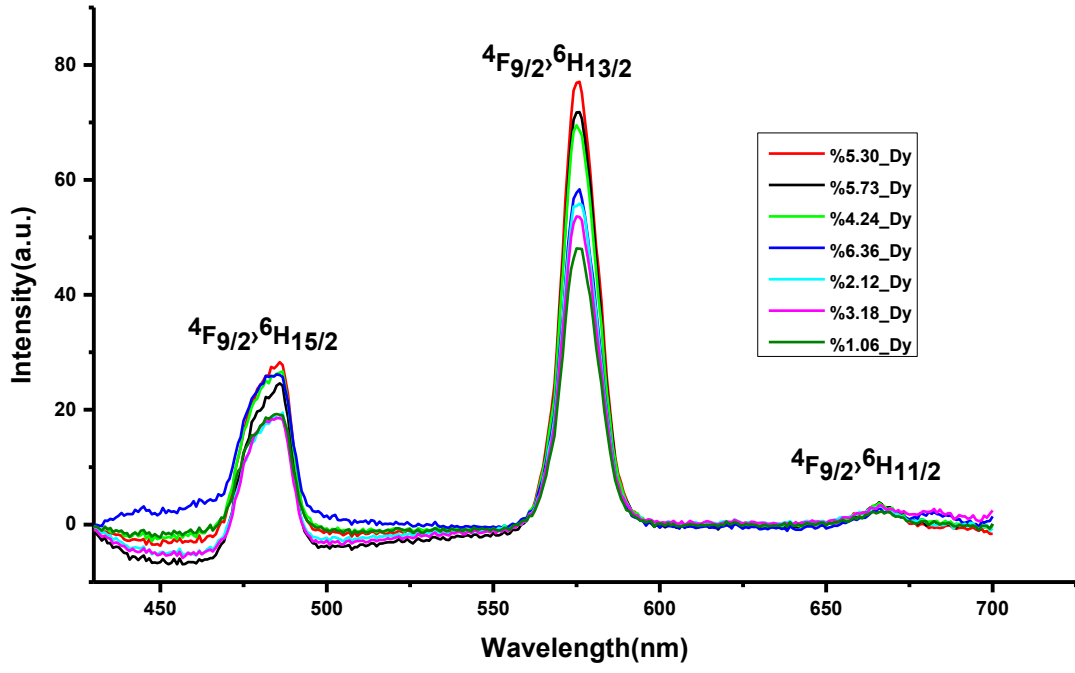
Şekil 43. Sm katkılı LaBO₃ PL spektra

Samaryum katkılı örnekler 403 nm'de uyarıldığında 564, 601 ve 645 nm, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ ve $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ geçişleri gözlenmiştir. %2.12 katkılı Sm örneğinin lüminesans şiddeti en yüksektir. Konsantrasyon söndürmesi olayından dolayı diğer örneklerin lüminesans özellikleri azalmıştır.



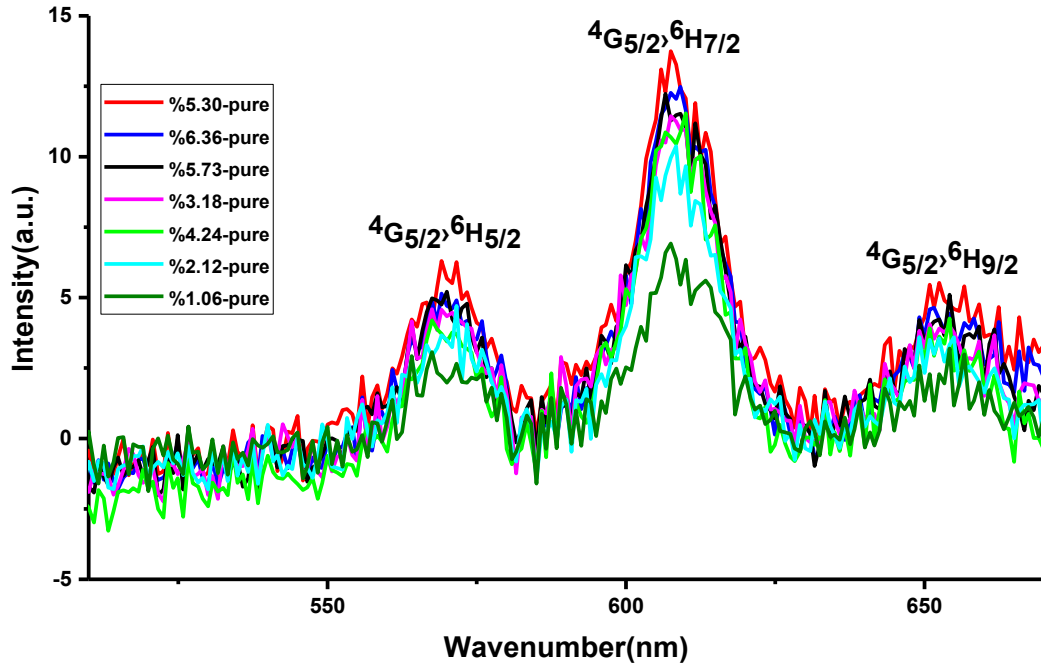
Şekil 44. Tb katkılı LaBO₃ PL spektra

Terbiyum katkılı örnekler 378 nm'de uyarıldığında 489, 545, 586 and 622 nm, $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ve $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ geçişleri gözlenmiştir. %2.12 katkılı Tb örneğinin lüminesans şiddeti en yüksektir. Konsantrasyon söndürmesi olayından dolayı diğer örneklerin lüminesans özellikleri azalmıştır.



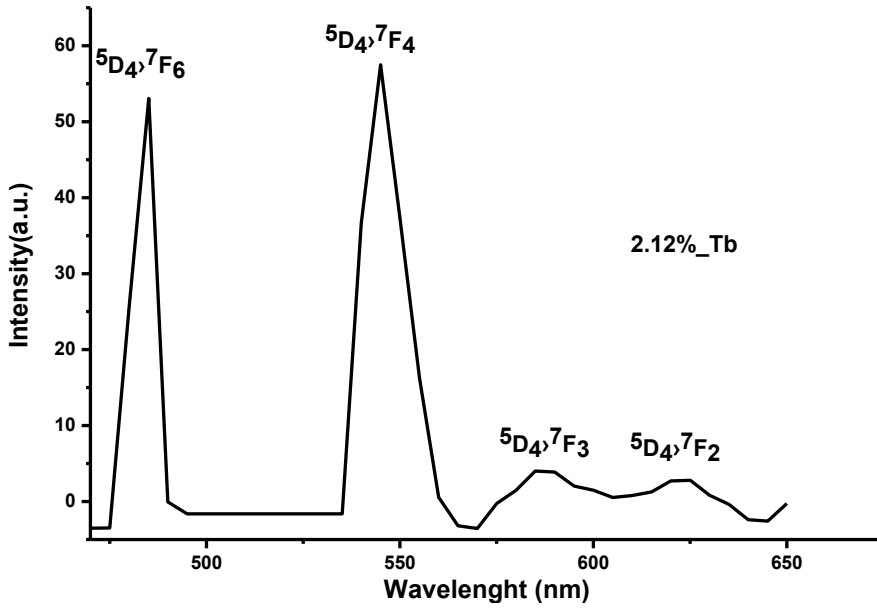
Şekil 45. Dy katkılı LaBO₃ PL spektra

Disprosyum katkılı örnekler 351 nm'de uyarıldığında 481, 575, and 665 nm, $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2}$, $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$ ve $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{11/2}$ geçişleri gözlenmiştir. %5.30 katkılı Dy örneğinin lüminesans şiddeti en yüksektir. Konsantrasyon söndürmesi olayından dolayı diğer örneklerin lüminesans özellikleri azalmıştır.



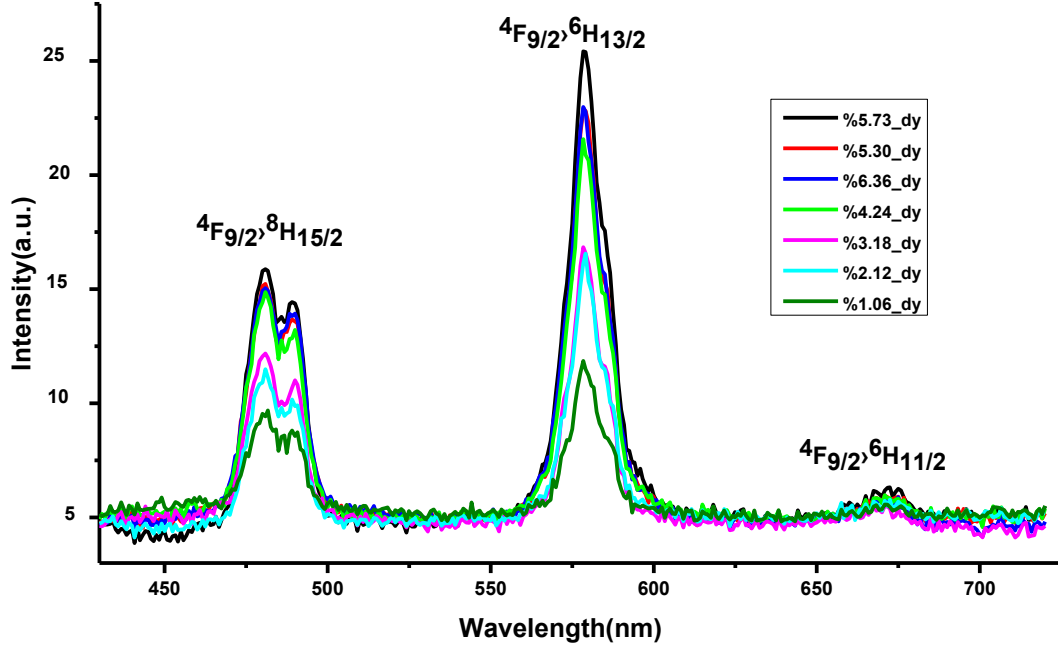
Şekil 46. Sm katkılı GdBO₃ PL spektra

Samaryum katkılı örnekler 407 nm'de uyarıldığında 570, 608, 650 nm, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ve ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ geçişleri gözlenmiştir. Sm katkılı örneklerin lüminesans şiddetleri yaklaşık aynıdır.



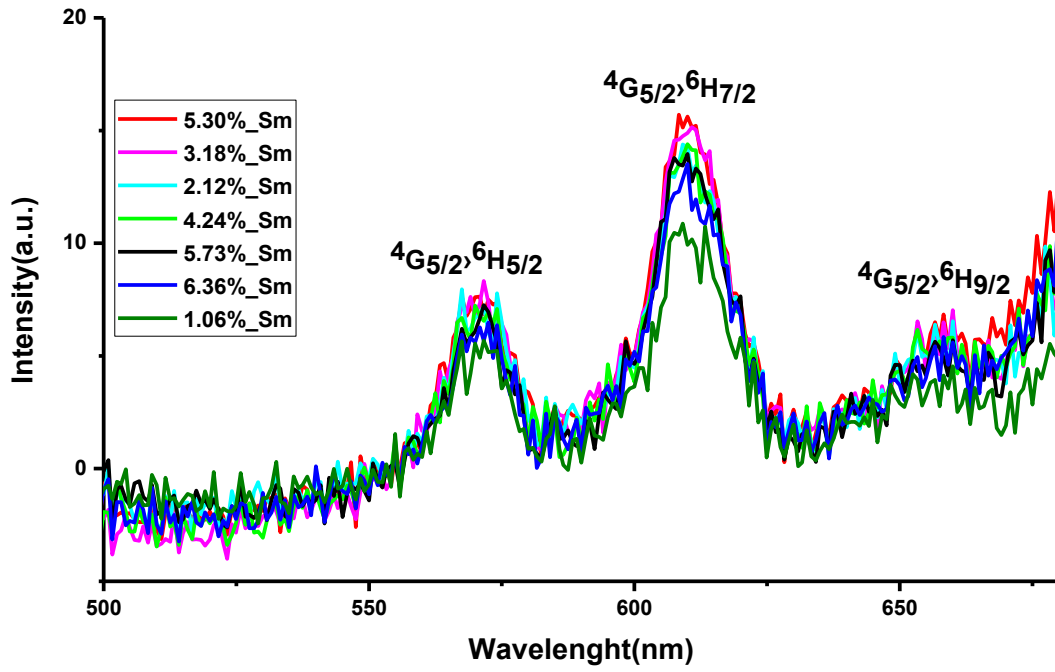
Şekil 47. Tb katkılı GdBO₃ PL spektra

Tb katkılı ürünlerin lüminesans şiddetleri düşük çıkmıştır. Bu yüzden cihaz modifiye edilip farklı filtreler kullanılmış ve voltaj artırılarak geçişler görülmeye çalışılmıştır. 2.12% Tb katkılı örneğin lüminesans ölçümleri çalışılmıştır. Örnek 378 nm uyarılarak Tb ait olan 4 geçişte gözlemlenmiştir.



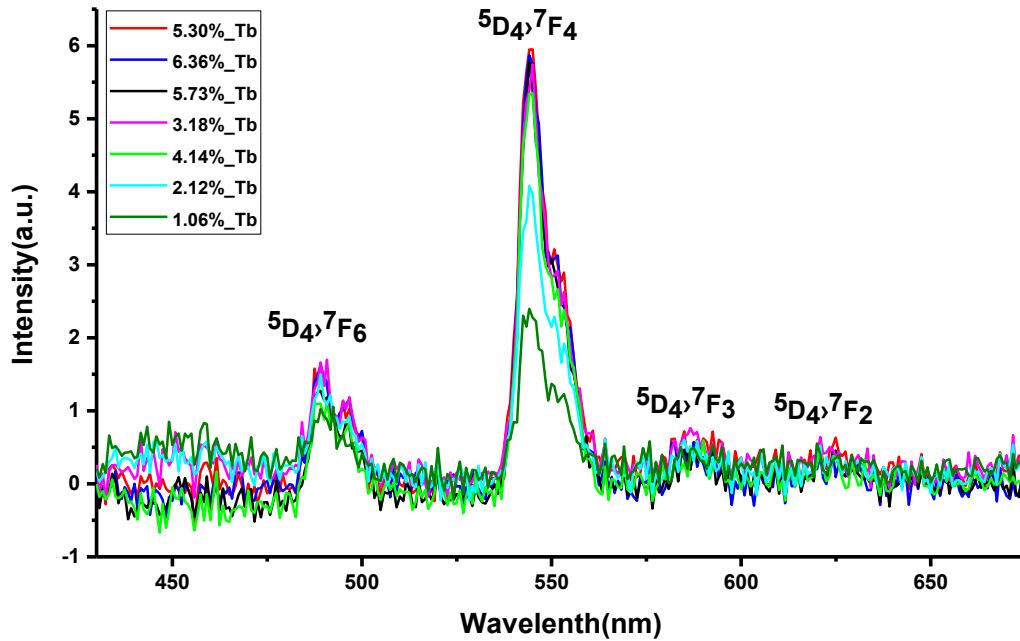
Şekil 48. Dy katkılı GdBO₃ PL spektra

Disprosyum katkılı örnekler 312 nm'de uyarıldığında 481, 575, ve 670 nm, $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2}$, $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$ ve $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{11/2}$ geçişleri gözlenmiştir. %5.73 katkılı Dy örneğinin lüminesans şiddeti en yüksektir. Konsantrasyon söndürmesi olayından dolayı diğer örneklerin lüminesans özellikleri azalmıştır.



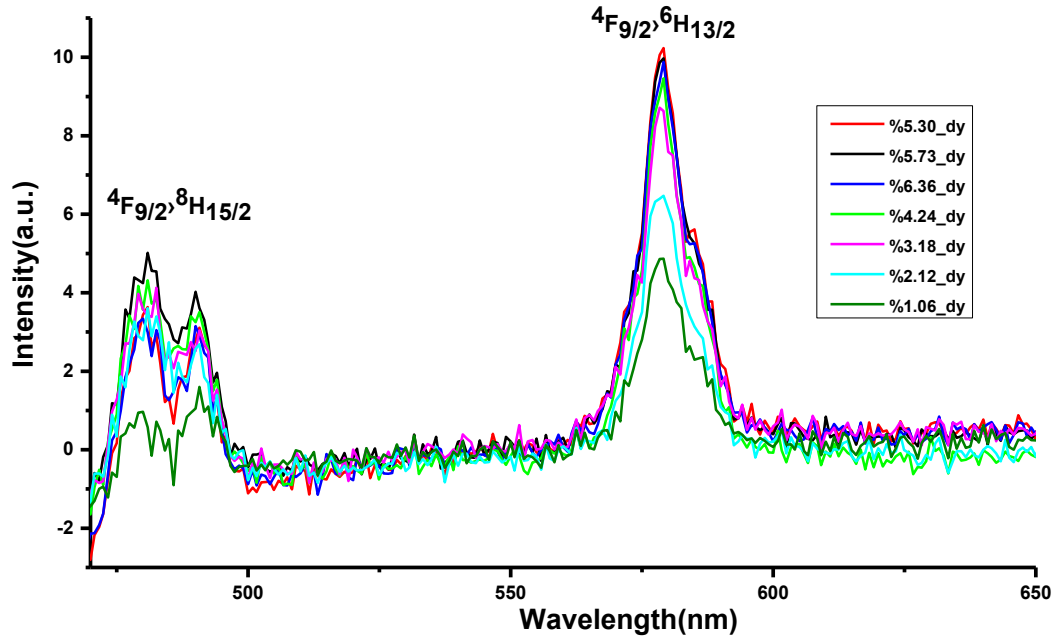
Şekil 49. Sm katkılı YBO₃ PL spektra

Bu setteki örnekler 407 nm'de uyarılarak 570, 609 and 656 nm ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ve ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ geçişleri gözlemlenmiştir.



Şekil 50. Tb katkılı YBO₃ PL spektra

Tb katkılı YBO₃ örnekleri 378 nm'de uyarıldığında 489, 544, 587, 623 nm $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ and $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ geçişleri gözlenmiştir.

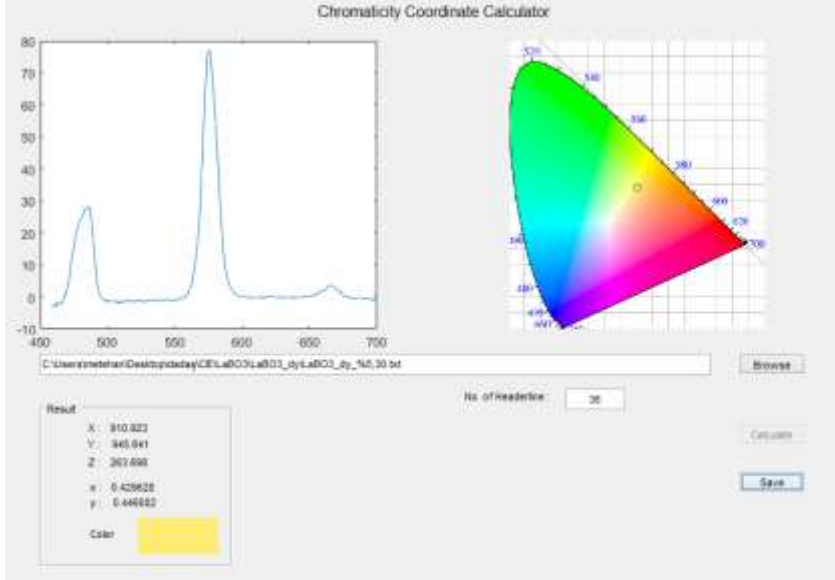


Şekil 51. Dy katkılı GdBO₃ PL spektra

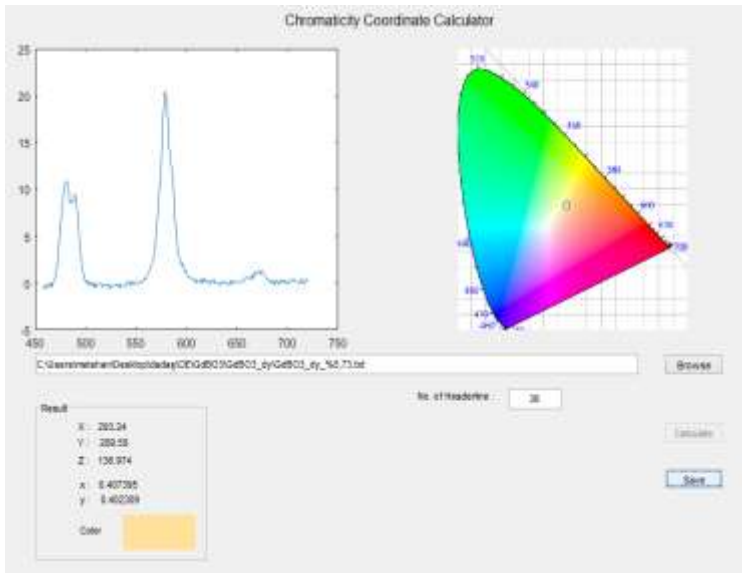
Disprosyum katkılı örnekler 351 nm'de uyarıldığında 481 ve 579 nm, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ geçişleri gözlenmiştir. %5.30 katkılı Dy örneğinin lüminesans şiddeti en yüksektir. Konsantrasyon söndürmesi olayından dolayı diğer örneklerin lüminesans özellikleri azalmıştır.

4.7 CIE, ışıkların renk indeksleri

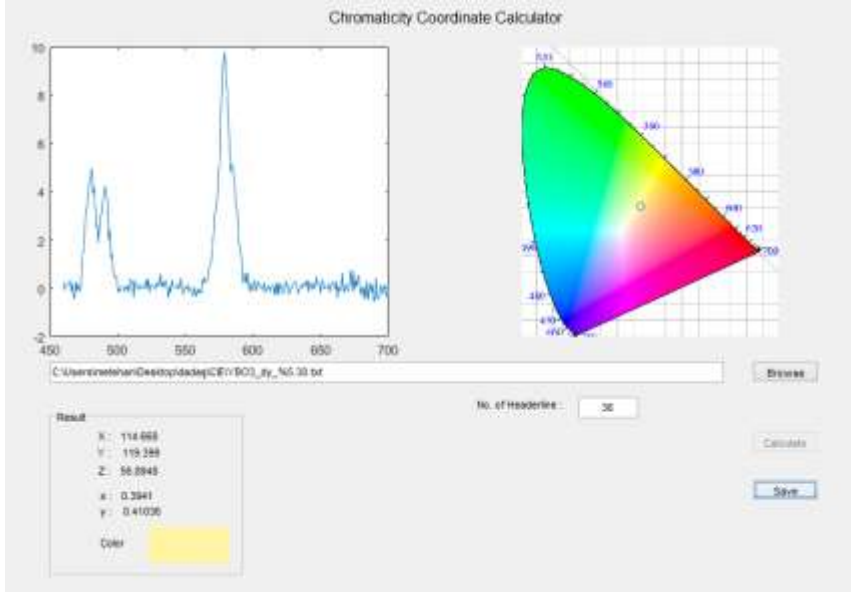
CIE koordinatları, PL spektralarından elde edilen datalar ile Matlab(Matrix laboratory) programı kullanılarak X, Y, Z ve x, y değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 52. 5.30% Dy katkılı LaBO₃ örneği CIE sonucu

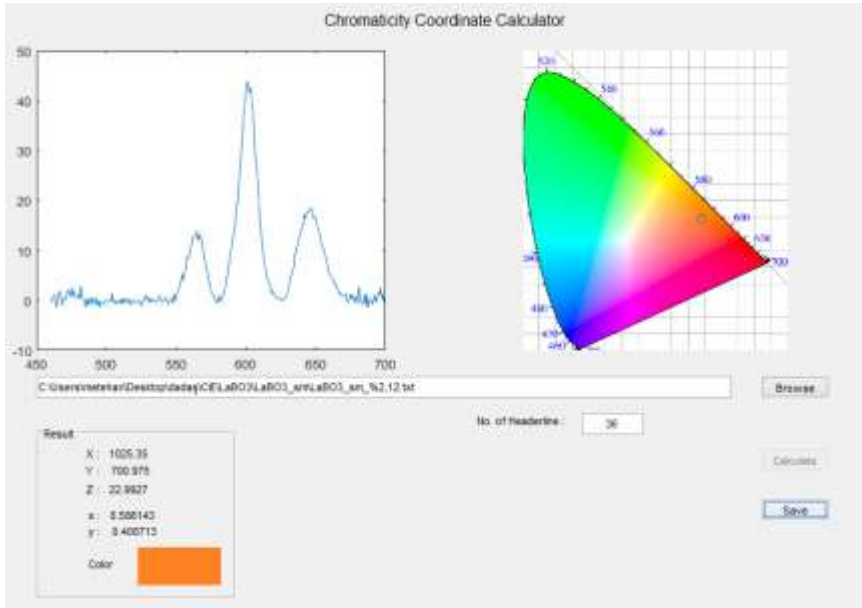


Şekil 53. 5.73% Dy katkılı GdBO₃ örneği CIE sonucu

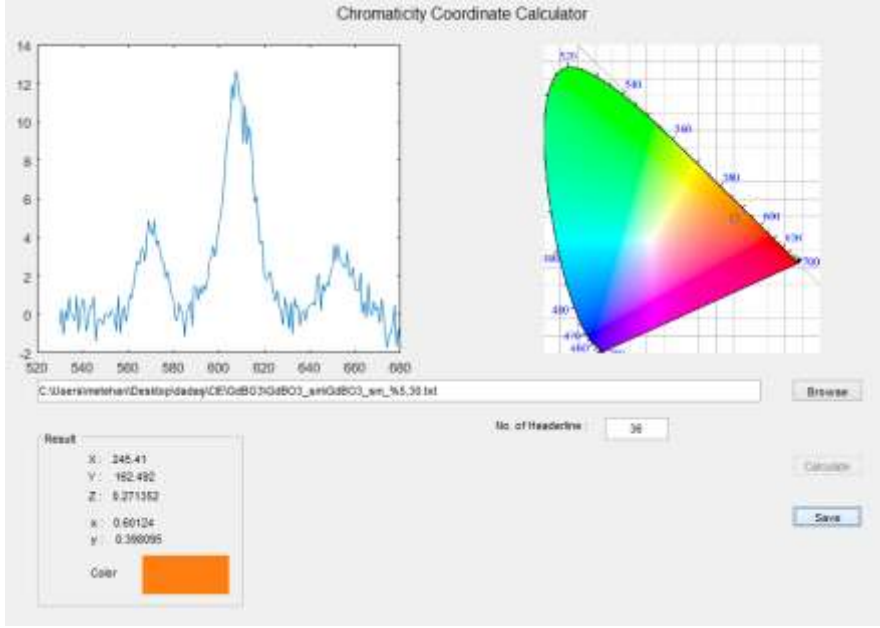


Şekil 54. 5.30% Dy katkılı YBO_3 örneği CIE sonucu

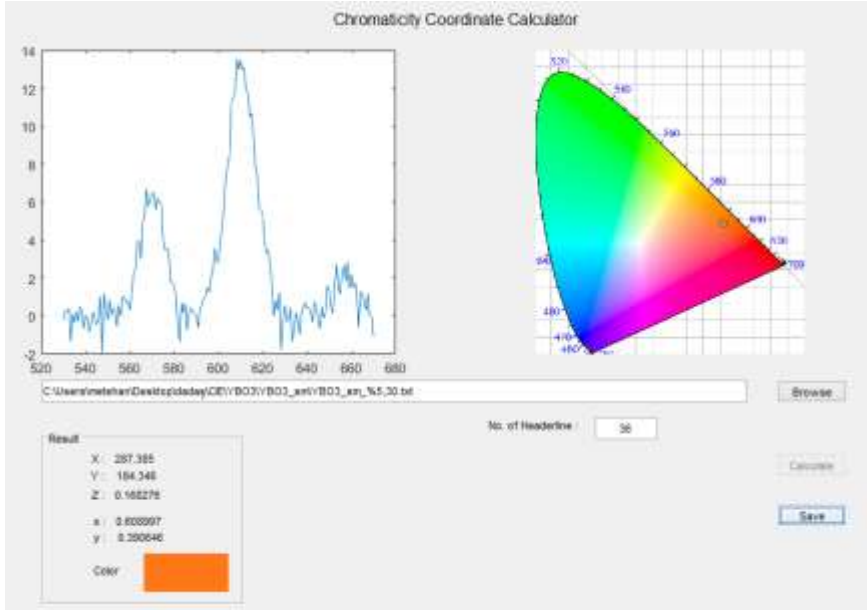
Dy katkılı ürünler açık sarı rengi vermektedir. Koordinatlar görüntüler üzerinde gözükmemektedir.



Şekil 55. 2.12% Sm katkılı $LaBO_3$ örneği CIE sonucu

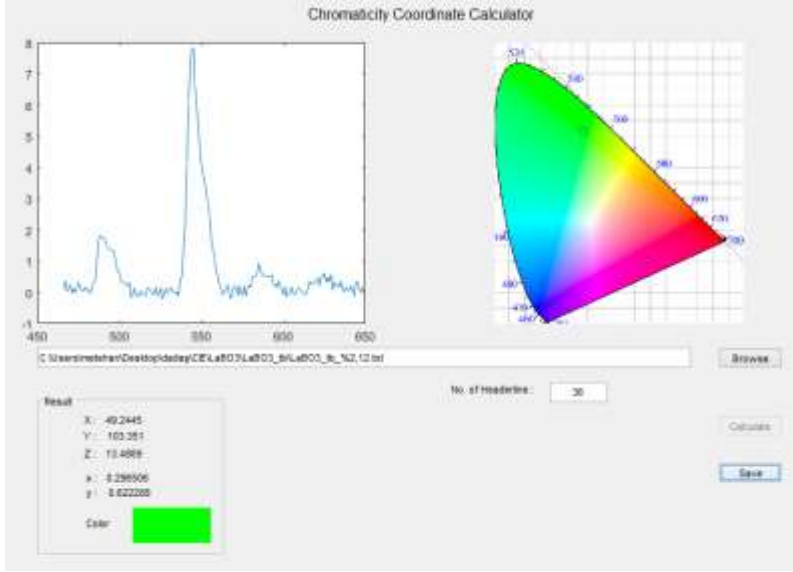


Şekil 56. 5.30% Sm katkılı GdBO₃ örneği CIE sonucu

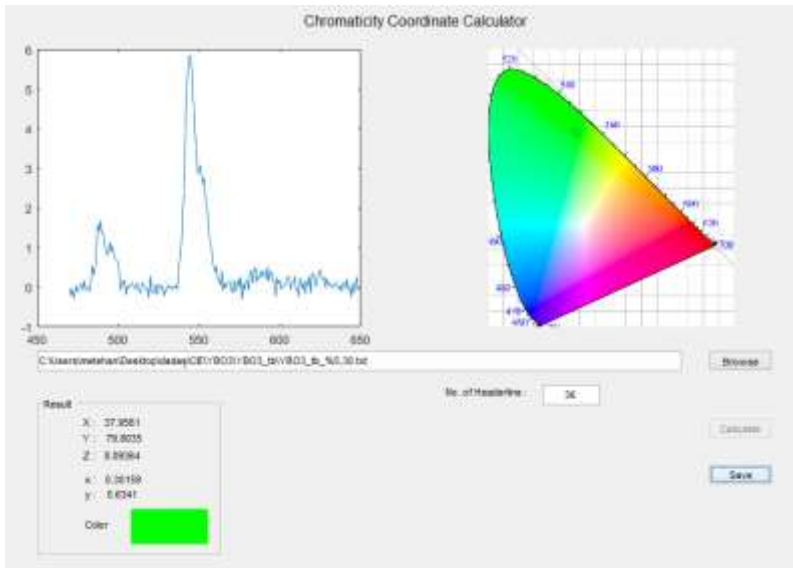


Şekil 57. 5.30% Sm katkılı YBO₃ örneği CIE sonucu

Sm katkılı turuncu rengi vermektedir.



Şekil 58. 2.12% Tb katkılı LaBO₃ örneği CIE sonucu



Şekil 59. 5.30% Tb katkılı YBO₃ örneği CIE sonucu

Tb katkılı turuncu rengi vermektedir. Koordinatlar görüntüler üzerinde gözükmemektedir.

4.8 PLED ÜRETİMİ (Polimerik LED) denemeleri

Sentezlenen Dy katkılı LaBO₃'ün (SET.1 deki %5.30_Dy katkılı LaBO₃ örneği), fotoluminesans çalışmalarından elde edilen sonuçlarına göre beyaz ışık aralığında olduğu gözlenmiştir. Bu sonuca dayanarak; Dy katkılı LaBO₃ ve PMMA (Poli Metil Metakrilat) (ışık yaymayan polimer) karıştırılarak emisyon yapan katman hazırlanmıştır. Aktif tabakanın

hazırlanması; kloroform ortak çözücüsünde LaBO_3 ve PMMA belirli oranlarda karıştırılarak yapılmıştır. Bu karışım; 0,5 ml kloroform içerisine 5 mg Dy katkılı LaBO_3 ve 1 ml kloroform içerisine 20 mg PMMA koyulup 66°C de 15 dakika karıştırılarak elde edilmiştir. PMMA ve kloroform ile hazırlanan çözeltideki polimerik kirlilikten kurtulmak için bu çözelti 0,2 mikronluk selüloz filtreden geçirilmiştir. Toplamda 2 cihaz hazırlanmıştır. Bu cihaz hazırlanırken sırasıyla katmanlar;

1. ITO (İndium kalay oksit) (Anot) = Transparan ve iletken olup 15 ohm/sq dirençte ve 100nm kalınlığındadır.

2. PEDOT:PSS [poli(3,4-ethilendioksitiyofen):poli(sitirene sülfanat)](hole taşıyıcı katman)=5000 rpm'de dönel-kaplama sistemi ile 40 nm kalınlığında kaplandı.

3. Dy katkılı LaBO_3 +PMMA (emisyon yapan katman)= Birinci cihaz için 2500 rpm'de dönel-kaplama ile kaplandı. İkinci cihaz 2750 rpm'de dönel-kaplama yöntemi ile kaplandı.

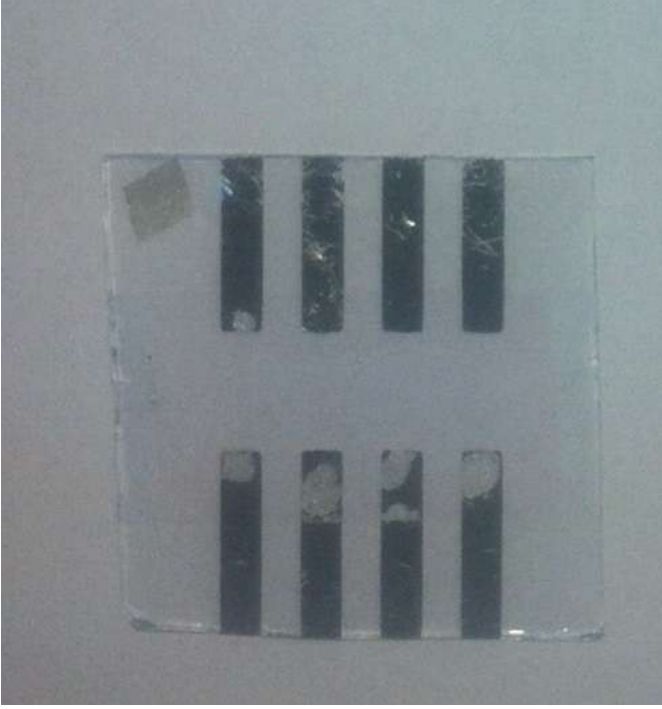
4. LiF (Lityum Florür)(elektron taşıyıcı katman)= Azotlu eldivenli kabin sistemi içerisindeki metal buharlaştırma haznesinde 0,6 nm kalınlığında kaplandı. Ortam $\text{O}_2 < 0.1$ pmm ve $\text{H}_2\text{O} < 0.1$ ppm'dir.

5. Alüminyum (katot)= Azotlu eldivenli kabin sistemi içerisindeki metal buharlaştırma haznesinde 100 kalınlığında kaplandı.

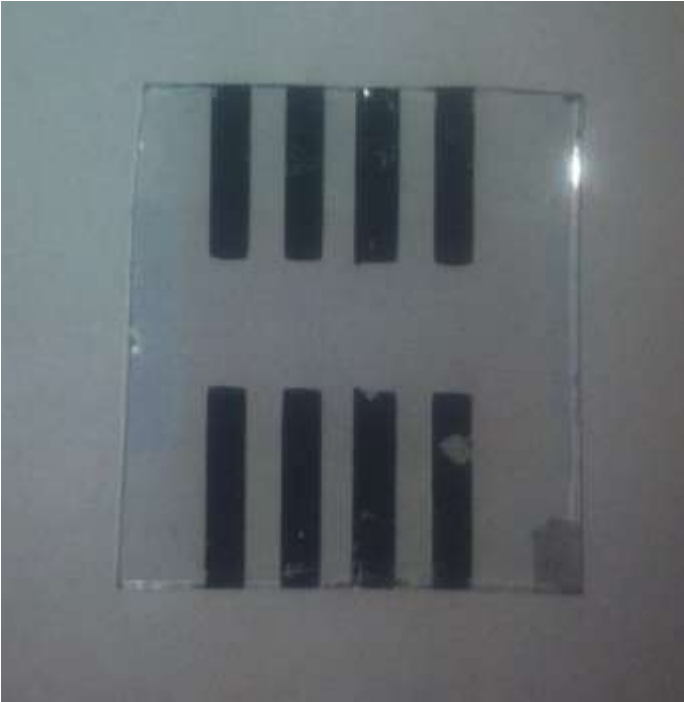
Grafik.1 LED_1 için ışık yaymaya başladığı voltajı ve devamında ışık yaydığı voltaj aralığını göstermektedir.

Grafik.2 LED_2 için ışık yaymaya başladığı voltajı ve ışık yaydığı voltaj aralığını göstermektedir.

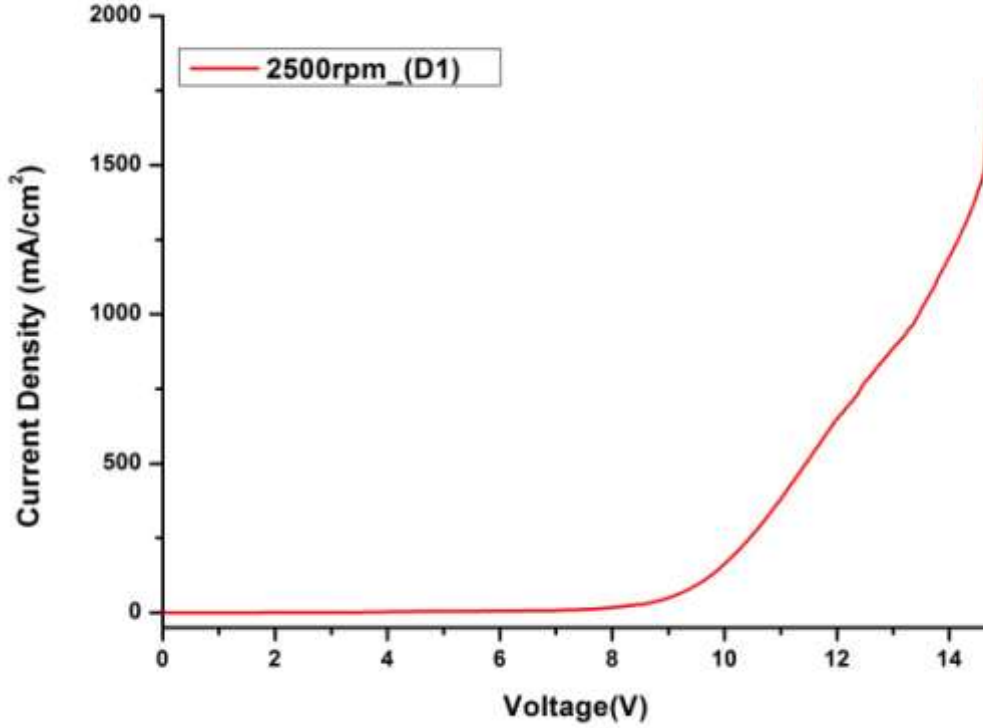
Ölçümlerde; Keithley 2400 güç kaynağı kullanılarak akım-voltaj testi yapıldı. Voltage sweep 0-15 V aralığında tutuldu.



Şekil 60. LED'in fotoğrafı

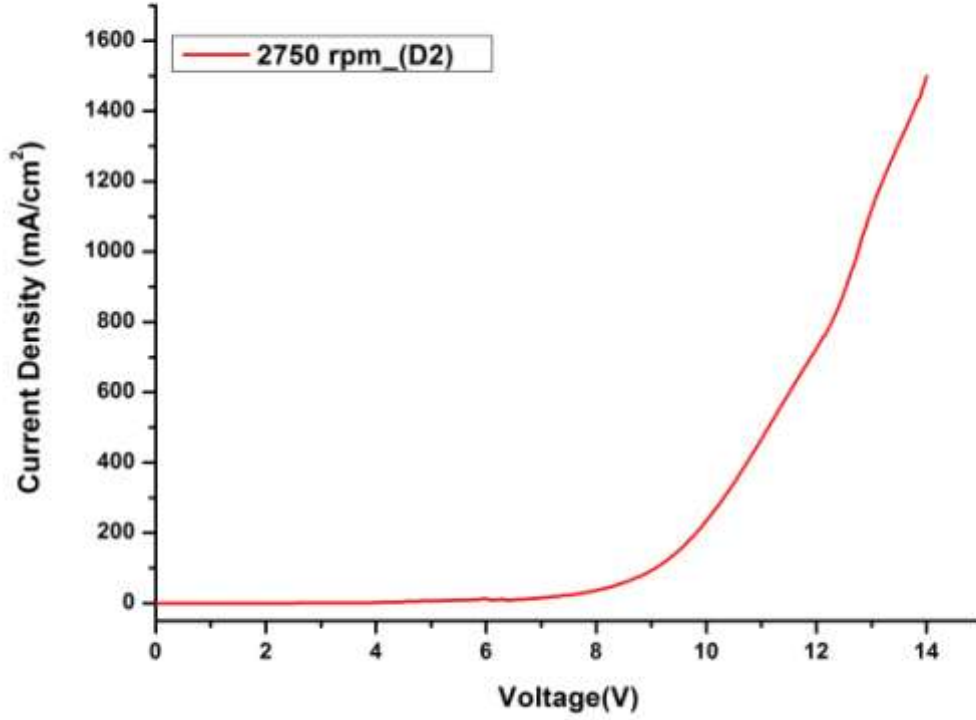


Şekil 61. Hazırlanan 2.LED'in fotoğrafı



Şekil 62. LED_1 için ışık yaymaya başladığı voltajı ve devamında ışık yaydığı voltaj aralığını göstermektedir.

Şekil 62'de; Üretilen 1. LED'in, LED'lere ait olan I-V karakteristiklerine sahip olduğu görülmektedir. Yükselen gerilim ile üstel bir akım artışı mevcuttur. Üretilen PLED; organik bileşenleri olan PMMA ile inorganik bileşeni LaBO_3 arasındaki yük mobilite farkları nedeniyle ve dönel kaplama yöntemiyle oluşturulan filmin kalınlığının optimizasyonu aşamasındaki 2500 rpm ile 1:4 (w/w) oranından dolayı Şekil 62'de görüldüğü üzere yüksek turn-on (ışık yaymaya başladığı başlangıç gerilimi) gerilimine sahiptir (8V). PLED'in ışık yaymaya başladığı gerilimi düşürmek ve parlaklık şiddetini arttırmak için farklı oranlarda karıştırılacak olan aktif katman optimizasyonlarına devam edilecektir. Böylelikle sonraki çalışmalarımızda en iyi performans gösteren PLED elde edilip elektrolüminesans spektrumu ve ışımaya yaydığı CIE renk koordinatları belirlenecektir. Özellikle kullanılan malzemelerin yüksek elektrik direnci ve yük mobiliteleri PLED'lerin gerilim uygulanarak akım davranışlarını incelemede cihazın dayanıklılığını etkileyip kısa sürede ölmelerine neden olmaktadır.



Şekil 63. Cihaz_2(D2) için akım-voltaj grafiği

Şekil 63'de; Üretilen 2. LED'in, LED'lere ait olan I-V karakteristiklerine sahip olduğu görülmektedir. Yükselen gerilim ile üstel bir akım artışı mevcuttur. Daha ince aktif tabakaya sahip (2750 rpm) PLED'in akım-voltaj değerlerinin değişmemekle beraber cihaz ömrünün daha kısa olması sebebiyle elektrolüminesans ve CIE renk koordinatlarını belirleme çalışmaları gelecekte yapılması planlanan deneylerdir. Özellikle beyaz ışık yayan PLED'lerin yüksek turn-on (ışık yaymaya başladığı başlangıç gerilimi) gerilimine sahip olması engelini aşmaya yönelik hem kullanılan polimerik ve inorganik malzemelerin çeşit ve karıştırılma oranlarında hem de polimerik ışık yayan diyot fabrikasyonu adımlarında iyileştirmeler hedeflenmektedir.

5. TARTIŞMA

Lantan ortoborat mikrodalga destekli sentezi ile nadir toprak elementleri katkılanarak en iyi lüminesans değerini veren ürün bulunmaya çalışılmıştır. Mikrodalga sentezi için yakıt olarak üre kullanılmıştır ve sonrasında 950°C fırında 2 saat bekletilmiştir. Eklenen nadir toprak elementi disprosyum (Dy), samaryum (Sm) ve terbiyum(Tb)'dur. Karakterizasyon için X-ray, SEM, lüminesans, ATR ve Far-IR ölçümleri alınmıştır. X-ray ölçümün de ana yapı birim hücreleri; Dy, Sm ve Tb katkılanmış ana yapıları ile saf LaBO₃, YBO₃, GdBO₃ ana yapıları

arasında benzerlik göstermiştir. Ayrıca katkılama yapılan örneklerde yeni bir faz oluşumuna ait pikler ortaya çıkmamıştır. Bu durum ana yapı ve katkılama sentez deneylerinin başarıyla yapıldığı kanıtlamıştır. Sonuçlara göre Dy, Sm ve Tb ile La, Y, Gd yer değiştirdiği ya da Dy, Sm ve Tb boşluklara girerek birim hücrede herhangi bir değişiklik yapmadığı anlaşılmıştır. SEM analizlerine baktığımızda parçacık boyutlarında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. EDX analizlerinde; katkıladığımız Dy, Sm ve Tb atomlarına ait parmak izi bantları gözükmemektedir. Sonuç olarak EDX analizinde katkılamamızın başarıyla sonuçlandığı kanıtlanmıştır. Lüminesans ölçümlerinde Dy katkılı LnBO_3 (Ln: La, Y, Gd) setlerine baktığımızda katkılama oranlarına göre örnekler farklılıklar göstermiştir. Katkılama arttıkça lüminesans şiddeti artmıştır. Fakat belirli bir katkılama oranından sonra katkılamadaki artış şiddeti artırmamış aksine azaltmıştır. YBO_3 için; katkılamalarda %5.30'luk örnek en yüksek lüminesans şiddeti vermiştir. %6.36'lık örnek katkılama oranı olarak fazla olmasına rağmen lüminesans şiddeti olarak %5.30'dan daha azdır. Bunu maddenin söndürme (quenching) yapmasıyla açıklayabiliriz. GdBO_3 ise, en yüksek şiddet %5.73'tedir. Bu sette de söndürme olayı gözlenmiştir. %5.73'lik numune katkılama olarak %6.36'lık numune az olmasına rağmen, %5.73'lük örnek daha yüksek lüminesans değeri vermiştir. Sm katkılı LnBO_3 örneklerinin lüminesans şiddetleri birbirine yakın ancak Dy katkılı ürünlere göre düşük şiddette sonuçlanmıştır. Aynı durum Tb katkılı LnBO_3 örneklerinde de gözlemlenmiştir. FTIR ATR sonuçlarına bakıldığında; ana yapıya göre borat yapısı değişmektedir ve katkılama borat yapısını etkilememektedir. Örneğin, ana yapı LaBO_3 olduğunda ve katkılama Dy olduğunda borat yapısı planar BO_3^{-3} olmaktadır, bu Sm ve Tb katkılı LaBO_3 örnekleri için de aynıdır ve düzlemsel BO_3^{-3} piklerinden oluşmuştur. Ancak; ana yapı değiştiğinde, örneğin YBO_3 ve GdBO_3 örnekleri incelendiğinde borat yapılarının katkılanan maddeye bağlı kalmadan tetrahedral BO_4 ve BO_3 birimi içeren $\text{B}_3\text{O}_9^{-9}$ iyonu oluşturduğu gözlemlenmiştir. 900 ve 1050 cm^{-1} arası bantlar tipik tetrahedral borata ait piklerdir. Far-IR sonuçlarına bakıldığında katkılı ve katkısız ürünler arasında bazı farklılıklar gözlenmiştir. Far-IR sonuçlarında La-O, Gd-O ve Y-O salınım modları tanımlanmaya çalışılmıştır. Buna ek olarak, katkılama arttıkça yeni pikler ortaya çıkmıştır. Yeni oluşan bu piklerin kaynağının, katkılama yapılan iyonun anayapıda araya girmesi sonucu oluştuğunu söyleyebiliriz. Hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen örneklerin tartışmaları ek olarak verilen 1. İş paketi bölümünde görülebilir.

6. SONUÇ

Lüminesans şiddetleri her bir ana yapı için karşılaştırıldığında ise, en yüksek lüminesans şiddeti, anyon yapısı düzlemsel BO_3^{-3} yapısına sahip LaBO_3 bileşiklerinde gözükmemektedir.

Sonuç olarak, izole BO_3^{-3} yapısına sahip ana yapılarda lüminesans şiddeti tetrahedral BO_4 ve BO_3 birimleri içeren $\text{B}_3\text{O}_9^{-9}$ anyon yapısına göre göre daha yüksektir. Son olarak, renk çalışmalarına bakıldığında, Dy katkılı örneklerin açık sarı renk verdiği, Sm katkılı örneklerin turuncu ve Tb katkılı örneklerin yeşil renk verdiği gözlemlenmiştir.

Sentez yöntemine göre karşılaştırma yapıldığında, hidrotermal yöntem ile daha büyük boyutlarda kristaller elde edildiği için lüminesan şiddeti mikrodalga yardımcı sentez yöntemiyle üretilen toz parçacıkların lüminesan şiddetinden çok daha yüksektir. Ancak renk oluşumuna morfoloji farklılığının herhangi bir katkısı olmamıştır.

Sonuç olarak 1. İş paketinde sentez yöntemi değişikliği ile lüminesan şiddeti değişikliği yapabilme, katkılanan metal iyonu değiştirme ile renk değişikliği yapabilme, fabrikasyona uygun boyutlarda toz ürün ya da kristaller üretebilme yeteneği kazanılmıştır.

Öneri olarak gelecek teki araştırmalarda aynı evsahibi bileşikler içine birden fazla metal iyonu katkılanması ile lüminesan özelliklerinde geliştirme yapılabilir.

Diğer iş paketlerinin sonuç değerlendirmeleri kendileri ile ilgili ek bölümlerde görülebilir.

Kaynaklar

Badan C., Esenturk O., Yılmaz A. 2012 "Microwave-assisted synthesis of Eu^{3+} doped lanthanum orthoborates, their characterizations and luminescent properties" Solid State Sciences,14, 1710-1716.

Base T., Bastl Z., Havranek V., Lang K., Bould J., Londesborough M.G.S., Machacek J., Plesek J. 2010. "Carborane-thiol-silver interactions. A comparative study of the molecular protection of silver surfaces" Surface & Coatings Technology 204, 2639.

Base T., Bastl Z., Havranek V., Machacek J., Langecker J., Malina V. 2012. "Carboranedithiols: Building Blocks for Self-Assembled Monolayers on Copper Surfaces" Langmuir, 28, 12518-12526.

Base, T.; Bastl, Z.; Slouf, M.; Klementova, M.; Subrt, J.; Vetushka, A.; Ledinsky, M.; Fejfar, A.; Machacek, J.; Carr, M. J.; Londesborough, M. G. S. 2008. Journal of Physical Chemistry C, 112, 37, 14446-14455.

Cai G.M., Fan J.J., Li H.K., Zhao Z., Su L.M., Jin Z.P. 2013. " Synthesis and relative optical properties of $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -activated $\text{Li}_3\text{InB}_2\text{O}_6$ " Journal of Alloys and Compounds, 562 182–186.

Cai G.M., Zheng F., Yi D.Q., Jin P., Chen X.L., 2010. "New promising phosphors $\text{Ba}_3\text{InB}_9\text{O}_{18}$ activated by $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ " Journal of Luminescence 130, 910–916.

Casalis, L.; Danisman, M. F.; Nickel, B.; Bracco, G.; Toccoli, T.; Iannotta, S.; Scoles, G. 2003. "Hyperthermal molecular beam deposition of highly ordered organic thin films" *Physical Review Letters*, 90.

Chen W., Zhou A. 2012. "Microemulsion-Solvothermal Synthesis and Tunable Emission of YBO₃:Eu for White-Light-Emitting Diodes" *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 24748-24751.

Danisman, M. F.; Casalis, L.; Scoles, G. 2005. "Structure of a CH₃S monolayer on Au(111) solved by the interplay between molecular dynamics calculations and diffraction measurements" *Physical Review B*, 72, 9.

De Angelis, F.; Toccoli, T.; Pallaoro, A.; Coppede, N.; Mariucci, L.; Fortunato, G.; Iannotta, S. 2004. "SuMBE based organic thin film transistors" *Synthetic Metals*, 146, 291.

Depci T., Ozbayoglu G., Yilmaz A. Yazıcı N. 2008. "The thermoluminescent Properties of Lithium Triborate, LiB₃O₅ activated by aluminum", *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B*, B266, 755-762.

Desai, T. V.; Hong, S.; Woll, A. R.; Hughes, K. J.; Kaushik, A. P.; Clancy, P.; Engstrom, J. R. 2011. "Hyperthermal organic thin film growth on surfaces terminated with self-assembled monolayers. I. The dynamics of trapping" *Journal of Chemical Physics*, 134, 13.

Ferrer-Ugalde A., Juarez-Perez E.J, Teixidor F., Vinas C., Sillanpaa R., Perez-Inestrosa E, Nunez R. 2012. "Synthesis and Characterization of New Fluorescent Styrene-Containing Carborane Derivatives: The Singular Quenching Role of a Phenyl Substituent " *Chemistry-a European Journal* 18, 544.

Goose, J. E.; Killampalli, A.; Clancy, P.; Engstrom J.R., 2009. "Molecular-Scale Events in Hyperthermal Deposition of Organic Semiconductors Implicated from Experiment and Molecular Simulation" *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 6068.

Guo R., Tang S., Zheng F., Yang Z., Tan D. 2013. "Synthesis and luminescent properties of a new phosphor, La₂CaB₈O₁₆:RE³⁺ (RE = Eu, Tb)" *Journal of Alloys and Compounds*, 550, 459-462.

Hohman J.N., Claridge S.A., Kim M., Weiss P.S. 2010. "Cage molecules for self-assembly" *Materials Science & Engineering R-Reports* 70, 188.

Hohman J.N., Zhang P., Morin E.I., Han P., Kim M., Kurland A.R., McClanahan P.D., Balema V.P., Weiss P.S. 2009. "Self-Assembly of Carboranethiol Isomers on Au{111}: Intermolecular Interactions Determined by Molecular Dipole Orientations " *Acs Nano* 3, 527.

Jing H., Guo C., Zhang G., Su X., Yang Z., Jeong J.H. 2012. "Photoluminescent properties of Ce³⁺ in compounds Ba₂Ln(BO₃)₂Cl (Ln : Gd and Y)" *Journal of Materials Chemistry*, 22, 13612–13618.

Kayhan M., Yilmaz A. 2011. "Effects of Synthesis, Doping Methods and Metal Content on Thermoluminescence Glow Curves of Lithium Tetraborate", *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 7819-7825.

Kokado K., Tokoro Y., Chujo Y. 2009. "Luminescent and Axially Chiral pi-Conjugated Polymers Linked by Carboranes in the Main Chain" *Macromolecules* 42, 2925-2930.

Kumar V., Bedyal A.K., Pitale S.S., Ntwaeaborwa O.M., Swart H.C. 2013. "Synthesis, spectral and surface investigation of NaSrBO₃: Sm³⁺ phosphor for full color down conversion in LEDs" *Journal of Alloys and Compounds*, 554, 214-220.

Lubben J.F., Base T., Rupper P., Kunniger T., Machacek J., Guimond S. 2011. "Tuning the surface potential of Ag surfaces by chemisorption of oppositely-oriented thiolated carborane dipoles" *Journal of Colloid and Interface Science* 354, 168.

Mete, E.; Demiroglu, I.; Albayrak, E.; Bracco, G.; Elliatioglu, S.; Danisman, M. F. 2012. "Influence of Steps on the Tilting and Adsorption Dynamics of Ordered Pentacene Films on Vicinal Ag(111) Surfaces" *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 19429.

Papadimitratos, A.; Amassian, A.; Killampalli, A. S.; Mack, J. L.; Malliaras, G. G.; Engstrom, J. R. 2009. "Organic thin-film transistors of pentacene films fabricated from a supersonic molecular beam source" *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 95, 29.

Patra G.D., Singh S.G., Tiwari B., Sen S., Desai D.G., Gadkari S.C. 2013. "Thermally stimulated luminescence process in copper and silver co-doped lithium tetraborate single crystals and its implication to dosimetry" *Journal of Luminescence*, 37, 28-31.

Scholz F., Nothofer H.G., Wessels J.M., Nelles G., von Wrochem F., Roy S., Chen X.D., Michl J. 2011. "Permethyated 12-Vertex p-Carborane Self-Assembled Monolayers" *Journal of Physical Chemistry C* 115, 22998.

Shtein, M.; Peumans, P.; Benziger, J. B.; Forrest, S. R. 2004. "Direct, mask- and solvent-free printing of molecular organic semiconductors" *Journal of Applied Physics*, 96, 4500.

Sun, Y. R.; Shtein, M.; Forrest, S. R. 2005. "Direct patterning of organic light-emitting devices by organic-vapor jet printing" *Applied Physics Letters*, 86, 11.

Toccoli, T.; Boschetti, A.; Corradi, C.; Guerini, L.; Mazzola, M.; Iannotta, S. 2003. "Thin films devices of organic materials by supersonic molecular beams" *Synthetic Metals*, 138, 3.

Toccoli, T.; Pallaoro, A.; Coppede, N.; Iannotta, S.; De Angelis, F.; Mariucci, L.; Fortunato, G. "Controlling field-effect mobility in pentacene-based transistors by supersonic molecular-beam deposition" 2006. *Applied Physics Letters*, 88.

Toccoli, T.; Pallaoro, A.; Tonezzer, M.; Coppede, N.; Iannotta, S. 2008. "OFET for gas sensing based on SuMBE grown pentacene films" *Solid-State Electronics*, 52, 417.

Toccoli, T.; Tonezzer, M.; Bettotti, P.; Coppede, N.; Larcheri, S.; Pallaoro, A.; Pavesi, L.; Iannotta, S. 2009. "Supersonic molecular beams deposition of alpha-quaterthiophene: Enhanced growth control and devices performances" *Organic Electronics*, 10, 521.

Tonezzer, M.; Rigo, E.; Gottardi, S.; Bettotti, P.; Pavesi, L.; Iannotta, S.; Toccoli, T. 2011. "Role of kinetic energy of impinging molecules in the alpha-sexithiophene growth" *Thin Solid Films*, 519, 4110.

von Wrochem F., Scholz F., Gao D.Q., Nothofer H.G., Yasuda A., Wessels J.M., Roy S., Chen X.D., Michl J. 2010. "High-Band-Gap Polycrystalline Monolayers of a 12-Vertex p-Carborane on Au(111)" *Journal of Physical Chemistry Letters* 1, 3471.

Wang D.Y., Chen T.M., Cheng B.M., 2012. "Host Sensitization of Tb³⁺ Ions in Tribarium Lanthanide Borates Ba₃Ln(BO₃)₃ (Ln = Lu and Gd)" *Inorganic Chemistry*, 51, 2961-2965.

Wu, Y.; Toccoli, T.; Koch, N.; Iacob, E.; Pallaoro, A.; Rudolf, P.; Iannotta, S. 2007. "Controlling the early stages of pentacene growth by supersonic molecular beam deposition" *Physical Review Letters*, 98, 4.

Xia Z., Zhuang J., Liao L., 2012. "Novel Red-Emitting Ba₂Tb(BO₃)₂Cl:Eu Phosphor with Efficient Energy Transfer for Potential Application in White Light-Emitting Diodes" *Inorganic Chemistry*, 51, 7202-7209.

Youn, J.; Dholakia, G. R.; Huang, H.; Hennek, J. W.; Facchetti, A.; Marks, T. 2012. "Influence of Thiol Self-Assembled Monolayer Processing on Bottom-Contact Thin-Film Transistors Based on n-Type Organic Semiconductors" *J. Advanced Functional Materials*, 22, 9, 1856-1869.

Zeng Y., Li Z., Liang Y., Gan X., Zheng M. 2013. "A General Approach to Spindle-Assembled Lanthanide Borate Nanocrystals and Their Photoluminescence upon Eu³⁺/Tb³⁺ Doping", *Inorganic Chemistry*, 52, 9590-9596.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. AYŞEN YILMAZ
Proje No:	213M182
Proje Başlığı:	Metal İyonları Katkılanmış Çeşitli Borat Bileşiklerinin Luminesan Özelliklerinin Ve Metal Yüzeyler Üzerinde Oluşturulmuş Karborantol Filmlerin İncelenmesi
Proje Türü:	1003 - Öncelikli Alanlar (2. Aşama)
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	AHMET NECMEDDİN YAZICI, OKAN ESENTÜRK, ALİ ÇIRPAN, MEHMET FATİH DANIŞMAN, ERSEN METE, ŞULE OCAK ARAZ
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. FEN-EDEBİYAT F. KİMYA B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/03/2014 - 01/07/2016
Onaylanan Bütçe:	599668.0
Harcanan Bütçe:	513200.7
Öz:	Projemizde üç değişik iş paketi çalışıldı: 1) LaBO ₃ , GdBO ₃ ve YBO ₃ bileşikleri iki değişik sentez yöntemiyle, mikrodalga yardımcı katı hal sentez yöntemi ve hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenip içlerine değişen miktarlarda Dy ³⁺ , Tb ³⁺ ve Sm ³⁺ iyonları katkılanıp fotoluminesan özellikleri incelendi. Sentez yöntemi değiştirildiğinde elde edilen ürünün morfolojisinin ve fotoluminesan şiddetinin değiştiği görüldü. Farklı iyon katkılama ile farklı renkte ışımaya elde edildi. 2) Radyasyon ölçümlerinde kişisel dozimetre olarak kullanım amacıyla Cu ²⁺ , Mn ²⁺ , Ag ⁺ iyonlarıyla katkılanmış lityumtriborat, LiB ₃ O ₅ ve lityumtetraborat, Li ₂ B ₄ O ₇ bileşikleri üretilip termoluminesans ölçümleri gerçekleştirildi. Mn ²⁺ iyonu katkı lityum tetraborat bileşiğinin termoluminesans şiddeti Cu ²⁺ katkı örneklerden daha düşük çıktı. Bunun yanında Cu ²⁺ yanına Ag ⁺ katkılanması termoluminesans ışımaya eğrisinin yerini istenen sıcaklık derecelerine kaymasını sağladı. 3) Karborantiyol moleküllerinin altın alttaşlar üzerinde kendiliğinden düzenlenmiş tek tabakalarının yapısal, termal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi için altın ince film üzerinde çözeltiden kaplama yöntemiyle filmleri hazırlandı. Bu filmlerin analizi için en yoğun ve rutin şekilde kullanılan, temas açısı, elipsometre, atomik güç mikroskobu taramaları ve bilgisayar programı ile teorik hesaplamalar yapıldı. Proje yürütücüsü ve araştırmacılar destek olduğu için TÜBİTAK'a teşekkür etmektedir.
Anahtar Kelimeler:	borat bileşikleri, karborantiyoller, luminesans, termoluminesans
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır