

**LANTANBORAT BİLEŞİĞİNİN
KATI HAL YÖNTEMİ İLE SENTEZİ
VE
KARAKTERİZASYONU**

**SYNTHESIS OF LANTHANUMBORATE COMPOUND
BY SOLID STATE REACTION
AND
CHARACTERIZATION**

ESRA EKER

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

FİZİK Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ


olarak hazırlanmıştır.

2006

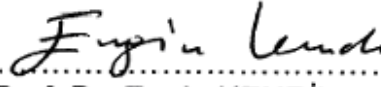
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

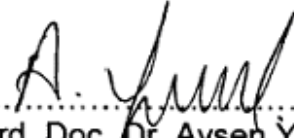
Üye (Danışman)


.....
(Doç. Dr. Leyla YILDIRIM)

Üye


.....
(Prof. Dr. Engin KENDİ)

Üye


.....
(Yrd. Doç. Dr. Ayşen YILMAZ)

ONAY

Bu tez 29/09/2006 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ahmet R. ÖZDURAL
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

ANNEM'E

Lantanborat Bileşiminin Katı Hal Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu

Esra EKER

ÖZ

Bu tez çalışmasında borat bileşiklerinden biri olan lantanborat (LaBO_3) bileşiği katı hal yöntemi ile sentezlenmiştir. $700\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta lantanborat bileşiğinin düzgün bir kristal yapı oluşturduğu, $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ile $1200\text{ }^\circ\text{C}$ arasında bir sıcaklık değerinde bileşiğin camlaştığı tespit edilmiştir. $700\text{ }^\circ\text{C}$ ile $1100\text{ }^\circ\text{C}$ arasında farklı sıcaklıklarda fırınlanan örneklerin XRD desenleri çekilmiş ve lantanborat bileşiğinin bu sıcaklık aralığında herhangi bir değişime uğramadığı saptanmıştır.

Lantanborat bileşiğine farklı oranlarda Y_2O_3 bileşiği katkılanarak $900\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 5 saat süreyle fırınlanmıştır. Bu işlemin ardından alınan XRD desenleri katkılamanın, lantanborat bileşiğinin yapısında herhangi bir değişime sebep olmadığını göstermektedir.

Lantanborat ve farklı oranlarda Y_2O_3 bileşiği katkılanmış karışımların FTIR desenleri çekilmiştir. FTIR desenlerinde, borat grubuna ait olduğu bilinen titreşim modlarını gösteren dalga sayıları açıkça belirlenmiştir. Elde edilen FTIR desenlerinde önemli bir fark görülmemiştir.

Lantanborat ve farklı oranlarda Y_2O_3 bileşiği katkılanmış karışımların SEM görüntüleri ve EDX analizi JSM-6400 model elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır. SEM fotoğrafları homojen bir dağılım sergilemektedir. La ve Y elementleri ağır elementler oldukları için EDX analizinde tespit edilmişlerdir. Y elementinin ağırlıkça yüzdesi, beklenene uygun olarak karışım içerisindeki yüzdesinin artmasıyla beraber artmıştır.

Anahtar Kelimeler: Borat bileşikleri, x-ışınları toz kırınımı, katı hal tepkimesi, FTIR, SEM, EDX.

SYNTHESIS OF LANTHANUMBORATE COMPOUND BY SOLID STATE REACTION AND CHARACTERIZATION

Esra EKER

ABSTRACT

In this study, Lanthanum borate (LaBO_3), one of the borate compounds, has been synthesised by using solid state reaction. The lanthanum borate has composed of an ordered crystal structure at 700°C but became glass between 1100°C and 1200°C . The x-ray diffraction studies have been obtained for the samples that annealed at different temperatures between 700°C and 1100°C . But LaBO_3 compound has not displayed any structural changes in these temperature range.

The LaBO_3 compounds that doped of different percentage of Y_2O_3 were annealed at 900°C for 5 hours. The X-ray diffraction patterns displayed that there were no influence of adding Y_2O_3 on crystal structure of LaBO_3 .

The FTIR studies were done for LaBO_3 and its alloying compounds with Y_2O_3 . The vibrational modes and the wave numbers which known as belonging to the Borate group were determined clearly from the FTIR patterns. There is no significant difference when the different FTIR patterns have been compared .

The SEM pictures and EDX analysis have been obtained by using JSM-6400 Electron Microscope for LaBO_3 and the alloying compounds with Y_2O_3 . The SEM pictures displayed a homogenous dispersion. Because of being heavy metals, La and Y have been established from EDX analysis. The weight percentage of Y have increased by increasing the percentage of Y in the compounds.

Keywords: Borate compounds, x-ray powder diffraction, solid state reaction, FTIR, SEM, EDX.

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımda bana yol gösteren, değerli bilgi ve becerilerini benimle paylaőan, yoğun iş tempomu anlayıőla karőılayan ve bu tezi bitirmemi sağlayan Sayın tez danıőmanım Doç. Dr. Leyla Yıldırım'a;

Deneyler sırasında bana yol gösteren, her t¼rl¼ imkanı sağlayan, içten davranıőlarıyla beni motive eden Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Kimya B¼l¼m¼ oğretim yesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Ayşen Yılmaz'a , Araőtırma g¼revlisi Semih Seyyidoğlu'na;

Bana hayatın t¼m alanlarında destek olan canım arkadaőım Seda Aksoy'a;

Deneylerin yapılıőı sırasında geçen uzun zaman dilimlerinde beni hiç yalnız bırakmayan, her zaman destek olan sevgili niőanlım Volkan Yaman'a;

Tezi hazırlamam sırasında yardımlarından dolayı Sevgili iş arkadaőım Selma z¼pek'e;

Beni bu g¼nlere getiren, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, sevgili Ailem'e;

İçtenlikle teőekk¼r ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER.....	4
2.1. X-Işınlarının Keşfi.....	4
2.2. X-Işınlarının Özellikleri.....	4
2.3. X-Işınlarının Kırınımı.....	8
2.3.1. Laue metodu.....	10
2.3.2. Döner kristal metodu.....	10
2.3.3. Toz metodu.....	11
2.4. Toz Kırınım metresi (Difraktometre).....	13
2.4.1. (A) X-Işını Tüpü.....	15
2.4.2. (B,D,E) Yarıklar (Slitler).....	15
2.4.3. (F) Dedektör.....	16
2.4.4. (C) Örnek.....	16
2.4.5. Regülatör (Voltaj düzenleyicisi).....	16
2.4.6. Soğutma Sistemi.....	16
2.4.7. X-Işınları jeneratörü.....	17
2.5. X-Işınlarını Kırınım Profillerinin Yorumlanması.....	17
2.5.1. Nitel analiz (Kalitatif analiz).....	18
2.6. Birim Hücre Parametrelerinin Tayininde Kullanılan Programlar.....	20
2.6.1. Crsyfire.....	20
2.6.1.1. ITO12.....	22
2.6.1.2. DICVOL.....	23

2.6.1.3. TREOR.....	23
2.6.1.4. TAUP.....	23
2.6.2. Checkcell.....	23
2.7. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	23
2.8. Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDX).....	24
2.9. Kırmızıaltı (IR: Infra Red) Spektroskopisi.....	24
2.10.Katı Hal Tepkimeleri.....	25
3. MALZEME ve ARAÇLAR.....	26
3.1. Malzeme.....	26
3.2. Araçlar.....	26
3.2.1. Fırın.....	26
3.2.2. X-Işını toz difraktometresi (XRD).....	26
3.2.3. Kırmızı altı spektrometresi: IR (Infrared Spectrometer).....	26
3.2.4. Taramalı elektron mikroskopu: SEM (Scanning Electron Microscope).....	27
4. DENEY VE SONUÇLARI.....	28
4.1. Örneklerin Elde Edilmesi.....	28
4.2. XRD Sonuçları.....	29
4.3. FTIR Spektrum Sonuçları.....	48
4.4. SEM ve EDX Sonuçları.....	52
5. SONUÇ.....	57
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	60
EKLER DİZİNİ.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Mobildenin X-ışınları tayfı.....	6
Şekil 2.2.	K_{α} ve K_{β} geçişleri.....	7
Şekil 2.3.	Bragg yansıması.....	8
Şekil 2.4.	Toz kristalin bir zerresinden yansıma.....	11
Şekil 2.5.	Radyasyon konisi.....	12
Şekil 2.6.	Difraksiyon çizgileri.....	13
Şekil 2.7.	Difraktometre çemberi.....	13
Şekil 2.8.	Difraktometre ve parçaları.....	15
Şekil 2.9.	Difraksiyon deseni.....	17
Şekil 4.1.	700°C'de 5 saat süreyle fırınlanan karışımın XRD deseni.....	29
Şekil 4.2.	800°C'de 5 saat süreyle fırınlanan karışımın XRD deseni.....	31
Şekil 4.3.	900°C'de 5 saat süreyle fırınlanan karışımın XRD deseni.....	33
Şekil 4.4.	950°C'de 5 saat süreyle fırınlanan karışımın XRD deseni.....	35
Şekil 4.5.	1000°C'de 5 saat süreyle fırınlanan karışımın XRD deseni.....	37
Şekil 4.6.	1050°C'de 5 saat süreyle fırınlanan karışımın XRD deseni.....	39
Şekil 4.7.	1100°C'de 5 saat süreyle fırınlanan karışımın XRD deseni.....	41
Şekil 4.8.	%3 Y_2O_3 katkılı $LaBO_3$ karışımının 900°C'de fırınlandıktan sonra çekilen XRD deseni ve $LaBO_3$ bileşiği XRD deseni karşılaştırması.....	43
Şekil 4.9.	%6 Y_2O_3 katkılı $LaBO_3$ karışımının 900°C'de fırınlandıktan sonra çekilen XRD deseni ve $LaBO_3$ bileşiği XRD deseni karşılaştırması.....	44
Şekil 4.10.	%9 Y_2O_3 katkılı $LaBO_3$ karışımının 900°C'de fırınlandıktan sonra çekilen XRD deseni ve $LaBO_3$ bileşiği XRD deseni karşılaştırması.....	45
Şekil 4.11.	%12 Y_2O_3 katkılı $LaBO_3$ karışımının 900°C'de fırınlandıktan sonra çekilen XRD deseni ve $LaBO_3$ bileşiği XRD deseni karşılaştırması.....	46
Şekil 4.12.	%15 Y_2O_3 katkılı $LaBO_3$ karışımının 900°C'de fırınlandıktan sonra çekilen XRD deseni ve $LaBO_3$ bileşiği XRD deseni karşılaştırması.....	47
Şekil 4.13.	$LaBO_3$ bileşiğinin FTIR spektrum deseni.....	48
Şekil 4.14.	%3 Y_2O_3 katkılı $LaBO_3$ bileşiğinin FTIR spektrum deseni.....	49
Şekil 4.15.	%6 Y_2O_3 katkılı $LaBO_3$ bileşiğinin FTIR spektrum deseni.....	49

Şekil 4.16.	%9 Y ₂ O ₃ katkılı LaBO ₃ bileşiğinin FTIR spektrum deseni.....	50
Şekil 4.17.	%12 Y ₂ O ₃ katkılı LaBO ₃ bileşiğinin FTIR spektrum deseni.....	50
Şekil 4.18.	%15 Y ₂ O ₃ katkılı LaBO ₃ bileşiğinin FTIR spektrum deseni.....	51
Şekil 4.19.	LaBO ₃ bileşiği SEM görüntüsü.....	52
Şekil 4.20.	LaBO ₃ bileşiği EDX spektrumu.....	52
Şekil 4.21.	%3 Y ₂ O ₃ katkılı LaBO ₃ bileşiği SEM görüntüsü.....	53
Şekil 4.22.	%3Y ₂ O ₃ katkılı LaBO ₃ bileşiğinin EDX spektrumu.....	53
Şekil 4.23.	%9 Y ₂ O ₃ katkılı LaBO ₃ bileşiği SEM görüntüsü.....	54
Şekil 4.24.	%9Y ₂ O ₃ katkılı LaBO ₃ bileşiğinin EDX spektrumu.....	54
Şekil 4.25.	%15 Y ₂ O ₃ katkılı LaBO ₃ bileşiği SEM görüntüsü.....	55
Şekil 4.26.	%15Y ₂ O ₃ katkılı LaBO ₃ bileşiği EDX spektrumu.....	55
Şekil 5.1.	Değişik sıcaklıklarda 5 saat süreyle fırınlanmış örnekler için XRD desenlerinin karşılaştırılması.....	57
Şekil 5.2.	%3, %6, %9, %12 ve %15 oranlarında Y ₂ O ₃ bileşiği ile katkılanmış LaBO ₃ bileşiklerinin karşılaştırılması.....	58
Şekil 5.3.	Farklı oranlarda Y ₂ O ₃ katkılı LaBO ₃ bileşiklerinin FTIR spektrum desenleri.....	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Bazı metallerin K_{α} karakteristik dalga boyları.....	7
Çizelge 2.2. Kırınım methodları.....	10
Çizelge 4.1. 700°C'de 5 saat süreyle fırınlanmış karışımın 12-0762 kart numaralı $LaBO_3$ bileşiği ile karşılaştırması.....	30
Çizelge 4.2. 800°C'de 5 saat süreyle fırınlanmış karışımın 12-0762 kart numaralı $LaBO_3$ bileşiği ile karşılaştırması.....	32
Çizelge 4.3. 900°C'de 5 saat süreyle fırınlanmış karışımın 12-0762 kart numaralı $LaBO_3$ bileşiği ile karşılaştırması.....	34
Çizelge 4.4. 950°C'de 5 saat süreyle fırınlanmış karışımın 12-0762 kart numaralı $LaBO_3$ bileşiği ile karşılaştırması.....	36
Çizelge 4.5. 1000°C'de 5 saat süreyle fırınlanmış karışımın 12-0762 kart numaralı $LaBO_3$ bileşiği ile karşılaştırması.....	38
Çizelge 4.6. 1050°C'de 5 saat süreyle fırınlanmış karışımın 12-0762 kart numaralı $LaBO_3$ bileşiği ile karşılaştırması.....	40
Çizelge 4.7. 1100°C'de 5 saat süreyle fırınlanmış karışımın 12-0762 kart numaralı $LaBO_3$ bileşiği ile karşılaştırması.....	42
Çizelge 4.8. %3 Y_2O_3 katkılı $LaBO_3$ bileşiğinin EDX analizi.....	53
Çizelge 4.9. %9 Y_2O_3 katkılı $LaBO_3$ bileşiğinin EDX analizi.....	54
Çizelge 4.10. %15 Y_2O_3 katkılı $LaBO_3$ bileşiğinin EDX analizi.....	55

1. GİRİŞ

Bor elementinin adı Arapça buraq/baurach Farsça'da ise burah kelimelerinden gelmektedir. Bor elementi ilk kez 1808 yılında Fransız kimyager J. L. Gay-Lussac ve Baron L. J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir.

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan bor, atom sayısı 5 olan, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotoptan oluşan bir elementtir. ¹⁰Bor izotopu nükleer santrallerde nötron tutucu olarak önemli bir göreve sahiptir. Kimyasal formülü (B) olup, periyodik cetvelin III A grubunun metal olmayan tek elementidir. Bor, bileşiklerinde ametal özellikte olup saf halde ise, karbonda olduğu gibi elektriksel iletkenlik göstermektedir. Oda sıcaklığında zayıf bir iletken olmasına rağmen, sıcaklık arttırıldığında iletkenliği artmaktadır. Bor madeni ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup, çok sert ve ısıya dayanıklıdır. Doğada tuz bileşikleri şeklinde bulunmaktadır. Bor elementinin, amorf bir toz halindeki rengi koyu kahverengidir. Ancak; monoklinik kristal hali, çok gevrek ve sert yapılı, rengi ise sarımsı kahverengidir. Elmaştan sonra en sert elementtir. Sıvı bor, 2550 °C sıcaklıkta kaynamaktadır. Bor havada ısıtılırsa, yeşil alevle yanarak bor oksit (B₂O₃) meydana gelir.

Bor içeren doğal minerallere genel olarak boratlar denilmektedir.

Bor mineralleri ve bileşikleri Dünya endüstrisindeki önemi gittikçe artan malzemelerdir. Günümüzde borlu bileşikler fiberglas camlardan özel çeliklere, deterjanlara, diş macunlarına, gübrelere, tenis raketlerinden, golf sopalarına, zararlı bitki ve böcek öldürücü ilaçlara, hatta füze yakıtlarına kadar değişik alanlarda kullanılabilir. Amorf bor ise, ayırt edici yeşil rengi nedeni ile pirotekni (fişekçilik) alanında ve ateşleyici olarak roketlerde kullanılır. Borun en önemli ticari bileşiği, yalıtım amaçlı cam elyafının ve bir ağartıcı olan sodyum perboratın yapımında kullanılmaktadır. Elektrige karşı yalıtkan davranırken, bir metalinkine benzer ısı geçirgenliği gösteren boron nitrit bileşiği, aynı zamanda karıştırıldığı herhangi bir maddeyi elmas sertliğine getirici özelliktedir. Titanyum ve tungsten ile birlikte kullanımı sonucunda, ağırlığı düşük ancak ısıya karşı dirençli alaşımlar elde edilir.

Son zamanlarda bor bileşikleri eklem iltihabı (artrit) tedavisinde kullanılmaya başlanmıştır.

Günümüzde dünya bor rezervlerinin ve üretiminin en fazla olduğu iki ülke, A.B.D. ve Türkiye dir. Dünya toplam görünür rezervi 442 000 000 ton B_2O_3 olarak tahmin edilmektedir. Bu değerlere olası ve tüm rezervler eklendiğinde Dünya bor rezervlerinin genel toplamının 1 281 000 000 ton B_2O_3 olduğu sanılmaktadır. Bor madeni rezervleri yaklaşık on ülkede bulunmakla birlikte, ülkemiz %65'lik çok büyük ve önemli bir paya sahiptir. Ülkemizden sonra %15'lik rezerv payı ile ikinci sırayı A.B.D. almaktadır. Türkiye, dünya bor mineralleri rezervlerinin çoğunluğuna sahip olmasının yanısıra mineral çeşitliliği ve cevher kalitesi bakımından da diğer ülkelere göre doğal üstünlüğe sahiptir. Üretmekte olduğumuz ham ve rafine bor ürünlerinin yaklaşık %92'si ihraç edilmekte, yaklaşık %8 civarında bir kısmı ise, cam ve cam elyafı, seramik, deterjan ve kimya sanayinde kullanılmaktadır. Oysa, dünyada bor ürünlerinin tüketimine bakıldığında yaklaşık 250 alanda kullanılmakta olduğu görülmektedir [1, 2].

Lantanitler ya da nadir toprak elementleri, geçiş metalinin bir alt serisini oluştururlar ve toprakta çok az miktarda bulunmaları nedeniyle "nadir toprak elementleri" olarak isimlendirilirler. En önemli ortak özellikleri, elektron değişiminin yalnızca 4f orbitaline elektron katılımıyla gerçekleşmesidir. Özellikle +3 değerlikli hallerinde, birbirlerine çok benzeyen özellikler gösterirler. Kuvvetli elektropozitif olmaları nedeniyle üretilmeleri zordur.

Yeni inorganik boratların sentezi ve karakterizasyonu, boratların fiziksel özellikleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Özellikle optik davranışları ile ilgili geniş uygulama alanları boratlara ilgiyi arttırmıştır [3]. Boratlar KDP (potasyum dihidrojen fosfat) veya $LiNbO_3$ gibi NLO (nonlinear optics) alanında kullanılan malzemeye göre daha geniş UV kullanım alanlarına sahiptirler. Çünkü boratların 155 nm'ye kadar düşen dalgaboylarında yüksek UV geçirgenlikleri, yüksek eşik değerleriyle birleşmektedir. Şimdiye kadar rapor edilen borat bileşiklerinin %36'sı NLO uygulaması için uygun iken, inorganik kristal yapıların sadece %15'i NLO uygulaması için uygundu. Bu da boratlı bileşiklerin, boratsız bileşiklere göre iki kat yüksek olasılıkla optik özellik taşıyabileceğini göstermektedir [4].

Bu çalışmada borat bileşiklerinden biri olan Lantan Borat (LaBO_3) bileşiği katı hal reaksiyonu yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. X-ışınları toz kırınım (XRD: X-ray diffraction) yöntemi kullanılarak elde edilen desenlerden bileşiğin kristal yapısının analizi yapılmıştır. Borat bileşiğinin farklı sıcaklıklarda hazırlanmasının yapısal değişikliklere etkisi incelenmiştir. İkinci aşamada lantan borat bileşiğine %3, %6, %9, %12 ve %15 oranlarında Y_2O_3 bileşiği katkılanarak, katkı malzemesinin sıcaklıkla, örnekte yapısal bir değişime neden olup olmadığı araştırılmıştır. Tüm bileşiklerin analizinde, XRD yöntemine ek olarak IR (Infrared: Kırmızıaltı) spektroskopisi, makroskopik yapının incelenmesinde SEM (Scanning Electron Microscopy: Taramalı Elektron Mikroskopy) ve bileşiklerin konsantrasyonlarının belirlenmesinde ise EDX (Electron Microscopic X-ray Energy Dispersive: Enerji Saçılımlı X-ışınları Spektroskopisi) teknikleri kullanılmıştır.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. X-Işınlarnn Keşfi

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Röntgen tarafından fark edilmiş ve o zaman için doğası bilinmediğinden bu şekilde adlandırılmıştır. Kısa zamanda x-ışınlarının doğru boyunca yol aldıkları, elektrik ve manyetik alanlardan etkilenmedikleri, fosfor gibi ışıldayan maddelerin ışıldamasına neden oldukları ve fotoğraf plakalarında iz bıraktıkları bulundu. Diğer taraftan ışıktan çok daha fazla nüfuz edici ve insan vücudu, tahta, oldukça kalın metal parçaları ve diğer saydam olmayan cisimler içinden kolayca geçebilmektedir. X-ışınlarının bu özellikleri doğrudan saydam ve saydam olmayan cisimlerin iç yapısını araştırmak isteyen fizikçiler ve mühendisler tarafından kullanılmaya başlanmıştır [5].

2.2. X-Işınlarnn Özellikleri

- 1) Dalgaboyları 0,1 ile 100 Å (10^{-10} m) civarına kadar olan elektromanyetik ışınım, x-ışınları kategorisine girer. Bu kategorinin sınırları keskin değildir: kısa dalgaboyu ucu gama ışınlarıyla, uzun dalgaboyu ucu ise morötesi ışıkla karışır.
- 2) Dalga boyları küçük, girginlik dereceleri fazla x-ışınlarına 'sert x-ışınları' denir.
- 3) Dalga boyları büyük, girginlik dereceleri az x-ışınlarına 'yumuşak x-ışınları' denir.
- 4) Hızları ışık hızına eşittir.
- 5) Yüksüz oldukları için, manyetik ve elektrik alanlardan etkilenmezler.
- 6) Kırınım, girişim, kutuplanma gibi özellikler gösterirler.
- 7) Floresans ve fotografik etkileri vardır.
- 8) Maddeye nüfuz etme (penetrasyon) özelliği fazla olduğundan madde içinden kolaylıkla geçerler. Bu esnada yollarından saparlar ve saçılırlar. Madde üzerinde ikincil radyasyon meydana getirirler.

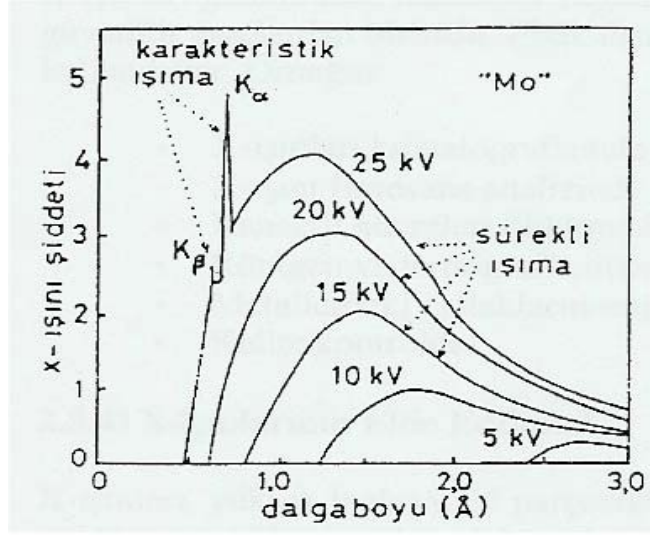
9) Maddeyi iyonize ederek, biyolojik ve kimyasal hasarlar meydana getirirler. Rölatif Biyolojik Etkinlik değeri 1'dir (RBE=1). RBE değerleri LET (Lineer Enerji Transferi: Parçacığın birim yol uzunluğu başına kaybettiği enerji) değerlerine bağlı olduğundan radyasyonun temel etkisinin bir indisini verir. LET değeri yüksek olan parçacıkların RBE değerleri büyük olur. X-ışınları madde içinden geçerken enerjilerini, fotoelektrik, compton ve çift oluşum etkileşmeleri ile kaybederler [6].

10) Şiddeti uzaklığın karesi ile ters orantılıdır.

11) Duane-Hunt x-ışınları tüpündeki hızlandırıcı gerilimi (V:volt cinsinden), λ_{\min} (minimum dalga boyu) ve f_{\max} (maksimum frekans) arasında şu bağıntıyı bulmuştur:

$$\lambda_{\min} = c/f_{\max} = 12396/V \text{ (Å)} \quad (2.1)$$

12) Bir X-ışını tüpünde anot-katot arasındaki gerilimin değerine bağlı olarak bir sürekli (beyaz) tayf (spektrum), anot maddesinin cinsine bağlı olarak da keskin çizgili (karakteristik) tayf vardır. Yüksek hızlı elektronlar, metal hedefe çarptıklarında iki süreç gerçekleştirirler. Birinci durumda, yüksek hızlı elektronlar aniden durdurulur ve enerjileri radyasyon enerjisine dönüştürülür. Yani elektronlar bir çarpışmada durdurulursa, enerjilerinin tamamı bir foton enerjisine dönüşür; eğer birinci çarpışmada enerjinin bir kısmını verirlerse diğer atomlarla çarpışmayı sürdürerek toplam enerjisini yavaş yavaş kaybederler. Böylece "beyaz radyasyon" olarak adlandırılan ve sürekli bir dalga boyu aralığı içeren fotonlar yayımlanmış olur. İkinci durumda ise x-ışınları tüpünde voltaj, hedef metalin karakteristik değerinin üstüne yükseltirse, belirli bazı dalga boylarında sürekli spektruma ek olarak keskin şiddet maksimumları görülür. Bunlar "karakteristik çizgiler" dir. Şekil 2.1'de molibdenin x-ışınları tayfı görülmektedir.



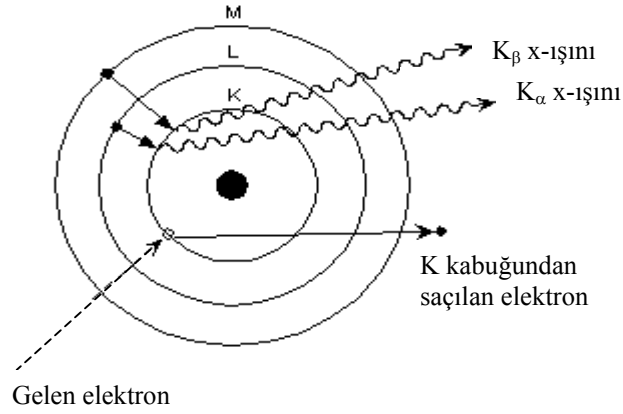
Şekil 2.1. Molibdenin x-ışınları tayfı

Karakteristik tayf çizgileri, çeşitli alt gruplar veya seriler oluşturur. Bu seriler, yüksek frekanslardan başlayarak sırasıyla K, L, M... serisi şeklinde adlandırılır. Her seri içinde yer alan tayf çizgileri, yine yüksek frekanslı olandan başlayarak α , β , γ ... şeklinde işaretlenir. Her tayf serisi içinde yer alan çizgilerin frekans ve dalga boyları kullanılan hedef metalinin cinsine bağlı olarak değişir yani karakteristiktir [7].

Hedefi bombalayan elektronlardan birisi, K'dan elektron sökebilmek için yeterli kinetik enerjiye sahipse, atomu uyarılmış hale geçirir. 10^{-8} saniye sonra dış kabuklardaki elektronlardan biri K'da oluşan boşluğa geçer, bu geçişe bir x-ışını fotonu eşlik eder. Bu geçişler Şekil 2.2'de görülmektedir.

Herhangi bir karakteristik çizginin sürekli spektrum üzerinde ölçülen şiddeti hem tüp akımı I'ya hem de uygulanan V voltajının bu çizgiye ait kritik voltajı geçme miktarına bağlıdır. Bir karakteristik çizginin şiddeti çok büyük olabilir. Örneğin 30 kV'da çalıştırılan bir bakır hedef için K_α çizgisinin şiddeti sürekli spektrumda kendisine hemen komşu olan dalgalılarına ait şiddetin 90 katıdır. Çok şiddetli olmaktan başka karakteristik çizgiler aynı zamanda çok dardır, çoğunun maksimum şiddetlerinin yarısındaki genişliği 0,001 Å'dan daha azdır. X-ışınları difraksiyonunu büyük miktarda mümkün kılan da bu kuvvetli ve keskin K_α

çizgilerinin varlığıdır. Çünkü pek çok difraksiyon deneyi monokromatik radyasyon kullanılmasını gerektirmektedir [9,10].



Şekil 2.2. K_{α} ve K_{β} geçişleri

Anot metalinin atom numarası arttıkça, elde edilen tayf serileri de buna paralel olarak giderek yüksek frekanslara doğru kaymaktadır.

Karakteristik x-ışınları Bragg tarafından keşfedilmiştir. Daha sonra özel bir çizginin karakteristik dalga boyu ile o karakteristik çizgiyi oluşturan metalin atom numarası arasındaki ilişki Moseley tarafından bulunmuştur ve aşağıdaki gibi verilmiştir:

$$(\nu)^{1/2} = c (Z-a) \quad (2.2)$$

Burada ν kullanılan x-ışınlarının frekansı, Z hedef metalin atom numarası, c ve a ise birer sabittir.

Çizelge 2.1. Bazı metallerin K_{α} karakteristik dalga boyları

Element	λ K_{α} (Å)
Mo (Z=42)	0.7107
Cu (Z=29)	1.5418
Co (Z=27)	1.7902
Fe (Z=26)	1.9373
Cr (Z=24)	2.2909

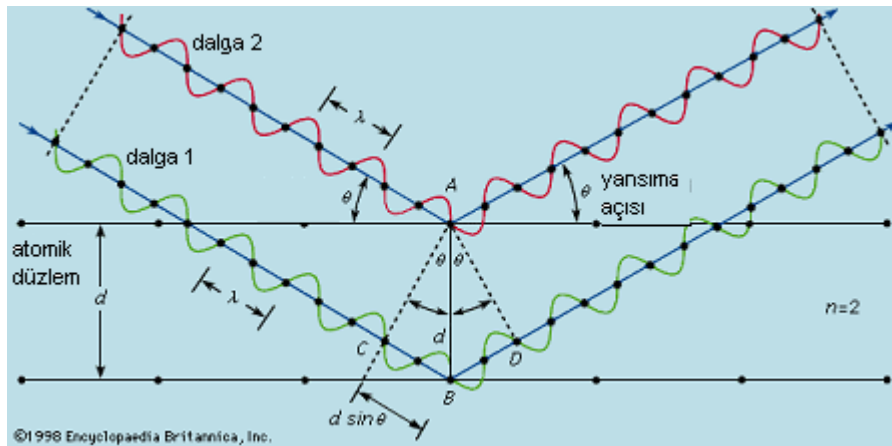
2.3. X-Işınlarının Kırınımı

Mineraller, atomların belirli bir periyot veya tekrarlanmış şekillerde dizilimleriyle oluşan karakteristik kristal birim hücrelerinin bir araya gelmesi ile oluşmuşlardır. Yoğun bir x-ışını demeti böyle düzenli bir oluşum üzerine düştüğü zaman genel bir saçılım oluşur ve bu saçılım yapan ışın dalgaları birbirlerini etkileyerek girişim yaparlar ve birbirlerini yok ederler, ancak belirgin bazı karakteristik yönlerde bu saçılmış dalgalar bir faz içersinde biri diğeriyle birleşmek suretiyle yeni dalga cepheleri oluştururlar. Bu oluşum, x-ışınlarının kırınımı (difraksiyonu) olarak bilinmektedir.

İngiliz fizikçi Lawrence Bragg, x-ışınlarının kristalden nasıl kırınımına uğradıkları sorusundan yola çıkarak, λ dalga boylu x-ışını demeti, düzlemler arası mesafesi d olan bir kristale, kristal düzlemi ile θ açısı yapacak şekilde çarptığı zaman, yapıcı girişimin olma şartı için;

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.3)$$

sonucuna ulaşmıştır. Bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir ve x-ışını difraktometrelerinin temel mantığını oluşturur. $n=0$ değeri geçen demet doğrultusunda olup gözlenememektedir. Dolayısıyla herhangi bir gözlenebilir 2θ açısındaki kırınım koşulu $\lambda < 2d$ dir. λ çok küçük olursa kırınım açısı ölçülemeyecek kadar küçük olur [1,3].



Şekil 2.3. Bragg yansımaları

Kristalin yansıtıcı düzlemi ile θ açısı yaparak gelen x-ışını demeti aynı açı ile yansır (Şekil 2.3). Geçen x-ışını demeti ile yansıyan demet arasındaki açı 2θ dir. Herhangi bir (hkl) düzlem takımından yansıma açısını belirlemek için Bragg kanunu ve ilgili kristale ait düzlemler arası mesafeleri veren denklemlerden yararlanır. Bragg eşitliğinden $\sin\theta$ çekilirse

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} \quad (2.4)$$

elde edilir. Triklirik kristal sistemi için düzlemler arası mesafeleri veren

$$\frac{1}{d} = \frac{1}{V} \left[h^2(b^2c^2 \sin^2 \alpha) + k^2(a^2c^2 \sin^2 \beta) + l^2(a^2b^2 \sin^2 \gamma) + 2habc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \right. \\ \left. + 2kla^2bc(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2hlab^2c(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right]^{1/2} \quad (2.5)$$

eşitliğinden yararlanılarak,

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2V} \left[h^2(b^2c^2 \sin^2 \alpha) + k^2(a^2c^2 \sin^2 \beta) + l^2(a^2b^2 \sin^2 \gamma) + 2habc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \right. \\ \left. + 2kla^2bc(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2hlab^2c(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right]^{1/2} \quad (2.6)$$

bulunur. Burada V birim hücre hacmidir ve triklirik kristal için,

$$V = abc \sqrt{(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)} \quad (2.7)$$

olarak verilmektedir [8]. Bu eşitlikten görüleceği gibi kırınımın gerçekleştiği bu karakteristik yönler herhangi bir kristalin birim hücresinin boyutuna ve şekline bağlıdır. Diğer taraftan kırınımın şiddeti ise aktüel atomik dizilim veya o kristalin yapısal özellikleri tarafından belirlenir. Örneğin; kütle soğurma katsayısı yüksek olan bir pirit (FeS) kristalini oluşturan latis düzlemlerinden kırınım yapan x-ışınlarının şiddeti, kütle soğurma katsayısı düşük olan bir kuvars (SiO₂) kristalini oluşturan latis düzlemlerinden kırınım yapan x-ışınlarının şiddetinden daha düşüktür. Bunu kısaca şöyle ifade edebiliriz: "Herhangi bir kristalin kütle soğurma katsayısı ne kadar büyükse göstereceği kırınım şiddeti de o derece düşüktür". İyi kristallenmiş ve düzenli bir yapıya sahip mineral ile iyi kristallenmemiş ve düzensiz

(disordered) bir yapıya sahip mineralin göstereceği kırınım şiddetleri oldukça farklıdır [13].

Deneysel olarak Bragg yasasından iki şekilde faydalanılır:

a) λ , dalga boyu bilinen x-ışınları kullanarak θ açısı ölçülür ve d düzlemler arası mesafe hesaplanır.

b) Düzlemler arası d mesafesi bilinen bir kristal kullanılarak θ açısı ölçülür ve kullanılan radyasyonun dalga boyu λ tayin edilir. Buna da "x-ışınları spektroskopisi" denir.

Üç boyutlu bir kristalin bir x-ışınları demeti içine rasgele konması durumunda genel olarak hiçbir kırınım lekesi oluşmaz. Kırınımın oluşabilmesi için deney boyunca ya λ 'yı ya da θ 'yı sürekli olarak değiştirmek gereklidir. λ veya θ 'nın değiştirilmesine bağlı üç esas kırınım metodu vardır. Bu metodlar çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Kırınım methodları

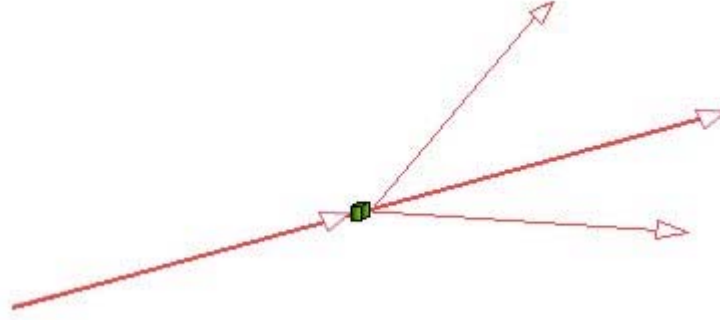
Method	λ	θ
Laue Metodu	değişken	sabit
Döner Kristal Metodu	sabit	değişken
Toz Metodu	sabit	değişken

2.3.1. Laue metodu: Sürekli dalga boylarında x-ışınları yayan bir kaynağın önüne bir tek kristalin konmasıyla elde edilen yöntemdir. Böylece x-ışınları demetinin sürekli spektrumları, kristal içindeki her bir düzlem takımı için sabit bir θ açısı meydana getirir ve her bir düzlem takımı arasındaki d uzaklığı ve θ 'nın değerleri için Bragg yasasını gerçekleştiren özel bir λ dalga boyunu seçer ve kırınımı oluşturur. Bu nedenle, kırınım demeti farklı dalga boylarına sahiptir.

2.3.2. Döner kristal metodu: Bir tek kristalin bir eksenini veya önemli bir kristallografi doğrultusu, x-ışınları demetine dik olarak yerleştirilir. Silindirik bir film, kristalin etrafına konur ve kristal bir eksen etrafında döndürülür. Silindirik filmin

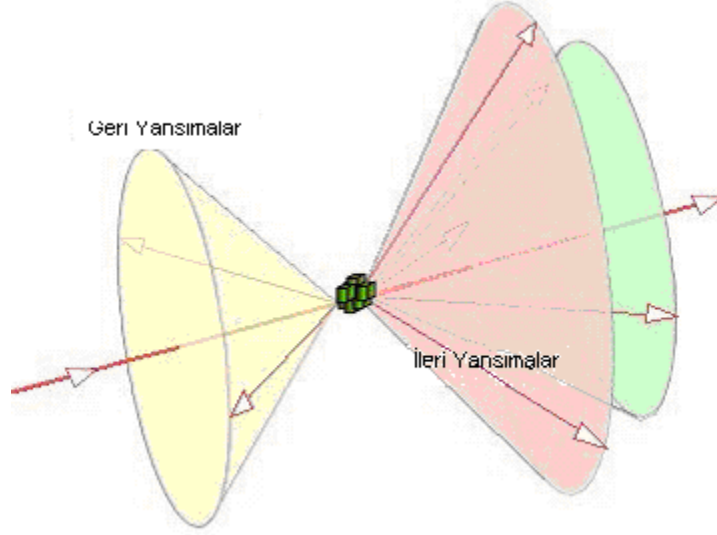
ekseni kristalin eksenine ile çakışır. Kristal dönerken herhangi bir anda bir atom düzlemleri takımına gelen x-ışınları demetinin yansıması için θ Bragg açısı yapacak ve bu açıda yansımış bir demet meydana getirecektir. Sonuçta film açıldığı zaman film üzerinde oluşan lekeler paralel doğrular üzerinde bulunacaklardır. Bu yöntem, x-ışınları kristallografisinde bilinmeyen kristal yapıların tayininde kuvvetli bir araçtır.

2.3.3. Toz metodu: İncelenecek kristal çok ince toz haline getirilir ve x-ışınları demetinin içine konur. Tozun her parçası, gelen demete göre herhangi şekilde yönelmiş küçük bir kristaldir. Tozun bir ya da daha çok zerresi doğru Bragg açısı yapacak şekilde yönelmiştir. Şekil 2.4'te bu yansıma görülmektedir.



Şekil 2.4. Toz kristalin bir zerresinden yansıma

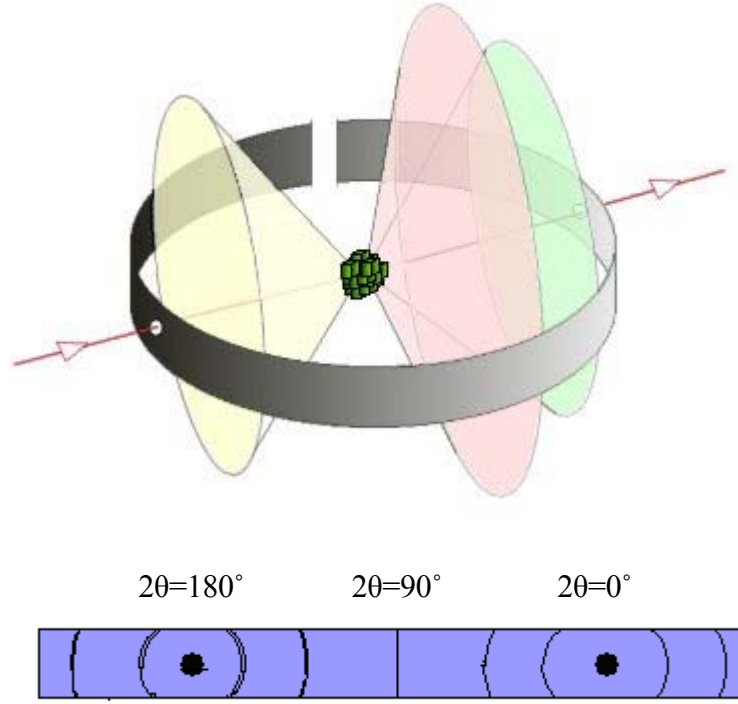
Eğer bu düzlem, gelen ışın etrafında θ açısı sabit tutularak döndürülürse, yansıyan demet bir koni yüzeyi üzerinde gezinecek ve koninin eksenine geçirilen demetle çakışacaktır. Gerçekte, toz metodunda böyle bir dönme yoktur, ama her doğrultuyu alması mümkün olan çok sayıda kristal tanelerinin mevcut olması bu dönme işlemine denk gelir. Duran bir toz kütleğinde meydana gelen (hkl) yansımaları bir koni oluştururlar ve düzlem mesafeleri farklı her latis takımı ayrı bir koni verir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Radyasyon konisi

Dar bir film şeridi kısa bir silindir şeklinde bükülür, cisim silindirin eksenine konur ve gelen demet bu eksene dik olarak gönderilirse (Debye-Scherrer metodu) radyasyon konileri film şeridini çizgiler boyunca keserler (Şekil 2.5).

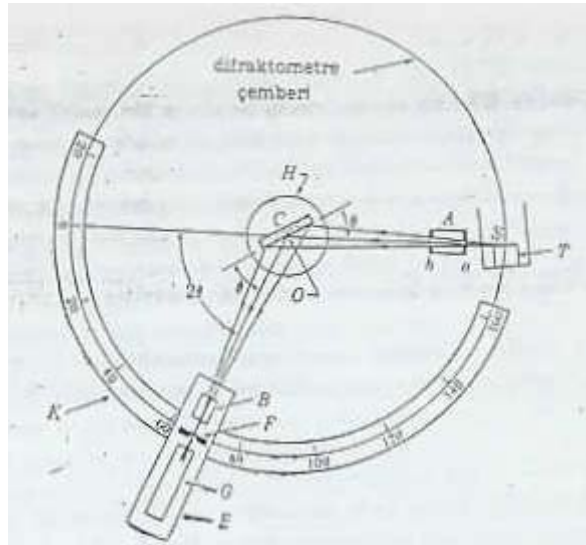
Difraksiyon çizgilerinden herbiri ayrı bir kristal zerresine ait, çok sayıda küçük lekelerden meydana gelmiştir. Bu lekeler birbirlerine o kadar yakındırlar ki sürekli çizgi gibi görünürler. Çizgiler genel olarak eğridirler, yalnız $2\theta=90^\circ$ ye karşılık gelen doğru, çizgi şeklindedir (Şekil 2.6). Difraksiyon çizgilerinin film üzerindeki konularından θ belirlenir ve kullanılan radyasyonun dalga boyu bilindiğinden düzlemler arası mesafe hesaplanır [9, 10].



Şekil 2.6. Difraksiyon çizgileri

2.4. Toz Kırınım Metresi (Difraktometre)

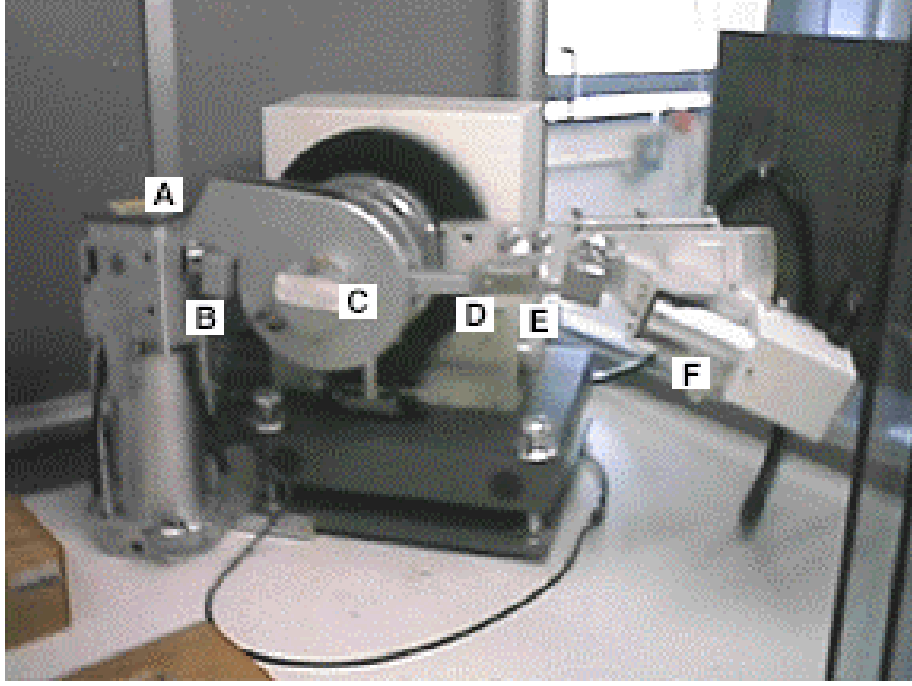
Difraktometrede tek dalgaboylu (monokromatik) radyasyon kullanılır ve detektör, merkezinde toz numunenin bulunduğu bir çember üzerine yerleştirilir.



Şekil 2.7. Difraktometre çemberi

Şekil 2.7’de düz bir levha halindeki bir C toz numunesinin, O eksenini etrafında dönebilen H tablası tarafından taşındığı görülmektedir. X-ışını kaynağı, x-ışını tüpünün T hedefinin çizgisel odağı olan S dir. S de şekil düzlemine dik ve difraktometrenin O eksenine paraleldir. X-ışınları bu kaynaktan çıktıktan sonra örnek tarafından difraksiyona uğratılırlar, F yarığında odaklanır ve buradan sonra da G sayıcısına girerler. A ve B gelen ve difraksiyona uğrayan demetleri kolime eden özel yarıklardır (slit). Difraksiyon demetinin girdiği yarıklar ve sayıcı, O eksenini etrafında dönebilen ve 2θ açısız konumlarının derecelendirilmiş olduğu K üzerindeki E taşıyıcısı üstüne yerleştirilmişlerdir. E ve H taşıyıcıları öyle yerleştirilmişlerdir ki, örneğin θ kadarlık dönmesine sayıcının 2θ kadarlık dönmesi eşlik eder [5].

Üretilen difraktometreler anlatılan bu modele göre çalışmaktadırlar, ancak üretici firmalar detaylarda birtakım farklılıklar getirmişlerdir. Şekil 2.8’de bir toz x-ışınları difraktometresi görülmektedir. Bir difraktometre bir x-ışını tüpü, numuneyi döndüren ve kırınım açılarını ölçen bir goniometre, bir x-ışınları detektörü ve bir elektronik kontrol ünitesinden oluşur. Ayrıca; kırınım açılarının şiddetine göre devamlı olarak verilerin kaydedildiği bir kaydedici (Strip-chart recorder) şeklinde başka bir kayıt ünitesi de mevcuttur. Analiz edilecek numune yüzeyi difraktometrenin odaklanma dairesi boyunca dönerken difraktometrenin goniometresi de kendi odaklanma dairesi boyunca döner, ancak bu dönüşler Bragg eşitliğine uygun şekilde gerçekleşir. Bazı cihazlarda ise numune sabit kalıp detektör dönmektedir ki burada da dönüşler aynı şekilde Bragg eşitliğini sağlayacak şekildedir. Böylece numune yüzeyinden itibaren bütün 2θ açıları düzenli bir şekilde taranabilir [10, 11].



Şekil 2.8. Difraktometre ve parçaları

2.4.1. (A) X-ışını Tüpü: X-ışını kırınım analizlerinde dalga boyu sabit karakteristik bir elektromanyetik radyasyon kaynağını üreten ünite olup hedef malzemenin cinsine göre ve ışın demetinin elde edilmiş şekline göre birçok çeşidi bulunmaktadır. Analiz amacı ve numunenin bileşimine göre tercih edilirler. Burada amaçlanan, minimum arka fona (background) sahip, maksimum kırınım pik şiddeti ile uygun dağılımın sağlanmasıdır. Fakat daha büyük dağılımın elde edilebilmesi ile verilen bir "d" mesafesi aralığının taranabilmesi için daha çok zamana ihtiyaç vardır. Dolayısıyla binlerce numunenin analiz edileceği bir ortamda bu tercih edilmez. Örneğin, %5'den az demir (Fe) içeren kil minerallerinin analizinde bakır (Cu) radyasyonu en uygun sonuç verirken, demirce zengin örneklerin analizlerinde de kobalt (Co) radyasyonu kullanılmaktadır. Ancak; uluslararası alanda Cu radyasyonu her tip örnek için de tercih edilmektedir.

2.4.2. (B, D, E) Yarıklar (Slitler): Difraktometre için optik düzenleme özellikle çizgisel odaklanmanın sağlanmasına yöneliktir. Böylece oldukça dar bir x-ışınları demeti elde edilmiş olmaktadır. Gerçekte numune üzerine gönderilen x-ışınları demetinin açısal özellikleri bir yönlendirici (divergence) yarık (B) tarafından belirlenir ve numune üzerine düşen ışın demetinin etkilediği alanı sınırlar. Değişik genişliklere sahip yönlendirici yarıklar ile bu sınırlandırma boyutları analiz amacına

göre değiştirilebilir, ancak yanlış yönlendirici yarık kullanmak suretiyle de amaç dışı ve anormal kırınım bantları elde edilebilir ki buna özellikle dikkat edilmesi gerekmektedir. Yeni jenerasyon XRD cihazlarında otomatik yönlendirici yarıklar kullanılabilir. Bunlar mekanik olarak θ eksenleri ile uyumlu bir şekilde çalışarak numune üzerine düşen x-ışınlarının etki mesafesinin sabit kalmasını sağlarlar, ancak bu tür bir yarık kullanıldığı zaman kırınım profillerine ait göreceli pik şiddetleri değerı sabit yarıkla alınan pik şiddetlerine göre oldukça farklıdır. Kırınım yapan x-ışını demetinin genişliği ve şiddeti ise dağıtıcı (scatter) yarık (D) ve alıcı (receiving) yarık (E) ile kontrol edilir. Böylece kırınımdan oluşan fon (background) değerlerinin minimuma indirilmesi sağlanır. Bu yarık sistemlerine ilaveten yönlendirilmiş ve kırınımış x-ışınları demeti; birbirine çok yakın (0,5 mm) ve yüksek absorpsiyon özelliğine sahip metal levhalardan (Molibden veya Tantal) oluşan iki soller yarık düzeneğinden geçirilir. Bu yarıkları oluşturan levhalar kaydedici yarık yönüne dik bir şekilde olup sadece x-ışınları demeti içindeki odaklanma dairesi eksenine dik yöndeki ışınların geçmesini sağlar.

2.4.3. (F) Dedektör: Kuantum sayacı olarak adlandırılır. X-ışınları kırınım analiz cihazlarında genellikle 5 çeşit dedektör kullanılmaktadır. Bunlar; Film, Orantılı, Geiger, sintilasyon ve yarı iletken dedektörlerdir.

2.4.4. (C) rnek: rnek bu kapağın altında yer alan yuvaya yerleştirilmiştir.

Bunların dışında bir XRD sisteminde regülatör, soğutma sistemi, jeneratör ve kontrol paneli de yer almaktadır.

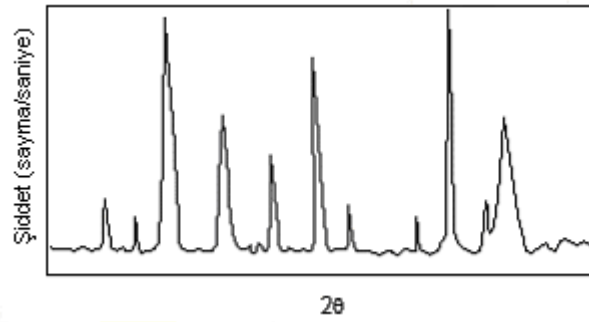
2.4.5. Regülatör (Voltaj düzenleyicisi): Kırınım şartlarının kontrol edilmesindeki ilk adım sabit ve düzenli voltaj akımının sağlanmasıdır. X-ışınları demetinin sabit ve düzenli şiddette elde edilmesi için bu temel şarttır. Örneğin; 220 voltluk şebekeden elde edilen voltaj, böyle bir cihazın x-ışınları jeneratörüne gelmeden önce reglatrdan geçirilerek voltajda ki dalgalanmaların minimuma indirilmesi gerekir.

2.4.6. Soğutma sistemi: Bilindiği gibi x-ışınlarının elde edilmesi sırasında kullanılan enerjinin %99'u ısıya dönüşmektedir. Bu yüzden x-ışınları jeneratörünü çalıştırmadan önce cihazın soğutma sistemini çalıştırmak en önemli hususlardan

birini oluşturmaktadır. Bu sistem günümüzde çoğunlukla su ile sağlanmakta olup kapalı ve açık devre su sistemleri şeklindedir. Eğer soğutma sistemi kapalı devre su sirkülasyonu ile çalışıyorsa kullanılacak suyun başlangıçta temizlenmiş su olmasına dikkat etmek gerekir. Eğer açık sistem su sirkülasyonu ile çalışıyorsa şebekeden alınan suyun pompadan evvel filtre edilmesi gerekir, Ayrıca cihazın içindeki su filtresinin de zaman zaman temizlenmesi şarttır. Özellikle kireçli suların bu filtreyi zamanla tıkadıkları ve yeterli su sirkülasyonunu engelledikleri ve cihazın varsa soğutma alarmı verdiği gözlenmiştir.

2.4.7. X-ışınları jeneratörü: Regülatörden gelen voltajı 220 volttan 5 kV ile 60 kV ve 2 ile 40 mA akım şiddeti seviyesine çeviren bir yükselticiden oluşur. Bu jeneratör, cihazın elektronik devreleri dışında cihazın oldukça önemli bir hacmini oluşturan kabaca 50x50x50 cm boyutlarında bir tank şeklindedir. Yüksek voltaj jeneratörü olarak ta bilinen bu üniteden voltaj ve akım şiddeti kademeli olarak artırılmakta ve indirilmektedir. Aniden istenilen kV ve mA seviyelerine çıkılması jeneratörün kısa sürede bozulmasına neden olur.

2.5. X-ışınları Kırınım ProfillerininYorumlanması



Şekil 2.9. Difraksiyon deseni

X-ışınları toz kırınım deseni genellikle Şekil 2.9'daki gibidir ve bu desenlerin yorumlanması basit veya zor bir işlem olarak karşımıza çıkabilir. Bu işlemin zorluğu veya basitliği elde edilen verilerin miktarına, numuneyi oluşturan fazların yapısal karmaşıklığına ve sayısına bağlıdır. Belki de en basit yorumlama, elde edilen verilerin daha önceden bilinen bir referans malzemeye ait verilerle karşılaştırmak suretiyle yapılandırılmasıdır, ayrıca numuneyi oluşturan her bir faza ait piklerinin Miller indislerinin hesaplanması ile fazlara ait yapısal özellikler hakkında da bilgi sağlanabilir. Örneğin; kübik (izometrik) sistemde kristalleşmiş bir fazın örgü tipi ve

birim hücre boyutları genellikle o faza ait kırınım profillerinden doğrudan hesaplanabilir. X-ışınları toz kırınım metoduyla elde edilen profillerin yorumlanması ilkesine dayanan analizlerden şu bilgiler sağlanmaktadır [5,12,13,]:

1. Numuneyi oluşturan bilinmeyen kristal fazının nitel analizi
2. Karışım halindeki kristal fazlarının nitel ve nicel analizi
3. Kristal malzemenin kristalinite özellikleri (düzenli, düzensiz)
4. Katı solüsyon serilerinde oluşan kristallerin kimyasal bileşimleri
5. Kristal birim hücre parametrelerinin tespiti
6. Kristal malzemelerin yapısal özellikleri
7. Kristallerin yüksek ısılardaki ısı transfer özellikleri
8. Kristallerin düşük ısılardaki ısı transfer özellikleri
9. Kristallerin sıcaklık genleşme katsayıları
10. Kristallerin yüksek basınç altındaki davranışları
11. Yüksek sıcaklıklardaki dönüşüm fazlarının incelenmesi
12. Mikro-stres ve gerilim ölçümleri

2.5.1. Nitel analiz (Kalitatif analiz): Nitel analizlerde XRD profillerinden doğrudan yararlanılır. Analiz edilen numunedan elde edilen bu profillerin kırınım konumu θ ile göreceli şiddetleri I , kullanılan cihazın aletsel faktörlerine, kullanılan radyasyonun cinsine, mineralin karakteristik kristallografisine, numune hazırlama şartlarına, malzemenin kütle soğurma katsayısına ve numuneyi oluşturan her bir fazın ağırlık miktarına bağlıdır [14]. Burada özellikle kontrol edilebilir faktörlerin analizi yapanlar tarafından her zaman göz önünde bulundurulması gerekir.

Bugüne kadar tanımlanmış doğal veya sentetik her bir kristal fazının (mineralin) karakteristik fiziksel, kimyasal ve kristallografik özelliklerine ilave olarak karakteristik XRD profillerinden bahsedilebilir. Diğer bir ifadeyle x-ışınları toz kırınım

yöntemiyle analiz edilen her bir kristal fazının tanımlanmasında bir seri "d" değerleri ve bunların birbirine oransal şiddetleri parmak izi gibi o kristalin tanımlayıcı karakteristiğidir. 1930'lu yıllardan itibaren bu analizi gerçekleştiren laboratuvarlarda doğal ve sentetik kristallere ait XRD verileri arşivlenmektedir. 1970'li yıllara kadar ASTM (American Society of Testing Materyals) dosyaları veya kartları adı verilen ve saf kristal fazlara ait deneysel XRD profil değerlerinin yer aldığı bu arşivler daha sonra JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standarts) ismi altında uluslararası kullanıma sunulmaktadır. Günümüzde doğal ve sentetik olarak inorganik, organik ve organo-metalik kristallere ait JCPDS dosyaları mevcut olup her yıl 500-1000 yeni referans örneklere ait JCPDS dosyaları bu arşive eklenmektedir. XRD ile mineralojik tanımlamalarda esas itibariyle numuneden elde edilen XRD profillerinin bu referans JCPDS arşivindeki dosyalarla karşılaştırma ilkesine dayanmaktadır. Dolayısıyla sadece bir XRD cihazına sahip olmakla gerekli mineralojik analizler yapılamaz. Buradan JCPDS dosyalarının önemi anlaşılmaktadır.

JCPDS arşiv sistemi başlıca iki kısımdan oluşmaktadır.

- 1) PDF (Powder Diffraction Files) dosyaları
- 2) Sistematik arama kılavuzları (Search Manuals)

Tipik bir PDF kartında her bir kristal faza ait kimyasal ve kristallografik karakteristik bilgilerle birlikte o faza ait deneysel XRD profillerinin d ve oransal pik şiddetleri (I/I_0) verilmektedir. Bu dosyalar kendi içlerinde 1-5, 6-10, 11-15, 16-18 gibi setlere ayrılır ve elde edilen her yeni bir faza ait bilgiler veya güncel düzeltmeler periyodik olarak yeni set grupları halinde yayınlanarak laboratuvarların kullanımına sunulur. Diğer taraftan kitap haline getirilmiş PDF dosyaları da mevcut olup bunların da 2-3 yılda bir yeni basımları yapılır. Sistematik arama kılavuzları ise hazırlanan bu PDF kitaplarındaki bütün mineralleri kapsayacak şekildedir. Bu kılavuzlarda referans minerallere ait karakteristik d değerleri en güçlü I/I_0 değerine sahip pikten başlamak suretiyle en önemli 8 veya 10 pike ait d ve I/I_0 değerlerine göre düzenlenmişlerdir. Bu arama kılavuzları mineral, inorganik ve organik başlıkları altında hazırlanmış her bir PDF kitapçığı içinde ayrı ayrı hazırlanmıştır ve genellikle Hanawalt karşılaştırma yöntemine göre düzenlenmişlerdir, Ancak bazı

arama kılavuzlarında Fink karşılaştırma yöntemi de yer almaktadır. Hanawalt ve Fink karşılaştırma yöntemleriyle ilgili açıklamalar her bir arama kılavuzunda verilmektedir.

2.6. Birim Hücre Parametrelerinin Tayininde Kullanılan Programlar

2.6.1. Crysfire: Bu program aslında bir programlar dizisinden oluşmaktadır. İnternet adresinden ücretsiz olarak indirilebilen bir programdır. Elde edilen toz deseni verilerini kullanarak en uygun kristal sistemine ulaşmaya çalışır ve girilen pike ait Miller indislerini belirleyerek toz desenlerini indisler. Bu işlemler için giriş sadece θ açılarının verilmesi yeterlidir [15].

Crysfire programında kullanılan komutlar şunlardır:

- AB=ABsence: Eksik Bravais örgülerinin belirlenmesi
- CA=Cacpat: Örneğin hesaplaması
- CE=Cell: Hücre sabitlerinin girilmesi/gösterilmesi
- CD=ChgDir: Veri setleri için kullanılan klasör/sürücünün değiştirilmesi
- DI=DirIndx: Düzenlenmiş data belgesiyle doğrudan indislemeyi başlatmak
- ED=EDit: Dikkate alınan örneğin düzenlenmesi
- EF=EndFile: Çıktının sonuna "dosya sonu" yazdırılması
- EP= ExtPat: Örneği 20 satıra genişletmek
- HL=Hlimits: Hesaplanan örneklerin H limitlerinin girilmesi ($h_{\min/\max}$, $k_{\min/\max}$, $l_{\min/\max}$)
- IM=IMport: Pik listesi belgelerinin çıkartılması
- IN=INdex: İndislemenin başlatılması
- LC=LCell: Özel belgesinden bir hücrenin yüklenmesi

- LI=Llstdos: Örneğin listelenmesi (ve sıfır düzeltmesinin yapılması)
- LO=LOad: Daha önce SAve ile kaydedilmiş crysfire bilgi setinin yüklenmesi
- MM=Mmap: Çözüm uzayının, keşfe yarayan Mmaps ile incelenmesi
- M1=Maps1Th: Mmap ekranının küçük bölümlerde gösterilmesi
- M3=Maps3: Başlıca 3 Mmap bölümlerinin dizi halinde gösterilmesi
- MS=ModSum: Özet dosyalarının değiştirilmesi
- OB=Obsinp: Veri girişi
- OF=OutFile: Çıktıya kopyalamanın seçimi
- PR=Printer: Yazıcıya kopyalamanın seçimi
- QC=Qcalc: Belirtilen satırlarda $Q (=10000/dsq)$ hesaplanması
- QM=Qmax: Hesaplanan örnek için Q_{max} belirlenmesi
- QU=Quit: crysfire dan çıkış
- RS=Rscale: Dalgaboyunun değiştirilmesiyle dikkate alınan d mesafelerinin yeniden ölçeklendirilmesi
- RU=Run: Operatör sistem komutlarının ya da dış programın çalıştırılması
- SA=Save: Bilgilerin kaydedilmesi
- SC=Scal: Sıfır-2 θ değerlerinin ya da örnek-yerdeğiştirme düzeltmelerinin kendiliğinden kalibrasyonu
- TR=Trans: 2 θ değerlerinin lineer eşitlik kullanılarak dönüştürülmesi
- VF=ViewFile: Bir dosyanın görüntülenmesi
- VE=Version: Crysfire versiyonunun ve dosya ayrıntılarının gösterilmesi

- VM=ViewMan: Crysfire kılavuzunun görüntülenmesi
- WA=Wave: Dalgaboyunun Å mertebesinde girilmesi
- ZE=ZEro: 2θ için sıfır düzeltmesinin girilmesi
- ?= Help: Yardım

Crysfire programı içerisinde 8 adet indisleme programı vardır. Bu programların birbirlerine göre çok az üstünlükleri ve farklılıkları mevcuttur, genelde aynı sonuca ulaşılır. Bunlar:

- ITO12
- DICVOL91
- TREOR90
- TAUP(POWDER)
- KOHL(TMO)
- FJZN6
- LZON621
- LOSHFZRF
- MMAP

20 adet veriden daha az sayıda veri kullanılacak ise taup, dicvol, treor ve mmap programları tercih edilmektedir.

2.6.1.1. ITO12: ITO12, doğru ölçülen 30-40 adet toz çizgi veri olarak girildiğinde en uygun sonuca ulaşan indisleme programıdır. İlk 5 satırda olmadığı sürece safsızlık çizgilerinden çok az, ilk 20 satır dışındaki çizgilerin safsızlığından fazlasıyla etkilenir. Kübik ve tetragonal simetri sistemleri için en iyi seviyeyi bulur.

2.6.1.2. DICVOL: Monoklinik yapıyı da kapsayacak şekilde ayrıntılı çözümlenmeleriyle öne çıkan bir programdır. Ortorombik yapıyı da kapsayacak şekilde kristal sistemlerin çözümlenmesine çok uygundur.

2.6.1.3. TREOR: Triklirik simetri araştırmalarında son derece hızlı ve etkili bir programdır. Bu program yüksek standartlı ölçüm verilerini tercih eder ancak safsızlık çizgilerini de gözardı edebilir. Yaklaşık 25 adet iyi ölçülmüş veri gereklidir.

2.6.1.4. TAUP: Dicvol gibi düşük simetriye sahip sistemlerin indislenmesinde etkilidir ve çoğunlukla az veriyle bile doğru sonuç verir. Bu program tetragonal sistemlerde A ve B için virgülden sonra üçüncü haneyi farklı bulup sistemi ortorombik olarak yorumlamaktadır. Bu farkta kullanıcının dikkat etmesi gerekir.

2.6.2. Checkcell: Checkcell "Celref" programının geliştirilmiş bir versiyonudur ve "Truecell" programını da içermektedir. Checkcell, cysfire programınca verilen çözümleri analiz edebilen, uygun kristal sistemi çözümü ve uygun uzay grubu çözümü öneren bir programdır.

2.7. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM: Scanning Electron Microscope)

Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tütünün ekranına aktarılmasıyla elde edilmektedir.

Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir [16, 17].

2.8. Enerji Saçılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDX: Electron Microscopic X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy)

Enerji saçılımlı x-ışınları mikroanalizi, elektron mikroskopu içerisinde oluşan karakteristik x-ışınlarının enerji değerlerinin ölçülmesi yöntemini kullanır. X-ışınlarını ölçmek için yarı iletken bir malzeme ve çok kanallı analizör kullanılır. X-ışınları mikroanaliz sistemi x-ışınları enerjisini elektronik "sayma" lara çevirir. Bu enerji saymalarının birikimi, örneğin kimyasal analizini gösteren bir spektrum oluşturur. Elektron mikroskopu örneğin görüntüsünü verirken EDX örnek içerisinde yer alan elementleri verir [16, 18].

2.9. Kırmızıaltı (IR: Infra Red) Spektroskopisi

Moleküllerin soğurduğu ya da yaydığı elektromanyetik ışınları inceleyen moleküler spektroskopidir. Kırmızıaltı spektroskopisi de moleküler spektroskopinin bir dalıdır. Bir molekülün kırmızıaltı spektrumunun elde edilebilmesi için molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçiş olasılığının var olması, diğer bir deyişle sıfırdan farklı olması gerekir. Bu koşulun sağlanması için molekülün değişen bir dipol momenti olması şarttır [19,20,21].

Kırmızıaltı spektrumlar, uzak kırmızıaltı ($20-400 \text{ cm}^{-1}$), orta kırmızıaltı ($400-4000 \text{ cm}^{-1}$) ve yakın kırmızıaltı ($4000-12500 \text{ cm}^{-1}$) olmak üzere üç temel bölgede incelenir. Kırmızıaltı uygulamalarının büyük çoğunluğu orta kırmızıaltı bölgede yapılır. Kırmızıaltı spektroskopisinde, deneysel çalışma sırasında en önemli nokta spektrumun yorumlanmasıdır. Spektrumun yorumlanması kabaca ortaya çıkan bandların moleküldeki hangi atom gruplarından kaynaklandığının belirlenmesidir. Çünkü, molekülün içerdiği bazı gruplar molekülün geri kalan kısmı ne olursa olsun yaklaşık aynı frekanslarda soğurma bandı verir. Bu frekanslar ise, grup frekansları olarak adlandırılırlar [3].

Boralar $1100-1400 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında ν_3 asimetric gerilme dalga sayısına, 940 cm^{-1} dalga sayısı yakınında ν_1 simetric gerilme dalga sayısına, $700-800 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında ν_2 düzlem dışı bükülme ve 670 cm^{-1} dalga sayısı altında ν_4 düzlem içi bükülme titreşim modlarına sahiptir [3].

Kırmızıaltı spektroskopisi günümüzde, son on yılda elde edilen önemli teknik ve bilimsel gelişmeler sayesinde çok geniş bir kullanım alanına kavuşmuştur.

2.10. Katı Hal Tepkimeleri

1912 yılından itibaren, özellikle A. Hedvall, G. Tammann ve W. Jander tarafından, katı maddelerin toz karışımları arasındaki reaksiyonlar incelenmeye başlamıştır. Böylece, bütün metallerin ve anorganik tuzların, uygun sıcaklıklarda ve her bir maddenin erime noktasının çok altında, katı faz reaksiyonuna girebilme yeteneğinde oldukları anlaşılmıştır.

Bir kristal sisteminde bulunan atom iyonları veya moleküller, uzayda belirli konumlarda bulunurlar, erime noktasından uzak sıcaklıklarda yalnız ısı titreşimleri yapmaktadırlar. Sıcaklığın yükselmesi ile bu tür titreşimler de gittikçe artar ve sonuçta, sistemi oluşturan atom iyonları yerlerini terk ederek difüzyon olayını meydana getirirler. Belirli bir sıcaklıkta bulunan atom iyonları, hareketli bir hale gelince, bunların yüzeyleri ile temas halinde bulunan diğer komşu maddelerin atom iyonları arasında bir reaksiyon başlar. İki malzeme arasındaki bu şekildeki reaksiyonun devamı için, hiç olmazsa, malzemelerden birinin hareketli olması ve difüzyon olabilmesi şarttır. Neticede iki katı faz arasında zamanla bir konsantrasyon dengesi meydana gelir.

İç yer değişimi ve bununla birlikte reaksiyon hızı sıcaklıkla ekspanensiyel olarak büyüyen bütün reaksiyonlar, ekzotermik olarak gerçekleşir, ayrı ayrı maddelerin toz karışımları ısıtıldığı zaman reaksiyon başlar. Bu arada açığa çıkan ısı da, maddenin sıcaklığının yükselmesine sebep olur [23].

3. MALZEME VE ARAÇLAR

Bu tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Katı-Hal Kimyası laboratuvarlarında yapılmıştır.

3.1. Malzeme

Deneysel çalışmalarda LaBO_3 (Lantan Borat) sentezinde La_2O_3 ve H_3BO_3 bileşikleri kullanılmıştır. La_2O_3 , Aldrich firması tarafından üretilmiştir ve %99,9 safsızlığa sahiptir. H_3BO_3 , Merck firması tarafından üretilmiştir ve %99,5 safsızlığa sahiptir. Elde edilen LaBO_3 bileşiği Y_2O_3 (Aldrich, %99,9) bileşiği ile %3, %6, %9, %12, %15 ağırlık oranlarında katkılanmıştır.

3.2. Araçlar

3.2.1. Fırın:

Deneylerde Protherm, PLF125 model fırın kullanılmıştır. Fırın 220 V 50 Hz şehir şebeke gerilimi ile çalışmakta ve 2700 watt gücündedir. Maksimum sıcaklık değeri 1250 °C dir.

3.2.2. X-ışını toz difraktometresi (XRD):

X-ışını toz kırınım desenlerinin elde edilmesinde, Rigaku MiniFlex model X-Ray difraktometre, $\text{CuK}\alpha_1$ radyasyonu (30 kV / 15mA) kullanılmıştır. Dakikada 0,200 derecelik açı taraması yapılarak 15 ile 75 dereceler arasında 2θ açıları taranmıştır.

3.2.3. Kırmızıaltı spektrometresi (IR : Infrared Spectrometer):

IR desenleri Nicolet FTIR Kırmızıaltı Spektrometre cihazı ile $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında çekilmiştir. Örneklerin hazırlanışı sırasında 100 mg 180°C de fırınlanmış kuru KBr bileşiği ile IR deseni alınacak örnekten, 3 mg alınarak basınç altında dairesel paletler hazırlanmıştır.

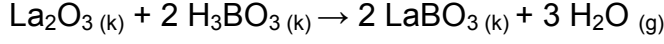
3.2.4. Taramalı elektron mikroskopu: SEM (Scanning Electron Microscope):

Hazırlanan örneklerin yüzey karakterizasyonu SEM fotoğrafları incelenerek yapılmaya çalışılmıştır. Ölçümler JSM-6400 Elektron Mikroskopu (JEOL) kullanılarak elde edilmiştir. SEM ölçümleri için örnekler Au-Pd alaşımı ince katmanı ile astarlanarak hazırlanmıştır ve SEM fotoğrafları, örneklerin farklı yüzeylerinden alınan görüntülerden oluşmaktadır. EDX analizinde bu yüzeylerin ortalaması alınarak kullanılan malzemelerin konsantrasyonları hesaplanmıştır.

4. DENEY ve SONUÇLAR

4.1. Örneklerin Elde Edilmesi: LaBO₃ bileşiği La₂O₃ ve H₃BO₃ bileşikleri kullanılarak katı hal tepkimesi yöntemi ile elde edilmiştir.

Kimyasal tepkime:



şeklindedir.

$$\text{La}=138,92 \text{ g/mol}$$

$$\text{B}=10,82 \text{ g/mol}$$

$$\text{O}=16,00 \text{ g/mol}$$

$$\text{H}=1,01 \text{ g/mol}$$

$$\text{La}_2\text{O}_3=325,84 \text{ g/mol}$$

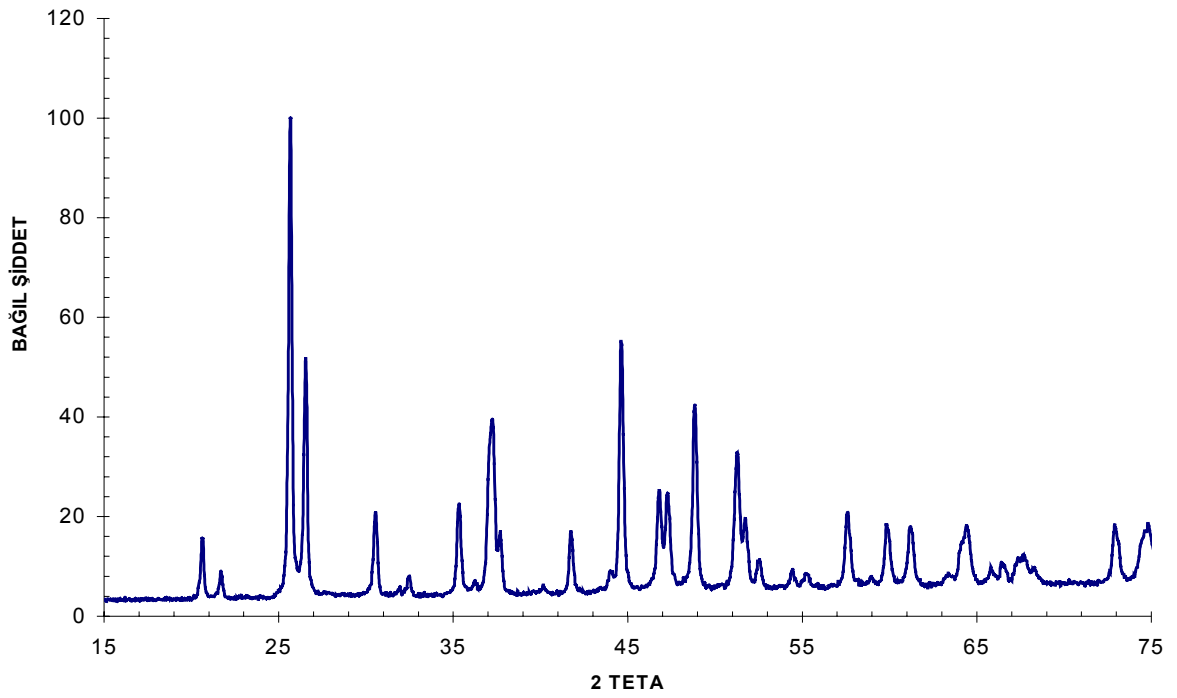
$$\text{H}_3\text{BO}_3=61,85 \text{ g/mol}$$

$$\text{LaBO}_3=197,74 \text{ g/mol}$$

Deneye 1,0000 gram La₂O₃ bileşiği kullanılarak başlanması hedeflenmiştir. Teorik hesaplamalar 1,0000 gram La₂O₃ için 0,3796 gram H₃BO₃ kullanılması gerektiğini ve açığa 0,1659 gram su çıkması gerektiğini ortaya koymaktadır. Fırınlama işleminden sonra bileşiğin ilk ağırlığının yaklaşık %12'sinin kaybolması beklenmiştir.

1,0001 gram La₂O₃ toz örneği ile 0,3798 gram H₃BO₃ toz örneği oda sıcaklığında, havanda ezilerek karıştırılmıştır. Toz karışım fırınlama işlemi için kroze içine yerleştirilmiştir. Krozenin boş ağırlığı 18,6527 gramdır. Kroze ve karışımın toplam ağırlığı 20,0229 gramdır (örneğin kroze içine konulması sırasında kayıplar meydana gelmiş olabilir). Kroze içerisinde yer alan örneğin ağırlığı 1,3702 gramdır. Örnek 5 saat süreyle 500 °C sıcaklıkta fırınlanmıştır. Örnek fırından çıkartılıp oda sıcaklığında soğutulmuştur. Soğutma işleminin ardından kroze ve örneğin toplam ağırlığı 19,7316 gramdır. Kroze içerisinden örnek alınmış ve boş krozenin ağırlığının 18,6561 gram olduğu tespit edilmiştir. Kroze içerisinde örnek kalmış olabilir. Bileşik ilk ağırlığının yaklaşık %20'sini kaybetmiştir. Örnek oda sıcaklığında ezildikten sonra XRD deseninin çekilmesi için örnek tutucuya yerleştirilmiş ve XRD deseni elde edilmiştir.

4.2. XRD Sonuçları : Yukarıda belirtilen koşullarda hazırlanan La_2O_3 ve H_3BO_3 karışımı toz örnek, oda sıcaklığında havanda ezildikten sonra krozeye yerleştirilmiş ve 5 saat süreyle $700\text{ }^\circ\text{C}$ de fırınlanmıştır. Kroze bu sürenin sonunda fırından çıkartılmış ve oda sıcaklığında soğutulmuştur. Kroze içindeki örnek tekrar ezilerek XRD deseni çekilmiştir (Şekil 4.1). Desende keskin kırınım pikleri ölçülmüş dolayısıyla karışımda kristal yapının oluştuğu gözlenmiştir. ICDD database kullanılarak bu desenin analizi yapıldığında, örneğe ait desenin 12-0762 numaralı karta uyduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.1’de, verilen tabloda bu karışıma ait ölçülen XRD piklerinin, $\lambda=1,5406\text{ \AA}$ dalgaboyu kullanılarak hesaplanan d değerleri ve bağıl şiddet değerleri ile 12-0762 kart numaralı LaBO_3 bileşiğine ait ICDD kartındaki d, I ve hkl değerleri yer almaktadır. Çizelgelerde 12-0762 kart numaralı LaBO_3 bileşiğine ait bilgiler mavi sütunlar ile verilmektedir.

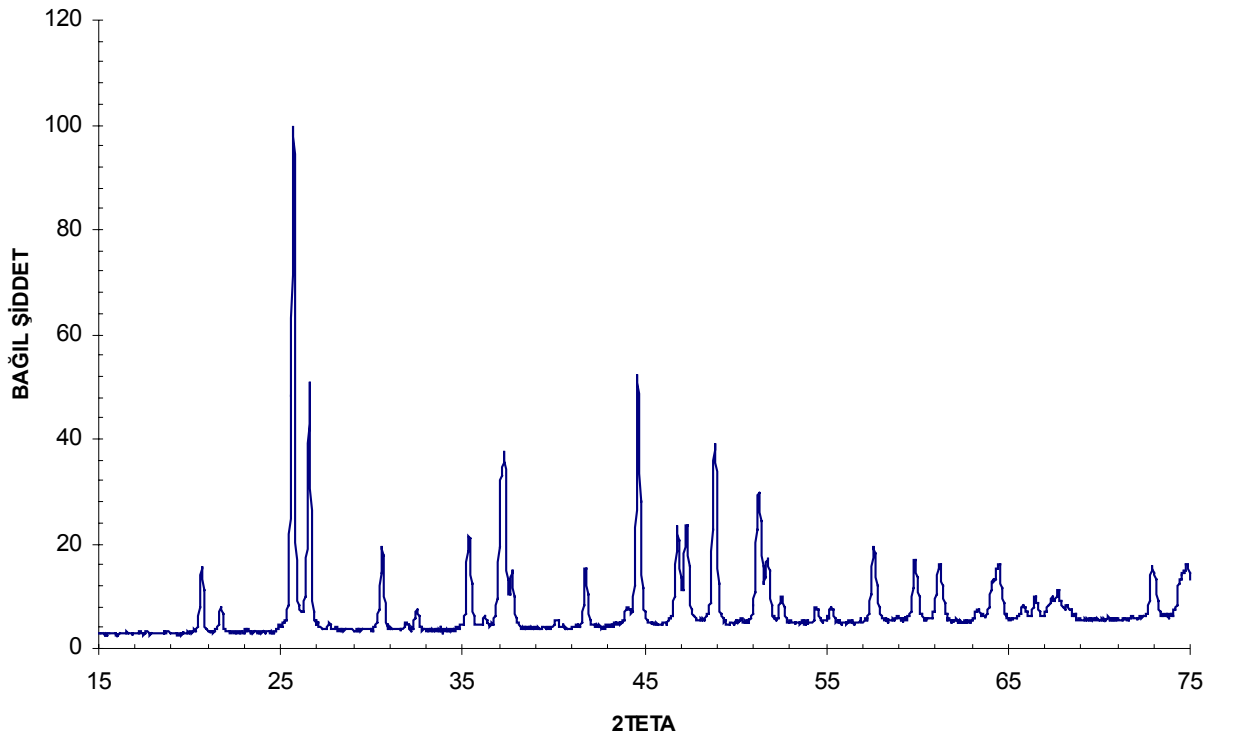


Şekil 4.1. $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 saat süreyle fırınlanan karışımın XRD deseni

Çizelge 4.1. 700 °C'de 5 saat süreyle fırınlanmış karışımın, 12-0762 kart numaralı LaBO₃ bileşiği ile karşılaştırması

d _{kart}	d (ölç)	2θ° (ölç)	I/I ₀ (kart)	I/I ₀ (ölç)	h	k	l
4,3390	4,3499	20,41	20	13	0	1	1
4,1300	4,1298	21,51	10	6	0	2	0
3,4920	3,4970	25,46	100	100	1	1	1
3,3770	3,3796	26,36	55	47	1	2	0
2,9360	2,9380	30,41	20	18	2	0	0
2,8220	2,8309	31,60	2	13	1	2	1
2,7670	2,7665	32,35	8	7	2	1	0
2,5530	2,5546	35,12	20	20	0	0	2
2,5470			12		2	0	1
2,4930	2,4833	36,16	2	7	1	3	0
2,4330	2,4372	36,87	40	31	2	1	1
2,4240	2,4245	37,07	25	35	0	3	1
2,3940	2,3964	37,52	14	13	2	2	0
2,2520	2,2452	40,15	10	5	1	1	2
2,1730	2,1742	41,52	12	15	0	2	2
2,0660	2,0551	44,05	8	6	0	4	0
2,0370	2,0387	44,42	45	59	1	2	2
1,9470	1,9494	46,57	20	22	1	4	0
1,9270	1,9260	47,17	20	13	2	0	2
1,8750			4		2	1	2
1,8690	1,8719	48,62	30	42	2	3	1
1,7850	1,7876	51,08	20	30	3	1	1
1,7680	1,7682	51,68	14	14	3	2	0
1,7460	1,7715	51,58	8	6	2	2	2
1,6900	1,6895	54,28	6	5	2	4	0
1,6676	1,6579	55,40	6	7	0	1	3
1,6039	1,6053	57,38	14	18	1	1	3
1,5482	1,5500	59,63	12	16	1	4	2
1,5176	1,5188	60,98	10	14	1	5	1
1,4679	1,4577	63,83	6	8	2	2	3
1,4539	1,4557	63,93	6	9	4	0	0
1,4497	1,4496	64,23	12	13	3	2	2
1,4207	1,4370	64,86	4	8	3	4	0
1,4084	1,4087	66,33	6	5	2	4	2
1,3906	1,3929	67,18	8	5	4	1	1
1,3832	1,3828	67,74	4	6	4	2	0
1,3764	1,3710	68,40	4	9	0	6	0
1,2985	1,2996	72,74	10	14	2	3	3
1,2769	1,2740	74,44	6	9	0	0	4

Örnek tekrar oda sıcaklığında ezildikten sonra ağırlığı kaydedilmiş, kroze içine yerleştirilmiş, 800 °C de 5 saat süreyle fırınlanmıştır. Süre sonunda kroze oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış, soğuma işleminden sonra örnek kroze içerisinden alınarak ezilmiş ve XRD deseni çekilmiştir. Şekil 4.2'de bu örneğe ait XRD deseni görülmektedir. Desen düzgün bir görünüm sergilemektedir ve Şekil 4.1 ile benzerdir. Çizelge 4.2'de XRD deseni pik çizgilerinin konumlarının 12-0762 kart numaralı LaBO_3 bileşiği ile uyum sağladığı görülmektedir.

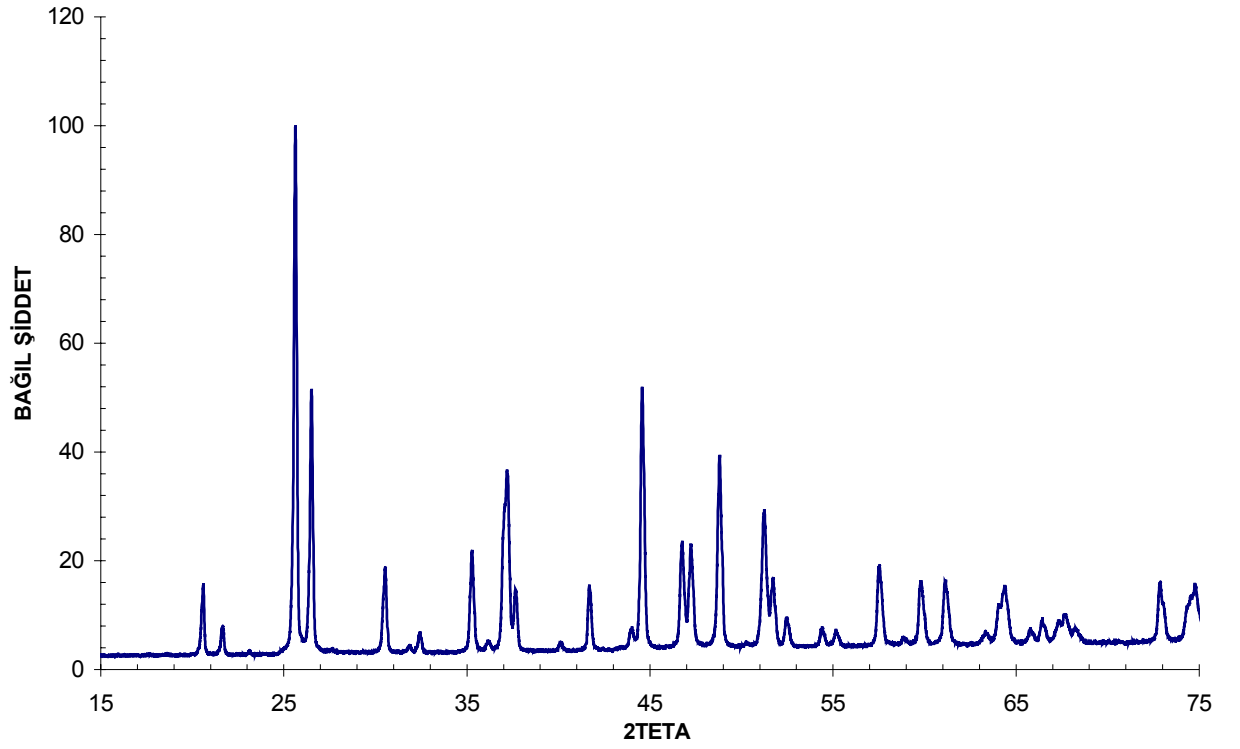


Şekil 4.2. 800 °C de 5 saat süreyle fırınlanmış karışımın XRD deseni

Çizelge 4.2. 800 °C de 5 saat süreyle fırınlanmış karışımın 12-0762 kart numaralı LaBO₃ bileşiği ile karşılaştırması

d _{kart}	d (ölç)	2θ° (ölç)	I/I ₀ (kart)	I/I ₀ (ölç)	h	k	L
4,3390	4,3394	20,46	20	14	0	1	1
4,1300	4,1298	21,51	10	6	0	2	0
3,4920	3,4903	25,51	100	100	1	1	1
3,3770	3,3733	26,41	55	47	1	2	0
2,9360	2,9380	30,41	20	17	2	0	0
2,8220	2,8306	31,60	2	12	1	2	1
2,7670	2,7833	32,15	8	4	2	1	0
2,5530	2,5511	35,17	20	19	0	0	2
2,5470			12		2	0	1
2,4930	2,4873	36,10	2	5	1	3	0
2,4330	2,4340	36,92	40	30	2	1	1
2,4240	2,4213	37,12	25	34	0	3	1
2,3940	2,3964	37,52	14	13	2	2	0
2,2520	2,2372	40,30	10	4	1	1	2
2,1730	2,1717	41,57	12	13	0	2	2
2,0660	2,0551	44,05	8	4	0	4	0
2,0370	2,0365	44,47	45	55	1	2	2
1,9470	1,9474	46,62	20	23	1	4	0
1,9270	1,9279	47,12	20	21	2	0	2
1,8750			4		2	1	2
1,8690	1,8701	48,67	30	41	2	3	1
1,7850	1,7860	51,13	20	27	3	1	1
1,7680	1,7715	51,58	14	14	3	2	0
1,7460	1,7478	52,33	8	6	2	2	2
1,6900	1,6895	54,28	6	5	2	4	0
1,6676	1,6634	55,20	6	7	0	1	3
1,6039	1,6040	57,43	14	18	1	1	3
1,5482	1,5488	59,68	12	16	1	4	2
1,5176	1,5177	61,03	10	14	1	5	1
1,4679	1,4666	63,40	6	6	2	2	3
1,4539	1,4548	63,97	6	8	4	0	0
1,4497	1,4476	64,33	12	12	3	2	2
1,4207	1,4370	64,86	4	8	3	4	0
1,4084	1,4087	66,33	6	5	2	4	2
1,3906	1,3910	67,29	8	5	4	1	1
1,3832	1,3856	67,58	4	7	4	2	0
1,3764	1,3728	68,30	4	7	0	6	0
1,2985	1,2996	72,74	10	13	2	3	3
1,2769	1,2777	74,19	6	7	0	0	4

Örnek oda sıcaklığında ezildikten sonra kroze içine yerleştirilmiş ve 5 saat süre ile 900 °C de fırınlanmıştır. Oda sıcaklığında soğutulan kroze içinden alınan örnek ezilerek tekrar kroze içine alınmış ve yine 5 saat süreyle 900 °C de fırınlanmıştır. Bu işlem bir kez daha tekrar edilmiştir. İşlemin 3 kez tekrarlanmasının sebebi yapının daha düzgün oluşumunu sağlayabilmektir. Şekil 4.3 bu örneğe ait XRD desenidir ve bu desene ait verileri ile 12-0796 numaralı ICDD kartında verilen LaBO_3 bileşiğine ait değerler Çizelge 4.3'de verilmiştir.

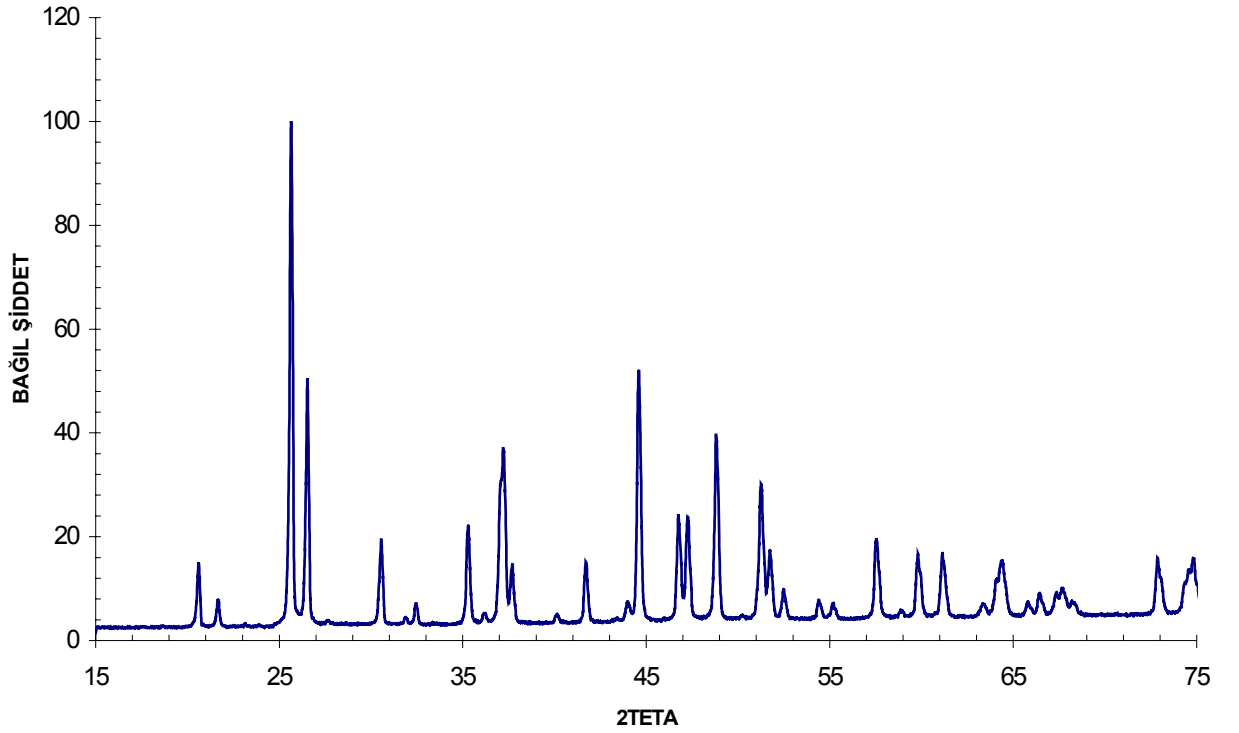


Şekil 4.3. 900 °C de 5 saat süreyle fırınlanmış karışımın XRD deseni

Çizelge 4.3. 900 °C de 5 saat süreyle fırınlanmış karışımın 12-0762 kart numaralı LaBO₃ bileşiği ile karşılaştırması

d _{kart}	d (ölç)	2θ° (ölç)	I/I ₀ (kart)	I/I ₀ (ölç)	h	k	l
4,3390	4,3499	20,41	20	13	0	1	1
4,1300	4,1412	21,45	10	6	0	2	0
3,4920	3,5011	25,43	100	100	1	1	1
3,3770	3,3859	26,31	55	49	1	2	0
2,9360	2,9455	30,34	20	17	2	0	0
2,8220	2,8294	31,61	2	13	1	2	1
2,7670	2,7960	32,00	8	4	2	1	0
2,5530	2,5574	35,08	20	20	0	0	2
2,5470			12		2	0	1
2,4930	2,4846	36,14	2	4	1	3	0
2,4330	2,4391	36,84	40	27	2	1	1
2,4240	2,4264	37,04	25	32	0	3	1
2,3940	2,3989	37,48	14	12	2	2	0
2,2520	2,2436	40,18	10	4	1	1	2
2,1730	2,1752	41,50	12	14	0	2	2
2,0660	2,0551	44,05	8	4	0	4	0
2,0370	2,0404	44,38	45	56	1	2	2
1,9470	1,9506	46,54	20	22	1	4	0
1,9270	1,9310	47,04	20	22	2	0	2
1,8750			4		2	1	2
1,8690	1,8726	48,60	30	43	2	3	1
1,7850	1,7886	51,05	20	27	3	1	1
1,7680	1,7724	51,55	14	13	3	2	0
1,7460	1,7484	52,31	8	7	2	2	2
1,6900	1,6921	54,19	6	4	2	4	0
1,6676	1,6634	55,20	6	6	0	1	3
1,6039	1,6066	57,33	14	19	1	1	3
1,5482	1,5505	59,61	12	15	1	4	2
1,5176	1,5195	60,95	10	15	1	5	1
1,4679	1,4666	63,40	6	6	2	2	3
1,4539	1,4516	64,13	6	9	4	0	0
1,4497	1,4496	64,23	12	11	3	2	2
1,4207	1,4224	65,61	4	4	3	4	0
1,4084	1,4098	66,27	6	6	2	4	2
1,3906	1,3890	66,95	8	4	4	1	1
1,3832	1,3876	67,47	4	5	4	2	0
1,3764	1,3735	68,26	4	6	0	6	0
1,2985	1,3002	72,70	10	15	2	3	3
1,2769	1,2782	74,16	6	7	0	0	4

Örnek oda sıcaklığında ezildikten sonra kroze içine yerleştirilmiş ve 5 saat süre ile 950 °C de fırınlanmıştır. Oda sıcaklığında soğutulan kroze içinden alınan örnek ezilerek tekrar XRD deseni çekilmiştir. Şekil 4.4'de bu örneğe ait XRD deseni ve bu desene ait veriler ile 12-0796 numaralı ICDD kartında verilen LaBO_3 bileşiğine ait veriler Çizelge 4.4'de verilmiştir.

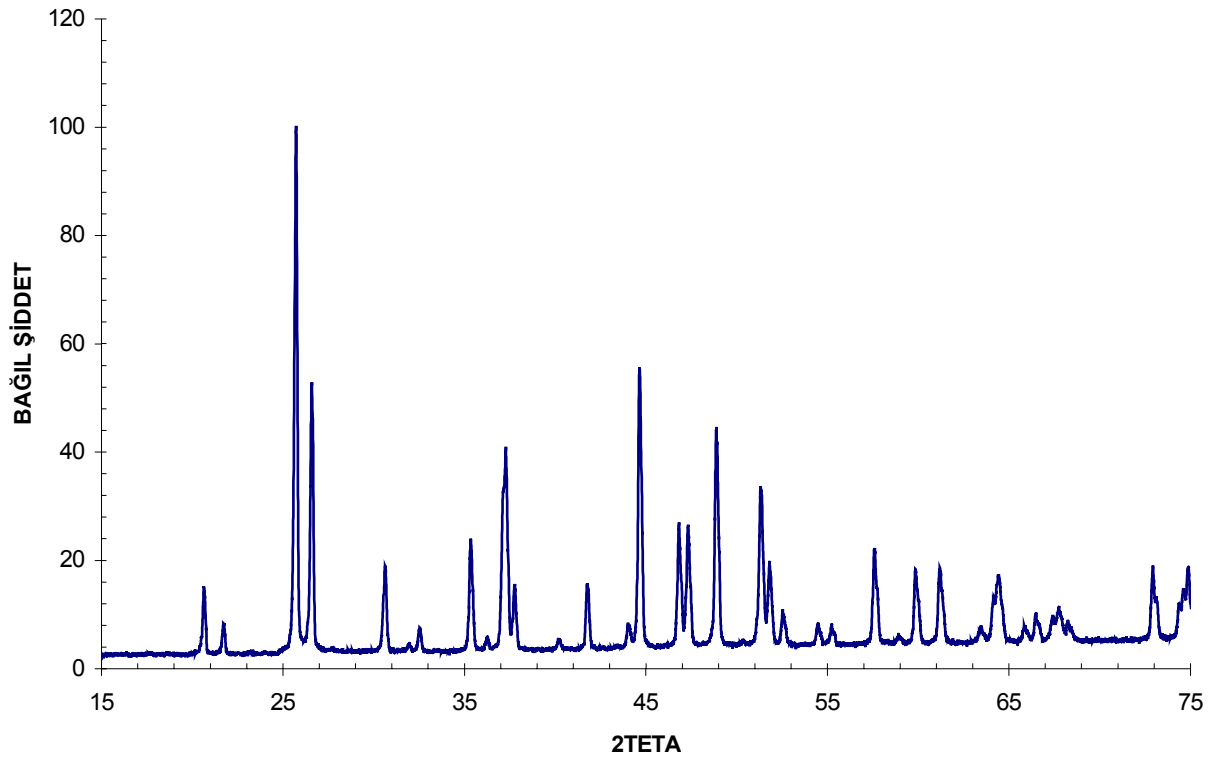


Şekil 4.4. 950 °C de 5 saat süreyle fırınlanmış karışımın XRD deseni

Çizelge 4.4. 950 °C de 5 saat süreyle fırınlanmış karışımın 12-0762 kart numaralı LaBO₃ bileşiği karşılaştırması

d _{kart}	d (ölç)	2θ° (ölç)	I/I ₀ (kart)	I/I ₀ (ölç)	h	k	l
4,3390	4,3399	20,46	20	13	0	1	1
4,1300	4,1412	21,45	10	6	0	2	0
3,4920	3,5001	25,44	100	100	1	1	1
3,3770	3,3859	26,31	55	49	1	2	0
2,9360	2,9205	30,60	20	17	2	0	0
2,8220	2,8336	31,56	2	10	1	2	1
2,7670	2,7833	32,15	8	5	2	1	0
2,5530	2,5474	35,22	20	20	0	0	2
2,5470			12		2	0	1
2,4930	2,4840	36,15	2	4	1	3	0
2,4330	2,4434	36,77	40	29	2	1	1
2,4240	2,4264	37,04	25	32	0	3	1
2,3940	2,3899	37,63	14	14	2	2	0
2,2520	2,2479	40,10	10	4	1	1	2
2,1730	2,1822	41,36	12	13	0	2	2
2,0660	2,0551	44,05	8	4	0	4	0
2,0370	2,0394	44,41	45	56	1	2	2
1,9470	1,9506	46,54	20	22	1	4	0
1,9270	1,9190	47,36	20	22	2	0	2
1,8750			4		2	1	2
1,8690	1,8726	48,60	30	43	2	3	1
1,7850	1,7886	51,05	20	27	3	1	1
1,7680	1,7594	51,96	14	13	3	2	0
1,7460	1,7484	52,31	8	7	2	2	2
1,6900	1,6921	54,19	6	4	2	4	0
1,6676	1,6648	55,15	6	6	0	1	3
1,6039	1,6066	57,33	14	19	1	1	3
1,5482	1,5465	59,78	12	15	1	4	2
1,5176	1,5195	60,95	10	15	1	5	1
1,4679	1,4676	63,35	6	6	2	2	3
1,4539	1,4516	64,13	6	9	4	0	0
1,4497	1,4476	64,33	12	11	3	2	2
1,4207	1,4224	65,61	4	4	3	4	0
1,4084	1,4100	66,26	6	6	2	4	2
1,3906	1,3880	67,45	8	10	4	1	1
1,3832	1,3835	67,70	4	5	4	2	0
1,3764	1,3737	68,25	4	6	0	6	0
1,2985	1,3002	72,70	10	12	2	3	3
1,2769	1,2772	74,22	6	8	0	0	4

Örnek oda sıcaklığında ezildikten sonra kroze içine alınarak, 1000 °C sıcaklıkta 5 saat süreyle fırınlandıktan sonra oda sıcaklığında soğutulmuş ve tekrar kroze içinden alınarak ezilmiştir. Örneğin XRD deseni şekil 4.5 deki gibidir. Desen önceki sıcaklıklarda elde edilen XRD desenleriyle oldukça benzerdir. Çizelge 4.5'de 12-0762 kart numaralı LaBO_3 bileşiğine ait bilgiler mavi sütunlar ile verilmektedir ve hesaplanan değerler ile teorik kart değerlerinin uyum sağladığı görülmektedir.

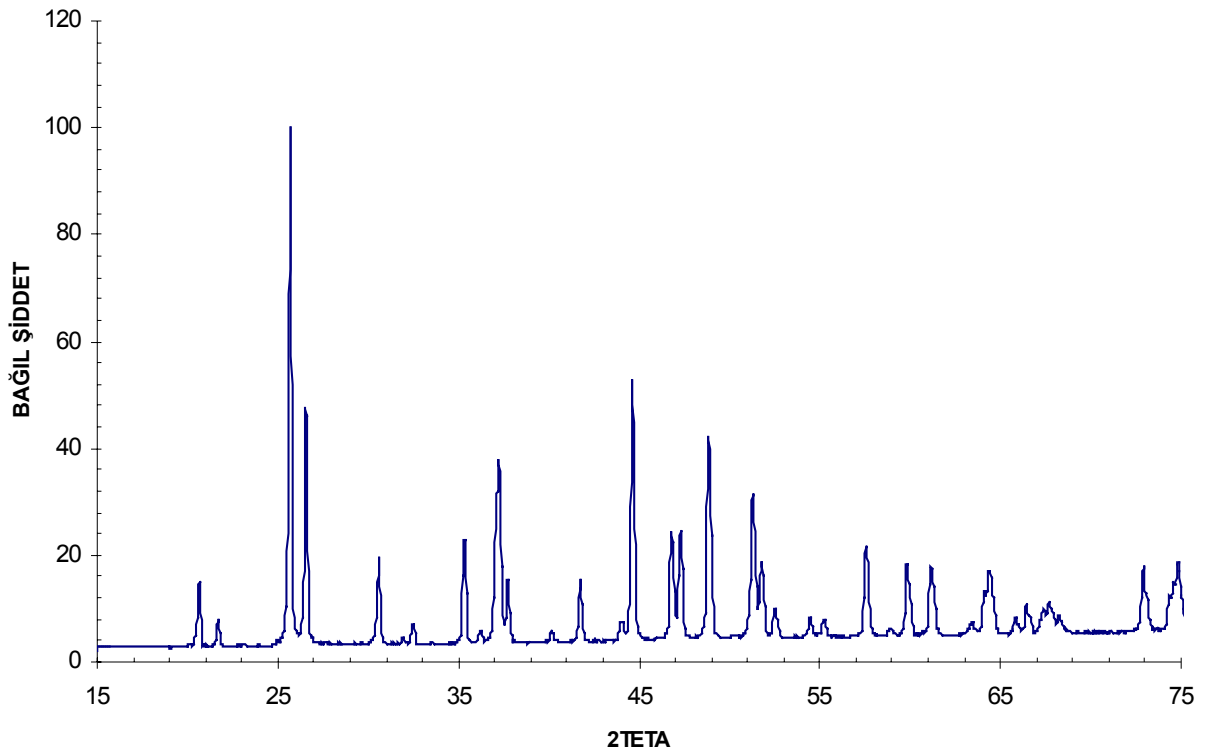


Şekil 4.5. 1000 °C de 5 saat süreyle fırınlanmış karışımın XRD deseni

Çizelge 4.5. 1000 °C de 5 saat süreyle fırınlanmış karışımın 12-0762 kart numaralı LaBO₃ bileşiği karşılaştırması

d _{kart}	d (ölç)	2θ° (ölç)	I/I ₀ (kart)	I/I ₀ (ölç)	h	k	l
4,3390	4,3389	20,46	20	13	0	1	1
4,1300	4,1109	21,61	10	8	0	2	0
3,4920	3,4876	25,53	100	100	1	1	1
3,3770	3,3733	26,41	55	50	1	2	0
2,9360	2,9332	30,47	20	16	2	0	0
2,8220	2,8167	31,76	2	14	1	2	1
2,7670	2,7943	32,02	8	4	2	1	0
2,5530	2,5476	35,22	20	23	0	0	2
2,5470			12		2	0	1
2,4930	2,4860	36,12	2	5	1	3	0
2,4330	2,4323	36,95	40	32	2	1	1
2,4240	2,4192	37,15	25	34	0	3	1
2,3940	2,3933	37,57	14	13	2	2	0
2,2520	2,2479	40,10	10	5	1	1	2
2,1730	2,1792	41,42	12	14	0	2	2
2,0660	2,0551	44,05	8	6	0	4	0
2,0370	2,0343	44,52	45	58	1	2	2
1,9470	1,9455	46,67	20	24	1	4	0
1,9270	1,9276	47,13	20	24	2	0	2
1,8750			4		2	1	2
1,8690	1,8683	48,72	30	50	2	3	1
1,7850	1,7840	51,19	20	27	3	1	1
1,7680	1,7689	51,66	14	17	3	2	0
1,7460	1,7447	52,43	8	14	2	2	2
1,6900	1,6895	54,28	6	7	2	4	0
1,6676	1,6668	55,08	6	7	0	1	3
1,6039	1,6040	57,43	14	22	1	1	3
1,5482	1,5476	59,73	12	17	1	4	2
1,5176	1,5198	60,94	10	15	1	5	1
1,4679	1,4682	63,32	6	7	2	2	3
1,4539	1,4557	63,93	6	9	4	0	0
1,4497	1,4494	64,24	12	11	3	2	2
1,4207			4		3	4	0
1,4084	1,4107	66,23	6	8	2	4	2
1,3906	1,3889	67,40	8	9	4	1	1
1,3832	1,3850	67,62	4	10	4	2	0
1,3764	1,3764	68,10	4	9	0	6	0
1,2985	1,2988	72,79	10	13	2	3	3
1,2769	1,2763	74,29	6	11	0	0	4

Örnek oda sıcaklığında ezildikten sonra kroze içine alınarak, 1050 °C sıcaklıkta 5 saat süreyle fırınlandıktan sonra oda sıcaklığında soğutulmuş ve tekrar kroze içinden alınarak ezilmiştir. Örneğin XRD deseni şekil 4.6 deki gibidir. Desen önceki sıcaklıklarda elde edilen XRD desenleriyle oldukça benzerdir. Çizelge 4.6'da 12-0762 kart numaralı LaBO_3 bileşiğine ait bilgiler mavi sütunlar ile verilmektedir ve hesaplanan değerler ile teorik kart değerlerinin uyum sağladığı görülmektedir.

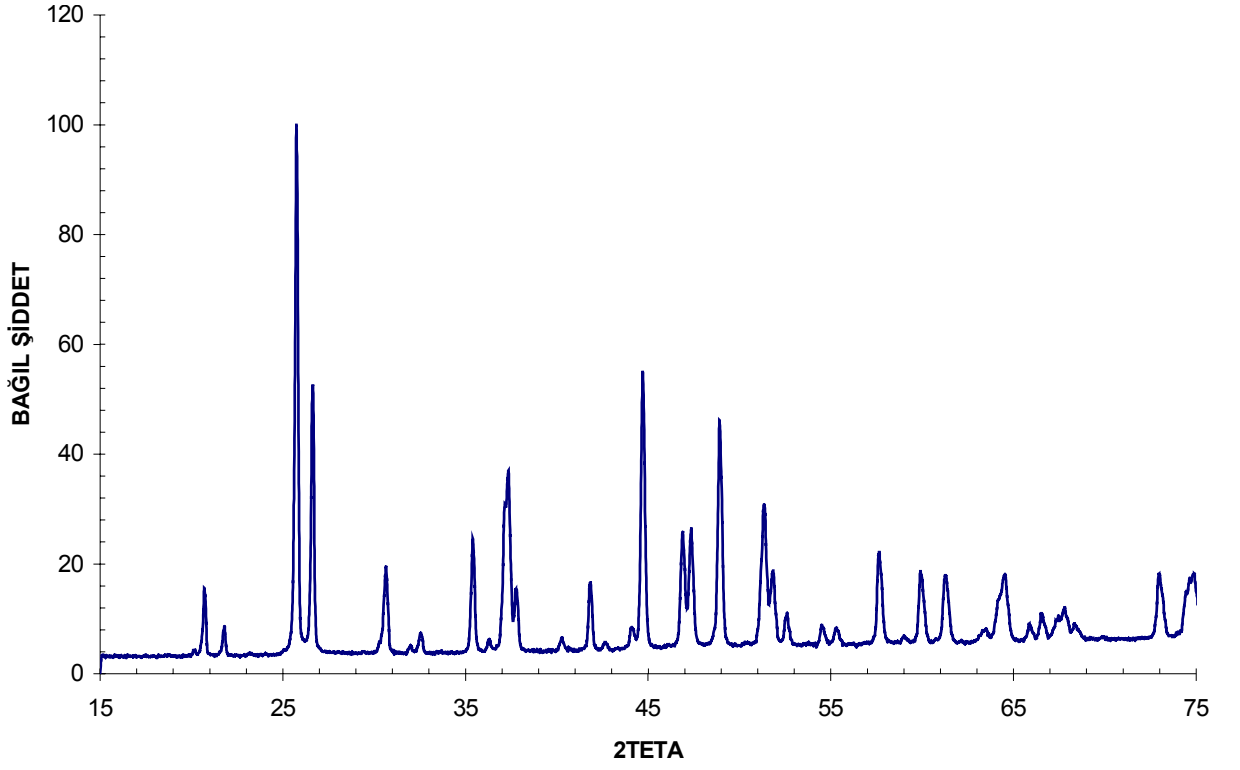


Şekil 4.6. 1050 °C de 5 saat süreyle fırınlanmış karışımın XRD deseni

Çizelge 4.6. 1050 °C de 5 saat süreyle fırınlanmış karışımın 12-0762 kart numaralı LaBO₃ bileşiği ile karşılaştırması

d _{kart}	d (ölç)	2θ° (ölç)	I/I ₀ (kart)	I/I ₀ (ölç)	h	k	l
4,3390	4,3394	20,46	20	14	0	1	1
4,1300	4,1298	21,51	10	6	0	2	0
3,4920	3,4903	25,51	100	100	1	1	1
3,3770	3,3796	26,36	55	49	1	2	0
2,9360	2,9455	30,34	20	17	2	0	0
2,8220	2,8247	31,67	2	13	1	2	1
2,7670	2,7917	32,05	8	4	2	1	0
2,5530	2,5546	35,12	20	20	0	0	2
2,5470			12		2	0	1
2,4930	2,4873	36,10	2	5	1	3	0
2,4330	2,4372	36,87	40	28	2	1	1
2,4240	2,4245	37,07	25	37	0	3	1
2,3940	2,3964	37,52	14	14	2	2	0
2,2520	2,2506	40,05	10	5	1	1	2
2,1730	2,1713	41,58	12	14	0	2	2
2,0660	2,0551	44,05	8	5	0	4	0
2,0370	2,0387	44,42	45	63	1	2	2
1,9470	1,9474	46,62	20	25	1	4	0
1,9270	1,9279	47,12	20	24	2	0	2
1,8750			4		2	1	2
1,8690	1,8701	48,67	30	47	2	3	1
1,7850	1,7860	51,13	20	32	3	1	1
1,7680	1,7715	51,58	14	17	3	2	0
1,7460	1,7478	52,33	8	7	2	2	2
1,6900	1,6895	54,28	6	5	2	4	0
1,6676	1,6648	55,15	6	7	0	1	3
1,6039	1,6053	57,38	14	23	1	1	3
1,5482	1,5500	59,63	12	18	1	4	2
1,5176	1,5188	60,98	10	18	1	5	1
1,4679	1,4676	63,35	6	7	2	2	3
1,4539	1,4557	63,93	6	10	4	0	0
1,4497	1,4496	64,23	12	14	3	2	2
1,4207	1,4220	65,63	4	5	3	4	0
1,4084	1,4096	66,28	6	8	2	4	2
1,3906	1,3880	67,45	8	11	4	1	1
1,3832	1,3853	67,60	4	10	4	2	0
1,3764	1,3737	68,25	4	7	0	6	0
1,2985	1,2996	72,74	10	17	2	3	3
1,2769	1,2777	74,19	6	9	0	0	4

Örnek oda sıcaklığında ezildikten sonra kroze içine alınarak, 1100 °C sıcaklıkta 5 saat süreyle fırınlandıktan sonra oda sıcaklığında soğutulmuş ve tekrar kroze içinden alınarak ezilmiştir. Örneğin XRD deseni Şekil 4.7 deki gibidir. Desen önceki sıcaklıklarda elde edilen XRD desenleriyle oldukça benzerdir. Çizelge 4.7'da 12-0762 kart numaralı LaBO_3 bileşiğine ait bilgiler mavi sütunlar ile verilmektedir ve hesaplanan değerler ile teorik kart değerleri uyum sağlamaktadır.



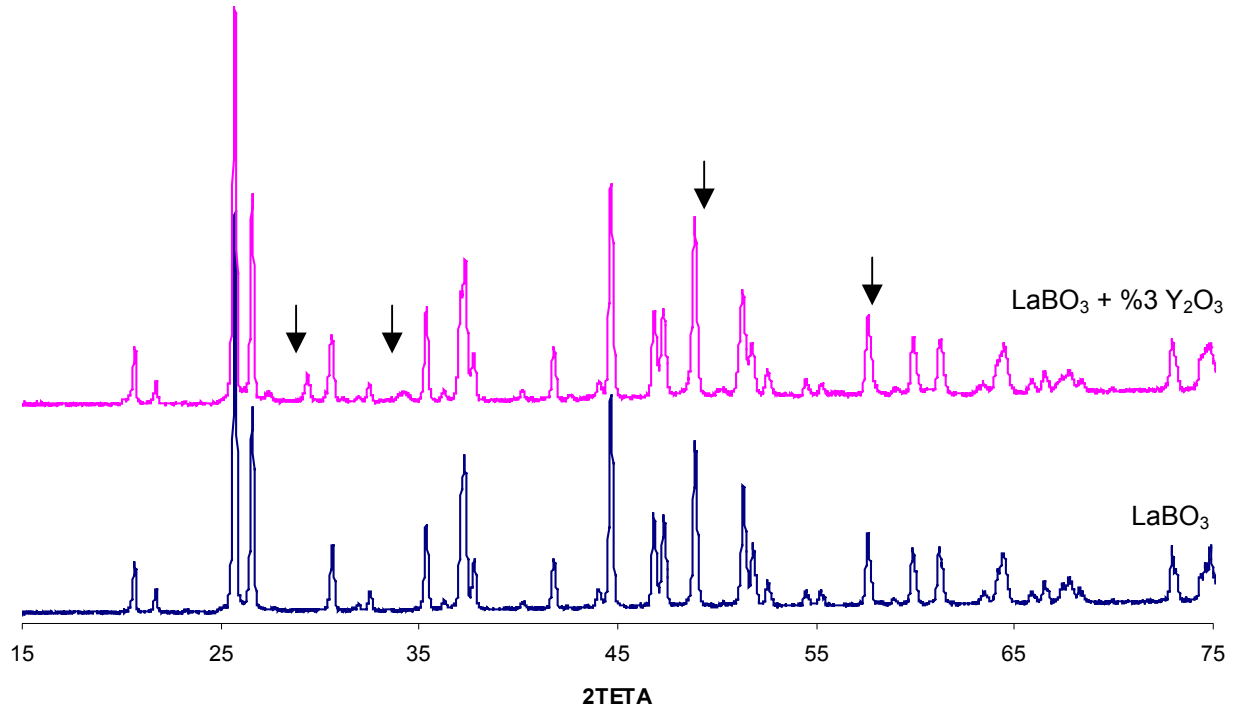
Şekil 4.7. 1100 °C de 5 saat süreyle fırınlanmış karışımın XRD deseni

Çizelge 4.7. 1100 °C de 5 saat süreyle fırınlanmış karışımın 12-0762 kart numaralı LaBO₃ bileşiği ile karşılaştırması

d _{kart}	d (ölç)	2θ° (ölç)	I/I ₀ (kart)	I/I ₀ (ölç)	h	k	l
4,3390	4,3400	20,46	20	14	0	1	1
4,1300	4,1200	21,56	10	6	0	2	0
3,4920	3,4900	25,52	100	100	1	1	1
3,3770	3,3800	26,36	55	50	1	2	0
2,9360	2,9360	30,44	20	16	2	0	0
2,8220	2,8200	31,72	2	12	1	2	1
2,7670	2,7650	32,37	8	14	2	1	0
2,5530	2,5520	35,15	20	23	0	0	2
2,5470			12		2	0	1
2,4930	2,4890	36,07	2	4	1	3	0
2,4330	2,4310	36,97	40	29	2	1	1
2,4240	2,4220	37,11	25	35	0	3	1
2,3940	2,3910	37,61	14	13	2	2	0
2,2520	2,2530	40,01	10	2	1	1	2
2,1730	2,1700	41,61	12	15	0	2	2
2,0660	2,1192	42,65	8	5	0	4	0
2,0370	2,0360	44,48	45	58	1	2	2
1,9470	1,9470	46,63	20	25	1	4	0
1,9270	1,9260	47,17	20	24	2	0	2
1,8750			4		2	1	2
1,8690	1,8680	48,73	30	50	2	3	1
1,7850	1,7840	51,19	20	27	3	1	1
1,7680	1,7699	51,63	14	17	3	2	0
1,7460	1,7447	52,43	8	14	2	2	2
1,6900	1,6895	54,28	6	7	2	4	0
1,6676	1,6620	55,25	6	7	0	1	3
1,6039	1,6040	57,43	14	22	1	1	3
1,5482	1,5476	59,73	12	17	1	4	2
1,5176	1,5166	61,08	10	15	1	5	1
1,4679	1,4676	63,35	6	8	2	2	3
1,4539	1,4557	63,93	6	8	4	0	0
1,4497	1,4496	64,23	12	12	3	2	2
1,4207	1,4188	65,80	4	8	3	4	0
1,4084	1,4087	66,33	6	7	2	4	2
1,3906	1,3972	66,95	8	8	4	1	1
1,3832	1,3847	67,63	4	7	4	2	0
1,3764	1,3766	68,09	4	5	0	6	0
1,2985	1,2988	72,79	10	16	2	3	3
1,2769	1,2763	74,29	6	11	0	0	4

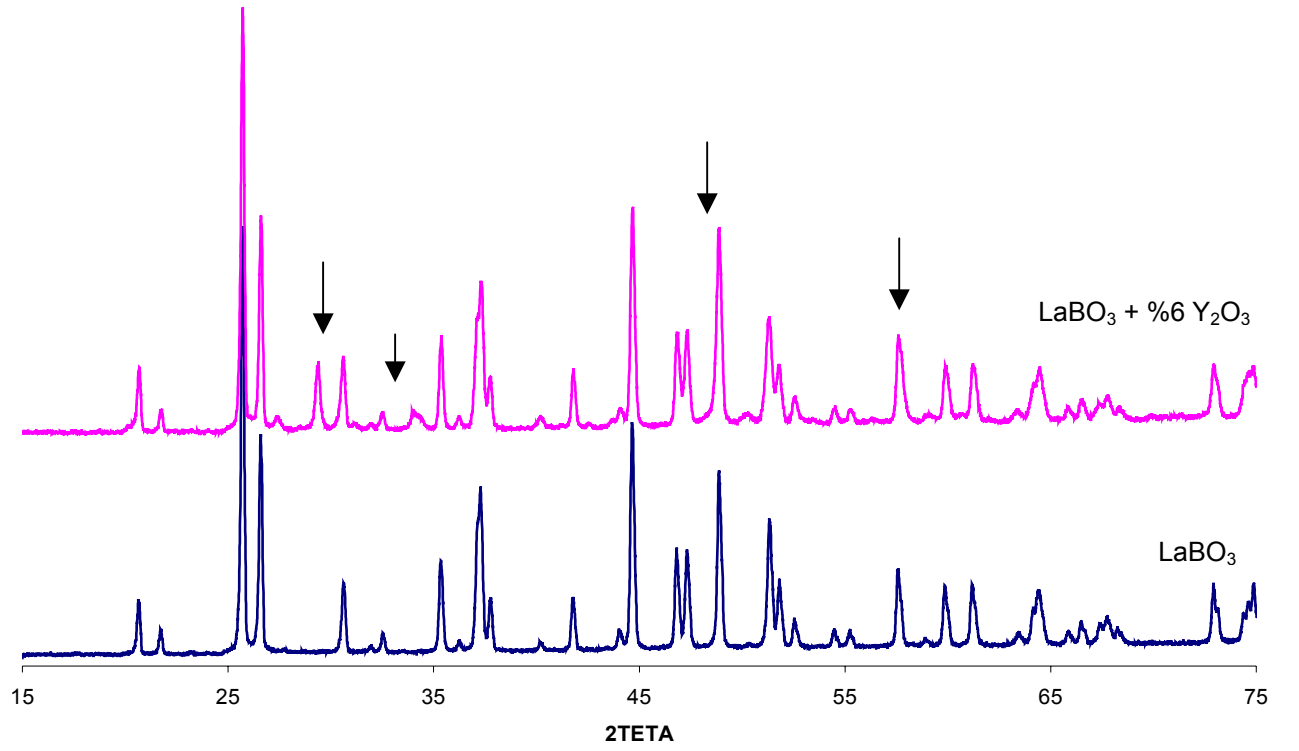
Örnek oda sıcaklığında ezildikten sonra kroze içine alınmış ve 1200 °C sıcaklıkta 5 saat süreyle fırınlanmıştır. Süre bitiminde fırından alınan kroze oda sıcaklığında soğutulmuştur. Kroze içindeki örneğin açık yeşil bir renk aldığı ve sertleşerek kroze tabanına yapıştığı görülmüştür. Örnek kroze içinden alınamamıştır. Bu işlem tekrarlandığında, örneğin tekrar bu sıcaklık değerinde açık yeşil bir renk aldığı ve sertleştiği tespit edilmiştir.

Bu deneysel işlemlerin arkasından LaBO_3 bileşiği içerisine farklı oranlarda Y_2O_3 katılmıştır ve karışımlardan herbiri ayrı ayrı 900 °C'de fırınlanarak bir önceki deneylerde yapılan tartım, soğutma ve ezme işlemlerinden sonra XRD desenleri çekilmiştir.



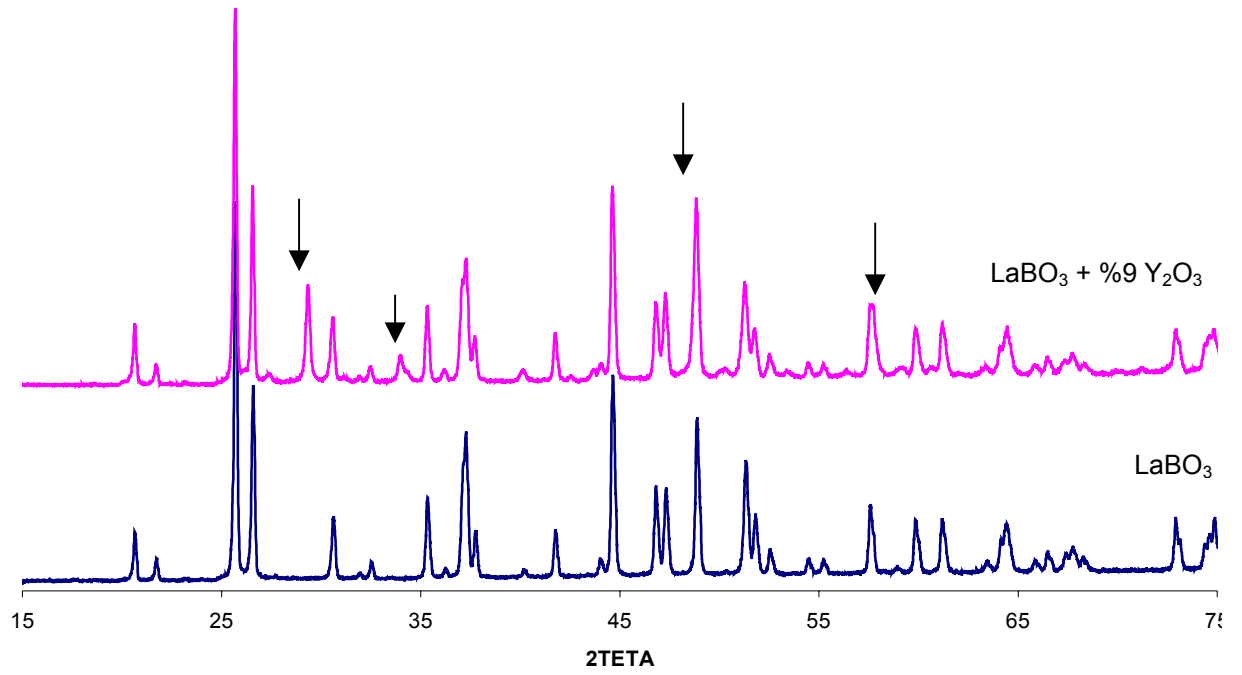
Şekil 4.8. %3 Y_2O_3 katkılı LaBO_3 karışımının 900 °C'de fırınlandıktan sonra çekilen XRD deseni ve LaBO_3 bileşiği XRD deseni karşılaştırması

Şekil 4.8'de de görüldüğü gibi LaBO_3 'a ait piklerin konumlarında herhangi bir değişme olmamıştır. Sadece şekilde ok ile işaretli olan pikler oluşmuş ve aynı konumdaki piklerin şiddetinde artma olmuştur. Y_2O_3 'e ait XRD deseni Ek-C'dedir.



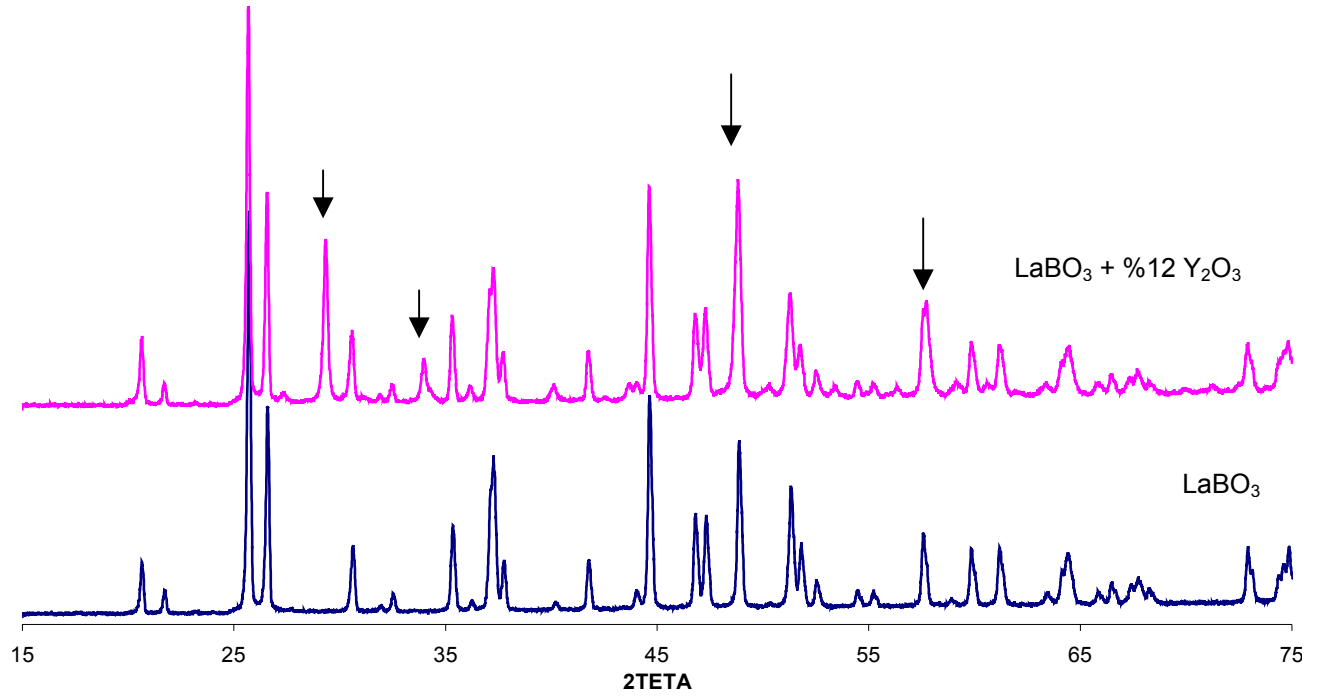
Şekil 4.9. %6 Y_2O_3 katkılı $LaBO_3$ karışımının 900 °C de fırınlandıktan sonra çekilen XRD deseni ve $LaBO_3$ bileşiği XRD deseni karşılaştırması

Şekil 4.9 da da görüldüğü gibi piklerin konumlarında herhangi bir değişme olmamıştır. Sadece şekilde ok ile işaretli olan pikler oluşmuştur. Bu pikler Y_2O_3 ' e ait piklerdir. Piklerin şiddeti Şekil 4.8' e göre daha şiddetlidir.



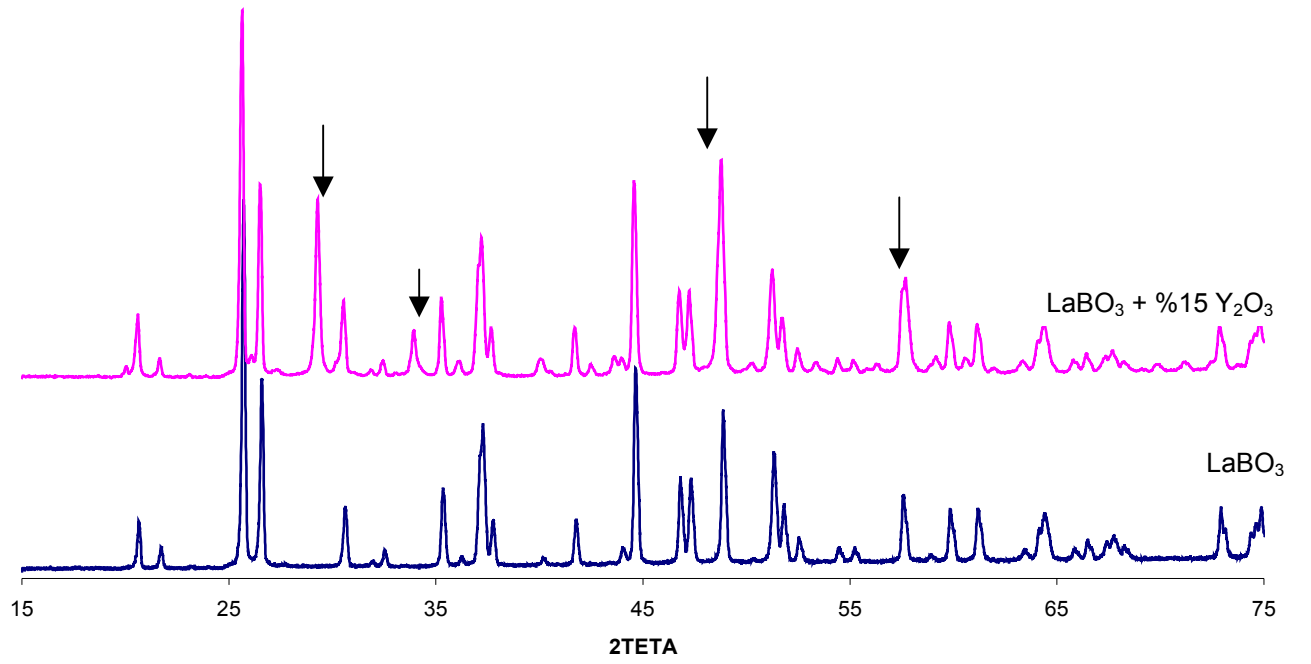
Şekil 4.10. %9 Y_2O_3 katkılı $LaBO_3$ karışımının 900 °C de fırınlandıktan sonra çekilen XRD deseni ve $LaBO_3$ bileşiği XRD deseni karşılaştırması

Şekil 4.10 da da görüldüğü gibi piklerin konumlarında herhangi bir değişme olmamıştır. Sadece şekilde ok ile işaretli olan pikler oluşmuştur. Bu pikler Y_2O_3 e ait piklerdir. Piklerin şiddeti Şekil 4.9' a göre daha şiddetlidir.



Şekil 4.11. %12 Y_2O_3 katkılı $LaBO_3$ karışımının 900 °C de fırınlandıktan sonra çekilen XRD deseni ve $LaBO_3$ bileşiği XRD deseni karşılaştırması

Şekil 4.11 de de görüldüğü gibi piklerin konumlarında herhangi bir değişme olmamıştır. Sadece şekilde ok ile işaretli olan pikler oluşmuştur. Bu pikler Y_2O_3 e ait piklerdir. Piklerin şiddeti Şekil 4.10' a göre daha şiddetlidir.

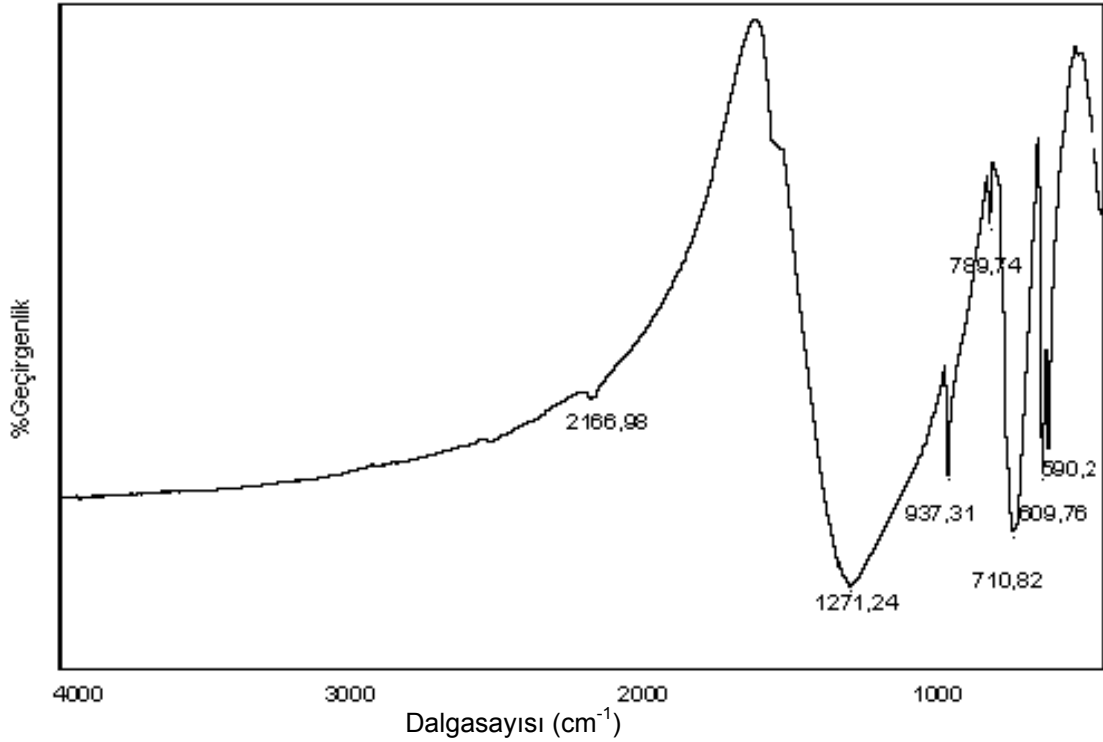


Şekil 4.12. %15 Y_2O_3 katkılı $LaBO_3$ karışımının 900 °C de fırınlandıktan sonra çekilen XRD deseni ve $LaBO_3$ bileşiği XRD deseni karşılaştırması

Şekil 4.12 de de görüldüğü gibi piklerin konumlarında herhangi bir değişme olmamıştır. Sadece şekilde ok ile işaretli olan pikler oluşmuştur. Bu pikler Y_2O_3 e ait piklerdir. Piklerin şiddeti Şekil 4.11' a göre daha şiddetlidir.

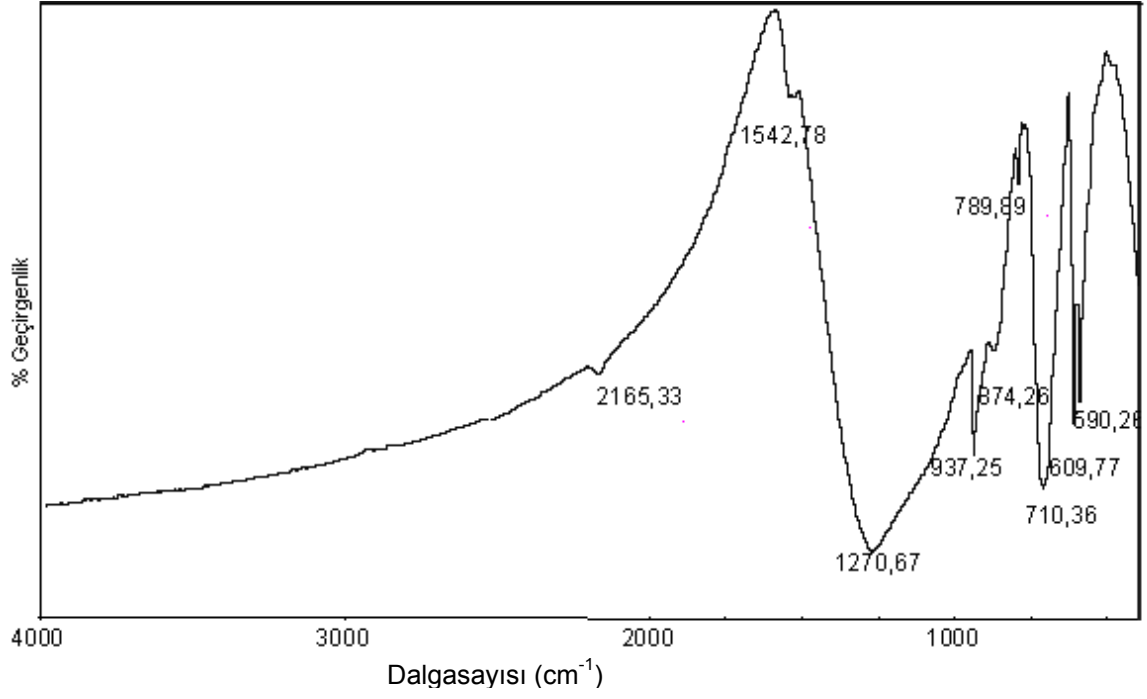
4.3. FTIR Spektrum Sonuçları

Boratlar 1100-1400 cm^{-1} dalgasayısı arasında ν_3 asimetric gerilme, 940 cm^{-1} dalgasayısı yakınında ν_1 simetrik gerilme moduna, 700-800 cm^{-1} dalgasayısı arasında ν_2 düzlem dışı bükülme ve 670 cm^{-1} dalgasayısı altında ν_4 düzlemiçi bükülme titreşim modlarına sahiptir.

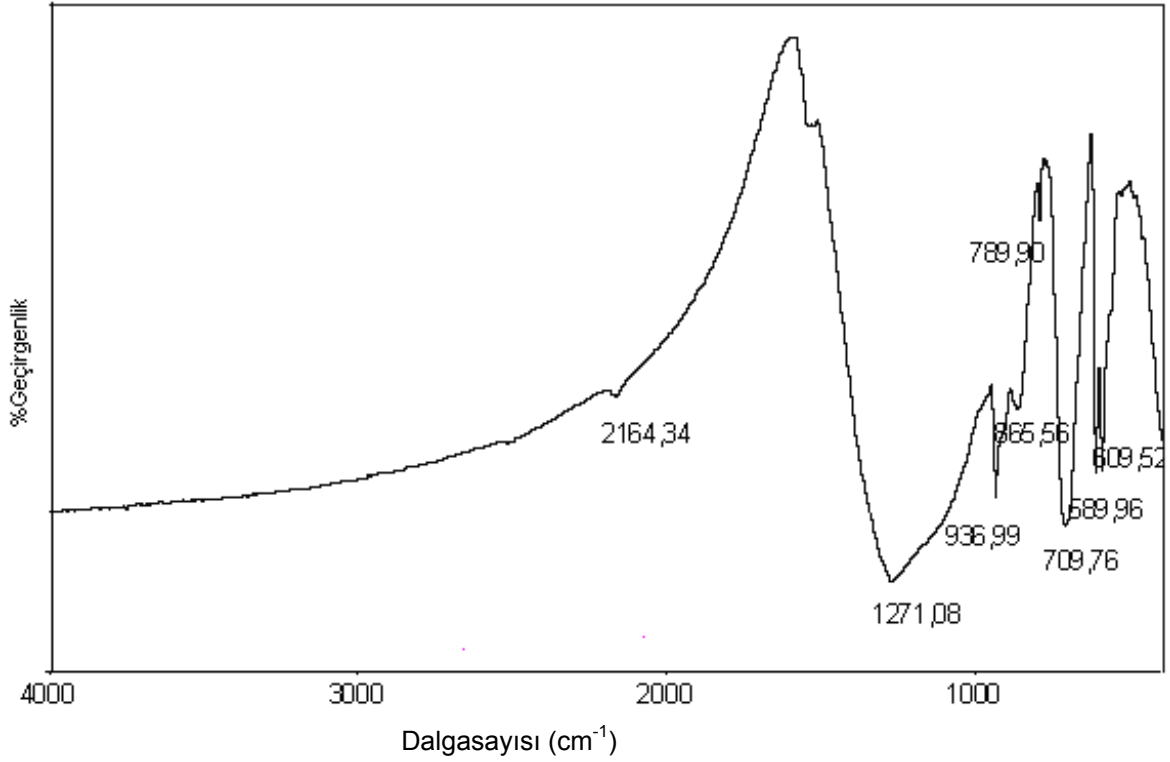


Şekil 4.13. LaBO₃ bileşiğinin FTIR spektrum deseni

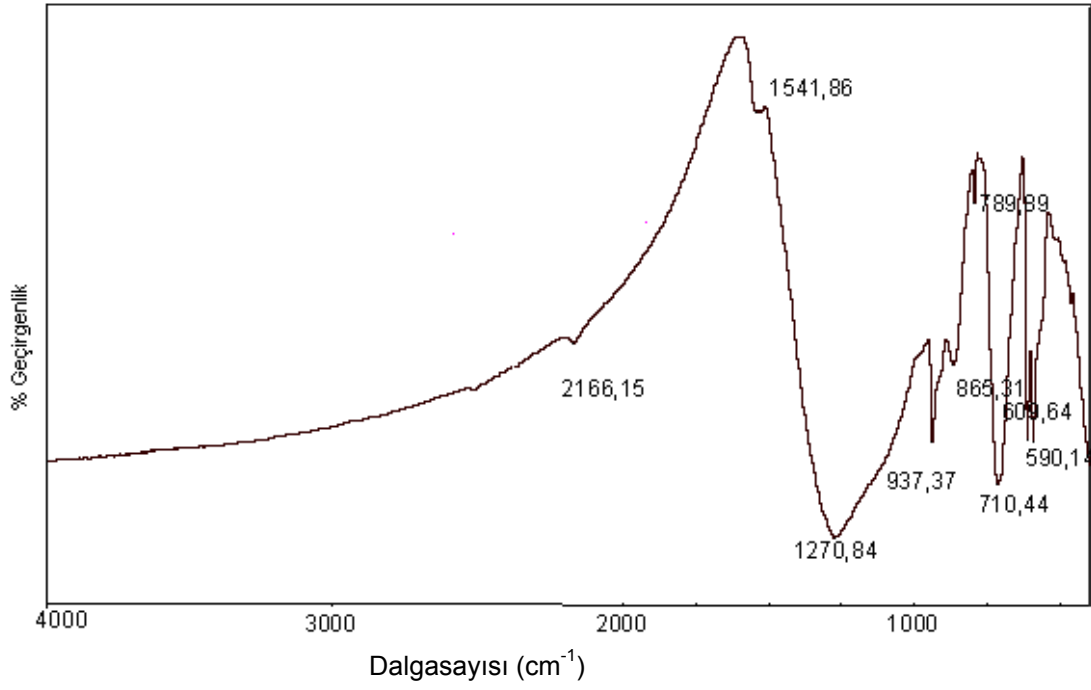
Şekil 4.13'de görülen 1271,24 cm^{-1} dalgasayısı ν_3 asimetric gerilme, 937,31 cm^{-1} dalgasayısı ν_1 simetrik gerilme, 789,74 cm^{-1} ve 710,82 cm^{-1} dalgasayıları ν_2 düzlem dışı bükülme, 609,76 cm^{-1} ve 590,20 cm^{-1} ise ν_4 düzlemiçi bükülme titreşim modlarını belirtmektedir. LaBO₃ bileşiği içerisindeki BO₃ grubunun sahip olduğu bağ yapısı tipi IR desenine bakılarak anlaşılabilir. BO₃ grubu 3 lü veya 4 lü bağ yapısına sahip olabilir. Şekil 4.13'te 1271,24 cm^{-1} de görülen pik BO₃ grubunun 3'lü bağ yapısına sahip olduğunu göstermektedir.



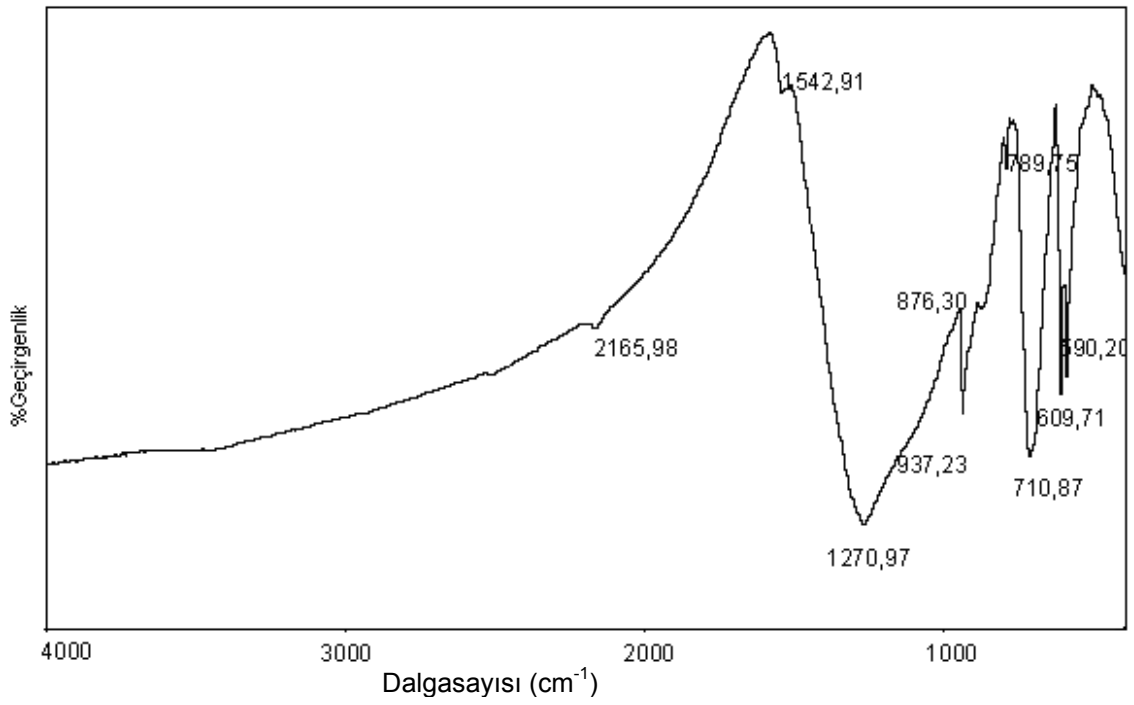
Şekil 4.14. %3 Y_2O_3 katkılı $LaBO_3$ bileşiğinin FTIR spektrum deseni



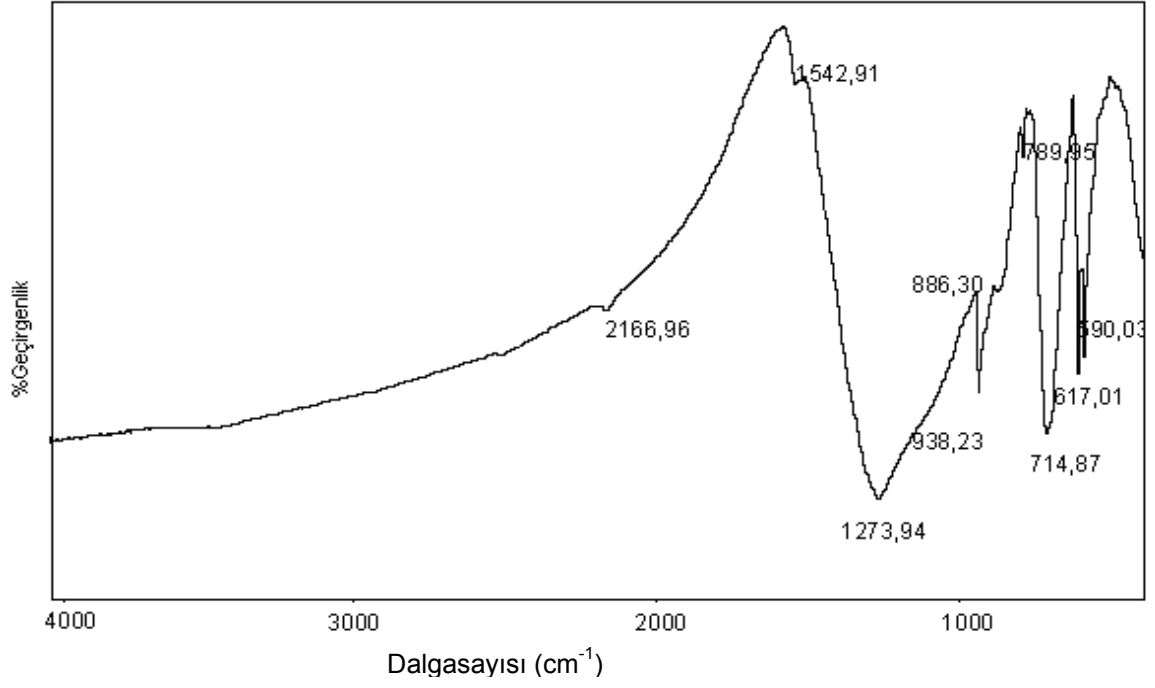
Şekil 4.15. %6 Y_2O_3 katkılı $LaBO_3$ bileşiğinin FTIR spektrum deseni



Şekil 4.16. %9 Y₂O₃ katkılı LaBO₃ bileşiğinin FTIR spektrum deseni



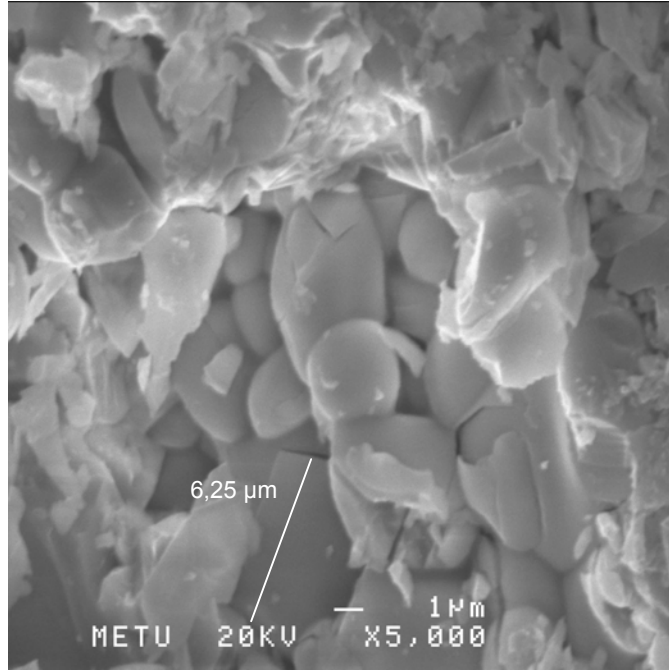
Şekil 4.17. %12 Y₂O₃ katkılı LaBO₃ bileşiğinin FTIR spektrum deseni



Şekil 4.18. %15 Y₂O₃ katkılı LaBO₃ bileşiğinin FTIR spektrum deseni

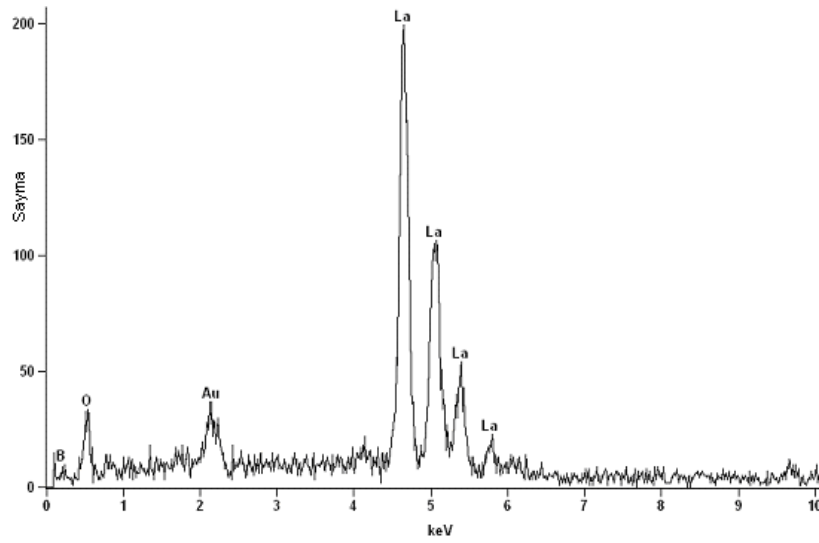
Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de farklı oranlarda Y₂O₃ bileşiği katkılanmış LaBO₃ bileşiğine ait FTIR spektrum desenleri görülmektedir. Borat grubuna ait olduğu bilinen titreşim modlarında farklılaşma olmamıştır.

4.4. SEM VE EDX Sonuçları

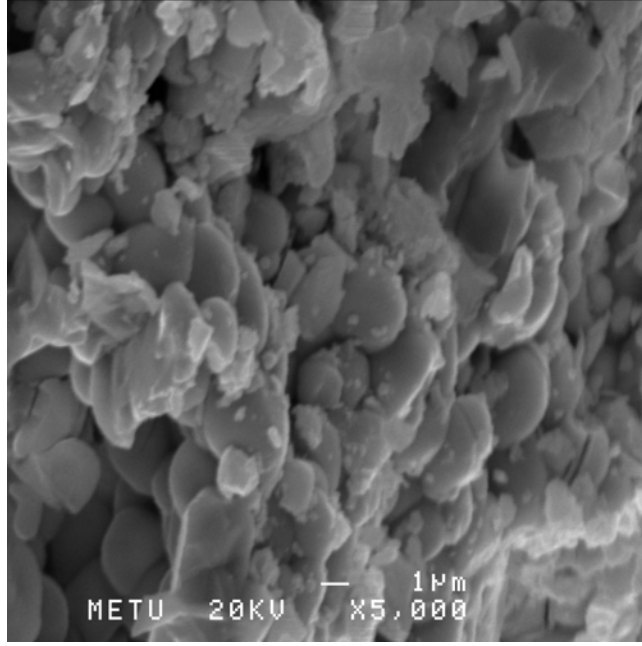


Şekil 4.19. LaBO₃ bileşiği SEM görüntüsü

Tek kristal çalışması için uygun kristal boyutu 0,1 mm - 0,5mm arasındadır. Şekil 4.19'da görülen kristalin boyutu 6,25 μm olarak hesaplanmıştır. Bu boyut tek kristal çalışması için uygun bir boyut değildir.



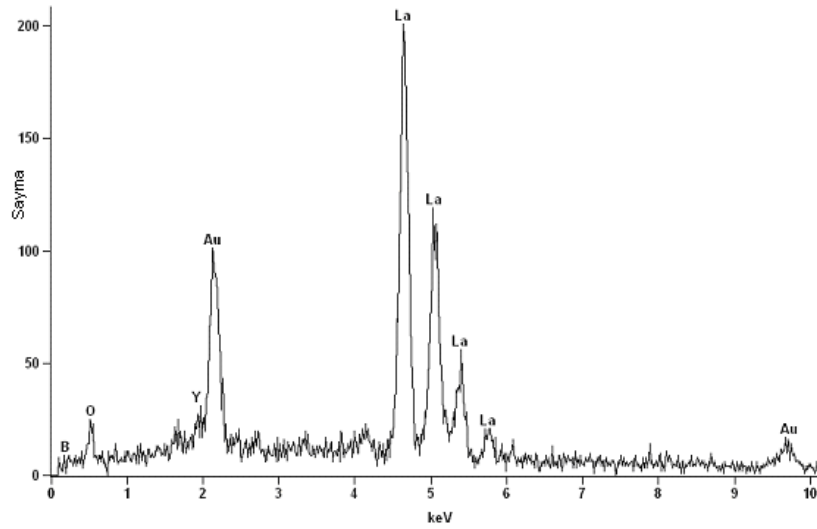
Şekil 4.20. LaBO₃ bileşiği EDX spektrumu



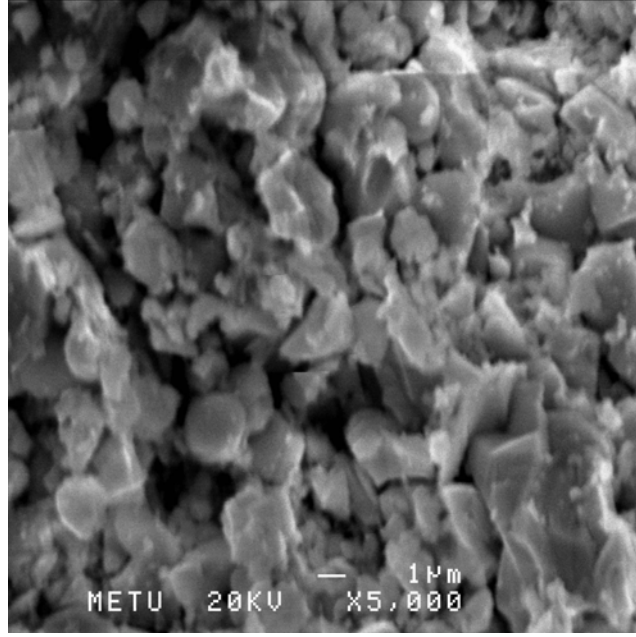
Şekil 4.21. %3Y₂O₃ katkılı LaBO₃ bileşiği SEM görüntüsü

Çizelge 4.8. %3Y₂O₃ katkılı LaBO₃ bileşiğinin EDX analizi

<i>Element</i>	<i>% Ağırlık Konsantrasyonu</i>	<i>% Atom Konsantrasyonu</i>
<i>Y</i>	5.03	7.64
<i>La</i>	94.97	92.36



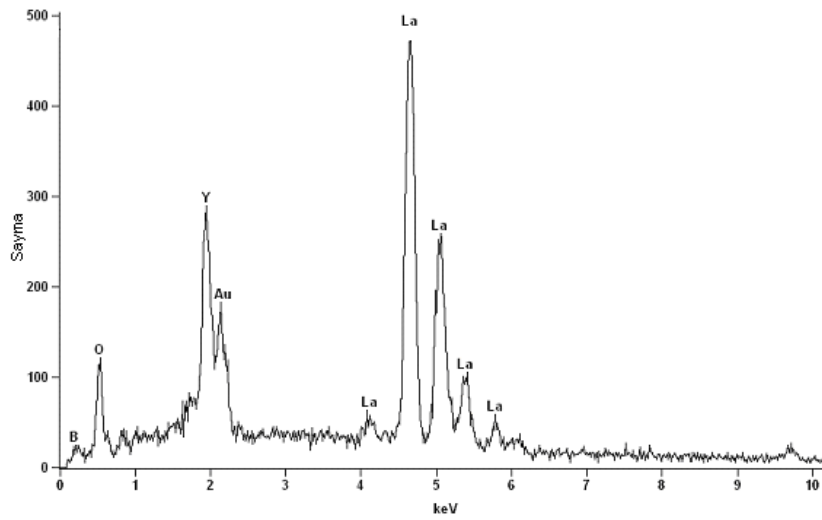
Şekil 4.22. %3Y₂O₃ katkılı LaBO₃ bileşiğinin EDX spektrumu



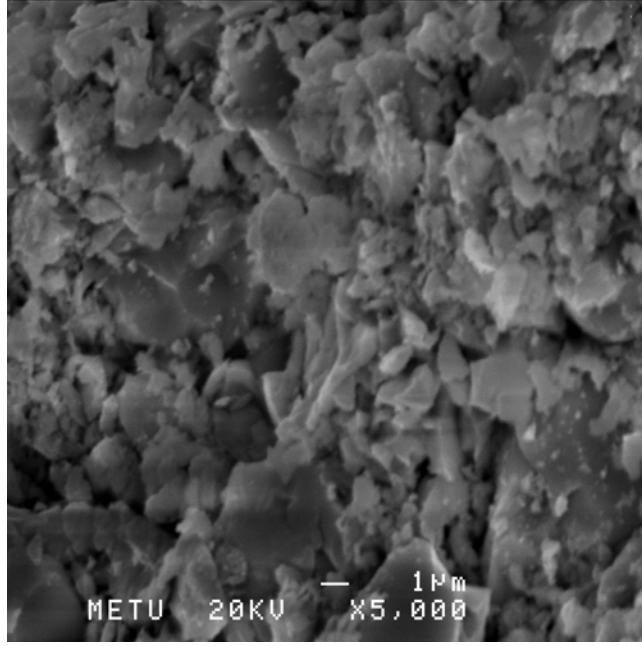
Şekil 4.23. %9Y₂O₃ katkılı LaBO₃ bileşiği SEM görüntüsü

Çizelge 4.9. %9Y₂O₃ katkılı LaBO₃ bileşiğinin EDX analizi

<i>Element</i>	<i>% Ağırlık Konsantrasyonu</i>	<i>% Atom Konsantrasyonu</i>
<i>Y</i>	23.11	31.95
<i>La</i>	76.89	68.05



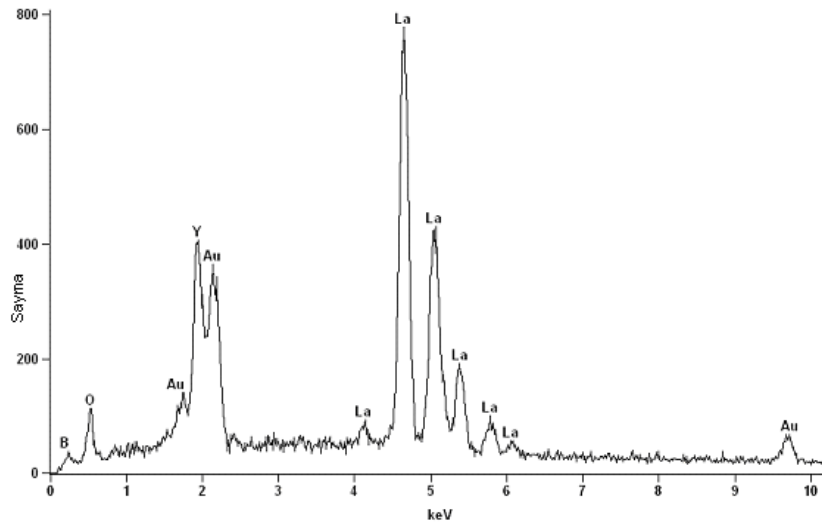
Şekil 4.24. %9Y₂O₃ katkılı LaBO₃ bileşiğinin EDX spektrumu



Şekil 4.25. %15Y₂O₃ katkılı LaBO₃ bileşiği SEM görüntüsü

Çizelge 4.10. %15Y₂O₃ katkılı LaBO₃ bileşiğinin EDX analizi

<i>Element</i>	<i>% Ağırlık Konsantrasyonu</i>	<i>% Atomik Konsantrasyon</i>
Y	25.12	34.39
La	74.88	65.61

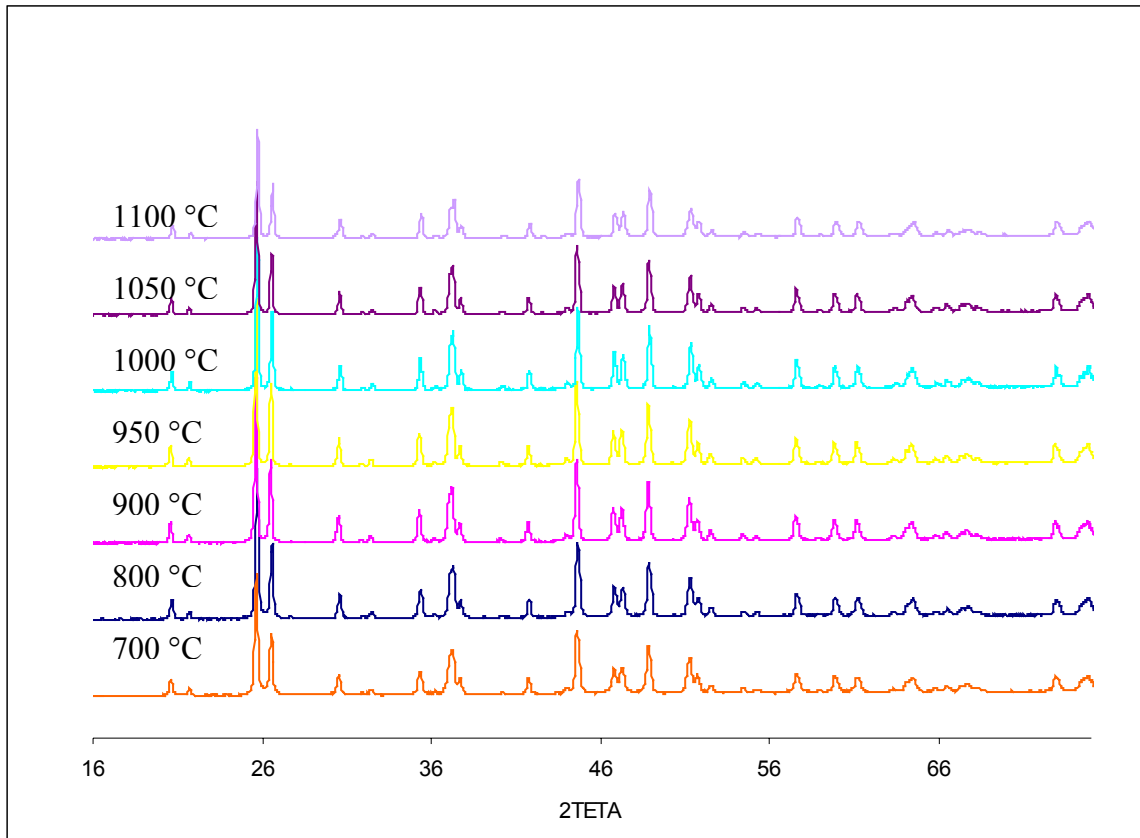


Şekil 4.26. %15Y₂O₃ katkılı LaBO₃ bileşiği EDX spektrumu

Şekil 4.19, Şekil 4.21, Şekil 4.23, ve Şekil 4.25 olmak üzere, SEM fotoğrafları incelendiğinde LaBO_3 bileşiğinin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Farklı oranlarda katılan Y_2O_3 , yapıda herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır. Ancak Y_2O_3 bileşiğinin yüzdesi, karışım içerisinde arttıkça toz zerreciklerinin boyutlarında küçülme, ufalanma olduğu görülmektedir. Karışım SEM resimlerde camlaşma veya erime gibi etkileşimler görülmemektedir. EDX analizlerinde ise atomik ağırlıkları yüksek olan Y ve La elementleri tespit edilmiştir, LaBO_3 bileşiğinin Y_2O_3 bileşiği ile katılanma oranı arttıkça Y elementinin karışım içerisindeki atomik konsantrasyon yüzdesi de artmaktadır. Bu artış EDX spektrumlarında da görülmektedir. EDX Spektrumunda görülen altın elementine ait pik, örneklerin analizi sırasında altın ile astarlanma yapıldığı için ortaya çıkmaktadır.

5. SONUÇ

Bu çalışmada La_2O_3 ve H_3BO_3 bileşikleri katı hal tepkimesine sokularak LaBO_3 bileşiği elde edilmiştir. LaBO_3 bileşiği 700 °C den başlayan sıcaklıklardan itibaren 1100 °C' ye kadar düzgün bir kristal yapı sergilemiştir. Bu sıcaklık aralığında elde edilen XRD desenleri 12-0762 kart numaralı lantanborat bileşiği ile örtüşmektedir. Buna göre LaBO_3 bileşiğinin kristal şekli ortorombik ve birim hücre parametreleri $a=5,8720 \text{ \AA}$, $b=8,2570 \text{ \AA}$, $c=5,1070 \text{ \AA}$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ dir. Bu netice Ek B' de yer alan crsfire programının çalıştırılmasıyla elde edilen netice ile de uyuşmaktadır. Programın önerdiği kristal sistemi de ortorombik ve birim hücre parametreleri $a=10.2090 \text{ \AA}$, $b=8.2515 \text{ \AA}$, $c=5.8714 \text{ \AA}$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ dir.

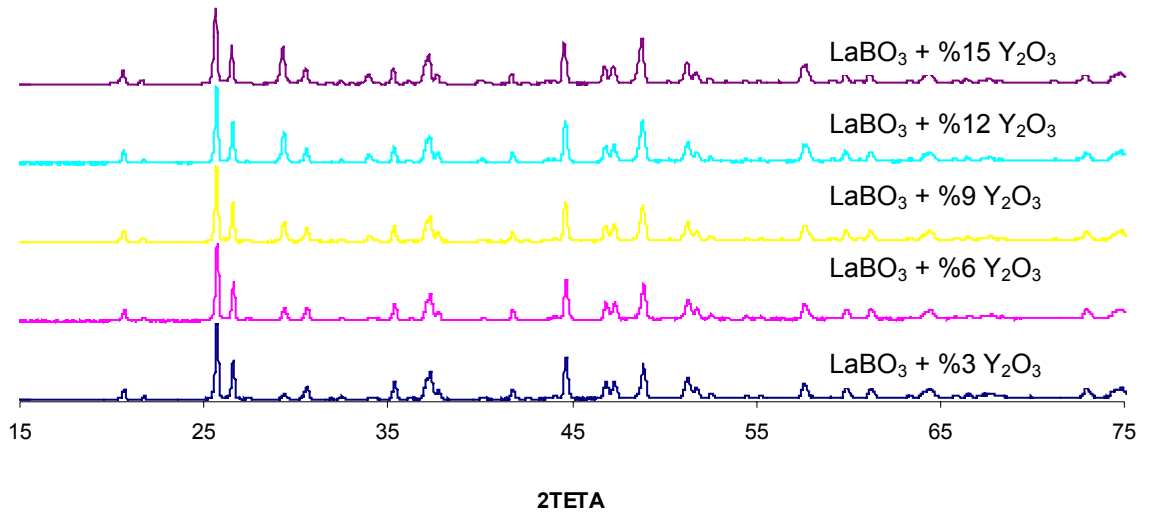


Şekil 5.1. Değişik sıcaklıklarda 5 saat süreyle fırınlanmış örneklere ait XRD desenlerinin karşılaştırması

700 °C, 800 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C ve 1100 °C sıcaklıklarda 5 saat süreyle fırınlanmış örneklere ait XRD desenlerinin karşılaştırması Şekil

5.1'de görülmektedir. Piklerin açısıl konumlarında değişiklik meydana gelmemiştir. Bu da bize birim hücre parametresinde değişiklik olmadığı sonucuna ulaştırmaktadır.

Elde edilen borat bileşiği 1200 °C sıcaklıkta ise camlaşarak kroze içerisinde alınamayacak kadar sertleşmiştir ve açık yeşil bir renk almıştır. Ayrıca bileşiğe farklı oranlarda katkılanan Y_2O_3 bileşiği de $LaBO_3$ bileşiğinin yapısında herhangi bir değişime sebep olmamıştır.

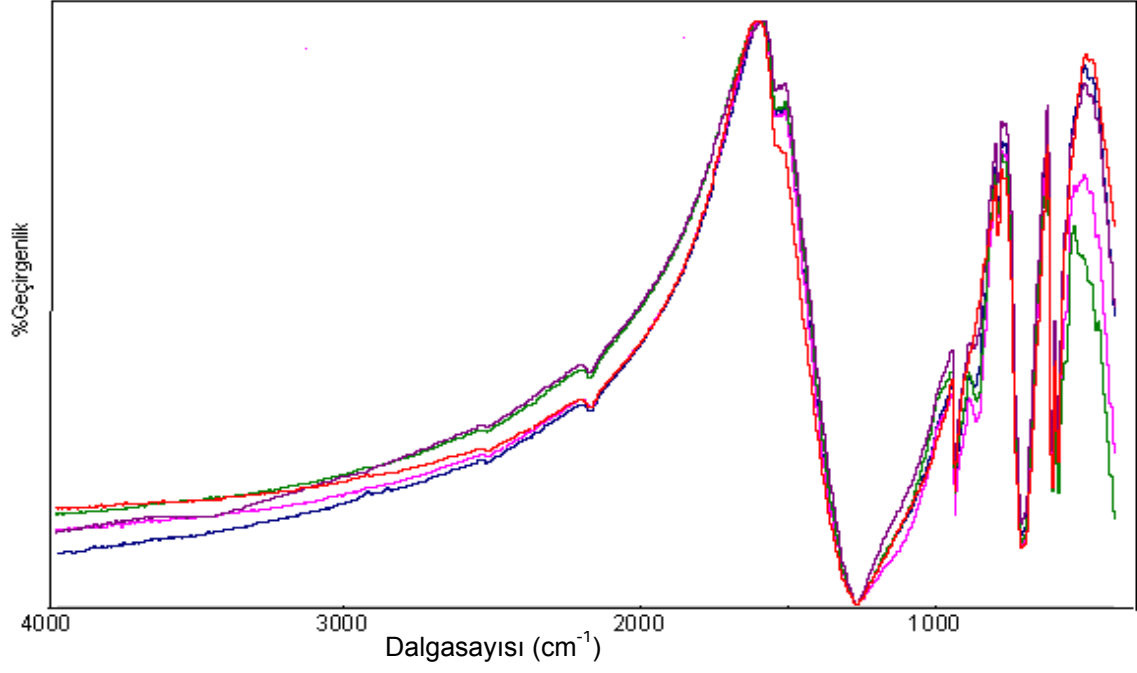


Şekil 5.2. %3, %6, %9, %12 ve %15 oranlarında Y_2O_3 bileşiği ile katkılanmış $LaBO_3$ bileşiklerinin karşılaştırması

Şekil 5.2 de Y_2O_3 bileşiğinin $LaBO_3$ ile yeni bir yapı oluşturmadığı görülmüştür. 900°C deki fırınlama işlemi bu bileşikler arasında herhangi bir katı hal tepkimesinin oluşması için yeterli olamamıştır. Beklendiği gibi karışım içerisindeki Y_2O_3 bileşiği miktarı arttıkça XRD desenlerinde de Y_2O_3 bileşiğine ait piklerin şiddeti artmaktadır. Y elementi yapıya girmeyerek $LaBO_3$ kristal yapısında arayer safsızlığı olarak kendini göstermektedir. Kristal düzlemleri arasına girerek safsızlık oluşturmaktadır.

Borat grubunun sahip olduğu titreşim modları, FTIR deseninde gözlemlenmiştir ve farklı oranlarda katkılanan Y_2O_3 bileşiği, boratın titreşim modlarında herhangi bir

değişikliğe sebep olmamıştır. Bu iki bileşiğin kimyasal tepkimeye girmediği Şekil 5.3'de IR spektrum sonuçları ile de gözlenmiştir.



Şekil 5.3. Farklı oranlarda Y₂O₃ katkılı LaBO₃ bileşiklerinin FTIR Spektrum desenleri

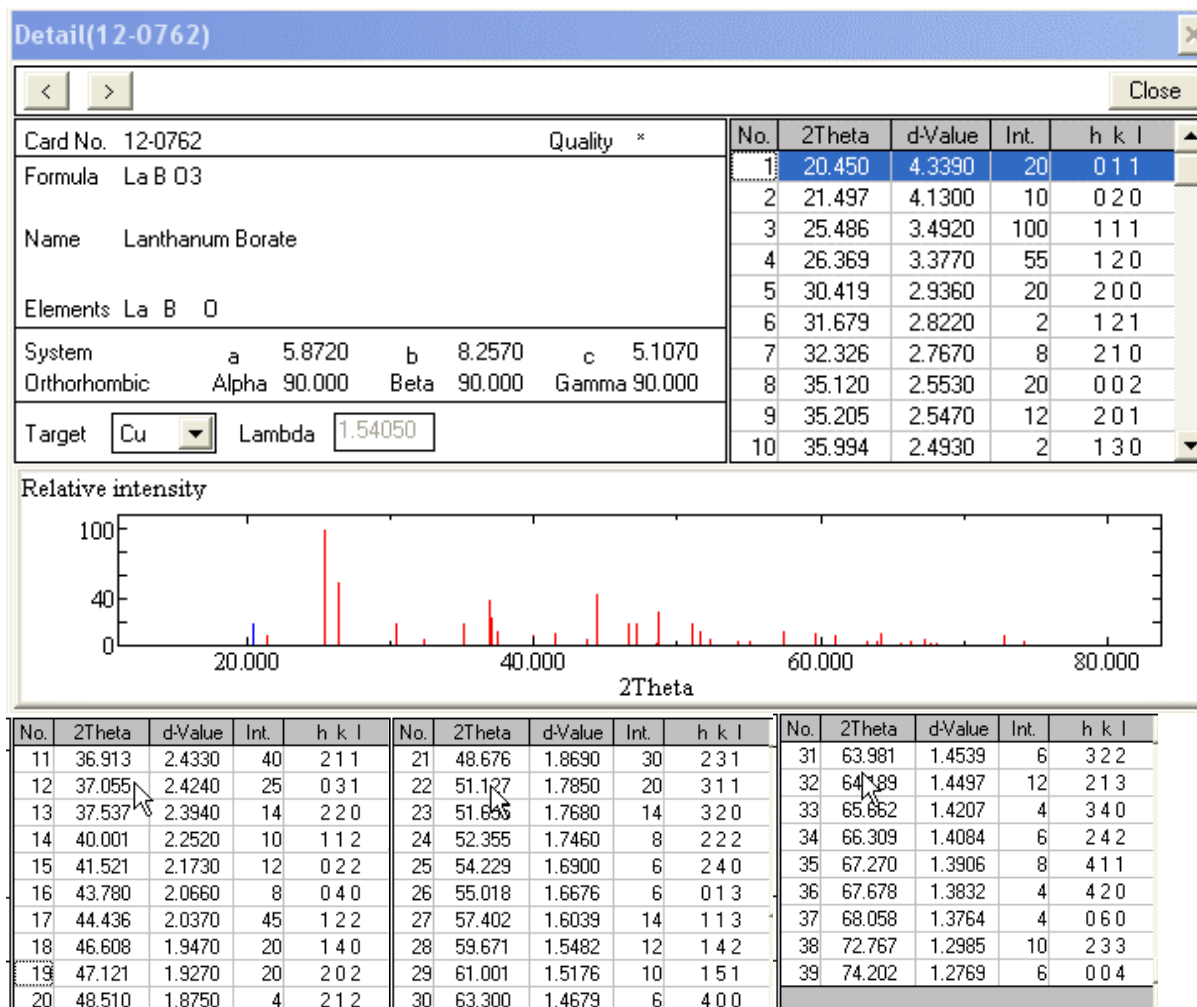
SEM fotoğrafları incelendiğinde LaBO₃ bileşiğinin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Türkiye Bor Mineralleri Envanteri, MTA, no:162, Ankara, 1976.
- [2] Çalık, A., 2002, Türkiye'nin Bor Madenleri ve Özellikleri, Mühendis ve Makine, Sayı 508, http://www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2002/mayis/guncel_turkiye_bor.htm
- [3] Lemanceau, S., Bertrand-Chadeyron, G., 1999, Synthesis and Characterization of H- $LnBO_3$ Orthoborates ($Ln= La, Nd, Sm, and Eu$), Journal of Solid State Chemistry 148 (1999), 229-235.
- [4] Becker, P., 1998, Borate Materials in Nonlinear Optics, Advanced Materials, 10, No. 13.
- [5] Cullity, B. D. and Stock, S.R., 2001, Elements of X-Ray Diffraction, Third edition, Addison-Wesley
- [6] Khan, Faiz M., The Physics of Radiation Therapy, Williams&Wilkin
- [7] Tatar, L. 1999, Tek Çekirdekli, İki Çekirdekli, Üç Çekirdekli ve Dört Çekirdekli Çinko Komplekslerinin X-ışınları Kırınımı ile Kristal ve Molekül Yapı Araştırmaları, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [8] Azaroff, Leonid V., 1985, The Powder Method in X-ray crystallography, McGraw-Hill.
- [9] X-ray powder diffraction, USGS science for a changing world, <http://pubs.usgs.gov/info/diffraction/html/index.html>
- [10] Geometry of the powder diffractometer, www.gly.uga.edu/schroeder/geol6550/XRD.htm
- [11] Toreki, R., Powder X-ray Diffractometers, <http://www.ilpi.com/inorganic/glassware/xrd.html>
- [12] UROK2002 Temel Radyoterapi, Radyasyon Fiziği ve Radyobiyoloji Kurs Kitapçığı, 19 Nisan 2002, Kuşadası.
- [13] Connolly, James R., 2005, Introduction to X-ray Powder Diffraction, www.unm.edu/xrd/xrdclass/01-XRD-Intro.pdf
- [14] Pecharsky, V.K. and Zavalij, P.Y. 2005. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Springer Science Business Media Inc.
- [15] International Union of crystallography, www.iucr.org

- [16] Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)
<http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>
- [17] Özdemir, Z., 2005, Synthesis and Characterization of Metal Doped Lithium Triborate as a Thermoluminescent Material, Doktora Tezi, ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara
- [18] Elster, Allen D., 1989, Energy-dispersive X-ray Microscopy to Trace Godolinium in Tissues, Raiology 173 (1989), 868-870
- [19] Alpert, Nelson L., 1970, IR Theory and practice of infrared spectroscopy, New York.
- [20] Chong, R., 1971, Basic Principles of Spectroscopy, McGraw-Hill
- [21] Davies, Mansel Morris, 1963, Infra-red Spectroscopy and Molecular Structure: an outline of the principles
- [22] Huppertz, H., 2002, High-pressure preparation crystal structure and properties of the new rare-earth oxoborate β -Dy₂B₄O₉, Journal of Solid State Chemistry 170 (2003), 320-329.
- [23] Gülensoy, H., Teberdar, T., Tunelit Minerali ile Yapılan Katı Cisim Reaksiyonları,
http://www.mta.gov.tr/mta_web/kutuphane/mtadergi/79_6.pdf
- [24] Yılmaz, S., Güldeste, A., Tezcan, M., 2001, X-ışınları difraksiyonu ile C₂₀H₁₉O₇N Bileşiğinin Kristal Parametrelerinin Belirlenmesi, Erciyes Üniversitesi FBD 17 (1-2), 79-85.
- [25] The Powder Method, Matter, University of Liverpool,
www.matter.org.uk/diffraction/x-ray/powder_method.htm
- [26] David, William I. F., 2002, Structure determination from powder diffraction data, Oxford.
- [27] Ediz, N., Özday, H., 2001, Bor Mineralleri ve Ekonomisi, D.P.Ü. FBE Dergisi, Sayı 2, Kütahya
- [28] Seyyidoğlu, S., 2003, High Temperature Chemistry of Some Borophosphates, Phase Relations and Structural Studies, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.
- [29] Wu, L., Wang, C., Chen, X.L., 2003, Ab initio structure determination of new compound Li₄CaB₂O₆, Journal of Solid State Chemistry (Article in press), www.sciencedirect.com

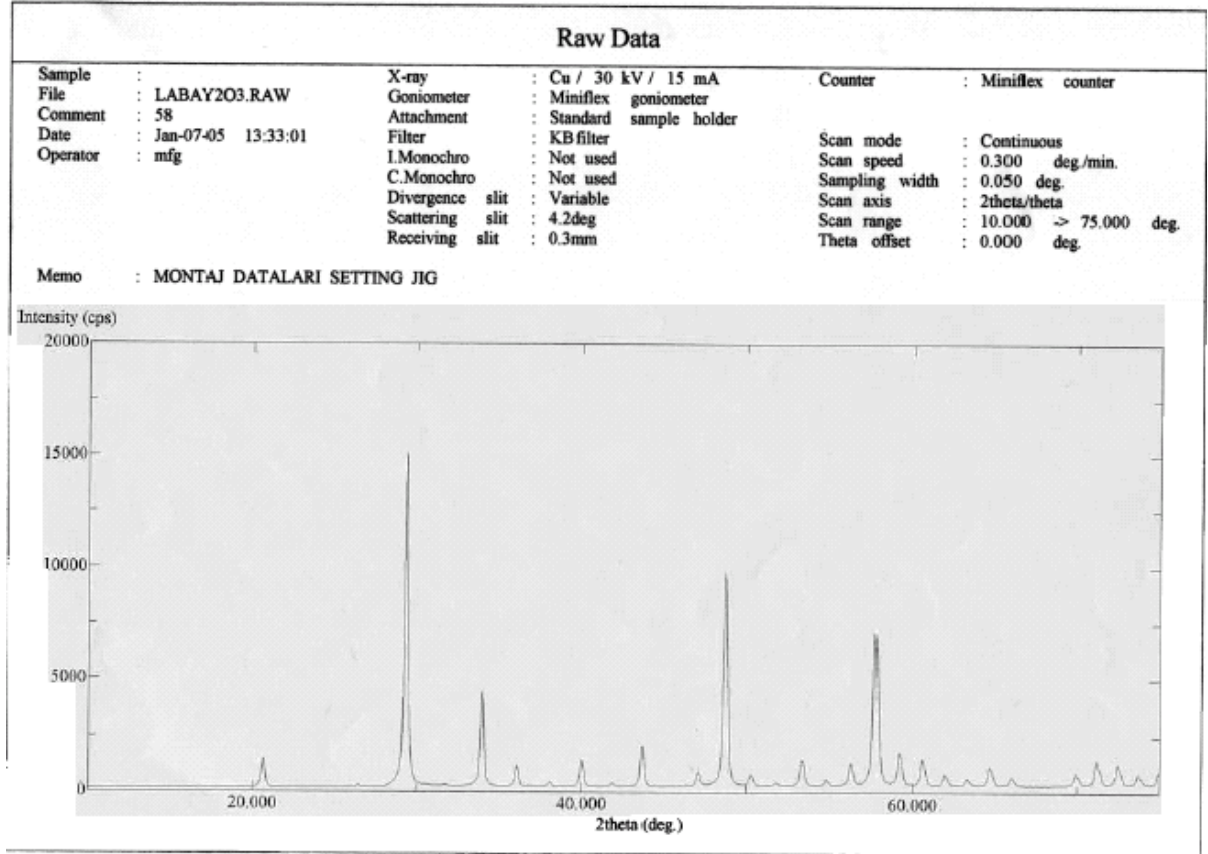
EK A. 12-0762 NUMARALI ICDD KARTI



EK B. LANTANBORAT BİLEŞİĞİ CRSYFIRE PROGRAMI SONUCLARI

I20	Merit	IndexProg	Pedig	Volume	V/V1	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	V/RV	BL	a	b	c	alpha	beta	gamma
20	12.2	DICVOL91/log	Ort__1	494.602	1.00	5.8714	8.2515	10.2090	90.000	90.000	90.000	494.605	1.00	P	10.2090	8.2515	5.8714	90.000	90.000	90.000
20	9.1	DICVOL91/log	Mon__4	494.494	1.00	5.8726	8.2503	10.2062	90.000	90.043	90.000	494.498	1.00	P	10.2062	8.2503	5.8726	90.000	90.043	90.000
20	8.2	DICVOL91/log	Mon__6	494.796	1.00	5.1050	8.2541	11.7425	90.000	90.034	90.000	494.798	1.00	P	12.8070	8.2541	5.1050	90.000	113.525	90.000
20	8.2	DICVOL91/log	Mon__2	494.732	1.00	5.1051	8.2538	11.7412	90.000	90.000	90.031	494.733	1.00	P	8.2538	11.7412	5.1051	90.000	90.031	90.000
20	8.1	DICVOL91/log	Mon__7	494.513	1.00	5.8729	8.2500	10.2063	90.000	90.060	90.000	494.509	1.00	P	11.7807	8.2500	5.8729	90.000	119.962	90.000
20	8.0	DICVOL91/log	Mon_11	494.490	1.00	5.8719	8.2507	10.2068	90.046	90.000	90.000	494.491	1.00	P	13.1194	5.8719	8.2507	90.000	128.923	90.000
20	8.0	DICVOL91/log	Mon__3	494.461	1.00	5.8718	8.2501	10.2071	90.045	90.000	90.000	494.462	1.00	P	10.2071	5.8718	8.2501	90.000	90.045	90.000
20	7.9	DICVOL91/log	Mon_10	494.263	1.00	5.8699	8.2486	10.2081	90.000	90.000	90.078	494.260	1.00	P	10.1175	10.2081	5.8699	90.000	125.385	90.000
20	7.7	DICVOL91/log	Mon__1	494.248	1.00	5.8697	8.2486	10.2083	90.000	90.000	90.081	494.253	1.00	P	8.2486	10.2083	5.8697	90.000	90.081	90.000
20	7.3	DICVOL91/log	Mon_12	494.876	1.00	5.1043	8.2560	11.7433	90.045	90.000	90.000	494.874	1.00	P	14.3603	5.1043	8.2560	90.000	125.139	90.000
20	7.0	DICVOL91/log	Mon__8	494.765	1.00	5.1048	8.2526	11.7444	90.000	90.000	90.048	494.766	1.00	P	9.7002	11.7444	5.1048	90.000	121.705	90.000
20	6.9	DICVOL91/log	Mon__5	494.774	1.00	5.1049	8.2514	11.7460	90.000	90.073	90.000	494.771	1.00	P	11.7460	8.2514	5.1049	90.000	90.073	90.000
20	6.7	DICVOL91/log	Mon__9	496.128	1.00	5.8756	8.2493	10.2359	90.000	90.209	90.000	496.123	1.00	P	11.8209	8.2493	5.8756	90.000	120.014	90.000
19	9	TREOR90/log	Hex__1	989.418	2.00	8.2502	11.7677	11.7677	120.000	90.000	90.000	989.414	1.00	P	11.7677	11.7677	8.2502	90.000	90.000	120.000

EK C. Y₂O₃ BİLEŞİĞİNİN XRD DESENİ



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Esra EKER

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Yılı : 20 Şubat 1979

Medeni Hali : Bekar

Eğitim Durumu:

Lise 1993-1997 Aydınlikevler Lisesi

Lisans 1998-2003 Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Fizik Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil: İngilizce

İş Tecrübesi:

2005-..... : Satış Mühendisi / AMS Tıbbi Cihaz İmalat İhracat Ltd. Şti.