

**YENİ Eu³⁺ VE Tb³⁺ KATKILI FOTOVOLTAİK
HÜCRELERİN TASARIMI VE ELEKTRONİK
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE TEORİK BİR ÇALIŞMA**

**A THEORETICAL STUDY ON DESIGN AND
ELECTRONIC PROPERTIES OF NOVEL Eu³⁺ AND Tb³⁺
DOPED PHOTOVOLTAIC CELLS**

EROL MAZHAR AKSOY

DOÇ. DR TUĞBA TÜĞSÜZ ARİFİOĞLU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2023

ÖZET

YENİ Eu^{3+} VE Tb^{3+} KATKILI FOTOVOLTAİK HÜCRELERİN TASARIMI VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE TEORİK BİR ÇALIŞMA

EROL MAZHAR AKSOY

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Tuğba TÜĞSÜZ ARİFİOĞLU

Haziran 2023, 90 sayfa

Lantanit katyonlarının (Ln^{3+}) emisyonları izinsiz f-f geçişlerinin gözlenebildiği, çevre tarafından etkilenmeyen dar ve elemente özgü dalga boylarıyla çok ilgi çekicidir. Bu izinsiz geçişlerin düşük absorbanası ve uzun ışıldama ömürleri vardır. Evropiyum (Eu^{3+}) ve Terbiyum (Tb^{3+}) iyon lüminesansı, sulu fazda kompleks oluşumuyla veya katı veya sert bir matrise katkılanarak artırılır, her ikisi de tipik olarak uzun ömürlü keskin ve şiddetli emisyon bantları verir. Cam matrisi SiO_2 ve diğer inorganik oksitlerden oluşur; B_2O_3 ve ZnO 'nun eklenmesi, camın fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirerek matrisi değiştirir. Işıldayan camlar, renkli camlar olarak artan ticari ilgiyi çekmektedir. Camlarda çözünen metal oksitler, kullanılan oksitlere özgü belirli dalga boyu aralıklarındaki ışınları emer. Eu^{3+} ve Tb^{3+} uzun süreli ışığa verebilecekleri için seçilmiştir. Katı matris olan cam üzerinde UV ışınmasıyla elektronlar (-) ve boşluklar (+) oluşur. SiO_2 , B_2O_3 ve ZnO karışımından oluşan camda bu foto- indüklenmiş elektronlar ve delikler, camda bulunan elektronik bölgede kararlı bir şekilde tutulur ve daha sonra Evropiyum veya Terbiyum bu elektronlar (-) ve delikler (+) arasındaki rekombinasyon sürecinde ışığa yapar. Ayrıca

lantanit iyon katkılı oksit camın ışınma mekanizması bilinmemektedir. Biz bu tez çalışmamızla, hesapladığımız elektronik geçişler ve sınır orbital yaklaşımıyla bu mekanizmayı ilk olarak açıkladık.

Lantanit elementlerinin teorik kimyasal hesaplamaları, f orbitalleri içerdiklerinden dolayı oldukça zordur ve onlar hakkındaki hesaplama temel setleri oldukça sınırlıdır ve yeni geliştirilmektedir. Bu çalışmada Evropiyum ve Terbiyum için son yıllarda geliştirilen 2 ayrı hesaplama temel seti seçilmiş, denemeler sonucunda Stuttgart temel seti modifiye edilmiştir. Temel set seçiminde, (1-10) su koordinasyonlu lantanit komplekslerinin optimizasyonları yapılmıştır, Eu^{3+} ve Tb^{3+} için 8'li veya 9'lu koordinasyonlarının kararlı olduğu kompleks yapıları bulunmuştur. Kararlı kompleks yapısı bulunduktan sonra, bunun üzerinden TD-DFT metoduyla emisyon spektrumları hesaplanarak deneysel sonuçlarla teorik hesaplamalar karşılaştırılmıştır. Deneysel değerlerle en doğru sonucu veren temel set, modifiye ettiğimiz Stuttgart temel seti sonraki hesaplamalarda kullanılmak üzere seçilmiştir.

$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ karışımli camın Eu^{3+} ve Tb^{3+} ile etkileşiminin teorik kimyasal hesaplamaları için tek tek ZnO, B_2O_3 ve SiO_2 küme yapıları hesaplanmış, lantanit iyonlarıyla etkileşimleri modellenmiş, elektron iletimi için gerekli olan iyonlaşma potansiyelleri, elektron afiniteleri, kimyasal sertlikleri, elektron hole reorganizasyon enerjisi, elektron aktarım reorganizasyon enerjisi ve homo-lumo aralıklarının hesaplamaları yapılmıştır. Lantanit katkıli kümelerin emisyon spektrumlarının hesaplamalarında zamana bağımlı TD-DFT metodu ile TPSSh hibrit fonksiyoneli kullanılmıştır. Hesaplanan emisyon dalga boyları deneysel değerlerle uyumlu bulunmuştur.

Cam tabakası UV ışığını absorpladıktan sonra görünür bölgede ışınma yapacaktır. Bu dalga boyundaki ışınma, pencere plastiğinin kenarına yönlendirilecek ve burada şeffaf güneş panelindeki ince PV güneş pili şeritleri bunu elektriğe dönüştürecektir. Böylece ışınmalı camdan tek başına elektrik üretilecektir. Bu tez çıktılarından, önerilen lantanit katkıli cam mekanizması her güneş piline entegre edilebildiği için hibrit güneş pilleri olarak ek verim katkısı yapacağı öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Europiyum, Terbiyum, cam, fotovoltaik, DFT, TD-DFT.

ABSTRACT

A THEORETICAL STUDY ON DESIGN AND ELECTRONIC PROPERTIES OF NOVEL Eu^{3+} AND Tb^{3+} DOPED PHOTOVOLTAIC CELLS

Erol Mazhar AKSOY

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Tuğba TÜĞSÜZ ARİFİOĞLU

June 2023, 90 pages

Emissions of lanthanide cations (Ln^{3+}) are very interesting, with narrow and element-specific wavelengths unaffected by the environment, where unauthorized f-f transitions can be observed. These intrusions have low absorbance and long luminescence lifetimes. Europium (Eu^{3+}) and Terbium (Tb^{3+}) ion luminescence is enhanced by complex formation in the aqueous phase or by doping into a solid or hard matrix, both yielding sharp and intense emission bands that are typically long lasting. The glass matrix consists of SiO_2 and other inorganic oxides; The addition of B_2O_3 and ZnO changes the matrix, changing the physical and chemical properties of the glass. Luminescent glasses are attracting increasing commercial interest as colored glasses. Metal oxides dissolved in glasses absorb radiation in certain wavelength ranges specific to the oxides used. Eu^{3+} and Tb^{3+} were chosen because they can give long-term radiation. Electrons (-) and holes (+) are formed by UV radiation on glass, which is a solid matrix. In glass consisting of a mixture of SiO_2 , B_2O_3 and ZnO , these photo-induced electrons and holes are stably held in the electronic region of the glass, and then Europium or Terbium radiates in the

recombination process between these electrons (-) and holes (+). In addition, the glow mechanism of lanthanide ion doped oxide glass is unknown. In this thesis, we first explained this mechanism with the electronic transitions and boundary orbital approach.

Theoretical chemical calculations of lanthanide elements are quite difficult as they contain f orbitals, and the computational basis sets about them are quite limited and are newly developed. In this study, two different computational basis sets developed in recent years for Europium and Terbium were selected, and the Stuttgart basis set was modified as a result of the trials. In the basis set selection, optimizations of (1-10) water coordinated lanthanide complexes were made, and complex structures which stable 8- or 9-coordinates were found for Eu^{3+} and Tb^{3+} . After the stable complex structure was found, the emission spectra were calculated with the TD-DFT method and the experimental results were compared with the theoretical calculations. The basis set that gives the most accurate result with the experimental values, the modified Stuttgart basis set was chosen to be used in the next calculations.

For the theoretical chemical calculations of the interaction of $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ mixed glass with Eu^{3+} and Tb^{3+} , individual ZnO, B_2O_3 and SiO_2 cluster structures were calculated, their interactions with lanthanide ions were computed. The ionization potentials required for electron transmission, electron affinities, chemical hardness, electron hole reorganization energy and homo-lumo gaps were calculated. Time dependent TD-DFT method and TPSSh hybrid functional were used in the calculation of emission spectra of lanthanide doped clusters. The calculated emission wavelengths were found to be in agreement with the experimental values.

After the glass layer absorbs the UV light, it will glow in the visible region. This wavelength of radiation will be directed to the edge of the window plastic where the thin strips of PV solar cells in the transparent solar panel convert it into electricity. Thus, electricity will be produced from the luminous glass alone. From the outputs of this thesis, it is predicted that the proposed lanthanide doped glass mechanism can be integrated into each solar cell, and will contribute an additional efficiency as hybrid solar cells.

Keywords: Europium, Terbium, glass, photovoltaic, DFT, TD-DFT.

TEŞEKKÜR

Akademik hayatıma olduğu kadar tek sahip olduğuma da son vermeye karar vermişken; çalıştığımız ışıldayan güneş pili camı gibi karanlıkta üzerime ışıldayan, bana umarım doğacak şafağa kadar son bir can elektriği veren, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, beraber çalışmaktan her daim onur duyacağım tez danışmanım sayın Doç. Dr. Tuğba Tügsüz Arifioğlu'na ve kendi ailemden ayırmayacağım ailesine ilelebet müteşekkir kalacağım.

Hacettepe Üniversitesi'ne geldiğimde farklı akademik branştan olmama rağmen, benim cehaletimi mazur görerek teorik kimya olduğu kadar tüm kimya dallarında bilgilerini esirgemeyen sayın Prof. Dr. Fatma Sevin Düz'e, Prof. Dr. Bülent Düz'e, Prof. Dr. Serdar Abacı'ya, Prof. Dr. Ahmet Nedim Ay'a, Prof. Dr. Uğur Bozkaya'ya, bölüm başkanımız Prof. Dr. Nurşen Altuntaş Öztaş'a ve bölümdeki tüm öğretmenlerime bana sabırlarından ve desteklerinden ötürü minnet duyarım.

Bugüne kadar gelmiş ve devam edecek Ankara serüvenimde beni yalnız bırakmayan HÜBKFT'ye, çalışkan Kimya Bölümü öğrencileri Merve Akbaba'ya, Ali Arda Coşturoğlu'na ve Yağmur Demirpolat'a, ev arkadaşlarım Ömer Orkun Oktay ve Özgecan Zavar'a zor zamanlarımda tebessüm kaynağı olduklarından teşekkür ederim.

Adlarını aldığım rahmetli dedelerim Erol Çarkgil ve Dr. Mazhar Sadık Aksoy'a, dualarıyla hiç yalnız bırakmadığını hissettiğim canım anneannem Yıldız Çarkgil'e, güvenle sırtımı yasladığım babam Hasip Can Aksoy'a, şefkatini ve emeğini hiçbir zaman esirgemeyen annem Münevvere Çarkgil Aksoy'a, abisinin zuzusu yaşam kaynağım olan kardeşim Evrim Naz Aksoy'a ve arkamda duran tüm aileme canımdan çok teşekkür ederim.

Bu araştırmada yer alan kısmi nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

Erol Mazhar AKSOY

Haziran 2023, Ankara

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Lantanitler	3
2.1.1. Eu ³⁺ ve Tb ³⁺ İyonlarının Sulu Faz ve Katı Matrise Koordinasyon Özellikleri.....	6
2.2. Çinko Oksit (ZnO), Silisyum Oksit (SiO ₂) ve Bor Oksit (B ₂ O ₃).....	10
2.2.1. Çinko Oksit ZnO	10
2.2.2. Silisyum Oksit SiO ₂	13
2.2.3. Bor Oksit B ₂ O ₃	15
2.3. Fotovoltaikler	19
2.3.1. Transparan Fotovoltaikler	20
2.3.2. Lantanit Katkılı Fotovoltaikler.....	22
2.4. Teorik Hesaplamalar	24
2.4.1. Moleküler Mekanik (MM) Yöntemi	25
2.4.2. Kuantum Mekanik (QM) Yöntemi.....	25
2.4.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT).....	26
2.4.4. Temel Kümeler (Basis Sets).....	27
3. HESAPLAMA METOTLARI	30
3.1. Programlar	30
3.1.1. Metotlar	30
3.1.2. Eşitlikler	31

4. SONUÇLAR.....	33
4.1. Eu^{3+} Ve Tb^{3+} Su Koordinasyonları İle Uygun Temel Setin Belirlenmesi	33
4.2. ZnO Kümeleri, Eu^{3+} ve Tb^{3+} ZnO Koordinasyonları	38
4.3. B_2O_3 Kümeleri, Eu^{3+} ve Tb^{3+} B_2O_3 Koordinasyonları.....	44
4.4. SiO_2 Kümeleri, Eu^{3+} ve Tb^{3+} SiO_2 Koordinasyonları	46
4.5. Lantanit yüklenmiş Cam yapısı Kümelerinin Emisyonları.....	50
4.6. Lantanit Yüklenmiş Cam Yapılarının Fotovoltaik Pil Olarak Tasarlanması.....	52
5. YORUM.....	53
6. KAYNAKLAR	55
EK 1	67
ÖZGEÇMİŞ	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Basit PV Hücresi Yapısı ve Simgesi.....	1
Şekil 2.1. Lantanit komplekslerinde luminesans	5
Şekil 2.2. Trivalent Lantanit İyonlarının Enerji Seviyeleri.....	9
Şekil 2.3. ZnO kristal yapıları (a) Rocksalt, (b) Zinc blende, (c) Wurtzite.	11
Şekil 2.4. SiO ₂ Yapıları, (a) Kristal Yapısı (Quartz), (b) Amorf Yapısı (Cam).....	14
Şekil 2.5. Bor Oksit'in Yapıları (a) Amorf (b) α - B ₂ O ₃ (B ₂ O ₃ -I) (c) β - B ₂ O ₃ (B ₂ O ₃ -II) kristal yapıları	16
Şekil 2.6. Transparan Güneş Panelleri	20
Şekil 2.7. Şeffaf Işıldayan Güneş Yoğunlaştırıcı (TLSC) Şeması.....	22
Şekil 4.1. 8 ve 9'lu su koordinasyonlu Evropiyum ve Terbiyum kompleksleri	34
Şekil 4.2. TD-DFT hesaplamalarından elde edilen elektronik geçişler [Eu(H ₂ O) ₉] ³⁺	35
Şekil 4.3. TD-DFT hesaplamalarından elde edilen elektronik geçişler [Tb(H ₂ O) ₉] ³⁺	36
Şekil 4.4. Zn ₈ O ₈ , Zn ₁₂ O ₁₂ ve Zn ₁₆ O ₁₆ yapılarının üstten ve yandan görünüşleri	41
Şekil 4.5. Zn ₁₈ O ₁₈ , Zn ₂₄ O ₂₄ , EuZn ₁₇ O ₁₈ ve TbZn ₁₇ O ₁₈ yapılarının üstten ve yandan görünüşleri.....	42
Şekil 4.6. B ₁₀ O ₁₅ ve B ₁₂ O ₁₈ yapılarının üstten ve yandan görünüşleri.....	44
Şekil 4.7. B ₈ O ₁₂ , EuB ₇ O ₁₂ ve TbB ₇ O ₁₂ yapılarının üstten ve yandan görünüşleri	45
Şekil 4.8. SiO ₂ küme yapısının üst ve yan görünüşü.....	46
Şekil 4.9. Eu ve Tb katkılanmış SiO ₂ küme yapılarının üstten ve yandan görünüşleri.	48
Şekil 4.10. Eu ³⁺ katkılanmış Zn ₁₈ O ₁₈ , B ₈ O ₁₂ ve Si ₁₂ O ₁₇ H ₁₃ yapıların emisyon değerleri ve geçişler	51
Şekil 4.11. Bu Tez Çıktılarından Tasarlanan Hibrit Güneş Paneli	52
Şekil E.1. 1'den 10'a kadar hesaplanan su koordinasyonlu Evropiyum yapıları	74
Şekil E.2. 1'den 10'a kadar hesaplanan su koordinasyonlu Terbiyum yapıları	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Ln(III) iyonları için en yaygın olarak gözlemlenen f-f emisyon geçişleri ...	6
Çizelge 2.2. Eu ³⁺ ve Tb ³⁺ İyonlarının Sulu Çözeltide Renkleri	7
Çizelge 4.1. 8'li Ve 9'lu Koordinasyonlu Eu ³⁺ Ve Tb ³⁺ Su Yapılarının Singlet, Triplet, Quintet, Septet Ve Nonet Enerjileri.....	34
Çizelge 4.2. 8'li ve 9'lu Koordinasyonlu Eu ³⁺ Ve Tb ³⁺ Su Yapılarının Hesaplanan Emisyon Dalga Boyları, Geçişler Ve Geçiş Yüzdeleri.....	37
Çizelge 4.3. ZnO küme yapılarının IP, EA, Sertlik, Reorg. Enerji, HOMO, LUMO, Egap değerleri.....	40
Çizelge 4.4. B ₂ O ₃ küme yapılarının IP, EA, Sertlik, Reorg. Enerji, HOMO, LUMO, Egap değerleri.....	43
Çizelge 4.5. SiO ₂ küme yapılarının IP, EA, Sertlik, Reorg. Enerji, HOMO, LUMO, Egap değerleri.....	49
Çizelge 4.6. Eu ³⁺ ve Tb ³⁺ katkılandırılmış Zn ₁₈ O ₁₈ , B ₈ O ₁₂ ve Si ₁₂ O ₁₇ H ₁₃ yapıların hesaplanan emisyon dalga boyları, geçişler ve geçiş yüzdeleri.....	50
Çizelge E.1. Tb için kullanılan Stuttgart ve Modifiye Stuttgart temel seti	67
Çizelge E.2. Eu için kullanılan Stuttgart ve Modifiye Stuttgart temel seti	70

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

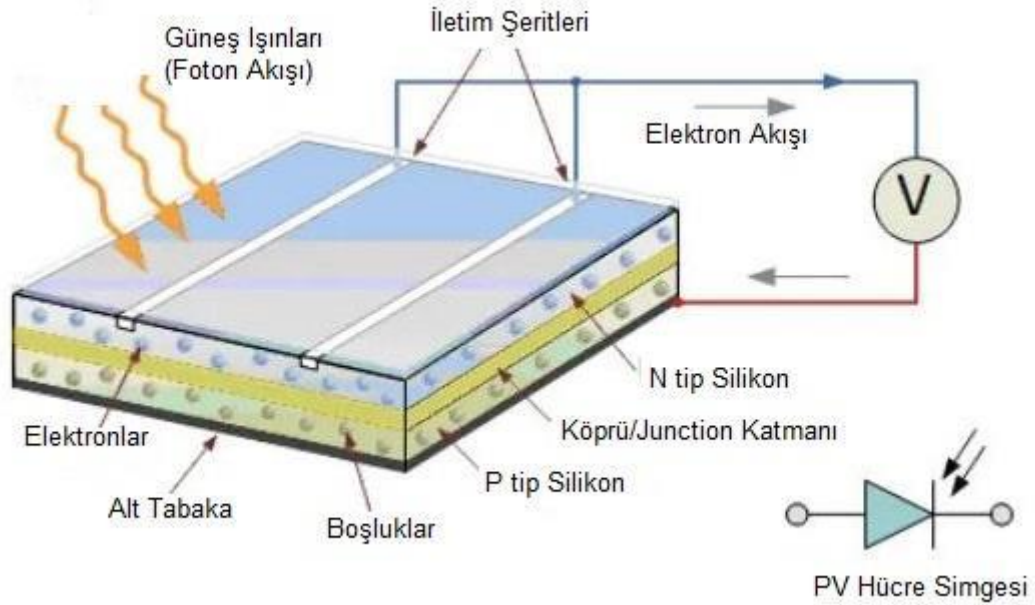
Å	Ångström (0.1 nanometre)
eV	elektronVolt
HF	Hartree-Fock
kcal/mol	Mol başına Kilokalori
Ψ	Dalga Fonksiyonu
η	Mutlak Kimyasal Sertlik
λ	Dalga Boyu (nm)
$\lambda_{e/h}$	Elektron/Boşluk Yeniden Düzenlenme, Reorganizasyon Enerjisi
E_{gap}	Gap Enerjisi

Kısaltmalar

EA	Elektron Afinitesi (Electron Affinity)
ECP	Etkin Çekirdek Potansiyeli (Effective Core Potential)
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital (Highest Occupied MO)
IP	İyonlaşma Potansiyeli (Ionisation Potential)
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Orbital (Lowest Unoccupied MO)
NTE	Nadir Toprak Elementleri
PV	Fotovoltaik (Photovoltaic)
RSC	Göreceli, Küçük Çekirdek (Relativistic, Small Core)
SCF	İstikrarlı Alan Metodu (Self-Consistent Field)
TD-DFT	Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
TLSC	Şeffaf Işıldayan Güneş Yoğunlaştırıcı

1. GİRİŞ

Son yıllarda, fosil yakıtların kullanımı, sera gazı emisyonları ve hava kirliliği gibi çevresel sorunlar nedeniyle, enerji gereksinimleri yeşil enerjiye ve artan ilgiyle yenilenebilir enerji kaynaklarına doğru kaymaktadır. Güneş enerjisi, bu yenilenebilir enerji kaynakları arasında en ilgi çekenlerinden biridir. Güneş enerjisi, birçok farklı uygulama için kullanılabilir, ancak en yaygın kullanımı fotovoltaiik (PV) hücrelerdir. Fotovoltaiik hücreler, güneş ışınlarını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı-iletken malzeme içeren cihazlardır. Bu teknolojinin önemi, dünya genelinde artan enerji talebi ve fosil yakıtların azalması nedeniyle giderek artmaktadır. Bu hücreler, yarı iletken bir malzemeden yapılmış, p-tipi ve n-tipi olarak adlandırılan iki katmandan oluşur ve güneş ışığının uyardığı elektronlar sayesinde iki katman arasında elektriksel gerilim meydana gelir ve bu şekilde elektrik akımı üretilmektedir. PV hücrelerinin verimliliği öncelikle kullanılan malzemelerin özelliklerine bağlıdır.



Şekil 1.1. Basit PV Hücresi Yapısı ve Simgesi

Lantanitler, nadir toprak elementleri (NTE) olarak da bilinen ve 57-71 arasında değişen atom numaraları olan kimyasal elementlerdir. Bu elementler, yüksek yoğunluklu manyetik momentleri ve çok çeşitli 4f enerji seviyeleri nedeniyle çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Lantanit katyonları, özellikle fosforesans ve manyetik malzemeler,

lazerler ve katı hal aydınlatma gibi modern teknolojilerin birçok alanında yer alan önemli malzemelerdir. Bu çeşitli uygulamaların yanı sıra son yıllarda optik özelliklerinden dolayı fotovoltaik uygulamalar için PV hücrelerinde kullanılması göze çarpan malzemeler arasındadır. Bu lantanit elementleri arasında Evropiyum (Eu) ve Terbium (Tb) de bulunmaktadır. Özellikle Evropiyum (Eu) ve Terbium (Tb) gibi bazı lantanitler birçok uygulamada floresans bileşenleri olarak kullanılmaktadır.

Bu tezde yeni Eu^{3+} ve Tb^{3+} katkılı fotovoltaik hücrelerin tasarımı ve elektronik özellikleri teorik olarak incelenecektir. Bu katkı maddeleri ile hibrit PV hücreleri tasarlanarak verimliliğin artırılması hedeflenmektedir. Teorik hesaplamalar, lantanit katyonlarının elektronik yapısını ve bunların PV hücrelerindeki etkileşimlerini araştırmayı amaçlamaktadır. Ayrıca bu çalışma, yeni Eu^{3+} ve Tb^{3+} katkılı fotovoltaik hücrelerin tasarımı ve geliştirilmesi için önemli bir adım olacaktır.

Bu çalışmada öncelikle Eu ve Tb'nin koordinasyon özellikleri ve katı matris içerisindeki elektronik yapıları incelenecektir. Daha sonra PV hücrelerde kullanılan malzemelerden olan ZnO, B_2O_3 ve SiO_2 oksit bileşiklerinin özellikleri ve karışımli cam yapısı tasarımı hakkında genel bilgiler verilecektir. Çalışmanın ana bölümünde Eu^{3+} ve Tb^{3+} katkılı oksit bileşiklerinin enerjileri, iyonlaşma enerjileri, elektron alma enerjileri, sertlik, boşluk ve elektron yeniden düzenleme enerjileri, homo-lumo gap enerjileri hesaplanıp, katı matris içindeki elektron akışının emisyon mekanizmasıyla aydınlatılarak hibrit yapıda fotovoltaik hücreler üzerinde etkileri tartışılmıştır. Sonuçlar, yeni Eu^{3+} ve Tb^{3+} katkılı fotovoltaik hücrelerin tasarımına ve geliştirilmesine önemli katkı sağlayacaktır.

2. GENEL BİLGİLER

“Dünya değişiyor, bunu suda hissediyorum, toprakta hissediyorum.”

— J. R. R. Tolkien

Elementlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri, elektron yapılarına ve özellikle değerlik elektronları tarafından oluşturulan bağların sayısına ve doğasına bağlıdır. Termodinamik ve elektronik özelliklerin yanı sıra kristal yapı ve kafes parametreleri, bu kimyasal bağların doğasını ve gücünü yansıtır. Örneğin, elementlerin kristal yarıçapları, atom numaralarına ve oksidasyon numaralarına, dolayısıyla katı haldeki elektron yapılarına bağlıdır. Termodinamik, bağın gücüne erişim sağlar: erime sıcaklıkları, buhar basınçları ve çözünme entalpileri, elemental kristalin sıvı, gaz veya çözelti fazına geçiş eğiliminin ölçüleridir. Özel termal kapasite, elektrik direnci ve manyetik duyarlılık, elektronlar, enerjileri ve bağlanmalarına katılımları hakkında ek bilgi sağlar. Son olarak, spektroskopi (optik, fotoemisyon), bağdaki farklı kuantum özelliklerinin karışımı (melezleşme) hakkında bilgi sağlayabilir (Edelstein, 1980).

2.1. Lantanitler

Lantanitler periyodik tabloda 57 ile 71 arasında atom numaraları olan La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu elementleridir. Seri boyunca kararlı +3 yükseltgenme basamaklarında birbirlerine benzer termodinamik özellikleri vardır (Moeller, 1975).

Lantanitler, kimyalarında onları d-blok metallere ayıran bir dizi özellik sergilerler. Elementlerin reaktivitesi, Grup II metallere benzer şekilde geçiş metallere daha yüksektir (Cotton, 2006):

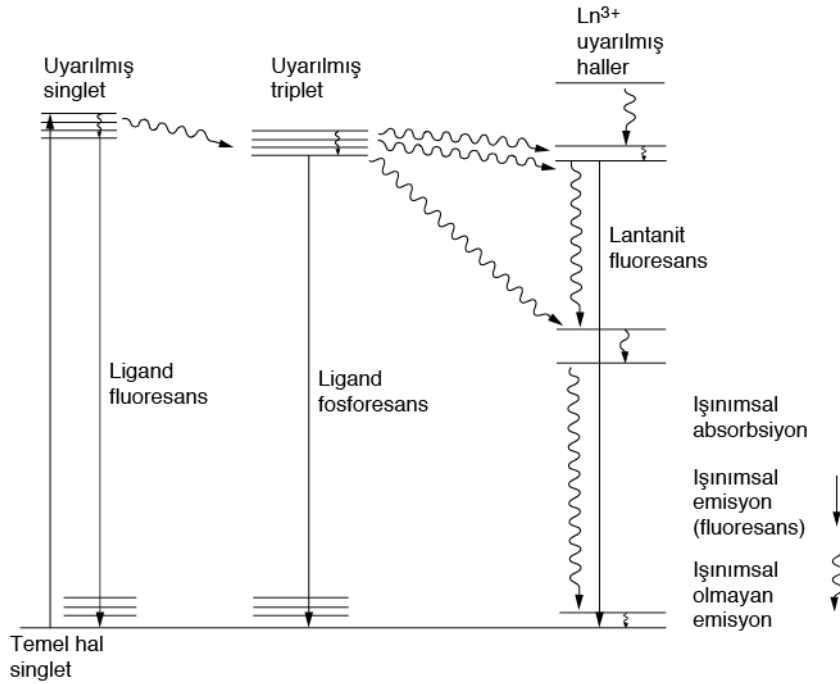
- Çok geniş bir koordinasyon sayısı aralığı (genellikle 6-12, ancak 2, 3 veya 4 sayıları bilinmektedir) mevcuttur.
- Koordinasyon geometrileri kristal alan etkilerinden öte ligand sterik faktörleri tarafından belirlenir.
- Kolayca ligand değişimine uğrayan kararsız 'iyonik' kompleksler oluştururlar.

- Ln^{3+} iyonundaki 4f orbitalleri, $5s^2$ ve $5p^6$ orbitalleri tarafından iyi bir şekilde korunarak doğrudan bağlanmaya katılmaz. Bundan dolayı manyetik ve spektroskopik nitelikleri ligand tarafından büyük ölçüde etkilenmez.
- d-blok metallere kıyasla küçük kristal-alan bölünmeleri ve çok keskin elektronik spektrumlar.
- Oldukça yüksek elektronegatifliğe sahip donör atomları (örneğin O, F) olan anyonik ligandları tercih ederler.
- Kolayca hidratlı kompleksler oluştururlar (küçük Ln^{3+} iyonunun yüksek hidrasyon enerjisi nedeniyle) ve bu durum koordinasyon numaralarının atanmasında belirsizliğe neden olabilir.
- Çözünmeyen hidroksitler, kompleks yapıcı maddeler mevcut olmadığı sürece nötr pH'da çökerler.
- Kimyaları büyük ölçüde bir (3+) oksidasyon durumunun kimyasıdır (kesinlikle sulu çözeltide)
- Aktinitlerin birkaçı ve çoğu geçiş metali için alışılmış türde $\text{Ln}=\text{O}$ veya $\text{Ln}\equiv\text{N}$ çoklu bağları oluşturmazlar.
- Geçiş metallerinin tersine, kararlı karboniller meydana getirmezler ve 0 oksidasyon durumunda (neredeyse) hiçbir kimyaya sahip değildirler.

La^{3+} ve Lu^{3+} iyonlarının 4f orbitalleri dolu olduğu için diamagnetik özelliktedirler ve 200 ile 1000 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon bantları yoktur. Diğer lantanit iyonlarının ise bu bölgede karakteristik absorpsiyon bantları vardır. Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} ve Tb^{3+} iyonları UV bölgede yüksek absorpsiyon gösterirler. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} iyonları ise görünür bölgede absorpsiyon gösterirler. Yb^{3+} iyonu sadece yakın-IR bölgede absorpsiyon yapar. Eu^{3+} , Tb^{3+} ve Sm^{3+} iyonları görünür bölgede floresans gösterirler (Hanninen, 2011).

Bir lantanit kompleksinin lüminesans mekanizması Şekil 2.1.'deki gibi gerçekleşir. Bir elektron, bir enerji kuantumu (örneğin ultraviyole ışığından) absorpsiyonuyla (emilimiyle) bir ligand içerisinde uyarılmış bir singlet durumuna yükseltilir. Bu foton

daha sonra uyarılmış singletin en düşük durumuna düşer ve buradan doğrudan temel duruma dönebilir (ligand floresansı) veya ligandın triplet durumuna ışınımsal olmayan bir yol izleyebilir. Ardından ya temel hale dönebilir (fosforesans) ya da ışınımsal olmayan sistemler arası geçişe uğrayabilir. Bu sefer yakındaki uyarılmış haldeki bir Ln^{3+} iyonuna geçer, sonra ya ışınımsal olmayan emisyon yoluyla ya da bir f–f geçişi içeren metal-iyon floresansı ile temel hale döner (Cotton, 2006).



Şekil 2.1. Lantanit komplekslerinde luminesans

Eu^{3+} ve Tb^{3+} gibi bazı Ln^{3+} iyonları güçlü metal-iyon floresansı sergiler ve tipik ligandların triplet durumlarından biraz daha düşük enerjili uyarılmış durumlara sahiptir. Sm^{3+} ve Dy^{3+} gibi diğer iyonlar da bu floresans davranışını sergileyebilir. Ancak, La^{3+} ve Lu^{3+} iyonları f orbitallerini içeren uyarılmış durumlara sahip değildir. Öte yandan, Gd^{3+} iyonlarının tüm uyarılmış halleri ligand triplet hallerinin üzerindeyken, kalan Ln^{3+} iyonları ışınımsal olmayan süreçler yoluyla enerji kaybına katkıda bulunan çok sayıda uyarılmış hale sahiptir (Cotton, 2006). Tb^{3+} ve Eu^{3+} bu alandaki araştırmalar için özellikle değerli iyonlardır. Tb^{3+} yeşil ışık yayar ve birincil emisyonları $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_n$ ($n = 6-0$) geçişlerinde meydana gelir, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ geçişi en yoğun olanıdır. Eu^{3+} durumunda, kırmızı ışık yayar ve önemli emisyonlar $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_n$ ($n = 4-0$) geçişlerinden kaynaklanır, $^7\text{F}_0$, $^7\text{F}_1$

ve 7F_2 geçişleri özellikle yararlıdır. Bu mekanizma aydınlatma uygulamalarının yanı sıra kalitatif ve kantitatif analiz ve lüminesans görüntüleme de önemli bir rol oynamaktadır.

Çizelge 2.1. Ln(III) iyonları için en yaygın olarak gözlemlenen f-f emisyon geçişleri

Ln	Geçiş	λ (nm)
Pr	${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$	1000
	${}^1D_2 \rightarrow {}^1G_4$	1440
	${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_J$ (J=4, 5)	600, 690
	${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_J$ (J=4 – 6)	490, 545, 615, 640
	${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_J$ (J=2 – 4)	700, 725
Nd	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^6H_J$ (J=9/2 – 13/2)	900, 1060, 1350
Sm	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_J$ (J=5/2 – 13/2)	560, 595, 640, 700, 775
	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_J$ (J=1/2 – 9/2)	870, 887, 926, 1010, 1150
Eu	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J=0 – 6)	580, 590, 615, 650, 720, 750, 820
Gd	${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$	315
Tb	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ (J=6 – 0)	490, 540, 580, 620, 650, 660, 675
Dy	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_J$ (J=5/2 – 13/2)	475, 570, 660, 750
	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_J$ (J=1/2 – 9/2)	455, 540, 615, 695
Ho	${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_J$ (J=8, 7)	545, 750
	${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_J$ (J=8, 7)	650, 965
Er	${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ (J=15/2, 13/2)	545, 850
	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	660
	4I_J (J=9/2, 13/2) \rightarrow ${}^4I_{15/2}$	810, 1540
Tm	${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4, {}^3H_4, {}^3F_J$ (J=3, 2)	450, 650, 740, 775
	${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6, {}^3F_4, {}^3H_5$	470, 650, 770
	${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$	800
Yb	${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	980

2.1.1. Eu^{3+} ve Tb^{3+} İyonlarının Sulu Faz ve Katı Matrise Koordinasyon Özellikleri

Lantanit trivalent iyonları (Ln^{3+}) ortak koordinasyon özelliklerine sahiptir. Su molekülleri ve hidroksit iyonları ile kuvvetli koordinasyon yaparlar. Çözeltilerinde negatif yüklü

oksijen içeren ligandlarla (karboksilat veya fosfat grupları gibi) daha kuvvetli bağlanma gösterirler. Sulu ortamda bu gruplarla su molekülleri Ln^{3+} ile koordinasyon oluşturmada yarışır. (Bettencourt-Dias, 2022)

Eu ve Tb ise trivalent iyonlarında sulu fazda yüksek absorpsiyon ve şiddetli emisyon özellikleri gösterirler. 8'li ve 9'lu kararlı koordinasyonları ile de göze çarpılmaktadırlar (Cotton ve Harrowfield, 2012). Lantanit iyonlarının yeni komplekslere dahil edilmesi, yeni lüminesans, manyetik ve katalitik fonksiyonel materyaller üretmek için benzersiz bir yaklaşım olabilir. Lantanit katı hal matris komplekslerinin bu yeni uygulamalarını gerçekleştirmek için, çözelti türleşme kimyasını ve bunun katı hal malzemeleri üzerindeki etkisini anlamak zorunludur (Bettencourt-Dias, 2014).

Çizelge 2.2. Eu^{3+} ve Tb^{3+} İyonlarının Sulu Çözeltide Renkleri

	f^n	Renk
Eu^{3+}	f^6	Renksiz
Tb^{3+}	f^8	Çok Açık Pembe

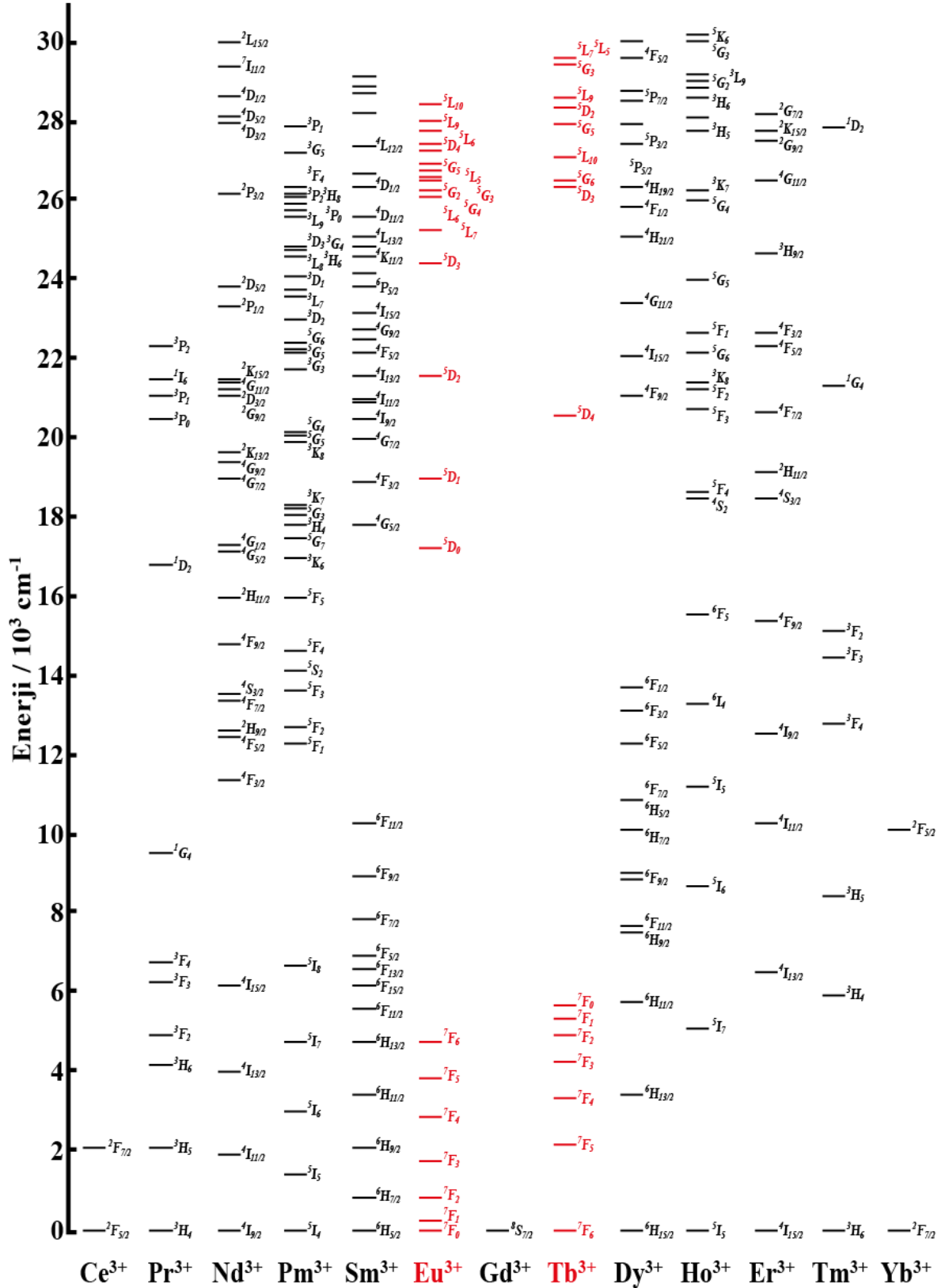
Katı matrislerde lantanit koordinasyonu, lantanit iyonlarının katı malzemelere dahil edildiğindeki davranışını araştıran önemli bir araştırma alanıdır. Lantanit iyonunun, matris içinde çevreleyen ligandlarla etkileşimi, lantanit iyonlarının katı matrislerdeki koordinasyonu için gereklidir. Ligandlar, lantanit parçacıklarına koordinasyon siteleri sağlayan, inorganik veya organik türlerden oluşabilir. Oluşan katı hal malzemelerin temel ve işlevsel özelliklerini belirlemede ligandların seçimi önemli bir rol oynar. Komplekslerin kararlılıkları ve spektroskopik davranışları, seçilen ligandın koordinasyon geometrileri ve lantanit iyonlarının koordinasyon sayısı gibi çokça faktörden etkilenir (Seitz ve ark, 2007).

Katı matrislerdeki koordinasyon ortamı, lantanit iyonunun manyetik ve optik özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilir. Örneğin, lokal simetri ve ligand alan etkisi, karakteristik emisyon spektrumlarına yol açarak, lantanit tabanlı lüminesans malzemelerinin özelleştirilmiş emisyon renkleri ve ömürleri ile tasarlanması mümkündür. Lantanit

koordinasyonunun katı matrislerdeki araştırması için interdisipliner bir yaklaşım gerekir. Bu malzemelerin yapısal, optik ve elektromanyetik özelliklerini incelemek için X-ışını kristalografisi, spektroskopik yöntemler ve ileri karakterizasyon yöntemleri kullanılır.

Genellikle trivalent olmasına rağmen, evropiyum kolayca divalent bileşikler de oluşturur. Diğer lantanitler, takriben yalnızca +3 oksidasyon durumuna sahip bileşikler oluştururken bu davranışı göstermez. Eu^{3+} iyonunun elektronik konfigürasyonu $[\text{Xe}]4f^6$ 'dır. Öte yandan +2 oksidasyon durumu $4f^7$ elektron konfigürasyonuna sahiptir, böylelikle yarı dolu f-kabuğu daha fazla kararlılık sağlamaktadır. İki değerlikli evropiyum hafif bir indirgeyici maddedir ve havada oksitlenerek Eu(III) bileşikleri oluşturur. Özellikle jeotermal ve anaerobik koşullarda, divalent form gereğince kararlıdır; kalsiyum ve diğer toprak alkali minerallerine katılma eğilimindedir (Miessler ve Tarr, 2009).

Çoğu nadir toprak elementi ve lantanitler gibi Terbiyum da genellikle +3 oksidasyon durumunda bulunur. Seryum ve praseodim gibi, Terbiyum da suda kararsız olmasına rağmen +4 oksidasyon durumu oluşturabilir (Greenwood ve Earnshaw, 1997) . Bununla birlikte, terbiyumun 0, +1 ve +2 oksidasyon durumlarında da bulunması mümkündür.



Şekil 2.2. Trivalent Lantanit İyonlarının Enerji Seviyeleri

(Cotton, 2006)'dan uyarlanmıştır.

2.2. Çinko Oksit (ZnO), Silisyum Oksit (SiO₂) ve Bor Oksit (B₂O₃)

Bu kısımda güneş pili tasarımı için katkı yapılacak cam yapısında (Hamnabard ve ark., 2012) ve hesaplamalarda kullanılan malzemelerin özelliklerine kısaca değinilmektedir.

2.2.1. Çinko Oksit ZnO

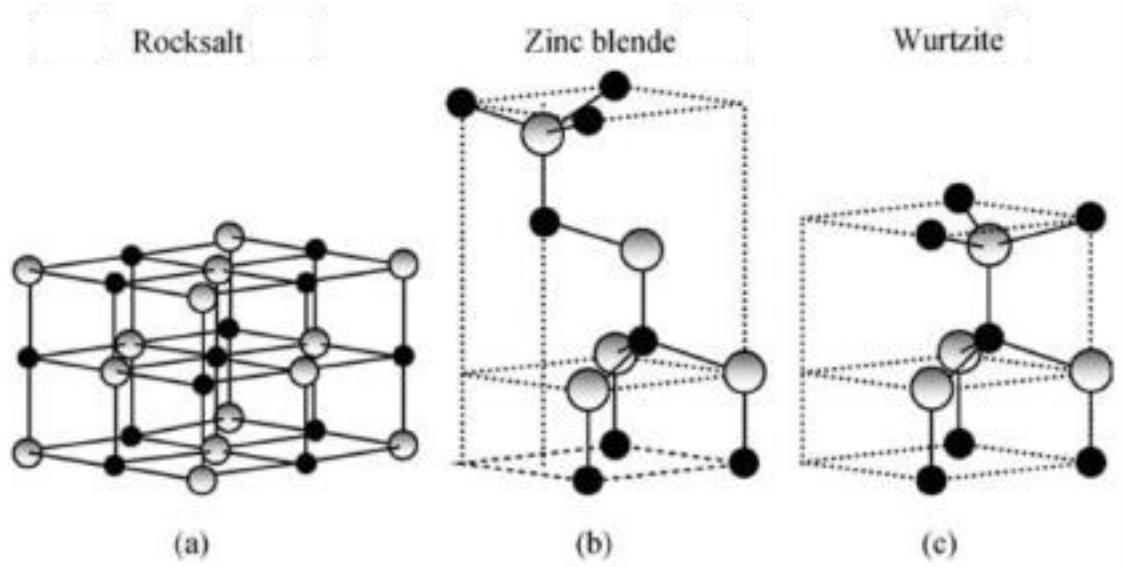
Çinko oksit, kimyasal formülü ZnO olan bir bileşiktir. Bu bileşik, IIIB grubunda yer alan Zn⁺² çinko ve VIA grubunda yer alan O⁻² oksijen iyonlarının birleşmesiyle oluşur ve genellikle beyaz veya sarımsı renkli homojen bir toz veya kristal durumunda bulunan inorganik bir malzemedir. Çinko oksit, pek çok endüstriyel ve tıbbi uygulamalarda yaygın olarak kullanılır (Sharma, 2020).

Çinko oksit (ZnO), yüksek optik saydamlığı, geniş bant aralığı ve düşük maliyeti nedeniyle yaygınlaşmış bir yarıiletken malzemedir. ZnO nanoteller, nanotüpler ve nanoçubuklar gibi farklı şekillerde sentezlenebilir (Özgür ve ark, 2005; Morkoç ve Özgür, 2009). Bu malzeme, fotovoltajik hücreler ve güneş pilleri, ışık yayan diyotlar (LED'ler), fotokataliz (Ong, Ng ve Mohammad, 2018; Nirmala, Kalaiarasi ve Rajakumai, 2017), yüzey kaplamaları, sensörler ve biyomedikal aletler vb. birçok alanda potansiyel bir aday olarak görülmektedir. Ayrıca, antimikrobiyal, antifungal ve kanser tedavisinde kullanılabilecek özellikleri nedeniyle de ilgi çekmektedir (Günay, Leblebici ve Koca, 2021).

ZnO'nun benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri, araştırmacıların bu malzemenin özelliklerini daha iyi anlamak ve uygulamalarını geliştirmek için çalışmalarını teşvik etmektedir. Bu çalışmalar, ZnO'nun yapısının, kristal yapısının, büyüme yöntemlerinin, yüzey özelliklerinin ve katkı malzemelerinin etkilerini incelemek üzerinedir. Ayrıca, farklı katkı maddeleri ve kompozit malzemeleri ile ZnO'nun özellikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır (Nirmala, Kalaiarasi ve Rajakumai, 2017). Bununla birlikte, ZnO'nun biyolojik ve çevresel etkileri hakkındaki çalışmalar da devam etmektedir.

2.2.1.1. Çinko Oksit Özellikleri

Çinko oksitin iki ana kristalleşmiş formları, altıgensel wurtzite ve kübik zinc blende olarak bulunur. Wurtzite yapısı, ortam koşulları altında en kararlı ve yaygın olanıdır. Zinc blende formu, kübik kafes yapılı alt tabakalar üzerinde ZnO büyütülerek stabilize edilebilir. Her iki durumda da, Zn(II) için en tipik geometri olan dört yüzlü çinko ve oksit merkezleridir.



Şekil 2.3. ZnO kristal yapıları (a) Rocksalt, (b) Zinc blende, (c) Wurtzite.

(Özgür ve ark., 2005'den uyarlanmıştır.)

ZnO, ~10 GPa gibi epeyce yüksek basınçlarda rocksalt (Rochelle salt) motifine dönüşür (Özgür ve ark, 2005; Morkoç ve Özgür, 2009). ZnO içeren kremlerin çoğunun önemli tıbbi özelliği, ikili bileşiklerin oktahedral yapılara geçişe yakın tetrahedral koordinasyona sahip elastik yumuşaklıkları ile açıklanabilir.

Hezagonal ve zincblende polimorflarının tersinme simetrisi bulunmaz (herhangi bir noktaya göre yansıması bir kristali kendisine dönüştürmemesi). Wurtzite ve zinc blende ZnO'nun piezoelektrikliği ve ayrıca wurtzite ZnO'nun piroelektrikliği bunun gibi kafes simetri özelliklerinden kaynaklanır (Catti, Noel ve Dovesi, 2003).

Wurtzite yapının boşluk grubu $P6_3mc$ veya C_{6v}^4 , nokta grubu ise 6 mm (Hermann-Mauguin notasyonu) veya C_{6v} (Schoenflies notasyonu) şeklindedir. Kafes sabitleri $a = 3,25 \text{ \AA}$ ve $c = 5,2 \text{ \AA}$ olduğundan, wurtzite bir hücre için ideal değer olan $c/a = 1.633$ 'e yakındır (Madelung, Rössler ve Schulz, 1999).

Grup II-VI elementlerinde görüldüğü gibi, Zn^{2+} ve O^{2-} için sırasıyla 0,074 nm ve 0,140 nm karşılık gelen yarıçaplarla, ZnO'daki bağ büyük ölçüde iyoniktir ($Zn^{2+}O^{2-}$). Bu, ZnO'nun etkili piezoelektrik niteliğinin yanında wurtzite'nin zinc blende yapısına göre tercihli oluşumunu açıklar.

Çinko-Oksijen bağlarının polaritesi nedeniyle O ve Zn düzlemleri elektrik yüklenir. Elektrik yüklerinin nötrlüğünü korumak için, bu düzlemler birçok bileşikte atomik seviyede tekrar yapılandırılır, fakat çinko oksitin yüzeyleri atomik yönden düz ve kararlıdır; yeniden şekillenme göstermemektedir (Baruah ve Dutta, 2009). Bununla birlikte, wurtzite yapıları üzerine çalışmalarla yüzey düzlüğünün kökeni ve yüzeylerdeki yeniden şekillenmenin olmaması açıklanmıştır.

Çinko Oksit, II-VI grubunda yer alan geniş bant aralıklı bir yarı iletkenidir. Yarı iletkenin doğal katkısı, oksijen boşlukları veya çinko boşlukları nedeniyle n-tipidir (Özgür ve ark., 2005; Morkoç ve Özgür, 2009).

Tetrahedral bağlı yarı iletkenler arasında, ZnO'nun en yüksek piezoelektrik tensöre veya GaN ve AlN'ninkiyle karşılaştırılabilir en az birine sahip olduğu bildirilmiştir (Dal Corso ve ark., 1994). Bundan dolayı çinko oksitler, elektromekanik devreler içeren birçok piezoelektrik aplikasyon için teknik açıdan önemli bir bileşen olmaktadır. Örneğin, ince film formundaki ZnO, ince film yığın akustik tınlayıcılar (thin film bulk acoustic resonator (FBAR)) için en çok çalışılan rezonatör malzemelerinden biri olmuştur.

Çinko oksidin avantajları arasında oda sıcaklığında güçlü lüminesans, geniş bant aralığı, yüksek derecede elektron hareketliliği ve saydamlığı yer almaktadır. ZnO'nun bu özellikleri nedeniyle ısı veya enerji tasarruflu pencereler, LCD'lerdeki transparan elektrotlar, ince film transistörler ve LED'ler gibi gelişmekte olan elektronik uygulamalar için idealdir.

ZnO, oda sıcaklığında ~3.3 eV'lik nispeten geniş bir doğrudan bant aralığına ve 60 meV yüksek uyarım (exciton) bağlanma enerjisine sahiptir (Djurisic ve ark., 2012). Geniş bir bant aralığıyla ilgili olumlu nitelikler arasında, daha yüksek arıza gerilimleri, geniş elektrik alanlarını sürdürme yeteneği, daha alçak elektronik gürültü, yüksek sıcaklıkta ve güçte çalışma yer alır (Özgür ve ark, 2005; Morkoç ve Özgür, 2009).

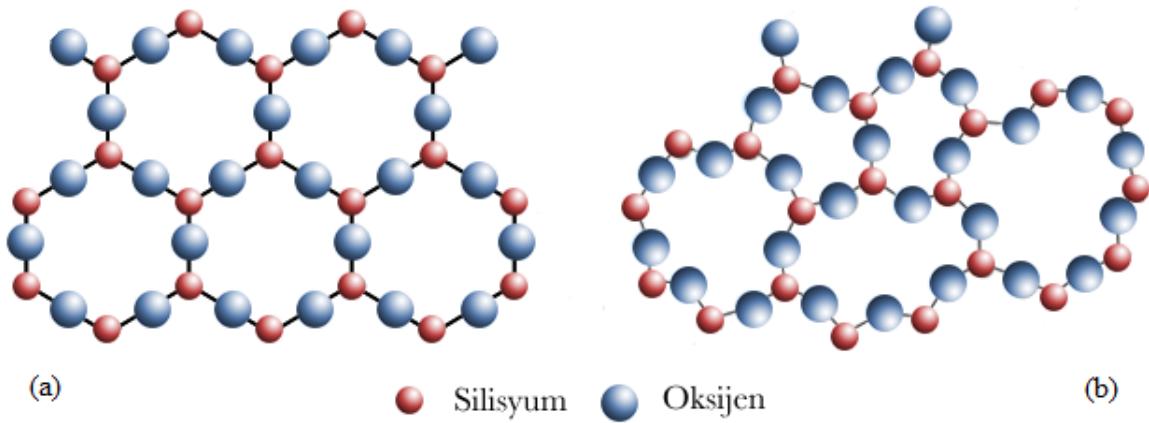
Çoğu ZnO n tipi karaktere sahiptir (Look, Hemsy ve Szelove, 1999). Teorik hesaplamalarla, kasıtsız süstitüsyonel hidrojen kontaminantlarının sorumlu olduğuna dair alternatif bir hipotez önerilmiştir (Janotti ve Van de Walle, 2007a). Çinkoyu, Al, Ga veya In gibi grup-III elementleriyle veya oksijen gibi grup-VII elementleriyle değiştirerek kontrol edilebilir n-tipi katkılanması mümkündür (Kato ve ark., 2002).

Çinko oksit'in bu bahsedilen kristal yapısından ve elektronik diziliminden kaynaklı önemli özellikleri sayesinde bir çok uygulamada kullanılmaktadır (Kohan ve ark., 2000; Janotti ve Van de Walle, 2007b).

2.2.2. Silisyum Oksit SiO₂

Silisyum oksit (SiO₂), doğada en yaygın olarak bulunan bileşiklerden biridir ve silisyum ve oksijen elementlerinin birleşimidir. Kimyasal formülü SiO₂ olarak ifade edilir ve silis olarak da bilinir. SiO₂, doğal olarak oluşan kristalin bir yapıya sahip olan bir mineral olan kuvarsın ana bileşenidir. Ametist ya da topaz benzeri 17 tane daha kristal formları ve daha birçok farklı formlarda da mevcuttur ve geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir.

Silisyum oksit, yer kabuğunun önemli bir bileşeni olarak dünya genelinde yaygın olarak bulunur. Kuvars, agat, ametist gibi değerli taşlar ve kum gibi daha yaygın bulunan malzemelerde SiO_2 bulunur. Ayrıca cam ve seramik endüstrilerinde de geniş çapta kullanılır. Cam yapımında şeffaf, dayanıklı ve yüksek sıcaklıklara karşı dirençli bir malzeme olarak değerlidir. Seramiklerde ise mekanik dayanıklılık, yalıtım özellikleri ve kimyasal direnç gibi önemli özellikler sunar.



Şekil 2.4. SiO₂ Yapıları, (a) Kristal Yapısı (Quartz), (b) Amorf Yapısı (Cam)

2.2.2.1. Silisyum Oksit Özellikleri

Silisyum dioksit (SiO_2), olağanüstü niteliklerinin kombinasyonu nedeniyle teknolojinin bilhassa dikkat gösterdiği bir malzemedir. Esasen, hem kristal formları hem de amorf formu birçok teknolojik alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, elektronik endüstrisinde büyük bir öneme sahiptir. İnce film kaplama yöntemleriyle yarıiletken cihazlarda yalıtım tabakalarının oluşturulmasında kullanılır. Yüksek dielektrik sabitine ve termal kararlılığa sahip olması, yarıiletken cihazların performansını artırmak için ideal bir malzeme yapar. Ayrıca optoelektronik uygulamalarda da kullanılan bir malzemedir. Optik liflerde düşük kayıplı veri iletimi sağlamak için kullanılan kuvars fiberler, SiO_2 'nin özel optik özelliklerinden yararlanır.

Silisyum dioksit, şeffaftan griye kadar değişebilen, kristalin veya amorf katı bir yapıya sahip, kokusuz bir maddedir. Erime ve kaynama noktaları sırasıyla 1713° C ve 2950°

C'dir. Yoğunluğu yaklaşık olarak 2.648 g/cm³'tür. Asit ve su içinde çözünmezken, hidroflorik asitte çözünebilir. Moleküler ağırlığı yaklaşık olarak 60.08 g/mol'dür.

Silisyum dioksit (SiO₂), molekülün polaritesinin sıfır olması nedeniyle çok reaktif bir bileşik değildir. 'Si' atomu, oksijen ile iki çift bağ oluşturur. Si-O-Si bağ uzunlukları 1,55 ila 1,65 Å arasında değişirken, bağ açıları 136° ila 180° arasında değişir ve bu değişikliklerin bant aralığı enerjisindeki 8,4 ila 11 eV arasındaki değişikliklerle ilişkili olduğu bilinmektedir (Tan, Lemon ve French, 2003). Bu nedenle, son derece kararlı bir moleküldür. Ayrıca yüksek dielektrik dayanımına sahiptir, bu nedenle yalıtkan ve yarıiletken olarak kullanılır. SiO₂ matrisine metalik veya yarı iletken nanoparçacıkların eklenmesi, bu malzemenin elektronik yapısının ve fiziksel özelliklerinin geniş bir bant aralığıyla (yaklaşık 9 eV) yeniden oluşturulmasını sağlamaktadır (Czarnaka, 2019).

Bu nedenlerle, silisyum dioksit (SiO₂) birçok endüstriyel uygulama için tercih edilen bir malzemedir. Yüksek kararlılığı ve düşük reaktivitesi, uzun süreli kullanıma ve çeşitli ortamlarda istikrarlı performansa olanak tanır. Ayrıca, yüksek dielektrik dayanımı, elektrik yalıtımı ve yarıiletken cihazlarda kullanılmak üzere tercih edilen bir malzeme yapar.

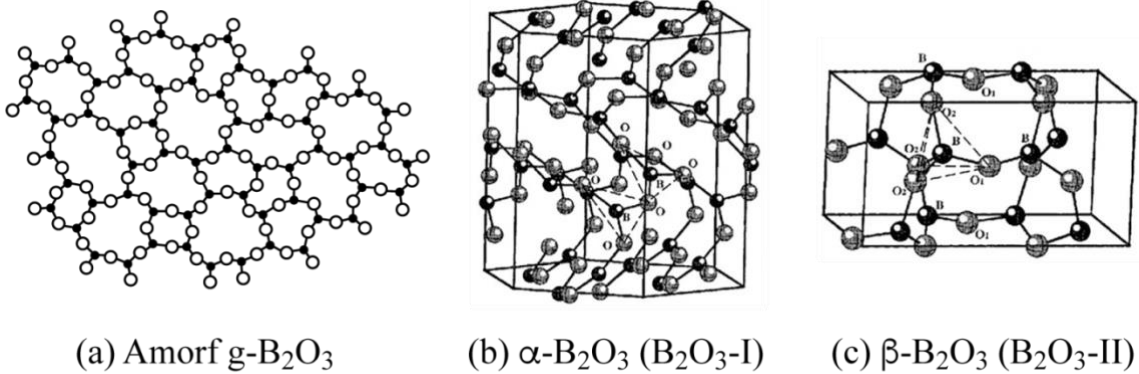
Bu özellikler, silisyum dioksitin (SiO₂) birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılmasını sağlar. Elektronik, telekomünikasyon, enerji ve malzeme bilimi gibi birçok alanda SiO₂'nin yalıtım, yüzey kaplaması ve sensör uygulamalarında önemli bir rol oynadığı görülmektedir (Czarnaka, 2019). Gelecekte, SiO₂'nin özelliklerini daha da geliştirmek ve yeni uygulama alanları bulmak için daha fazla araştırma yapılması beklenmektedir.

2.2.3. Bor Oksit B₂O₃

Bor oksit (dibor trioksit), bor ve oksijen elementlerinden oluşan anorganik bir bileşiğe verilen addır. Kimyasal formülü B₂O₃ olan dibor trioksit, bor oksitler ailesinin en önemli üyelerinden biridir. B₂O₃, iki farklı kristal yapı ve amorf camsı halde, borat minerallerinde bulunmaktadır. Borik asidin dehidrasyonu ile üretilen, amorf haldeki

B_2O_3 , renksiz, kokusuz, sert, camsı bir katıdır. α - B_2O_3 hegzagonal bor oksit, normal koşullarda kararlı halde bulunan en yaygın kristal halidir. Öteki kristal yapı ise yüksek basınç altında dönüşerek (9.5 GPa) meydana gelen, seyrek rastlanılan monoklinik β - B_2O_3 yapısı, normal şartlar altında termodinamik açıdan kararsızlardır. Bu yapılar da sert, renksiz ve kokusuzdur (Brazhkin ve ark., 2003; EtiMaden, 2023).

B_2O_3 'ün fiziksel, kimyasal ve termal özellikleri, kristal yapısı, optik ve elektriksel özellikleri ve olası uygulamaları hakkında çok sayıda araştırma yapılmıştır. 20.yy'dan günümüze kadar B_2O_3 'ün yapısal analizi (Şekil 2.5), ince film oluşumu, termal iletkenlik, optik geçirgenlik, yüzey morfolojisi, mekanik özellikler ve elektriksel iletkenlik dâhil olmak üzere çeşitli yönlerden kapsamlı incelemeler bulunmaktadır (Huang ve Kieffer, 2006).



Şekil 2.5. Bor Oksit'in Yapıları (a) Amorf (b) α - B_2O_3 (B_2O_3 -I) (c) β - B_2O_3 (B_2O_3 -II) kristal yapıları

(Berger, 1952; Gurr ve ark., 1970; Li ve Ching, 1996; Li ve Cheng, 2013'den uyarlanmıştır.)

2.2.3.1. Bor Oksit Özellikleri

Bor oksit, renksiz, yarı şeffaf camsı topraklar veya sert beyaz, kokusuz kristaller şeklinde bulunur. Erime noktası 450°C ; kaynama noktası ise 1860°C 'dir. Mol kütlesi 69.6182 g/mol, yoğunluğu 2.46 g/cm³'tür. Suda orta derecede çözünürlüğe sahiptir. Böcek ilaçlarında kullanım alanı bulunur; diğer bor bileşiklerinin sentezi için başlangıç maddesi

olarak, emaye ve cam üretiminde eritici madde olarak kullanılır. Ayrıca, boron nitür seramiklerin sıcak izostatik preslenmesinde %2-6 oranında boron nitür ile karışım halinde bağlayıcı olarak kullanılır (Garrett, 1998).

Kimyasal olarak, bor oksit oksitlenme tepkimelerinde aktif bir bileşik olarak işlev görür ve birçok bileşiğin sentezinde önemli bir rol oynar. Bor oksit yanıcı olmayan bir maddedir (Ciesielski ve ark., 2017). Genel olarak düşük kimyasal reaktiviteye sahiptir, ancak su ile yavaş reaksiyona girerek zayıf bir asit olan borik asit oluşturur. Aynı şekilde, borik asidin dehidrasyonu ile bor oksit oluşabilir (Kocakuşak ve ark., 1996; Brazhkin ve ark., 2003). Bor oksit'in asidik özellikleri ve asit katalizörü olarak etkinliği, kimyasal endüstride katalitik süreçlerde kullanılmasını sağlar. Güçlü bazlarla ekzotermik reaksiyona girer. Ayrıca, metal hidritler, metal alkil gibi güçlü indirgeyici maddelerle reaksiyona girerek yanıcı veya patlayıcı gazlar oluşturabilir. Brom pentaflorür ile temas halinde şiddetli reaksiyona girer. Hava ile temasında metaller için aşındırıcı bir etkisi vardır. Bor oksit, bazı elementlerin (örneğin alüminyum ve magnezyum) oksitlenme ve korunmasında da kullanılan bir koruyucu ajan olarak işlev görebilir.

Optik özellikler açısından, bor oksit genellikle yüksek optik geçirgenliğe sahiptir, özellikle morötesi bölgede iyi bir geçirgenliği vardır. Bu nedenle, bor oksit cam üretiminde ve optik malzemelerin yapısında yaygın olarak kullanılır. Ayrıca, bor oksitin bazı bileşiklerle birleşerek floresan özellikler kazanmasından dolayı, floresan malzemelerin ve fosforların sentezinde de kullanılır (Chen ve ark., 2012).

Bor oksitin elektriksel özellikleri de dikkate değerdir. İyonlaşma potansiyeli 13.50 eV olarak ölçülmüştür (NIOSH, 2023). Yüksek elektrik direnci ve düşük elektrik iletkenliği nedeniyle genellikle yalıtkan bir malzeme olarak kabul edilir. Bununla birlikte, doğru katkı maddeleri veya safsızlıklar eklenerek elektriksel davranışı değiştirilebilir, bu da yarı iletken ve hatta iletken nitelikler göstermesini sağlar.

Geniş bant aralıklı yalıtkan ya da değerlik ve iletim bantları arasında önemli bir enerji farkı olan yalıtkan, saf haldeki bor oksittir. Elektron taşınmasını sınırlayan geniş bant

aralığı nedeniyle iyi bir elektrik yalıtkanıdır. Bununla birlikte, bor oksidin geçiş metalleri veya nadir toprak metalleri gibi belirli elementlerle katkılanmasıyla bant yapısı değiştirilebilir ve bant aralığı içindeki enerji seviyelerine neden olabilir (Maslyuk ve ark., 2005). Bunun sonucunda yarı iletken davranışı sunan, elektron veya boşluk taşıyıcılarının üretimi mümkün olabilir.

Ek olarak, bir maddenin elektrik enerjisini bir elektrik alanında depolama kapasitesi, bir malzemenin ki bor oksit için yüksek olan, dielektrik sabiti ile gösterilir. Entegre devreler için kapasitörler ve yalıtım katmanları gibi yüksek kapasitanslı malzemeler gerektiren uygulamalar için yüksek dielektrik sabiti (camlarla benzer K değeri 4-7 arasında) onu uygun hale getirir (Yousef ve ark., 2006). Ek olarak, bor oksitin düşük elektrik kayıplarına sahip olması, minimum miktarda enerji kaybının tercih edildiği yüksek frekanslı uygulamalar için kullanışlı olmasını sağlar (Chen ve ark., 2012).

Genel olarak, kullanılan katkılama ve işleme yöntemlerine bağlı olarak, bor oksidin elektriksel özellikleri onu, yalıtkan katmanlar ve dielektrik filmlerden yarı iletken cihazlara kadar bir dizi elektrikli ve elektronik uygulamada kullanılabilen esnek bir malzeme haline getirir.

2.2.3.2. Cam Yapıcı Olarak Bor Oksit

Silisyum dioksit (SiO_2) veya silis, en yaygın olarak bilinen cam yapıcıdır. Bor metalinin oksidi de cam yapıcı olarak bilinen diğer bir maddedir. Tek başına bor oksit, B_2O_3 , kullanılması yaygın değildir. SiO_2 ile birlikte kullanıldığında, camın ışığı kırma ve genleşme özelliğini düşürür, kimyasal etkenlere karşı daha dayanıklı hale gelir. (Kocabağ, 1997). Cam yapıcı maddeler arasında arsenik, germanyum ve fosfor oksitleri de bulunur. Bunlar, büyük hacimlerde üretilen ticari camların yapımında nadiren kullanılır.

Bor oksit, silisyum dioksit ile birlikte kullanıldığında, örneğin borosilikat camlar, dayanıklı ve kullanışlı, ticari değerli camlar oluşturur (Kocabağ, 1997). Ek olarak, fiberglas, cam yünü, frit, seramik sır ve emaye oluşturmak için kullanılan ara camların

oluşturulmasında bor oksit kullanılır. Borosilikat cam, özellikle kimyasal ve termal şok dirençleri nedeniyle önemlidir. Dolayısıyla laboratuvar kaplarının ve ateşe dayanıklı kapların üretiminde kullanılırlar (Simon, 1994). Soda-kireç camlarının erimesi ve işlenebilirliği, az miktarda bor oksit ilavesiyle büyük ölçüde iyileştirilir. Borsuz cam yünü yapılabilir, ancak bunun yerine cama bor katılmasının şu faydaları vardır (Kocabağ, 1997; Collins ve ark., 1993):

- Camın oluşma hızını arttırır, erime sıcaklığını azaltır, flux görevi görür.
- Camın viskozitesini düşürerek, yalnızca rafinasyonu hızlandırmakla kalmaz, aynı zamanda camın daha geniş ve daha düşük bir sıcaklık aralığında elyaf haline getirilmesini de mümkün kılar.
- Camın kristalleşme eğilimini azaltarak daha uzun elyafların üretilmesini mümkün kılar ve mukavemetlerini artırır.
- Cam yünü üretimi sırasında camın yüzey gerilimini düşürerek rafinasyon sürecini hızlandırır, boncuk ya da "shot" oluşumunu en aza indirir.
- Camın su mukavemetini yükseltir. Cam yününün elastisitesini artırır.

Sodyum boratın su içermeyen yapısı hidratlanmış yapısından daha faydalı olduğu belirtilmiştir (Crick, 1996). Türkiye, bor maden yatakları açısından zengin olup (Kocabağ, 1997), üretim kapasitesiyle ABD'den sonra ikincidir (Simon, 1994; Garrett, 1998).

2.3. Fotovoltaikler

Fotovoltaik etki, bir malzemede ışığa maruz kaldığında voltaj ve elektrik akımı oluşmasıdır. Fiziksel ve kimyasal bir olaydır. Fotovoltaik etki, fotoelektrik etki ile yakından ilişkilidir. Her iki fenomen için de ışık emilmekte ve bir elektronun veya başka bir yük taşıyıcının daha yüksek enerji durumuna uyarılmasına neden olmaktadır. Temel fark, fotoelektrik etki teriminin artık genellikle elektronun malzemedan (genellikle bir vakuma) dışarı atıldığında kullanılması ve fotovoltaik etkinin ise uyarılmış yük taşıyıcısı halen malzeme içinde bulunduğu kullanılmasıdır. Her iki durumda da, yüklerin ayrılmasıyla bir elektrik potansiyeli (veya voltajı) üretilir ve ışığın, uyarım için potansiyel

bariyeri aşması için yeterli bir enerjiye sahip olması gerekir. Farkın fiziksel özü genellikle fotoelektrik emisyonun yükleri balistik iletimle ayırması ve fotovoltaik emisyonun bunları difüzyonla ayırmasıdır, ancak bazı "sıcak taşıyıcı" fotovoltaik cihaz kavramları bu ayrımı bulanıklaştırır (Wikipedia, 2022).

2.3.1. Transparan Fotovoltaikler

Güneş enerjisi alanında kayda değer teknolojilerden biri de hızla gelişen şeffaf fotovoltaik pillerdir. İlgi görmekte olan bu teknolojilerden bazıları şu anda da geliştirme aşamasında bulunmaktadır (He ve ark., 2022) ve oldukça yakında pazarda konumlanabilir. Bu yenilikçi teknolojiyle güneş enerjisi, mevcut güneş enerji santrallerinin gereksinim duyduğu geniş alanlara veya geleneksel PV hücrelerin ışınımsal sınırlamalarına bağlı kalmayacağı ön görülmektedir. (Öte yandan, estetik açıdan cazip, yüksek verimli güneş panelleri ilgi çekici güneş çatıları yaratmaktadır.)



Şekil 2.6. Transparan Güneş Panelleri

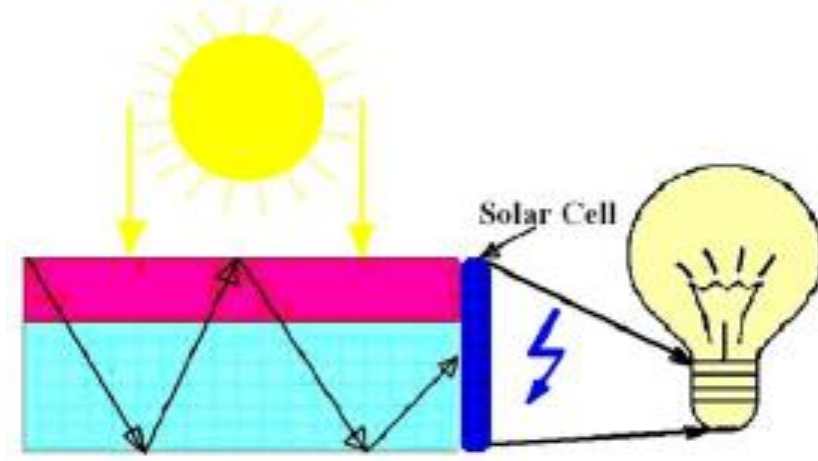
Fotovoltaik cam, güneş enerjisinin kapsamını genişletmede muhtemelen en yeni güneş paneli teknolojisidir. Bu malzeme, ofislerde, evlerde, arabaların açılır tavanında ve hatta akıllı telefonlarda *pencerelerden* kelimenin tam anlamıyla elektrik üretebilen şeffaf güneş panelleridir. Michigan Eyalet Üniversitesi'ndeki (MSU) araştırmacılar, ilk olarak 2014 yılında ilk tamamen transparan güneş yoğunlaştırıcısını (solar concentrator) meydana getirdiler (Zhao ve ark., 2014). Bu şeffaf güneş paneli, neredeyse her cam levhayı veya pencereyi bir PV hücresine dönüştürme potansiyeline sahip olduğu düşünülmektedir. Işıldayan bir güneş yoğunlaştırıcısı, radyasyon, özellikle de güneş radyasyonu, elektrik

üretmek için konsantre bir cihazdır. Işıldayan Güneş Yoğunlaştırıcılar (LSC, Luminescent Solar Concentrator), geniş bir alanda radyasyon toplama, ışıldama ile dönüştürme ve üretilen radyasyonu nispeten küçük bir çıkış hedefine yönlendirme prensibi ile çalışmaktadır (Reisfeld, 2010).

Bu şeffaf güneş panelleri, büyük pencereli gökdelenlerden dizüstü bilgisayar veya bir mobil cihaza kadar çeşitli uygulama alanlarına kolayca yerleştirilebilir. Bu güneş enerjisi pencereleri, iş yerlerinde ve evlerde geleneksel cam pencerelerin yerini alabileceğinden, bu teknoloji dünyadaki her binayı neredeyse bir güneş enerjisi santraline dönüştürme potansiyeline sahiptir.

Güneş pilleri güneş ışığını (fotonlar) absorbe etmeli ve onları güce (elektronlar) dönüştürmelidir. Bir güneş panelinin camı şeffaf olduğunda, güneş ışığı ortamdaki geçip gidebilir ve güneş ışığından yararlanma amacını ortadan kaldıracak şekilde düşünebilir. Ancak bu yeni fotovoltaik cam teknolojisi, güneş hücrelerinin ışığı absorbe etme şeklini değiştiriyor. Hücre, normal görünür ışığın geçmesine izin verirken, güneş spektrumunun çıplak gözle görülemeyen bir kısmını seçici olarak kullanır. Bu teknolojik harikayı elde etmek için araştırmacılar Işıldayan Güneş Yoğunlaştırıcısını (LSC) geliştirdiler (Reisfeld, 2010). Şimdiye kadar tamamen saydam bir fotovoltaik cam hücre yapılmamıştır. Bu tez çalışmasında ilk olarak fotovoltaik cam hücre tasarlanması için teorik kimyasal hesaplamalar yapılmıştır.

Şeffaf Işıldayan Güneş Yoğunlaştırıcısı (TLSC, Transparent LSC), sonrasında görünmez yeni bir dalga boyu olarak ışıldayan, UV ve kızılötesi ışığın belirli görünmez dalga boylarını absorbe etmek için tasarlanmış organik tuzlardan oluşur. Bu yeni dalga boyu ise ince PV güneş pili şeritlerinin onu elektriğe dönüştürdüğü pencere plastiğinin kenarına yönlendirilir.



Şekil 2.7. Şeffaf Işıldayan Güneş Yoğunlaştırıcı (TLSC) Şeması

Şekil 2.7’de TLSC’nin çalışma prensibi resmedilmiştir. Burada güneşten gelen ışık, polimer yapıya girerek ışıldayan moleküller tarafından emilir. Bu sistemde molekül ışıldadıkça onun ışığının da yine diğer moleküller tarafından emilmesiyle ışık kayıpları olabilir. Bu tez çalışmasındaki teorik hesaplamalardan geliştireceğimiz camın kristal yapısı, ışığın yeniden absorpsiyon göstermeden, çıkan ışığın elektrik akımına dönüştürüldüğü güneş pili hücresine doğru gitmesi sağlanarak ve daha fazla ışığın yoğunlaştırılması hedeflenmiştir.

2.3.2. Lantanit Katkılı Fotovoltaikler

İnorganik malzemelerin çeşitli ilginç optik özellikleri ve uygulamaları, kristal kafes içine katılmış lantanit iyonlarının ($\text{Ln}^{2+}/\text{Ln}^{3+}$) varlığına bağlıdır. Genel olarak, lantanit iyonları, optik olarak aktif merkezler olarak, malzemenin bant aralığı içinde enerji seviyeleri sağlarlar, böylece temel absorpsiyonunkinden daha düşük frekanslarda optik geçişlerin ortaya çıkmasına neden olabilirler (Mir ve ark., 2020). Dolayısıyla fotovoltaik uygulamalar için lantanit iyonlarının katkılarının verimlilik üzerinde etkili olacağını düşünerek çeşitli araştırmalar yapılmıştır.

TiO_2 kristallerinde katkı maddesi olarak evropiyum kullanımının ters tip organik güneş hücrelerinin verimliliğini arttırdığı bulunmuştur. Fabrikasyon güneş pillerinin güç dönüştürme verimliliği, %5 Eu katkıli konsantrasyonunda %1,16’dan %2,47’ye

yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu, Eu katkılama nedeniyle TiO₂ ara katmanının gelişmiş elektron taşıma ve delik bloke etme özelliklerine atfedilmektedir (Örnek ve ark. 2017). Metal oksitlerin özelliklerini değiştirmek için lantanit katkı maddelerinin kullanılmasına ilişkin genel kavram, diğer güneş pili türlerine de uygulanabilir. Spesifik katkı malzemesi ve konsantrasyonu, güneş pilinin tipine ve istenen özelliklere bağlı olarak değişebilir.

Yukarı-çevrim (UC, upconversion) ve Aşağı-çevrim (DC, downconversion) etkilerinden özellikle yukarı-çevrim etkisinden faydalanarak PV hücre bileşikleri araştırılmıştır. Foton dönüşümü için lantanit katkılı yukarı-çevrim nanomalzemelerinin kullanılmasıyla ilgili en önemli sorunlar, düşük kuantum verimlilikleri ve yüksek güçlü lazer uyarma ihtiyacıdır. Araştırmacılar, nanopartikül sentezi ve yüzey modifikasyonu için stratejiler geliştirerek, fotovoltaik cihazlara nanopartikül entegrasyonunun çeşitli şemalarını keşfederek ve yukarı çevrim malzemelerinin farklı fotovoltaik tasarım türlerine dahil edilmesini değerlendirerek bu zorlukları ele almalıdır. Ayrıca temel enerji aktarım mekanizmalarını araştırıyorlar ve perovskite güneş pillerinin kararlılığını ve performansını iyileştirmek için çalışılmaktadır (Zhang, Liang ve Liu, 2021).

Yang ve ark., fotovoltaik alanında lantanit katkılı yukarı-çevrim malzemelerinin ortaya çıkan uygulamalarını vurgular. Bu malzemeler, fotovoltaik cihazların geniş bir güneş spektrumuna optik tepkisini geliştirme konusunda umut vaat ediyor. Lantanit katkılı yukarı-çevrim malzemeleri, kızılötesi bölgede ayarlanabilir absorpsiyona sahip olmaları ve uzun dalga boyundaki uyarımı bir upconversion işlemi yoluyla daha kısa dalga boyundaki ışık çıkışına dönüştürme özellikleriyle geleneksel fotovoltaik malzemelerden farklıdır. Bu, potansiyel olarak fotovoltaik cihazlarda daha yüksek verimliliğe yol açan daha geniş bir güneş spektrumuna gelişmiş optik yanıt sağlar. Lantanit katkılı yukarı-çevrim malzemelerinin fotokatalizde kullanılmasına yönelik potansiyel bir sınırlama, verimli yukarı-çevrim (upconversion) işlemlerinin genellikle merdiven benzeri düzenlenmiş enerji seviyeleri ile karakterize edilen Er³⁺, Tm³⁺ ve Ho³⁺ etkinleştiricilerle sınırlı olmasıdır. Ek olarak, upconversion malzemeleri yalnızca iki dar uyarma bandına, yani 800 ve 980 nm'ye iyi yanıt verir. Bununla birlikte, bu sınırlamalara rağmen yapılan araştırma, bu malzemelerin fotokatalizde kullanımlarını bekleyen birçok olasılığa ve zorluğa sahip olduğunu göstermektedir (Yang ve ark., 2014).

2.4. Teorik Hesaplamalar

Kimya, moleküllerin yapısı ve reaktivitesi ile ilgilenir ve sayısal yöntemlerin bu yönleri anlamamıza yapabileceği katkıları gün geçtikçe önemli olmaktadır. Bir molekül için Schrödinger denklemini çözebilseydik, onun elektronik yapısını belirleyebilir, çekirdeğin hareketi hakkında bilgi edinebilir ve dolayısıyla spektrumu belirleyebilirdik. Schrödinger denklemi, çarpışma fenomenini tanımlamak için kullanılabilir ve reaktif çarpışmaların işlenmesinden, reaksiyon olasılıkları hakkında bilgi çıkarılabilir. Araştırmamızın çoğu kuantum mekaniğine dayanmakta olsa da, uygulaması her zaman kolay olmamaktadır.

Ek olarak, izole edilmiş bir molekülün yapısı ve reaktivitesi bilgisi, sonuçları deneysel verilerle karşılaştırılabilen nicel bir teorinin geliştirilmesinde yalnızca ilk adımdır. Schrödinger denklemi tüm kimyanın özünü içerir. Dirac'tan alıntı yapacak olursak: *"Fiziğin büyük bir kısmının ve kimyanın tamamının matematiksel teorisi için gerekli olan temel fizik yasaları böylece tamamen bilinmektedir"* (Dirac, 1929). Schrödinger denklemi:

$$H \psi = E \psi$$

Girdi, Hamiltoniyen, H , sistemin parçacıklarını tanımlar; çıktı, E , sistemin toplam enerjisidir; ve dalga fonksiyonu ψ , H ile temsil edilen özel moleküler sistem hakkında bilebileceğimiz ve öğrenebileceğimiz her şeyi oluşturur (Foresman ve Frisch, 2003). Küçük moleküller için, Schrödinger denkleminin çözümlerinin doğruluğu, deneysel sonuçların doğruluğu ile tutarlı olduğu görülmektedir.

Teorik kimya, polimerler ve biyomoleküller gibi kompleks moleküllerin bilgisayarda simülasyonu ve modellenmesi ile ilgilenen ve hızla gelişen bir bilim dalıdır. Moleküllerin yapısı ve etkinliği göz önüne alınmasıyla teorik kimyada iki ana yöntem vardır: Moleküler Mekanik ve Kuantum Mekanik. (Kımk, 2018).

Bu teknikler, geometri optimizasyonu, elektrofiliklik indeksleri, titreşim frekansları, HOMO-LUMO enerjileri, atomik yük ve bağ uzunlukları, termal enerji hesaplamaları,

dipol momentleri, infrared ve ultraviyole spektrumları gibi özellikleri belirlemek için araştırmalarda kullanılmaktadır.

2.4.1. Moleküler Mekanik (MM) Yöntemi

Molekül yapılarını hesaplamak için Newton'un klasik fizik yasalarını kullanan bu yöntem, diğer hesaplama yöntemlerine kıyasla oldukça hızlıdır. Enzimler gibi fazla sayıda atomdan oluşan yapıların hesaplanmasında moleküler mekanik yöntemler sıklıkla kullanılır. Molekül yapılarını birbirlerine bağlı atom grupları şeklinde hesaplar, ancak diğer atomlar arasındaki etkileşimlere de önem verir. Hesaplama yaparken yalnızca çekirdeğin konumuna bakar ve elektron hareketlerini göz ardı ederek sistem enerjisini bulmaktadır (Kınık, 2018).

Moleküler sistemin potansiyel enerjisi (E), kimyada atomlar arası potansiyel fonksiyon veya kuvvet alanı olarak da bilinen aşağıdaki fonksiyonel soyutlama kullanılarak, belirli bir biçimdeki tekil enerji bileşenlerinin toplamı olarak hesaplanır. Moleküler sistemdeki temel fiziksel etkileşimler: tipik olarak bağlı ve bağlı olmayan şeklinde iki kategoriye ayrılır. Bağlı olmayan etkileşimler, moleküller arası van der Waals ve elektrostatik (Coulombic) etkileşimleri içerirken; bağlı etkileşimler, bağların gerilmesi, bağ açılarının bükülmesi ve dönmelerinden (torsion) kaynaklanan molekül içi kuvvetleri içerir (Bogár ve ark., 2013).

$$E_{MM} = V_{bağlı} + V_{bağlı\ olmayan}$$

$$E_{MM} = V_{ger} + V_{bük} + V_{dön} + V_{vdW} + V_{ES}$$

V_{ger} = Bağların esneyip gerilmesi, $V_{bük}$ = Bağların bükülmesi, $V_{dön}$ = Molekül içi tekli bağların dönmesi gibi molekül içi; V_{vdW} = van der Waals interaksiyonları, V_{ES} = elektrostatik vb. moleküller arası etkileşim potansiyeli terimleridir.

2.4.2. Kuantum Mekaniki (QM) Yöntemi

“Anyone Who Is Not Shocked By Quantum Theory Has Not Understood It.”

-- Niels Bohr (1885-1962)

Kuantum mekaniği ilkeleri elektronik yapı yaklaşımlarında kullanılır. Atomların ve moleküllerin elektronik yapılarını bulmak bu tekniklerin temel amacıdır. Elektronik yapı yöntemlerini kullanan hesaplamalar, moleküler mekanik yöntemleri kullananlara göre daha karmaşık ve zaman alıcıdır.

QM Metotları arasında Ab-initio, Semi-empirical (Yarı-denel) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) bulunmaktadır.

2.4.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyonel teorisini temel alan hesaplama yöntemleri, sonuçların kesinliği ve düşük işlem gücüne sahip bilgisayarlarda büyük moleküllere uygulanabilme kolaylığı nedeniyle dikkat çekici hale gelmektedir. Elektron korelasyonunun, DFT teknikleri ile elektron yoğunluğu üzerinden hesaplanması mümkündür.

Yoğunluk fonksiyonel teorisinde (DFT), bir sistemin enerjisi altı bileşenin toplamı olarak verilir:

$$E_{DFT} = E_{NN} + E_T + E_V + E_{coul} + E_{exch} + E_{corr}$$

Nükleer-nükleer etkileşim E_{NN} , çekirdek-elektron çekim E_V ve klasik elektron-elektron Coulomb itme E_{coul} enerjilerinin tanımları, Hartree-Fock teorisinde kullanılanlarla aynıdır. Elektronların (E_T) kinetik enerjisi ve klasik olmayan elektron-elektron değişim (exchange) enerjileri (E_{exch}), Hartree-Fock teorisinde kullanılanlardan farklıdır. Son terim E_{corr} , farklı dönüşteki elektronların ilişkili (correlated) hareketini tanımlar ve Hartree-Fock teorisinde açıklanamaz. Bu farklılıklardan dolayı tam olarak Hartree-Fock teorisinde hesaplanan değişim enerjileri yoğunluk fonksiyonel teorisinde kullanılamaz (Unimuenchen.de, 2023).

Atom ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemek için kullanılan DFT tekniği anca 90'lı yıllara doğru artan talebe sahip olmuştur. HF yönteminde çok elektronlu dalga fonksiyonu DFT'den farklı olarak Slater determinantıyla gösterilmektedir. Tek elektrona sahip N sayıdaki dalga fonksiyonunu (N =moleküldeki elektron sayısı) içerecek biçimde düzenlenerek N-elektronlu dalga fonksiyonuyla Slater determinanı hesaplanır. Öte yandan DFT yöntemi ise toplam elektronik enerjiyi ve elektronik yoğunluk dağılımını

sadece tek elektronlu dalga fonksiyonlarını kullanarak hesaplamaktadır (Foresman ve Frisch, 2015).

BP86 fonksiyoneli şunları içerir: **B**: Yoğunluk gradyanını içeren düzeltmelerle birlikte Slater değişimi içeren Becke'nin 1988 değişim (exchange) fonksiyoneli (Becke, 1988); **P86** (Perdew, 1986): Perdew'in gradyan düzeltmeleri, 1981 yerel korelasyon (corelation) fonksiyoneliyle birlikte yer alır.

TPSSh (Tao ve ark., 2003) fonksiyoneli: TPSS fonksiyonellerini kullanan hibrit fonksiyonel. TPSSh fonksiyoneli, daha az miktarda Hartree-Fock değişimi kullanır, çünkü işlevlerin kendisi, DFA değişim katkısını sözde iyileştiren ek fizik (kinetik enerji yoğunluğunun kullanımı aracılığıyla) içerir.

2.4.4. Temel Kümeler (Basis Sets)

Bir model kimyasının ikinci bileşeni temel settir. Temel küme, bir moleküler sistem için kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunu oluşturmak için kullanılan matematiksel fonksiyonların bir koleksiyonudur. Bir temel set belirtmek, her elektronu uzayın belirli bir bölgesiyle sınırlandırmak olarak yorumlanabilir. Daha büyük temel kümeler, elektronlar üzerinde daha az kısıtlama getirir ve tam moleküler dalga fonksiyonlarına daha doğru bir şekilde yaklaşır, aynı zamanda bunun muadili daha fazla kaynağa gerek duyulur. Genellikle, hesaplamalar pratik olan en büyük temel set ile yapılmalıdır (Foresman ve Frisch, 2015).

Kuantum mekaniği tablosunda, elektronların uzayda herhangi bir konumda olma olasılığı sonludur. Temel kümeleri kullanan teorik yöntemler, gittikçe daha fazla temel fonksiyon eklendikçe bir enerji sınırına yakınsar; bu değer, sonsuz, eksiksiz bir temel fonksiyonlar kümesine karşılık gelir ve temel küme limiti olarak bilinir (Foresman ve Frisch, 2015).

Temel kümeler, bir molekül içindeki her atoma bir grup temel fonksiyon atar. Şu anda kullanımda olan temel kümelerde, her bir temel işlev tipik olarak, ilkel olarak bilinen

birkaç Gaussian işlevinin doğrusal bir kombinasyonundan oluşur. Bir atomdaki temel fonksiyonların toplanması, yörüngelerine matematiksel olarak yaklaşıır (Gaussian09; Foresman ve Frisch, 2015).

Elektronik yapı yöntemlerinin ilk geliştiricileri, moleküllerin içindeki atomların elektron olasılık dağılımlarının izole edilmiş atomda olduğu ve önemli ölçüde bozuk olduğundan, her bir atomda yalnızca minimum atomik işlev kümesini kullanmanın yetersiz olacağını hemen fark ettiler. Bunu ele almak için, atomda yer alacak yörünge türleri için farklı Gauss üsleri olan zeta değerleri olarak bilinen çoklu işlevleri tanımlamak, bunu gerçekleştirmenin ilk yoludur. Daha sonra, orbitallerin polarizasyonunu (moleküler bağların oluşumunda önemli olan) temsil etmenin, izole edilmiş atomda mevcut olandan daha yüksek açısal momentum türleri gerektirdiği de anlaşıldı. Modern temel kümeler, zeta değerlerinin en iyi nasıl belirleneceğine ilişkin farklı felsefelere dayanan her türden farklı sayıda temel fonksiyon kullanarak bu hedeflerin her ikisini de gerçekleştirir (Foresman ve Frisch, 2015).

6-31G(d) Temel Kümesi içinde her bir elementin temel kümesini farklı ekipler farklı zamanlarda geliştirmiştir. Hidrojen için ditchfield1971a (Ditchfield, Hehre ve Pople, 1971) ve hariharan1973a (Hariharan ve Pople, 1973) ; Bor için dill1975a (Dill ve Pople, 1975) ; Oksijen için hehre1972a (Hehre, Ditchfield ve Pople, 1972) ve hariharan1973a (Hariharan ve Pople, 1973) ; Silisyum için gordon1982a (Gordon ve ark., 1982) ve franc11982a (Franc1 ve ark., 1982) ; Çinko için rassolov1998a (Rassolov ve ark., 1998) kaynakları esas alınmıştır.

Stuttgart RSC 1997 ECP Temel Kümesi içinde aynı şekilde Evropiyum ve Terbiyum elementleri açısından çeşitli araştırmacılar bulunmuştur. Stuttgart Relativistic, Small Core Effective Core Potential Basis Set, ECP28MWB temel setinden geliştirilmiştir (Dolg, Stoll ve Preuss, 1989).

Basis Set Exchange adlı internet sitesi, kullanımı ücretsiz bir temel küme kaynağı olarak bulunmakta; site içerisinde geçmiş ve güncel temel kümelere ulaşmak mümkündür (Schuchardt, 2007).

3. HESAPLAMA METOTLARI

“War Es Ein Gott Der Diese Zeichen Schrieb?”

- Maxwell'in denklemleriyle ilgili olarak, Ludwig Boltzmann'ın Goethe'den alıntısı.

3.1. Programlar

Bu tez çalışmasında DFT ve TD-DFT hesaplamaları TURBOMOLE 6.3.1 (Alrichs, 1989; Turbomole, 2011) ve Gaussian 09 Rev D.01 (Gaussian09, 2013) moleküler modelleme programları, hesaplama sonuçlarından elde edilen şekiller ise GausView 5.0.8 (GaussView, 2008) programı kullanılarak yapılmıştır.

3.1.1. Metotlar

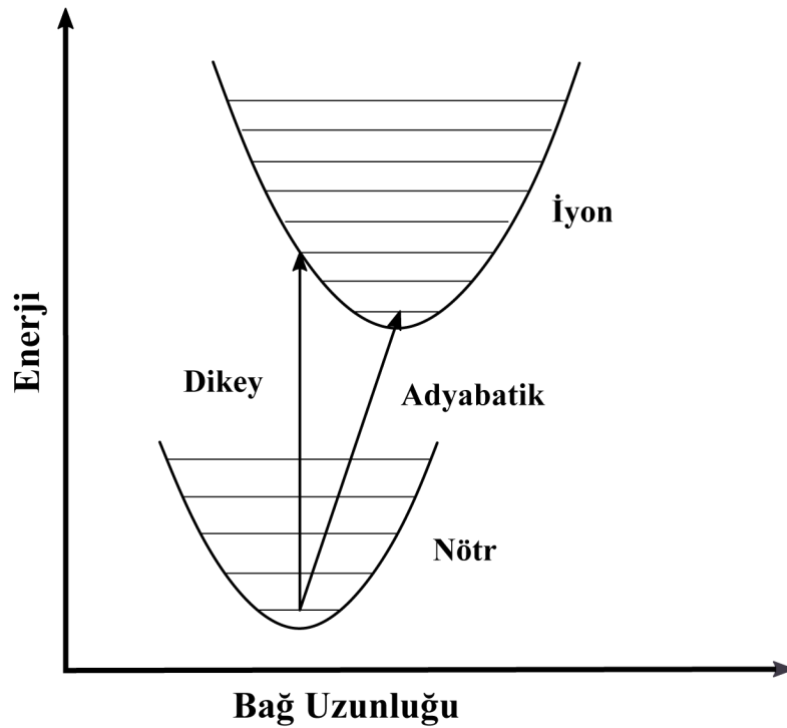
Molekül geometrileri, Becke değişim fonksiyoneli ve Perdew korelasyon fonksiyoneli oluşturan BP86 (Becke88, Becke'nin 1988 değişim (exchange) fonksiyoneli; Perdew86, Perdew'in 1986 korelasyon (corelation) fonksiyoneli) fonksiyoneli kullanılarak optimize edildi (Becke, 1988 ve Perdew, 1986). Lantanit harici tüm atomlar için "çift ζ " kalite temel kümesi 6-31G(d) (Petersson, 1988) ve Tb ve Eu lantanit atomları için Stuttgart RSC 1997 ECP temel seti + ECP (etkin çekirdek potansiyeli) (Dolg, 1989; Schuchardt, 2007) kullanıldı. Stuttgart RSC 1997 ECP temel kümesi hem hesaplama süresini kısaltmak hem de deneysel verilerle uyumlu sonuçlar verdiği için modifiye edilerek kullanıldı.

Emisyon hesaplamaları TPSSh (%10 HF değişimi ile Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria hibrit fonksiyoneli) (Tao, 2003; Staroverov, 2003) hibrit fonksiyoneli kullanılarak zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT) (Stratmann, 1998; Casida, 1998; Rao, 2016) hesaplamaları yapıldı. Komplekslerin emisyon spektrumları hakkında fikir edinmek için, optimize edilmiş triplet ve quintet durum geometrilerinden hesaplanan en düşük 100 uyarılma enerjilerinin emisyonlarını analiz edildi. İç orbitaller frzinge komutuyla dondurulup değerlik orbitallerinin hesaplanması sağlandı.

3.1.2. Eşitlikler

Fotovoltaik özelliklerin hesaplamalarında, elektron verici (donor) ve elektron alıcı (acceptor) katmanların nicel verilerinin eldesi için çeşitli eşitlikler kullanılmaktadır. Çalışılan lantanit katkılı yapıların yük enjeksiyonu ve transfer yeteneklerini değerlendirmek ve fotoelektrokimyasal malzemelerde performanslarının analizleri için İyonlaşma Potansiyeli, Elektron Afinitesi, Mutlak Kimyasal Sertlik (η), boşluk yeniden düzenleme (reorganisation) enerjisi (λ_h) ve elektron yeniden düzenleme (reorganisation) enerjisi (λ_e) hesaplanması kullanılmıştır (Li ve ark., 2011).

İyonlaşma Potansiyeli (IP), Elektron Afinitesi (EA), elektron hareketini gösteren elektron ve boşluk yeniden düzenleme (reorganisation) enerjisi (λ_e ve λ_h), HOMO ve LUMO enerjileri (eV) Eşitlik 1-4'e göre hesaplandı (Qiu ve ark., 2019).



Şekil 3.1. Dikey ve adyabatik iyonlaşma potansiyeli enerjileri arasındaki fark gösterimi (LibreTexts, 3 Mart 2023 kaynağından değiştirilerek kullanılmıştır. CC BY-NC; Ümit Kaya via LibreTexts)

Adyabatik iyonlaşma potansiyeli (IP) ve adyabatik elektron afinitesi (EA) Eşitlik 1 ve Eşitlik 2'ye göre hesaplanmıştır.

$$IP=E_+-E_0$$

Eşitlik 3.1

$$EA=E_0-E_-$$

Eşitlik 3.2

E_+ , E_- ve E_0 , sırasıyla hesaplanan katyonik, anyonik formdaki moleküllerin ve temel haldeki nötr formdaki molekülün enerjisini temsil eder.

Kimyasal sertlik (η) adyabatik iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisiyle Eşitlik 3.3'e göre hesaplandı.

$$\eta=\frac{|IP-EA|}{2}$$

Eşitlik 3.3

Elektron hareketini gösteren elektron ve boşluk yeniden düzenlenme enerjileri (λ_e ve λ_h) ise Eşitlik 3.4 ve 3.5'e göre hesaplanmıştır.

$$\lambda_e=(E_0^--E_-)+(E_-^0-E_0)$$

Eşitlik 3.4

$$\lambda_h=(E_0^+-E_+)+(E_+^0-E_0)$$

Eşitlik 3.5

Yukarıdaki Eşitlikler 3.4 ve 3.5'te, E_0^- ve E_0^+ hesaplanan moleküllerin nötr hal yapısı dikkate alınarak, moleküllerin hesaplanan anyon ve katyon formlarının enerjilerini temsil eder. Benzer şekilde E_-^0 ve E_+^0 hesaplanan anyonik ve katyonik formdaki moleküllerin nötr enerjisini temsil eder.

HOMO-LUMO Enerjileri farkından (ΔSCF veya Kohn-Sham diye de bilinir) ve IP, EA farkından oluşan Bant Boşlukları (Egap) hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır.

4. SONUÇLAR

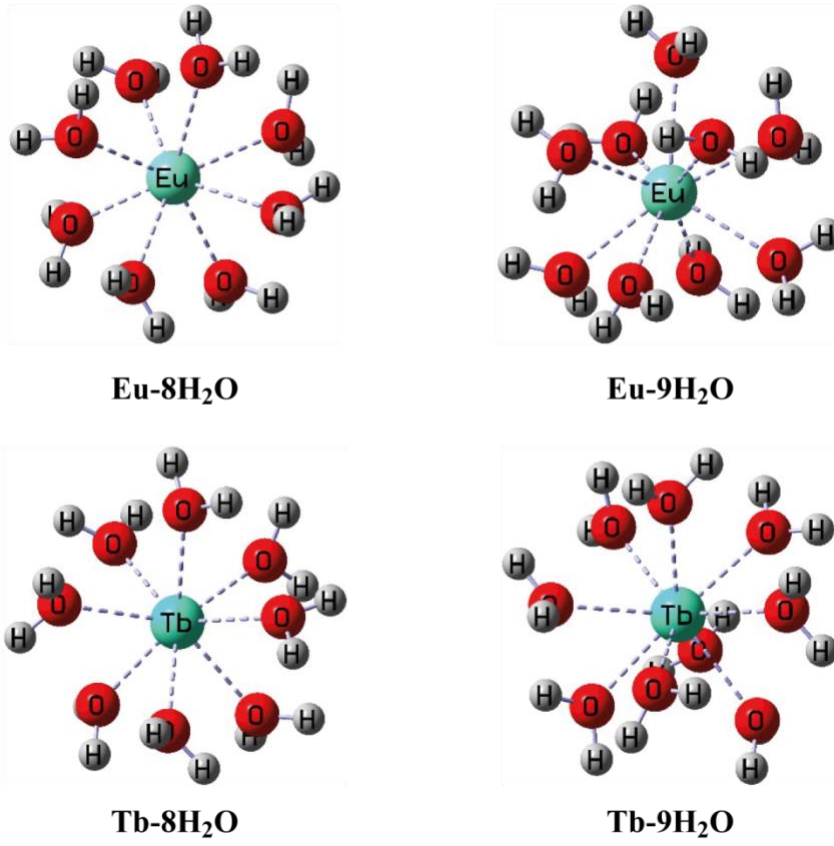
4.1. Eu^{3+} Ve Tb^{3+} Su Koordinasyonları İle Uygun Temel Setin Belirlenmesi

Lantanit elementlerinin teorik kimyasal hesaplamaları, f orbitalleri içerdiklerinden dolayı oldukça zordur ve onlar hakkındaki hesaplama temel setleri oldukça sınırlıdır ve yeni geliştirilmektedir. Bu tez çalışmasında Evropiyum ve Terbiyum için son yıllarda geliştirilen hesaplama temel setleri üzerinden denemeler sonucunda Stuttgart temel seti modifiye edilmiştir.

Evropiyum ve Terbiyum için modifiye ettiğimiz Stuttgart üçlü zeta temel seti, H ve O için ise 6-31G(d) temel seti kullanarak 8'li ve 9'lu su koordinasyonlu lantanit iyon (Ln^{3+}) optimizasyonları BP86 metoduyla yapılmıştır. Evropiyum ve Terbiyum için kullanılan modifiye Stuttgart temel setleri Ek 1'de yer alan Çizelge E.1.'de verilmiştir.

Lantanitler için 8 ve 9 sulu koordinasyonların seçilmesinin nedeni literatürde deneysel çalışmalarda bu koordinasyonların bulunmasıdır. Bizim hesaplamalarımızda da 9 sulu koordinasyon en kararlı bulunmuştur, 8 sulu koordinasyon da enerji olarak ikinci kararlı bulunmuştur. Şekil 4.1.'de hesaplanan kararlı 8'li ve 9'lu koordinasyonlu lantanit su kompleksleri gösterilmiştir. 1'den 10'a kadar hesaplanan su koordinasyonlu Evropiyum ve Terbiyum yapıları ve enerji değerleri ise Ek 1'de sırasıyla Şekil E.1. ve Şekil E.2.'de verilmiştir. Hesaplanan 10 koordinasyonlu iki ayrı yapıda 10. su molekülünün lantanitle koordinasyonu yerine diğer su molekülleriyle hidrojen bağı yaptığı görülmüştür.

Lantanitlere uygun temel set seçimi için deneysel olarak daha önceden ölçülen terbiyum su komplekslerinin 490 ve 545 nm'deki emisyon değerlerini bulmak üzere hesaplamalar yapılmıştır. 8'li ve 9'lu koordinasyonlu lantanit su yapılarının optimizasyonları sırasıyla singlet, triplet, quintet, septet ve nonet hallerine göre yapılmıştır. Çizelge 4.1'de verilen enerjilere göre, bu hallerden septet en kararlı hal olarak bulunmuştur.

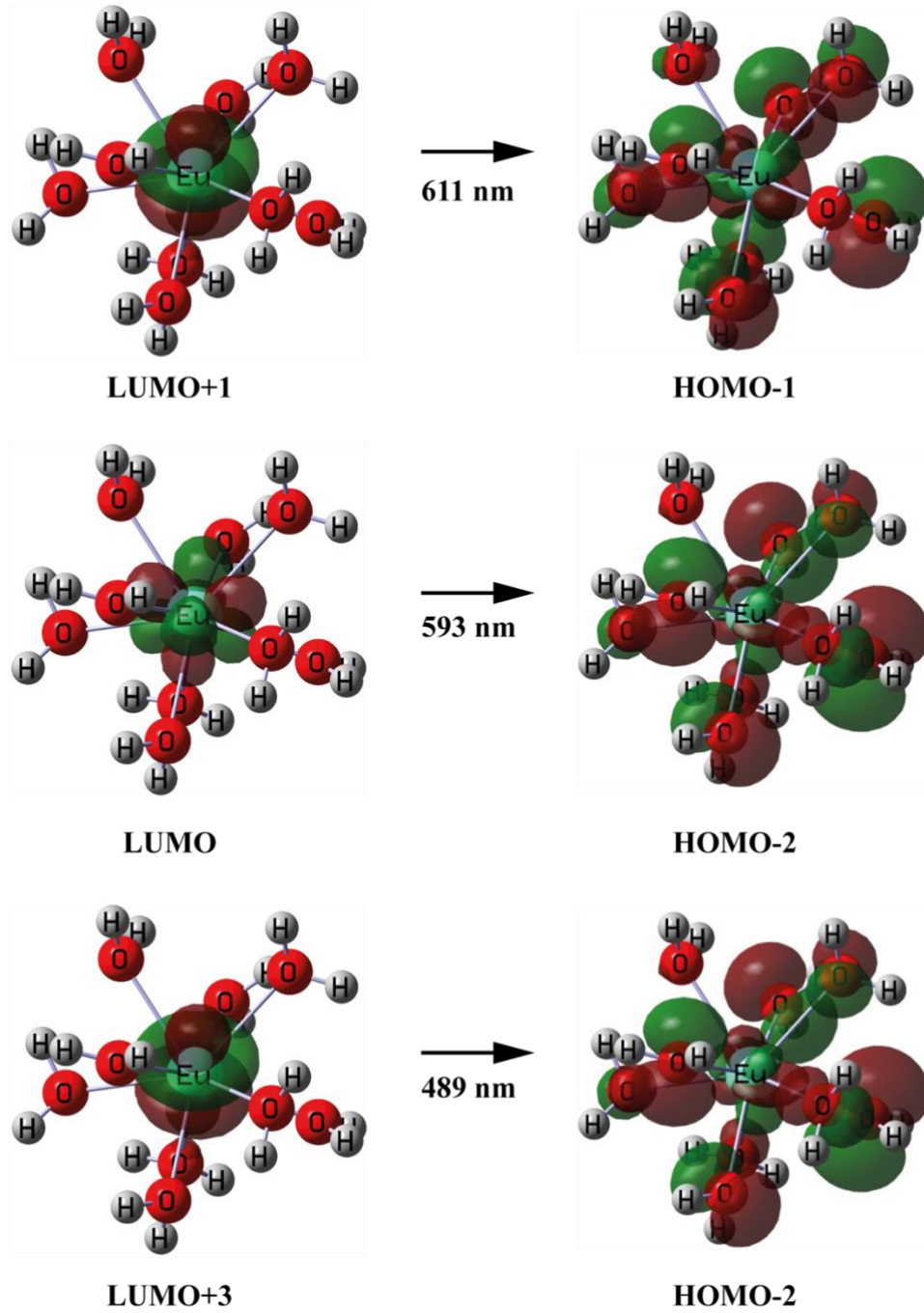


Şekil 4.1. 8 ve 9’lu su koordinasyonlu Evropiyum ve Terbiyum kompleksleri

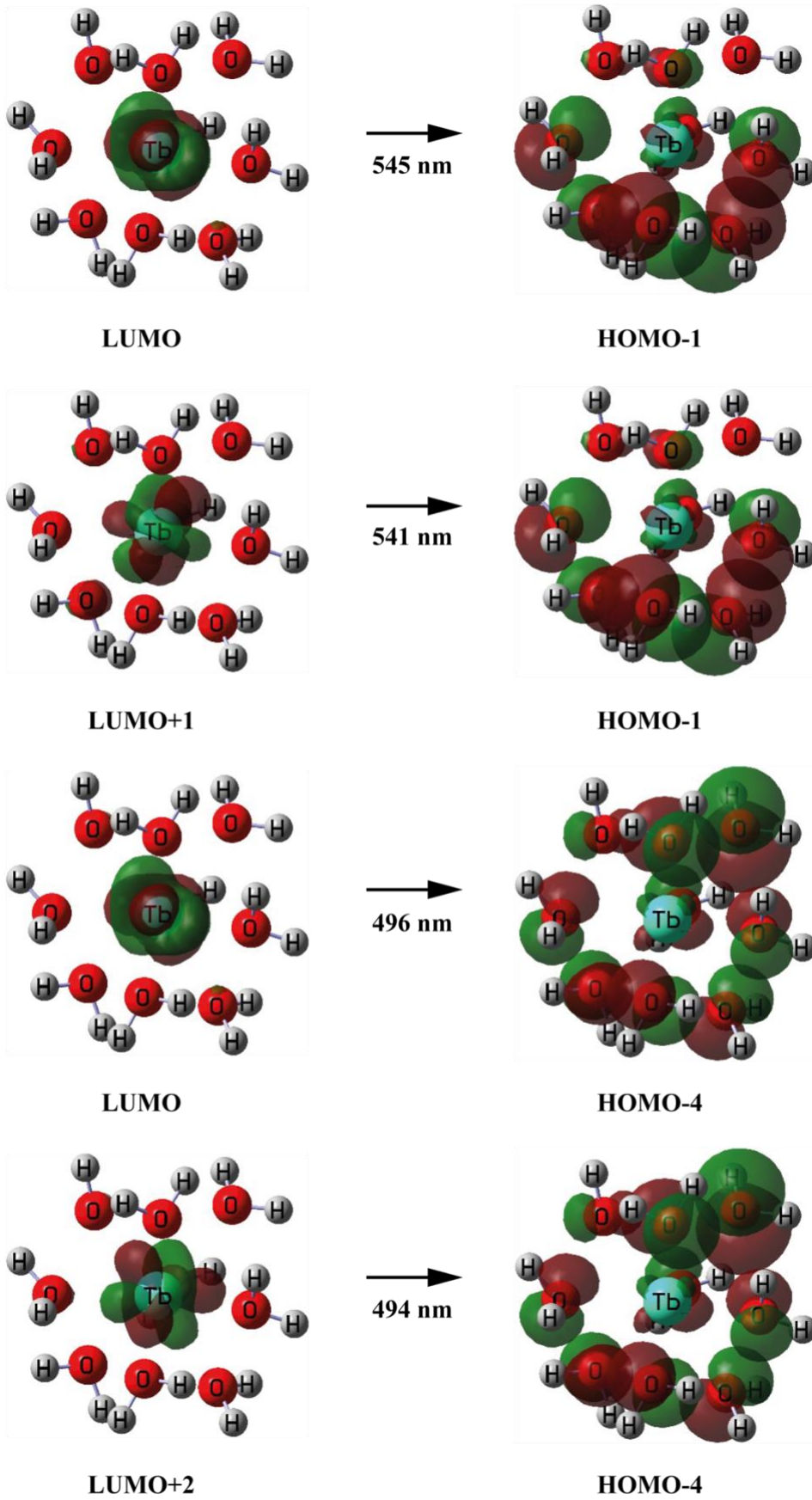
Çizelge 4.1. 8’li Ve 9’lu Koordinasyonlu Eu³⁺ Ve Tb³⁺ Su Yapılarının Singlet, Triplet, Quintet, Septet Ve Nonet Enerjileri

	Singlet (HF)	Triplet (HF)	Quintet (HF)	Septet (HF)	Nonet (HF)
	ΔE Kcal/mol	ΔE Kcal/mol	ΔE Kcal/mol	ΔE Kcal/mol	ΔE Kcal/mol
Eu-8H₂O	-1321.5376	-1321.6451	-1321.6864	-1321.7701	-1321.5368
	145.91	78.46	52.53	0.00	146.38
Eu-9H₂O	-1397.9745	-1398.0781	-1398.1210	-1398.2038	-1397.9725
	143.91	78.91	51.97	0.00	145.13
Tb-8H₂O	-1434.7023	-1434.8088	-1434.8526	-1434.9348	-1434.6997
	145.90	79.10	51.59	0.00	147.56
Tb-9H₂O	-1511.1371	-1511.2430	-1511.2887	-1511.3694	-1511.1332
	145.81	79.36	50.66	0.00	148.24

Emisyon hesaplamaları TD-DFT metoduyla TPSSh hibrit fonksiyoneli kullanılarak yapılmıştır. Sırasıyla triplet, quintet, septet ve nonet hallerinin emisyonları hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçlarından deneysel değerlerle uyumlu olan emisyonların triplet ve quintet hallerinden olduğu görülmüştür. TD-DFT hesaplamalarından elde edilen elektronik geçişler Eu ve Tb için Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te resmedilmiş ve emisyon dalga boyları Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. TD-DFT hesaplamalarından elde edilen elektronik geçişler $[Eu(H_2O)_9]^{3+}$



Şekil 4.3. TD-DFT hesaplamalarından elde edilen elektronik geçişler $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$

Çizelge 4.2. 8'li ve 9'lu Koordinasyonlu Eu³⁺ Ve Tb³⁺ Su Yapılarının Hesaplanan Emisyon Dalga Boyları, Geçişler Ve Geçiş Yüzdeleri.

	Triplet	Quintet	Septet	Nonet
Eu-8H ₂ O	606 nm LUMO+1→HOMO %49	601 nm LUMO+2→HOMO %52	598 nm LUMO+2→HOMO %44	533 nm LUMO+1→HOMO %53
	590 nm LUMO→HOMO+3 %41	587 nm LUMO→HOMO-3 %62	549 nm LUMO+1→HOMO-2 %57	527 nm LUMO+1→HOMO-2 %55
	582 nm LUMO+1→HOMO+3 %49	579 nm LUMO+1→HOMO-2 %56	538 nm LUMO→HOMO-3 %52	507 nm LUMO→HOMO-3 %61
Eu-9H ₂ O	611 nm LUMO→HOMO %57	615 nm LUMO+1→HOMO %55	587 nm LUMO+1→HOMO-1 %48	554 nm LUMO+1→HOMO-1 %59
	593 nm LUMO→HOMO-3 %53	598 nm LUMO→HOMO-3 %62	534 nm LUMO→HOMO-2 %51	513 nm LUMO→HOMO-2 %63
	589 nm LUMO+1→HOMO-3 %47	581 nm LUMO+1→HOMO-3 %57	511 nm LUMO+1→HOMO-3 %54	509 nm LUMO→HOMO-4 %52
Tb-8H ₂ O	554 nm LUMO+2→HOMO %60	549 nm LUMO+2→HOMO-1 %42	558 nm LUMO+1→HOMO %56	505 nm LUMO+1→HOMO %64
	539 nm LUMO→HOMO-1 %65	547 nm LUMO→HOMO-2 %49	554 nm LUMO+2→HOMO %60	500 nm LUMO+2→HOMO %65
	495 nm LUMO+1→HOMO-5 %40	498 nm LUMO+1→HOMO-5 %52	495 nm LUMO+1→HOMO-5 %60	431 nm LUMO+1→HOMO-4 %62
	487 nm LUMO→HOMO-6 %55	492 nm LUMO→HOMO-6 %66	486 nm LUMO→HOMO-6 %61	416 nm LUMO→HOMO-6 %36
Tb-9H ₂ O	545 nm LUMO→HOMO-1 %46	548 nm LUMO→HOMO-1 %54	514 nm LUMO→HOMO-1 %69	464 nm LUMO→HOMO-1 %50
	541 nm LUMO+1→HOMO-1 %47	547 nm LUMO+1→HOMO-1 %50	516 nm LUMO+1→HOMO-1 %44	459 nm LUMO+1→HOMO-1 %57
	496 nm LUMO→HOMO-4 %61	499 nm LUMO→HOMO-4 %59	481 nm LUMO→HOMO-4 %50	408 nm LUMO→HOMO-4 %45
	494 nm LUMO+2→HOMO-4 %57	493 nm LUMO+2→HOMO-4 %66	474 nm LUMO+2→HOMO-4 %48	403 nm LUMO+2→HOMO-4 %49

Terbiyumun 8li ve 9lu sulu komplekslerinin TPSSh fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan triplet emisyon dalga boyları, deneysel olarak belirlenen 490 ve 545 nm emisyon dalga boylarıyla en uyumlu sonucu göstererek 487-496 nm ve 541-548 nm arasında bulunmuştur. Evropiyum 8li ve 9lu sulu komplekslerinde tripletten 582-593 nm arası, 606 ve 611 nm olarak emisyonlar hesaplanmıştır. Bu sonuç da literatürde (Nawrocki ve ark., 2020) bulunan 615 nm ile uyumlu çıkmıştır. Quintetten emisyon değerleri de bu iki lantanitli kompleks yapıları için triplet emisyon değerlerine ve deneysel değerlere oldukça yakın bulunmuştur. Septet ve nonet emisyonlar ise deneysel değerlere daha uzak bulunmuştur.

Bu ilk adımdaki hesaplamalara göre Terbiyum ve Evropiyum için hem deneysel değere daha yakın sonuç verdiği hem de hesaplanması zamansal olarak diğer temel sete göre daha hızlı olduğu için modifiye ettiğimiz temel set bundan sonraki hesaplamalarda kullanılmıştır. Tüm yapıların singlet, triplet ve quintet geometrilerinin optimizasyonu BP86 hibrit fonksiyoneliyle yapılmıştır. TDDFT emisyon hesaplamalarında da TPSSh fonksiyoneli kullanılmıştır.

4.2. ZnO Kümeleri, Eu^{3+} ve Tb^{3+} ZnO Koordinasyonları

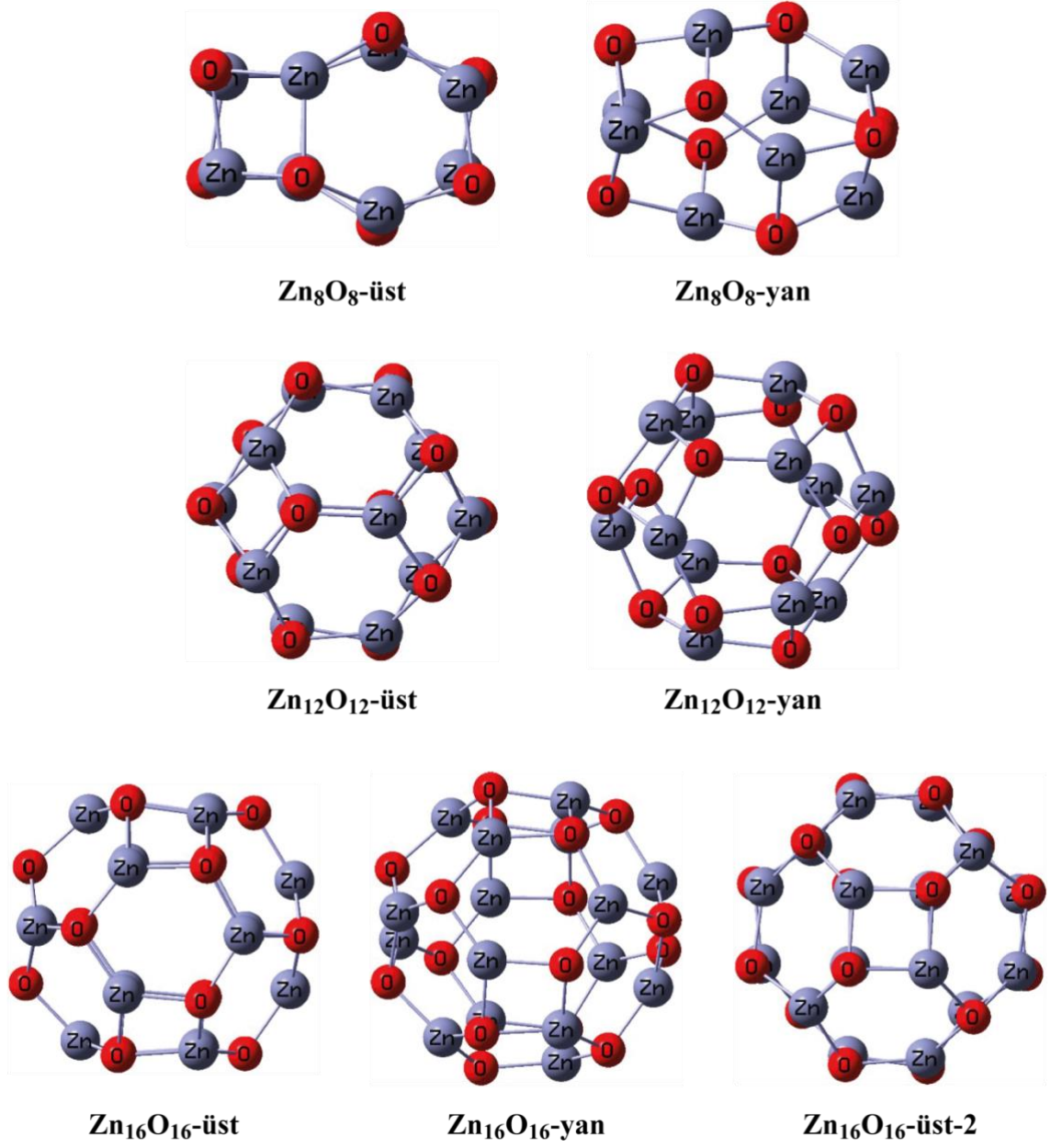
Çinko oksit (ZnO) yapıları, son yıllarda elektronik ve fotonik cihazların geliştirilmesinde umut verici adaylar olarak ortaya çıkmıştır. Wurtzite yapılı ZnO özellikleri üzerine teorik çalışmalar oldukça azdır ve elektronik ve optik özellikleri bugüne kadar büyük ölçüde bilinmemektedir. Fotovoltaikler için wurtzite ZnO yapısının çok ölçekli modellemesini amaçlayarak Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ile 12'li, 16'lı, 24'lü, 32'li, 36'lı ve 48'li ZnO kümelerinin boyuta bağlı elektronik ve optik özelliklerini hesapladık. Çizelge 4.3'te bu yapıların enerjileri, iyonlaşma potansiyelleri, elektron ilgileri, sertlikleri, elektron ve boşluk tekrar düzenleme (reorganisation) enerjileri ve HOMO-LUMO arası enerjileri verilmiştir.

ZnO içine Evropiyum ve Terbiyum katkılılandırmak için iyonlaşma potansiyeli düşük, elektron ilgisi yüksek 36'lı ZnO küme yapısı seçilmiştir. Çizelge 4.3'te lantanit katkılı $\text{EuZn}_{17}\text{O}_{18}$ ve $\text{TbZn}_{17}\text{O}_{18}$ yapılarının hesaplanan elektronik sonuçları da verilmiştir.

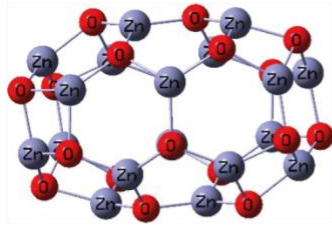
Küçük IP ve büyük EA değerleri daha iyi boşluk ve elektron taşınımına karşılık gelmektedir. Çizelge 4.3.'te $Zn_{24}O_{24}$ kümesi diğerlerinin arasında en düşük IP ve en yüksek EA değerlerine sahiptir. Bu nedenle $Zn_{24}O_{24}$ kümesi bir elektron boşluk yer değiştirme malzemesi olarak kullanılabilir. Bunun yanısıra, $Zn_{16}O_{16}$, $Zn_{18}O_{18}$ kümeleri ve $Zn_{24}O_{24}$ kümesinin IP ve EA değerleri birbirine yakın bulunmuştur. Lantanit katkılıandırmak için $Zn_{18}O_{18}$ kümesi seçilmiştir. Lantanit katkılıandırdıktan sonra $Zn_{18}O_{18}$ kümesi için bulunan 7.39 eV IP değeri Eu katkılıandırılmış $EuZn_{17}O_{18}$ kümesi için 7.22 eV, Tb katkılıandırılmış $TbZn_{17}O_{18}$ kümesi için 7.17 eV olarak düşük IP değerleri bulunmuştur. Aynı şekilde $Zn_{18}O_{18}$ kümesi için 2.45 eV olarak bulunan EA değeri, sırasıyla Eu ve Tb katkılıandırılmış kümeler için 8.79 eV ve 8.44 eV olarak daha yüksek değerde bulunmuştur. Kimyasal sertlik kimyasal kararlılığın bir ölçüsüdür ve sert moleküller yumuşak olanlara göre daha kararlıdır. Ancak sert moleküller yük akışına karşı direnç gösterirler. Tb ve Eu katkılıandırılmış kümelerde sertlik az ancak elektron reorganizasyon enerjileri daha büyük çıkmıştır.

Çizelge 4.3. ZnO küme yapılarının IP, EA, Sertlik, Reorg. Enerji, HOMO, LUMO, Egap değerleri

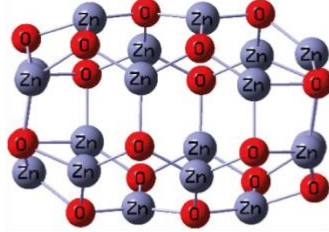
BP86/6-31G(d)	Energy (HF)	IP (eV)	EA (eV)	Sertlik η (eV)	λ_h (eV)	λ_e (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Egap HOMO-LUMO (eV)	Egap (IP-EA) (eV)
Zn₆O₆	-11127.62947460	8.08	1.84	3.12	0.34	0.05	-5.83	-3.64	2.19	6.23
Zn₈O₈	-14836.91006120	7.96	2.00	2.98	0.27	0.05	-5.84	-3.67	2.17	5.96
Zn₁₂O₁₂	-22255.53819840	7.79	2.11	2.84	0.23	0.06	-6.03	-3.67	2.36	5.68
Zn₁₆O₁₆	-29674.11720910	7.35	2.36	2.49	0.28	0.08	-5.80	-3.77	2.04	4.99
Zn₁₈O₁₈	-33383.39744710	7.39	2.45	2.47	0.20	0.10	-5.91	-3.80	2.11	4.95
Zn₂₄O₂₄	-44511.26735840	7.13	2.55	2.29	0.20	0.09	-5.83	-3.78	2.05	4.58
EuZn₁₇O₁₈	-32314.21201510	7.22	8.79	0.79	0.50	0.80	-8.52	-8.15	0.37	1.57
TbZn₁₇O₁₈	-32427.36988750	7.17	8.44	0.64	0.33	0.34	-8.57	-8.44	0.13	1.27



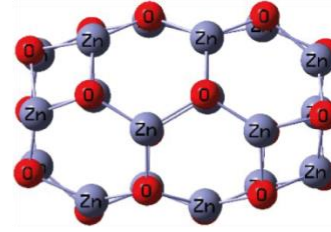
Şekil 4.4. Zn₈O₈, Zn₁₂O₁₂ ve Zn₁₆O₁₆ yapılarının üstten ve yandan görünüşleri



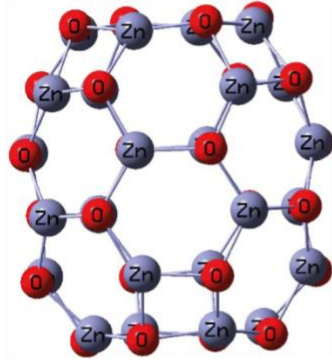
Zn₁₈O₁₈-üst



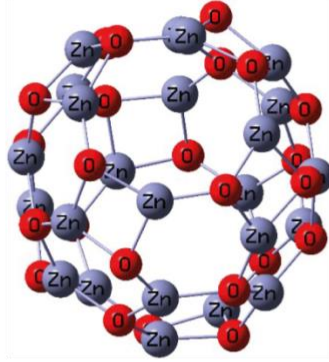
Zn₁₈O₁₈-yan



Zn₁₈O₁₈-üst-2



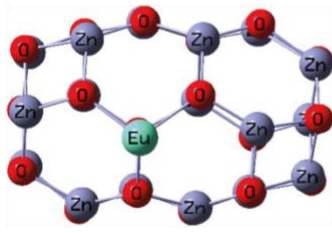
Zn₂₄O₂₄-üst



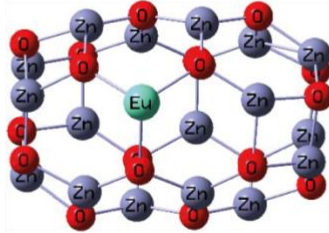
Zn₂₄O₂₄-yan



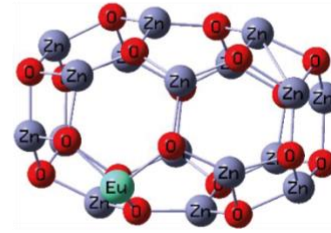
Zn₂₄O₂₄-üst-2



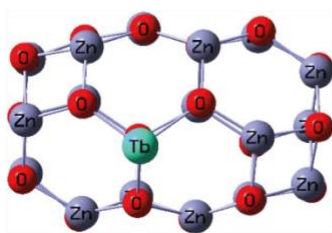
EuZn₁₇O₁₈-üst



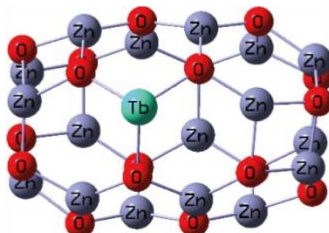
EuZn₁₇O₁₈-yan



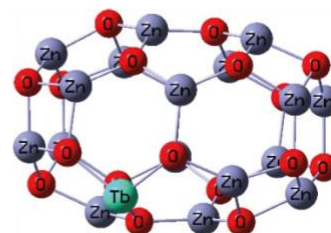
EuZn₁₇O₁₈-üst-2



TbZn₁₇O₁₈-üst



TbZn₁₇O₁₈-yan



TbZn₁₇O₁₈-üst-2

Şekil 4.5. Zn₁₈O₁₈, Zn₂₄O₂₄, EuZn₁₇O₁₈ ve TbZn₁₇O₁₈ yapılarının üstten ve yandan görünüşleri

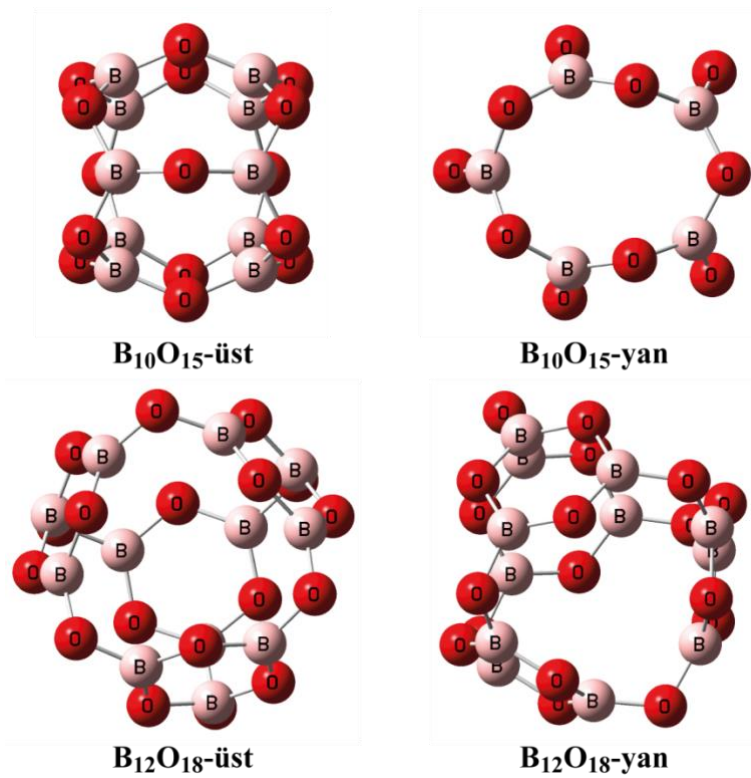
Çizelge 4.4. B₂O₃ küme yapılarının IP, EA, Sertlik, Reorg. Enerji, HOMO, LUMO, Egap değerleri

BP86/6-31G(d)	Energy (HF)	IP (eV)	EA (eV)	Sertlik η (eV)	λ_h (eV)	λ_e (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Egap HOMO-LUMO (eV)	Egap (IP-EA) (eV)
B₈O₁₂	-1102.48847333	9.91	0.64	4.64	0.41	2.16	-7.56	-2.10	5.46	9.27
B₁₀O₁₅	-1378.13610870	9.26	1.14	4.06	0.23	1.80	-7.02	-2.41	4.61	8.12
B₁₂O₁₈	-1653.87876943	9.96	0.35	4.80	0.24	2.87	-7.98	-1.50	6.48	9.61
EuB₇O₁₂	-1788.08085573	5.84	5.34	0.25	0.57	0.93	-6.08	-5.52	0.56	0.50
TbB₇O₁₂	-1901.23649926	6.58	4.90	0.84	-0.26	0.72	-6.50	-6.15	0.35	1.67

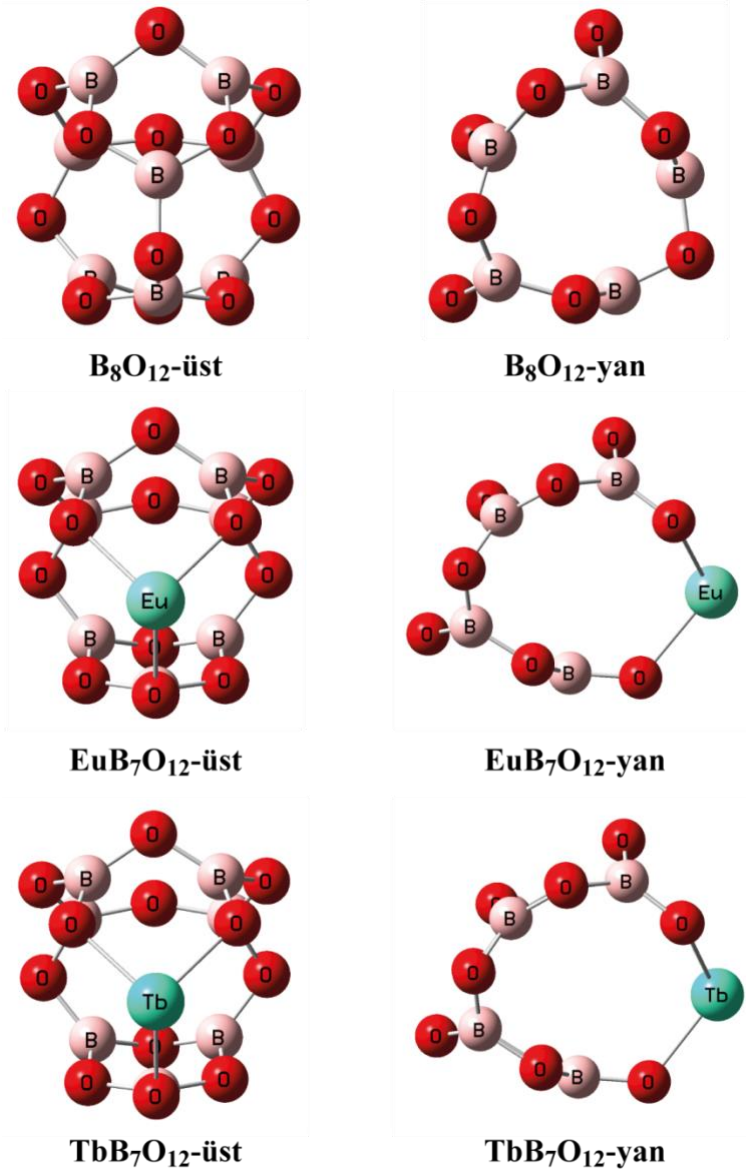
4.3. B₂O₃ Kümeleri, Eu³⁺ ve Tb³⁺ B₂O₃ Koordinasyonları

İlginç fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı bor ve bor bazlı kümeler çok dikkat çekmiştir. Bor, güçlü kovalent bağlar oluşturabilen ve şaşırtıcı çeşitlilikte kimyaya sahip bir elementtir.

Bu çalışmada, bir dizi bor oksit kümesinin (B₂O₃)_n (n = 4–6) nötr, anyonik ve katyonik formlarının geometrik ve elektronik yapıları, titreşim frekansları ve kararlılıkları BP86 metodu ve 6-31G(d) temel setiyle optimize edilmiştir. Çizelge 4.4'te hesaplanan bor oksit kümelerinin, iyonlaşma potansiyelleri, elektron afiniteleri, kimyasal sertlikleri, elektron boşluk ve tekrar düzenleme enerjileri ve HOMO-LUMO arası enerjileri verilmiştir. Bu kümeler içerisinde B₈O₁₂ kümesine Eu³⁺ ve Tb³⁺ katkılanmış yapıların singlet, triplet ve quintet halleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.6. B₁₀O₁₅ ve B₁₂O₁₈ yapılarının üstten ve yandan görünüşleri



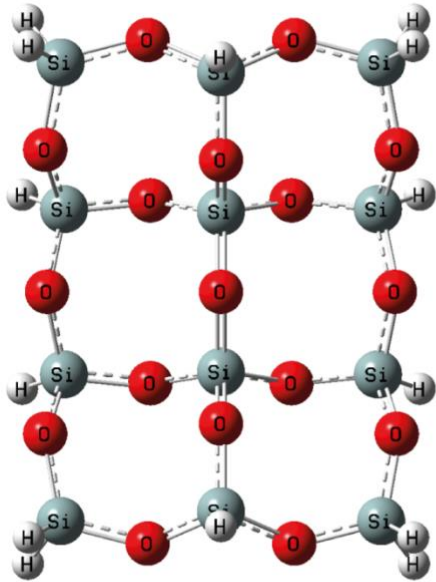
Şekil 4.7. B₈O₁₂, EuB₇O₁₂ ve TbB₇O₁₂ yapılarının üstten ve yandan görünümüleri

Çinko Oksit çizelgesinde de değinildiği gibi düşük iyonlaşma potansiyel enerjiler ve yüksek elektron ilgisi (afinitesi) değerleri daha iyi yük taşınımına olanak sağlamaktadır. Çizelge 4.4.'te B₁₀O₁₅ kümesi diğerlerinin arasında en düşük IP'ye ve en yüksek EA değerlerine sahiptir. Bu nedenle B₁₀O₁₅ kümesi bir elektron boşluk yer değiştirme malzemesi olarak kullanılabilmesi uygun görülmektedir. Çizelge 4.4.'teki incelenen diğer yapılara bakıldığında, B₈O₁₂ kümesi ve B₁₂O₁₈ kümesinin IP ve EA değerleri birbirine yakın bulunduğu görülmektedir. Lantanit katkısı için B₈O₁₂ kümesi uygun görülmüştür. Lantanitler katkılıandırdıktan sonra B₈O₁₂ kümesi için bulunan 9.91 eV IP değeri Eu katkılılandırılmış EuB₇O₁₂ kümesi için 5.84 eV, Tb katkılılandırılmış TbB₇O₁₂ kümesi için

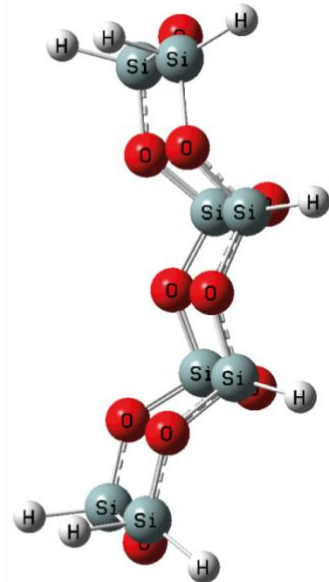
6.58 eV olarak oldukça düşük IP değerleri bulunmuştur. Aynı şekilde B_8O_{12} kümesi için 0.64 eV olarak bulunan EA değeri, sırasıyla Eu ve Tb katkılandırılmış kümeler için 5.34 eV ve 4.90 eV olarak, karşılaştırıldığında çok daha yüksek değerde bulunduğu kaydedilmiştir. Kimyasal sertlik açısından çizelge değerlendirildiğinde, Eu ve Tb katkılandırılmış kümelerde sertlik değerleri düşmüş, sırasıyla 0.25 eV ve 0.84 eV değerleri elde edilmiştir. Buna karşılık olarak Eu için boşluk reorganizasyon enerjisi görece katkılanmamış kümeye yakın sayılabacak kadar yüksek (0.57 eV) çıkarken; Tb için boşluk reorganizasyon enerjisi (-0.26 eV) düşük olduğu ölçülmüştür. Öte yandan lantanit katkılanmış kümelerin elektron reorganizasyon enerjilerinin azaldığı (katkılanmamış B_8O_{12} , 2.16 eV; Eu katkılı, 0.93 eV; Tb katkılı, 0.72 eV) ölçülmüştür.

4.4. SiO_2 Kümeleri, Eu^{3+} ve Tb^{3+} SiO_2 Koordinasyonları

Keşfedildiği andan beri ve belki çok daha öncesinden günümüze kadar neredeyse her alanda kendine yer edinmiş silisyum ve silisyum tabanlı malzemeler sıkça kullanılmaktadır.



$Si_{12}O_{17}H_{13}$ -üst



$Si_{12}O_{17}H_{13}$ -yan

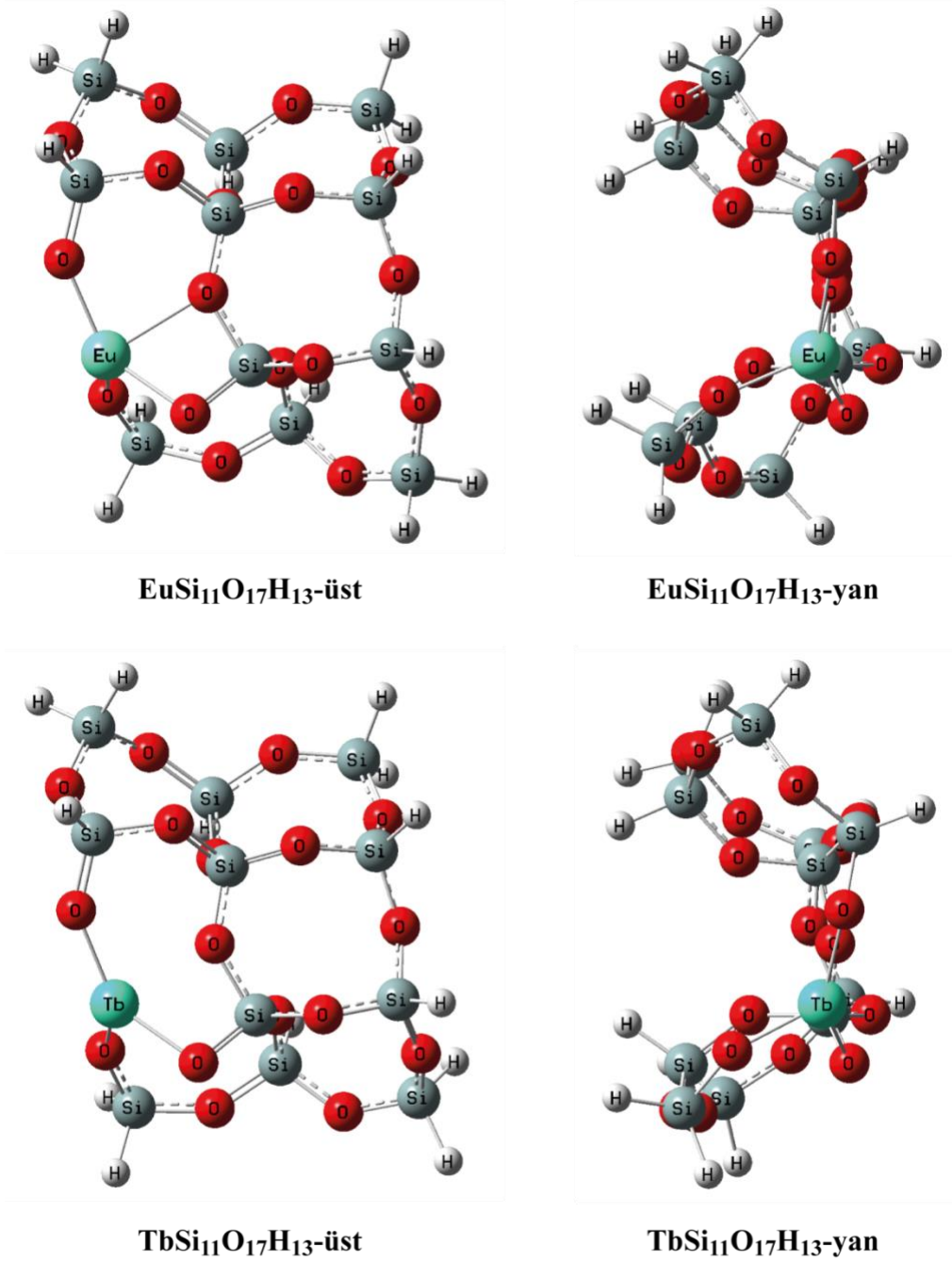
Şekil 4.8. SiO_2 küme yapısının üst ve yan görünümü

Deneylerin yapıldığı laboratuvar ortamlarından modern bilgisayar hesaplamalarına kadar doğa bilimlerinde yöntem olarak, deney aletlerinde kullanılan camın hammaddesi ve bilgisayarların icadında yarı iletkenlik özelliği ile temel elementi olacak şekilde silisyum (in vitro: laboratuvar ortamında, burada vitro cam anlamında; in silico: bilgisayar ortamında) adını insanlığa altın harflerle yazdırmıştır. Afrika çöllerinden ve su kıyılarından geçen insanlık ayağının kumuyla silisyumu gittiği her yere götürmüştür. Bu elementi bu kadar işlevsel kılan fiziksel ve neredeyse karbon kadar aktif kimyasal özellikleri her geçen gün insanlığın ufkunu daha öteye taşımaktadır.

Bu çalışmada, cam içinde amorf yapısı göz önüne alınarak yalnızca bir silisyum oksit kümesinin ($\text{Si}_{12}\text{O}_{17}\text{H}_{13}$) nötr, anyon ve katyon iyon formlarının geometrik ve elektronik yapıları, titreşim frekansları ve kararlılıkları BP86 metodu ve 6-31G(d) temel setiyle optimize edilmiştir. Çizelge 4.5'te hesaplanan silisyum oksit yapısının, iyonlaşma potansiyelleri, elektron afiniteleri, kimyasal sertlikleri, elektron ve boşluk tekrar düzenleme enerjileri ve HOMO-LUMO arası enerjileri verilmiştir. Bu kümeye Eu^{3+} ve Tb^{3+} katkılanmış yapıların singlet, triplet ve quintet halleri hesaplanmıştır.

$\text{Si}_{12}\text{O}_{17}\text{H}_{13}$ kümesi görece yüksek bir iyonlaşma potansiyeline ve çok düşük bir elektron afinitesine sahip olduğu bulunmuştur. Evropiyum ve Terbiyum katkılılandırıldıktan sonra $\text{Si}_{12}\text{O}_{17}\text{H}_{13}$ kümesi için bulunan 8.91 eV IP değeri, Eu katkılılandırılmış $\text{EuSi}_{11}\text{O}_{17}\text{H}_{13}$ kümesi için 5.55 eV, Tb katkılılandırılmış $\text{TbSi}_{11}\text{O}_{17}\text{H}_{13}$ kümesi için 5.69 eV IP enerji değerleri bulunmuştur. Aynı şekilde $\text{Si}_{12}\text{O}_{17}\text{H}_{13}$ kümesi için -0.69 eV olarak bulunan EA değeri, sırasıyla Eu ve Tb katkılılandırılmış kümeler için 5.25 eV ve 4.91 eV bulunduğu hesap sonuçlarında görülmektedir. Buradan katkılılandırıldıktan sonra IP değeri azalırken, EA değeri yükselmiştir. Kimyasal sertlik değerleri incelendiğinde, $\text{Si}_{12}\text{O}_{17}\text{H}_{13}$ yapısının sertlik değeri 4.80 eV olarak bulunmuş, Eu ve Tb katkılılandırılmış kümelerde sertlik değerleri epeyce düşük, sırasıyla 0.15 eV ve 0.39 eV değerleri elde edilmiştir. Buna karşılık olarak elektron ve boşluk reorganizasyon enerjileri değerleri, katkılanmamış küme yapısına göre yüksek ve birbirlerine nispeten yakın değerlerde çıktığı görülmektedir.

$\text{Si}_{12}\text{O}_{17}\text{H}_{13}$ yapısının ve bu bileşiğe lantanit katkılanmış kümelerin görünüşleri Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da, hesaplama sonuçları Çizelge 4.5'te yer almaktadır.



Şekil 4.9. Eu ve Tb katkılanmış SiO_2 küme yapılarının üstten ve yandan görünüşleri

Çizelge 4.5. SiO₂ küme yapılarının IP, EA, Sertlik, Reorg. Enerji, HOMO, LUMO, Egap değerleri

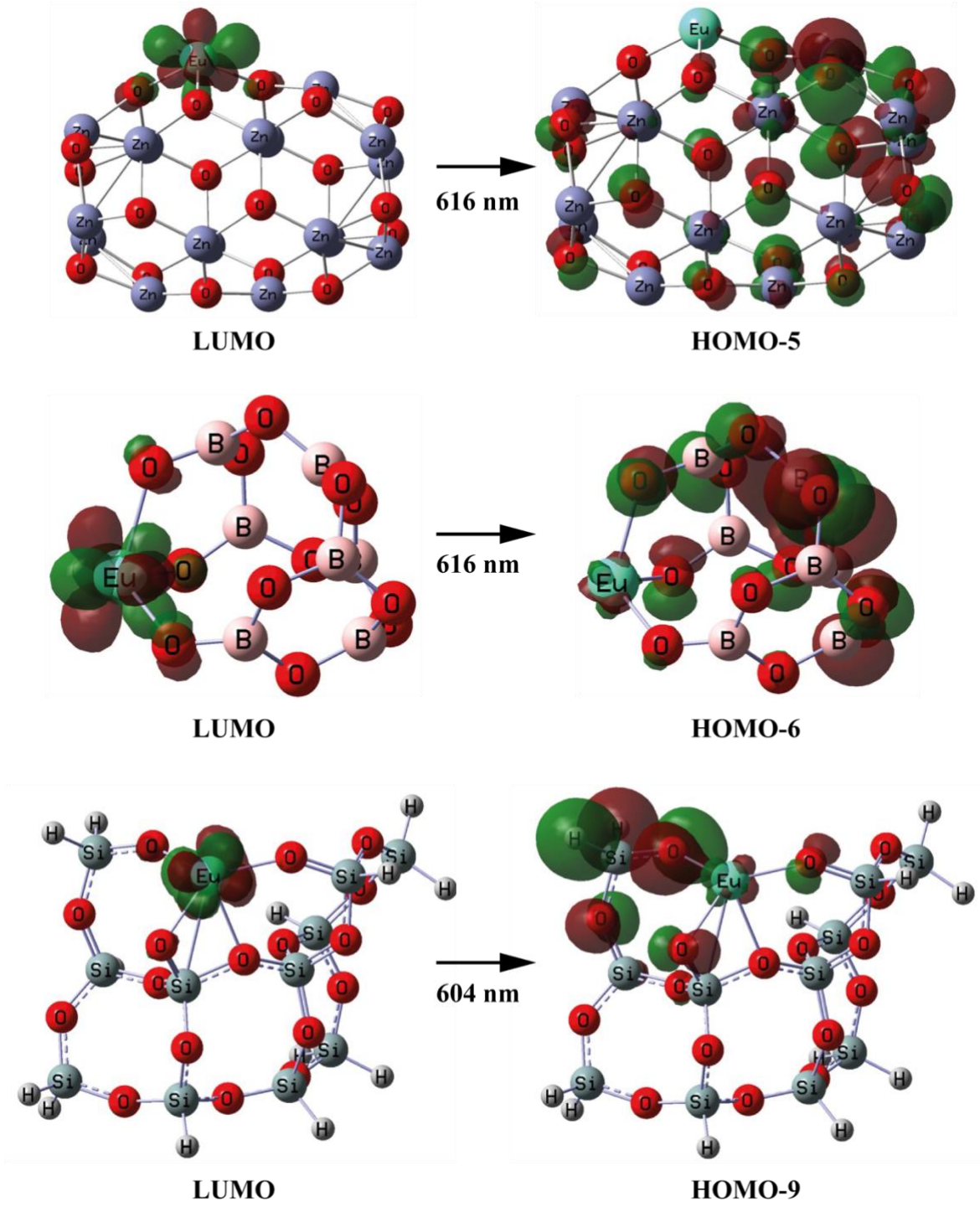
BP86/6-31G(d)	Energy (HF)	IP (eV)	EA (eV)	Sertlik η (eV)	λ_h (eV)	λ_e (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Egap HOMO-LUMO (eV)	Egap (IP-EA) (eV)
Si₁₂O₁₇H₁₃	-4762.82782405	8.91	-0.69	4.80	0.11	0.49	-7.45	-0.53	6.92	9.60
EuSi₁₁O₁₇H₁₃	-5183.12076183	5.55	5.25	0.15	0.40	1.56	-5.90	-5.17	0.73	0.30
TbSi₁₁O₁₇H₁₃	-5296.27879215	5.69	4.91	0.39	0.41	1.41	-6.46	-5.81	0.65	0.78

4.5. Lantanit yüklenmiş Cam yapısı Kümelerinin Emisyonları

Lantanit yüklenmiş cam yapılarının TPSSh fonksiyoneli ile hesaplanan emisyon değerleri Çizelge 4.6’da verilmiştir. Eu katkılandırılmış yapıların emisyon değerleri ve geçişleri Şekil 4.10’da gösterilmektedir. Hesaplanan emisyon dalga boyları deneysel verilerle uyumlu bulunmuştur, geçişler lantanitten cam matrise yük transferi şeklinde gerçekleşmektedir.

Çizelge 4.6. Eu³⁺ ve Tb³⁺ katkılandırılmış Zn₁₈O₁₈, B₈O₁₂ ve Si₁₂O₁₇H₁₃ yapıların hesaplanan emisyon dalga boyları, geçişler ve geçiş yüzdeleri.

EuZn₁₇O₁₈		EuB₇O₁₂		EuSi₁₁O₁₇H₁₃	
Triplet	Quintet	Triplet	Quintet	Triplet	Quintet
616 nm LUMO→ HOMO-5 %61	613 nm LUMO+1→ HOMO-5 %61	616 nm LUMO→ HOMO-6 %67	617 nm LUMO→ HOMO-6 %67	604 nm LUMO→ HOMO-9 %46	600 nm LUMO+1→ HOMO-4 %53
615 nm LUMO+2→ HOMO-3 %47	611 nm LUMO+3→ HOMO-4 %61	607 nm LUMO+1→ HOMO-7 %57	616 nm LUMO+1→ HOMO-8 %61	589 nm LUMO+1→ HOMO-5 %56	585 nm LUMO+1→ HOMO-5 %54
591 nm LUMO+2→ HOMO-4 %64	596 nm LUMO+2→ HOMO-5 %65	592 nm LUMO→ HOMO-9 %52	599 nm LUMO→ HOMO-7 %56	579 nm LUMO+2→ HOMO-3 %64	582 nm LUMO+3→ HOMO-1 %68
TbZn₁₇O₁₈		TbB₇O₁₂		TbSi₁₁O₁₇H₁₃	
541 nm LUMO→ HOMO-5 %58	539 nm LUMO→ HOMO-5 %62	540 nm LUMO→ HOMO-6 %69	529 nm LUMO→ HOMO-7 %64	540 nm LUMO→ HOMO-8 %33	547 nm LUMO+1→ HOMO-5 %38
491 nm LUMO+2→ HOMO-3 %61	497 nm LUMO+2→ HOMO-4 %58	493 nm LUMO→ HOMO-9 %64	499 nm LUMO→ HOMO-6 %50	495 nm LUMO+2→ HOMO-3 %63	492 nm LUMO+1→ HOMO-3 %65
488 nm LUMO+2→ HOMO-4 %45	496 nm LUMO+1→ HOMO-6 %49	492 nm LUMO→ HOMO+10 %65	498 nm LUMO+1→ HOMO-7 %64	489 nm LUMO+2→ HOMO-4 %42	491 nm LUMO→ HOMO-5 %38



Şekil 4.10. Eu^{3+} katkılandırılmış $\text{Zn}_{18}\text{O}_{18}$, B_8O_{12} ve $\text{Si}_{12}\text{O}_{17}\text{H}_{13}$ yapıların emisyon değerleri ve geçişler

Tb^{3+} katkılandırılmış $\text{Zn}_{18}\text{O}_{18}$, B_8O_{12} ve $\text{Si}_{12}\text{O}_{17}\text{H}_{13}$ yapılarının ana emisyon geçişleri de yine lantanitten cam matrise yük transferi olacak şekilde bulunmuştur.

4.6. Lantanit Yüklü Cam Yapılarının Fotovoltaik Pil Olarak Tasarlanması

Teorik hesaplamalardan elde ettiğimiz bilgilerle, deneysel olarak uzun süreli ışıltama yapabilen camlı fotovoltaik pil yapılabilir. Cam tabakası UV ışığı absorpladıktan sonra görünür bölgede ışıtma yapar. Bu ışıtma dalga boyu transparan güneş panelindeki ince PV güneş pili şeritlerinin onu elektriğe dönüştürdüğü pencere plastiğinin kenarına yönlendirilecektir. Böylece ışıtmalı camdan tek başına elektrik üretilecektir. Bütün fotovoltaik pillerin üst katmanı cam olduğu için bu camı diğer fotovoltaik piller üzerine ekleyerek hibrit güneş paneli üretilecektir. Böylece hem cam hem de güneş pilinden ayrı ayrı elektrik üretmek verimi diğer güneş pillerine göre oldukça yüksek, tamamen yeni hibrit güneş paneli üretilecektir.



Şekil 4.11. Bu Tez Çıktılarında Tasarlanan Hibrit Güneş Paneli

5. YORUM

Lantanit katkılı spektral dönüştürücü nanomalzemelerin geliştirilmesi, yenilenebilir enerjiye yönelik artan talebi karşılamak için esas olarak güneş enerjisinin kullanılmayan kısımlarından yararlanılmasını sağlayacaklardır. Bu bağlamda, lantanit katkılı fotovoltaik piller ışık hasadı kapasitesini ve mevcut güneş pili modüllerinin dönüştürme verimliliğini artırmak için büyük umut vaat etmektedir.

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar ve yorumlarına aşağıda değinilmektedir.

- Eu^{3+} ve Tb^{3+} iyonlarının 1'den 10'a kadar su ile yaptıkları kompleksleri BP86 metoduyla O ve H atomları için 6-31G(d) ve lantanit atomları için modifiye ettiğimiz Stuttgart temel setiyle hesaplanmıştır. Bulunan 8'li ve 9'lu koordinasyonlu yapıların triplet, quintet, septet ve nonet yapıları hesaplanarak bu yapılardan emisyon hesaplamaları TD-DFT metoduyla TPSSh hibrit fonksiyoneli kullanılarak yapılmıştır. Hesaplanmış değerler ile literatürde yer alan emisyon değerleri çok uyumlu bulunmuştur. Bu ilk adımda temel setin ve metodun doğru seçilmesi önemliydi. Böylece lantanitler için modifiye ettiğimiz Stuttgart temel seti, geometriler için BP86, emisyon hesaplamaları için ise TPSSh hibrit fonksiyonelleri sonraki hesaplamalarda kullanılmıştır.
- Çinko oksit, ZnO için Zn_6O_6 , Zn_8O_8 , $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$, $\text{Zn}_{16}\text{O}_{16}$, $\text{Zn}_{18}\text{O}_{18}$, $\text{Zn}_{24}\text{O}_{24}$ küme yapılarının geometrileri optimize edilip, nötr anyon ve katyon formlarının optimize edildikten sonraki enerjileri ile IP, EA, sertlik ve reorganizasyon enerjileri adyabatik olarak hesaplanmıştır. IP değeri düşük EA değeri yüksek olan yapıların elektron aktarımındaki etkisi göz önünde bulundurularak lantanit yüklemek için $\text{Zn}_{18}\text{O}_{18}$ yapısı seçilmiştir. Bu yapının HOMO-LUMO aralığı 2.11eV olarak bulunmuştur. Bu aralığın iletkenlik bandıyla değerlik bandı arasında olacağı düşünülürse, Eu katkılanmış yapılardan gelen 615 nm ve Tb katkılanmış yapıdan gelen 545 nm'lik emisyon dalgaboyları buradaki elektronu uyarmak için yeterli olacaktır. Uyarılmış elektronlar da FTO (Flor katkılanmış Kalay Oksit) camıyla toplanarak Pt elektrotla elektrik elde edilir.

- Bor Oksit, B_2O_3 için B_8O_{12} , $B_{10}O_{15}$, $B_{12}O_{18}$ küme yapıları hesaplanmış, B_8O_{12} yapısına Evropiyum ve Terbiyum iyonları katkılandırılmıştır. Boroksit, camlarda dayanıklılığı artırdığı ve camlaşma ısısını düşürdüğü için önemlidir.
- Cam yapısı içindeki SiO_2 amorf yapısı $Si_{12}O_{17}H_{13}$ küme yapısıyla hesaplanmıştır. Bu küme yapısına yine lantanit iyonları katkılandırılarak elektron aktarımı için gerekli eşitlikler hesaplanmıştır.
- Oksitli yapılar içerisine katkılandırılmış lantanit yapılarının triplet ve quintetten emisyon değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda lantanit üzerinden emisyon yaptığı ve metalden liganda yük transferiyle emisyon gerçekleştiği bulunmuştur. Eu ve Tb katkılandırılmış yapılarda emisyonun lantanitten gerçekleştiği gösterilmiştir.
- Hesaplamaların sonucunda elde edilen verilerle fotovoltaik pil tasarımı yapılmıştır. Lantanit katkılı fotovoltaik pillerle enerji için güneş spektrumunun yeterince kullanılmayan bölümlerinin toplanması ile verim artırılabilecektir.

6. KAYNAKLAR

- Ahlrichs, Reinhart, Michael Bär, Marco Häser, Hans Horn, and Christoph Kölmel. “Electronic Structure Calculations on Workstation Computers: The Program System Turbomole.” *Chemical Physics Letters* 162, no. 3 (1989): 165–69. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)85118-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)85118-8).
- Bae, Gyun-Tack. “Density Functional Theory Calculations of Geometrical and Electronic Properties of Neutral and Charged Silicon Oxide Clusters: DFT Studies of Geometrical and Electronic Properties of Silicon Oxide Clusters.” *Bulletin of the Korean Chemical Society* 40, no. 8 (2019): 780–86. <https://doi.org/10.1002/bkcs.11818>.
- Baruah, S., and J. Dutta. “Hydrothermal Growth of ZnO Nanostructures.” *Science and Technology of Advanced Materials* 10, no. 1 (2009): 013001. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/10/1/013001>.
- Becke, A. D. “Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior.” *Physical Review A: General Physics* 38, no. 6 (1988): 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/physreva.38.3098>.
- Berger, S. V. “The Crystal Structure of B₂O₃.” *Acta Crystallographica* 5, no. 3 (1952): 389–389. <https://doi.org/10.1107/s0365110x52001155>.
- Bettencourt-Dias, Ana de, ed. *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials*. Nashville, TN: John Wiley & Sons, 2014.
- Bettencourt-Dias, Ana de. *Modern Applications of Lanthanide Luminescence*. Cham, Switzerland: Springer Nature, 2022.
- Bogár, F., G. Ferency, E. A. Hoffmann, T. Körtvélyesi, E. Németh, G. Paragí, and R. Rajkó. *COMPUTATIONAL BIOCHEMISTRY*. Hungary: University of Szeged, 2013. https://eta.bibl.u-szeged.hu/1297/1/computational_biochemistry.pdf.
- Brazhkin, V. V., Y. Katayama, Y. Inamura, M. V. Kondrin, A. G. Lyapin, S. V. Popova, and R. N. Voloshin. “Structural Transformations in Liquid, Crystalline, and Glassy B₂O₃ under High Pressure.” *JETP Letters* 78, no. 6 (2003): 393–97. <https://doi.org/10.1134/1.1630134>.

- Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. Molecular Excitation Energies to High-Lying Bound States from Time-Dependent Density-Functional Response Theory: Characterization and Correction of the Time-Dependent Local Density Approximation Ionization Threshold. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108 (11), 4439–4449. <https://doi.org/10.1063/1.475855>
- Catti, M., Y. Noel, and R. Dovesi. “Full Piezoelectric Tensors of Wurtzite and Zinc Blende ZnO and ZnS by First-Principles Calculations.” *The Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64, no. 11 (2003): 2183–90. [https://doi.org/10.1016/s0022-3697\(03\)00219-1](https://doi.org/10.1016/s0022-3697(03)00219-1).
- Chen, Chuangtian, Takatamo Sasaki, Rukang Li, Yincheng Wu, Zheshuai Lin, Yusuke Mori, Zhangui Hu, Jiyang Wang, Gerard, and Masashi Yoshimura. *Nonlinear Optical Borate Crystals: Principals and Applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag, **2012**.
- Ciesielski, M., B. Burk, C. Heinzmann, and M. Döring. “Fire-Retardant High-Performance Epoxy-Based Materials.” In *Novel Fire Retardant Polymers and Composite Materials*, edited by De-Yi Wang, 3–51. Elsevier, **2017**.
- Collins, J. F., J. M. Simon, and J. P. Stevenson. "Effect of B₂O₃ on viscosity and durability of glass wool." *Glass (Redhill)* 70.5 (1993): 199-202.
- Cotton, Simon A., and Jack M. Harrowfield. “Lanthanides: Coordination Chemistry.” In *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, December 17, **2012**.
- Cotton, Simon. *Lanthanide and Actinide Chemistry: Cotton/Lanthanide and Actinide Chemistry*. Hoboken, NJ: Wiley-Blackwell, **2006**.
- Crick, J. E. "Anhydrous and hydrated borax compared." *GLASS PRODUCTION TECHNOLOGY INTERNATIONAL* (1996): 35-38.
- Czarnacka, K., T. N. Koltunowicz, M. Makhavikou, I. Parkhomenko, and F. F. Komarov. “Electrical and Optical Properties of SiO₂ Thin Layers Implanted with Zn Ions.” *Acta Physica Polonica: A* 136, no. 2 (2019): 274–77. <https://doi.org/10.12693/aphyspola.136.274>.
- Dal Corso A, M. Posternak, R. Resta, and A. Baldereschi. “Ab Initio Study of Piezoelectricity and Spontaneous Polarization in ZnO.” *Physical Review. B*,

- Condensed Matter* 50, no. 15 (1994): 10715–21.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.50.10715>.
- Dieke, G. H. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. Nashville, TN: John Wiley & Sons, 1969.
- Dill, James D., and John A. Pople. “Self-consistent Molecular Orbital Methods. XV. Extended Gaussian-type Basis Sets for Lithium, Beryllium, and Boron.” *The Journal of Chemical Physics* 62, no. 7 (1975): 2921–23.
<https://doi.org/10.1063/1.430801>.
- Dirac, P. A. M. “Quantum Mechanics of Many-Electron Systems.” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 123, no. 792 (1929): 714–33. <https://doi.org/10.1098/rspa.1929.0094>.
- Ditchfield, R., W. J. Hehre, and J. A. Pople. “Self-consistent Molecular-orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-type Basis for Molecular-orbital Studies of Organic Molecules.” *The Journal of Chemical Physics* 54, no. 2 (1971): 724–28.
<https://doi.org/10.1063/1.1674902>.
- Djurišić, Aleksandra B., Xinyi Chen, Yu Hang Leung, and Alan Man Ching Ng. “ZnO Nanostructures: Growth, Properties and Applications.” *Journal of Materials Chemistry* 22, no. 14 (2012): 6526. <https://doi.org/10.1039/c2jm15548f>.
- Dolg, M., H. Stoll, and H. Preuss. “Energy-adjusted Ab Initio Pseudopotentials for the Rare Earth Elements.” *The Journal of Chemical Physics* 90, no. 3 (1989): 1730–34. <https://doi.org/10.1063/1.456066>.
- Dolg, Michael, ed. *Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry*. Chichester, England: Wiley-Blackwell, 2015.
- Earnshaw, A., Norman Greenwood, and N. N. Greenwood. *Chemistry of the Elements*. Woburn, MA: Butterworth-Heinemann, 2012.
- Edelstein, Norman M., ed. *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*. Washington, DC.: American Chemical Society, 1980.
- EtiMaden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Bor Oksit – Camsı Ürün Teknik Bilgi Formu, <https://www.etimaden.gov.tr/storage/pages/March2023/TR-Bor%20Oksit-Cams%C4%B1.pdf> (Erişim Tarihi: 11 Nisan 2023)

- Feller, David. "The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations." *Journal of Computational Chemistry* 17, no. 13 (1996): 1571–86. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1096-987x\(199610\)17:13<1571::aid-jcc9>3.0.co;2-p](https://doi.org/10.1002/(sici)1096-987x(199610)17:13<1571::aid-jcc9>3.0.co;2-p).
- Foresman, J. B., and Æ. Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. 3rd Ed. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2015.
- Foresman, James B., and Aeleen Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. 2nd ed. Gaussian, 2003.
- Francl, Michelle M., William J. Pietro, Warren J. Hehre, J. Stephen Binkley, Mark S. Gordon, Douglas J. DeFrees, and John A. Pople. "Self-consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-type Basis Set for Second-row Elements." *The Journal of Chemical Physics* 77, no. 7 (1982): 3654–65. <https://doi.org/10.1063/1.444267>.
- Garrett, Donald E. *Borates: Handbook of Deposits, Processing, Properties, and Use*. Elsevier Science & Technology, 1998.
- Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- GaussView, Version 5.0.8, Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam, John M. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2008.

- Gordon, Mark S., J. Stephen Binkley, John A. Pople, William J. Pietro, and Warren J. Hehre. "Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. 22. Small Split-Valence Basis Sets for Second-Row Elements." *Journal of the American Chemical Society* 104, no. 10 (1982): 2797–2803. <https://doi.org/10.1021/ja00374a017>.
- Greenwood, N. N., and A. Earnshaw. *Chemistry of the Elements eBook*. Elsevier, 2012.
- Greenwood, N. N., and A. Earnshaw. *Chemistry of the Elements*. 2nd ed. Oxford, New Zealand: Butterworth-Heinemann, 1997.
- Gurr, G. E., P. W. Montgomery, C. D. Knutson, and B. T. Gorres. "The Crystal Structure of Trigonal Diboron Trioxide." *Acta Crystallographica. Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 26, no. 7 (1970): 906–15. <https://doi.org/10.1107/s0567740870003369>.
- Günay, Kevser, Zeliha Leblebici, and Fatih Doğan Koca. "Çinko Nanopartiküllerinin (ZnO NP) Biyosentezi, Karakterizasyonu ve Anti- Bakteriyel Etkisinin İncelenmesi." *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi* 10, no. 1 (2021): 56–66. <https://doi.org/10.17100/nevbiltek.917256>.
- Hamnabard, Zohreh, Zahra Khalkhali, Shamsi Sadat Alavi Qazvini, Saeid Baghshahi, and Amir Maghsoudipour. "Preparation, Heat Treatment and Photoluminescence Properties of V-Doped ZnO–SiO₂–B₂O₃ Glasses." *Journal of Luminescence* 132, no. 5 (2012): 1126–32. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.12.083>.
- Hanninen, Pekka, and Harri Harma, eds. *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. Berlin, Germany: Springer, 2011.
- Hanninen, Pekka. *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. Edited by Pekka Hänninen and Harri Härmä. New York, NY: Springer, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-21023-5>.
- Hariharan, P. C., and J. A. Pople. "The Influence of Polarization Functions on Molecular Orbital Hydrogenation Energies." *Theoretica Chimica Acta* 28, no. 3 (1973): 213–22. <https://doi.org/10.1007/bf00533485>.
- He, Xing, Yuta Iwamoto, Toshiro Kaneko, and Toshiaki Kato. "Fabrication of Near-Invisible Solar Cell with Monolayer WS₂." *Scientific Reports* 12, no. 1 (2022): 11315. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-15352-x>.

- Hehre, W. J., R. Ditchfield, and J. A. Pople. "Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules." *The Journal of Chemical Physics* 56, no. 5 (1972): 2257–61. <https://doi.org/10.1063/1.1677527>.
- Huang, Liping, and John Kieffer. "Thermomechanical Anomalies and Polyamorphism InB2O3glass: A Molecular Dynamics Simulation Study." *Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics* 74, no. 22 (2006). <https://doi.org/10.1103/physrevb.74.224107>.
- Janotti, Anderson, and Chris G. Van de Walle. "Hydrogen Multicentre Bonds." *Nature Materials* 6, no. 1 (2007): 44–47. <https://doi.org/10.1038/nmat1795>.
- Janotti, Anderson, and Chris G. Van de Walle. "Native Point Defects in ZnO." *Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics* 76, no. 16 (2007). <https://doi.org/10.1103/physrevb.76.165202>.
- Kato, Hiroyuki, Michihiro Sano, Kazuhiro Miyamoto, and Takafumi Yao. "Growth and Characterization of Ga-Doped ZnO Layers on a-Plane Sapphire Substrates Grown by Molecular Beam Epitaxy." *Journal of Crystal Growth* 237–239 (2002): 538–43. [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(01\)01972-8](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(01)01972-8).
- Kınık, Ö., HgY ve AgY Zeolitlerine Adenin Ve Timin Bazlarının Adsorpsiyonunun Teorik Çalışması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2018.
- Kocabağ, D. "Cam Hammaddeleri: Bir İşlevsel Değerlendirme." 2 Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 16-17 Ekim, İzmir, Türkiye, 1997.
- Kocakuşak, S., K. Akçay, T. Ayok, H. J. Koöroğlu, M. Koral, Ö. T. Savaşçı, and R. Tolun. "Production of Anhydrous, Crystalline Boron Oxide in Fluidized Bed Reactor." *Genie Des Procedes [Chemical Engineering and Processing]* 35, no. 4 (1996): 311–17. [https://doi.org/10.1016/0255-2701\(95\)04142-7](https://doi.org/10.1016/0255-2701(95)04142-7).
- Kohan, A. F., G. Ceder, D. Morgan, and Chris G. Van de Walle. "First-Principles Study of Native Point Defects in ZnO." *Physical Review. B, Condensed Matter* 61, no. 22 (2000): 15019–27. <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.15019>.

- Li, D., and W. Y. Ching. “Electronic Structures and Optical Properties of Low- and High-Pressure Phases of Crystalline B₂O₃.” *Physical Review. B, Condensed Matter* 54, no. 19 (1996): 13616–22. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.13616>.
- Li, Lifan, and Longjiu Cheng. “First Principle Structural Determination of (B₂O₃)_n (n = 1-6) Clusters: From Planar to Cage.” *The Journal of Chemical Physics* 138, no. 9 (2013): 094312. <https://doi.org/10.1063/1.4793707>.
- Li, Yuanzuo, Tonu Pullerits, Meiyu Zhao, and Mengtao Sun. “Theoretical Characterization of the PC60BM:PDDTT Model for an Organic Solar Cell.” *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces* 115, no. 44 (2011): 21865–73. <https://doi.org/10.1021/jp2040696>.
- LibreTexts, Photoelectron Spectroscopy, <https://chem.libretexts.org/@go/page/13473> , (Erişim Tarihi: 3 Mart 2023).
- Look, D. C., J. W. Hemsley, and J. R. Sizelove. “Residual Native Shallow Donor in ZnO.” *Physical Review Letters* 82, no. 12 (1999): 2552–55. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.82.2552>.
- Madelung, O., U. Rössler, and M. Schulz, eds. II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1999.
- Mallici, Giuliano, Letizia Chiodo, Angel Rubio, and Alessandro Mattoni. “Structural and Optoelectronic Properties of Unsaturated ZnO and ZnS Nanoclusters.” *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces* 116, no. 15 (2012): 8741–46. <https://doi.org/10.1021/jp209756z>.
- Martinon, Thibaut L. M., and Valérie C. Pierre. “Luminescent Lanthanide Probes for Inorganic and Organic Phosphates.” *Chemistry, an Asian Journal* 17, no. 16 (2022): e202200495. <https://doi.org/10.1002/asia.202200495>.
- Maslyuk, Volodymyr V., Mazharul M. Islam, and Thomas Bredow. “Electronic Properties of Compounds of TheLi₂O–B₂O₃system.” *Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics* 72, no. 12 (2005). <https://doi.org/10.1103/physrevb.72.125101>.
- Miessler, Gary L., and Donald A. Tarr. *İnorganik Kimya, (Çev: Karacan, N., Gürkan, P.)*. Ankara: Palme Yayıncılık, 2009.

- Mir, Wasim J., Tariq Sheikh, Habibul Arfin, Zhiguo Xia, and Angshuman Nag. "Lanthanide Doping in Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Spectral Shifting, Quantum Cutting and Optoelectronic Applications." *NPG Asia Materials* 12, no. 1 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41427-019-0192-0>.
- Moeller, Therald B. *Chemistry of the Lanthanides*. London, England: Pergamon Press, 1975.
- Morales-García, Ángel, Rosendo Valero, and Francesc Illas. "An Empirical, yet Practical Way to Predict the Band Gap in Solids by Using Density Functional Band Structure Calculations." *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces* 121, no. 34 (2017): 18862–66. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07421>.
- Morkoc, Hadis, and Umit Ozgur. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. 1st ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag, 2009.
- Nawrocki, Patrick R., Nicolaj Kofod, Mikkel Juelsholt, Kirsten M. Ø. Jensen, and Thomas Just Sørensen. "The Effect of Weighted Averages When Determining the Speciation and Structure-Property Relationships of Europium(III) Dipicolinate Complexes." *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP* 22, no. 22 (2020): 12794–805. <https://doi.org/10.1039/d0cp00989j>.
- Nirmala, V., S. Kalaiarasi, and R. Rajakumari. "Enhanced Photocatalytic Activity of Undoped ZnO on Methyl Orange in Comparison with Doped ZnO and Theoretical Insight on Its Properties." *Journal of Nanoscience and Technology* (2017): 299-303.
- Ong, Chin Boon, Law Yong Ng, and Abdul Wahab Mohammad. "A Review of ZnO Nanoparticles as Solar Photocatalysts: Synthesis, Mechanisms and Applications." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81 (2018): 536–51. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>.
- Örnek, Osman, Zühal Alpaslan Kösemen, Sadullah Öztürk, Betül Canımurbey, Şaban Fındık, Mustafa Erkovan, and Arif Kösemen. "Performance Enhancement of Inverted Type Organic Solar Cells by Using Eu Doped TiO₂ Thin Film." *Surfaces and Interfaces* 9 (2017): 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.08.003>.

- Özgür, Ü., Ya I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S-J Cho, and H. Morkoç. “A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices.” *Journal of Applied Physics* 98, no. 4 (2005): 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- Perdew, J. P. “Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas.” *Physical Review. B, Condensed Matter* 33, no. 12 (1986): 8822–24. <https://doi.org/10.1103/physrevb.33.8822>.
- Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T. G.; Al-Laham, M. A.; Shirley, W. A.; Mantzaris, J. A Complete Basis Set Model Chemistry. I. The Total Energies of Closed-Shell Atoms and Hydrides of the First-Row Elements. *J. Chem. Phys.* 89, 1988, 2193.
- Pisarska, Joanna, and Wojciech A. Pisarski. *Lanthanide-Doped Lead Borate Glasses for Optical Applications*. Hauppauge, NY: Nova Science, 2011.
- Pritchard, Benjamin P., Doaa Altarawy, Brett Didier, Tara D. Gibson, and Theresa L. Windus. “New Basis Set Exchange: An Open, up-to-Date Resource for the Molecular Sciences Community.” *Journal of Chemical Information and Modeling* 59, no. 11 (2019): 4814–20. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00725>.
- Qiu, Ming, Weiwei Pei, Qiuchen Lu, Zhuo Li, Yuanzuo Li, and Jianping Liang. “DFT Characteristics of Charge Transport in DBTP-Based Hole Transport Materials.” *Applied Sciences (Basel, Switzerland)* 9, no. 11 (2019): 2244. <https://doi.org/10.3390/app9112244>.
- Rao, A. B. P.; Palepu, N. R.; Deb, D. K.; Uma, A.; Chiranjeevi, T.; Sarkar, B.; Kaminsky, W.; Rao, K. M. Synthesis, Structural, DFT Studies and Antibacterial Evaluation of Cp* Rhodium and Cp* Iridium Complexes Using Hydrazide Based Dipyrindyl Ketone Ligand. *Inorganica Chim. Acta*, 2016, 443, 126–135. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.12.035>.
- Rassolov, Vitaly A., John A. Pople, Mark A. Ratner, and Theresa L. Windus. “6-31G* Basis Set for Atoms K through Zn.” *The Journal of Chemical Physics* 109, no. 4 (1998): 1223–29. <https://doi.org/10.1063/1.476673>.

- Reisfeld, Renata. "New Developments in Luminescence for Solar Energy Utilization." *Optical Materials* 32, no. 9 (2010): 850–56. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.04.034>.
- Roca-Sabio, Adrián, Martín Regueiro-Figueroa, David Esteban-Gómez, Andrés de Blas, Teresa Rodríguez-Blas, and Carlos Platas-Iglesias. "Density Functional Dependence of Molecular Geometries in Lanthanide(III) Complexes Relevant to Bioanalytical and Biomedical Applications." *Computational & Theoretical Chemistry* 999 (2012): 93–104. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.08.020>.
- Schuchardt, K.L., Didier, B.T., Elsethagen, T., Sun, L., Gurumoorthi, V., Chase, J., Li, J., and Windus, T.L. "Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences." *Journal of Chemical Information and Modeling* 47, no. 3 (2007): 1045–52. <https://doi.org/10.1021/ci600510j>.
- Seitz, Michael, Evan G. Moore, Andrew J. Ingram, Gilles Muller, and Kenneth N. Raymond. "Enantiopure, Octadentate Ligands as Sensitizers for Europium and Terbium Circularly Polarized Luminescence in Aqueous Solution." *Journal of the American Chemical Society* 129, no. 50 (2007): 15468–70. <https://doi.org/10.1021/ja076005e>.
- Simon, J. M. "Borates for the European glass industry." *Glass (Redhill)* 71.12 (1994): 471-472.
- Staroverov, V. N., G. E. Scuseria, J. Tao and J. P. Perdew, "Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes," *J. Chem. Phys.*, **2003**, 119, 12129. DOI: 10.1063/1.1626543; [Erratum] **2004**, 121, 11507(E). DOI: 10.1063/1.1795692
- Steffen, Claudia, Klaus Thomas, Uwe Huniar, Arnim Hellweg, Oliver Rubner, and Alexander Schroer. "TmoleX--a Graphical User Interface for TURBOMOLE." *Journal of Computational Chemistry* 31, no. 16 (2010): 2967–70. <https://doi.org/10.1002/jcc.21576>.
- Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. An Efficient Implementation of Time Dependent Density-Functional Theory for the Calculation of Excitation Energies of Large Molecules. *J. Chem. Phys.* **1998**. <https://doi.org/10.1063/1.477483>,

- Tan, Guo-Long, Michael F. Lemon, and Roger H. French. "Optical Properties and London Dispersion Forces of Amorphous Silica Determined by Vacuum Ultraviolet Spectroscopy and Spectroscopic Ellipsometry." *Journal of the American Ceramic Society. American Ceramic Society* 86, no. 11 (2003): 1885–92. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03577.x>.
- Tao J.M., J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, "Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids." *Physical Review Letters* 91, no. 14 (2003): 146401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401>.
- The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). "Boron Oxide." Cdc.gov.. <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0060.html>. (Erişim tarihi: **6 Şubat 2023**)
- Tugsuz, Tugba, Dilek Yüksel, Elmas Gökoğlu, and Serdar Ateş. "A Study on the Luminescent Terbium(III) and Pyridine 2,6 Dicarboxylate Complexes by Experimental and TD-DFT Approaches." *Journal of Fluorescence* 33, no. 3 (2023): 1057–65. <https://doi.org/10.1007/s10895-022-03130-x>.
- TURBOMOLE V6.3.1 **2011** , a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- Uni-muenchen.de. "Density Functional Theory." <https://www.cup.uni-muenchen.de/ch/compchem/energy/dft1.html> (Erişim Tarihi: **10 Şubat 2023**).
- Wikipedia contributors. "Photovoltaic Effect." Wikipedia, The Free Encyclopedia, https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Photovoltaic_effect (Erişim Tarihi: **27 Ağustos 2022**).
- Yang, Weifeng, Xiyan Li, Dongzhi Chi, Hongjie Zhang, and Xiaogang Liu. "Lanthanide-Doped Upconversion Materials: Emerging Applications for Photovoltaics and Photocatalysis." *Nanotechnology* 25, no. 48 (2014): 482001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/48/482001>.
- Yao, Chenzhong, Chenzhong Yao, and Yexiang Tong. "Lanthanide Ion-Based Luminescent Nanomaterials for Bioimaging." *Trends in Analytical Chemistry: TRAC* 39 (2012): 60–71. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.07.007>.

- Yousef, El Sayed, El Sayed Mostafa, and Amin El-Adawy. "Optical and Electrical Properties of Borate Glasses in the System: B₂O₃/Na₂O/TiO₂." *Journal of Applied Sciences (Faisalabad, Pakistan)* 6, no. 6 (2006): 1292–97. <https://doi.org/10.3923/jas.2006.1292.1297>.
- Zhang, Cheng, Robertha C. Howell, Kymora B. Scotland, Frances G. Perez, Louis Todaro, and Lynn C. Francesconi. "Aqueous Speciation Studies of Europium(III) Phosphotungstate." *Inorganic Chemistry* 43, no. 24 (2004): 7691–7701. <https://doi.org/10.1021/ic049655h>.
- Zhang, Pinzheng, Liangliang Liang, and Xiaogang Liu. "Lanthanide-Doped Nanoparticles in Photovoltaics – More than Just Upconversion." *Journal of Materials Chemistry. C, Materials for Optical and Electronic Devices* 9, no. 45 (2021): 16110–31. <https://doi.org/10.1039/d1tc02441h>.
- Zhao, Yimu, Garrett A. Meek, Benjamin G. Levine, and Richard R. Lunt. "Near-Infrared Harvesting Transparent Luminescent Solar Concentrators." *Advanced Optical Materials* 2, no. 7 (2014): 606–11. <https://doi.org/10.1002/adom.201400103>.

EK 1

Çizelge E.1. Tb için kullanılan Stuttgart ve Modifiye Stuttgart temel seti

Stuttgart temel set		Modifiye Stuttgart temel set	
Tb 0		Tb 0	
S 12 1.00		S 10 1.00	
9271.4027000	0.0016799	9271.4027000	0.0016799
1402.7404000	0.0110045	1402.7404000	0.0110045
311.7458000	0.0234664	311.7458000	0.0234664
24.7624180	0.5270259	24.7624180	0.5270259
14.1246810	-1.7114037	14.1246810	-1.7114037
10.0890580	0.7347965	10.0890580	0.7347965
3.1319940	1.1671228	3.1319940	1.1671228
0.6473260	0.2352475	0.6473260	0.2352475
0.4595810	-0.2019859	0.4595810	-0.2019859
0.2491710	0.0485010	0.2491710	0.0485010
0.0590530	-0.0065928		
0.0239980	0.0024086	S 10 1.00	
		9271.4027000	0.0024755
S 12 1.00		1402.7404000	0.0153560
9271.4027000	0.0024755	311.7458000	0.0374799
1402.7404000	0.0153560	24.7624180	0.3089429
311.7458000	0.0374799	14.1246810	-1.0365149
24.7624180	0.3089429	10.0890580	0.5380240
14.1246810	-1.0365149	3.1319940	0.9207996
10.0890580	0.5380240	0.6473260	-0.5848847
3.1319940	0.9207996	0.4595810	-0.4112257
0.6473260	-0.5848847	0.2491710	-0.2786836
0.4595810	-0.4112257		
0.2491710	-0.2786836	S 10 1.00	
0.0590530	-0.0077183	9271.4027000	0.0008476
0.0239980	0.0022584	1402.7404000	0.0052293
		311.7458000	0.0129346
S 1 1.00		24.7624180	0.0862384
0.0590530	1.0000000	14.1246810	-0.2867984
		10.0890580	0.1564829
S 12 1.00		3.1319940	0.2497863
9271.4027000	0.0008476	0.6473260	-0.1941264
1402.7404000	0.0052293	0.4595810	-0.2073088
311.7458000	0.0129346	0.2491710	-0.2496974
24.7624180	0.0862384		
14.1246810	-0.2867984	S 1 1.00	

10.0890580	0.1564829	0.0239980	1.0000000
3.1319940	0.2497863	S 1 1.00	
0.6473260	-0.1941264	0.0590530	1.0000000
0.4595810	-0.2073088	P 8 1.00	
0.2491710	-0.2496974	1103.2331000	0.0007141
0.0590530	0.6569871	263.3474900	0.0046476
0.0239980	0.5436638	85.8501090	0.0105675
S 1 1.00		26.1216730	0.1336610
0.0239980	1.0000000	18.4978710	-0.2919572
P 10 1.00		5.5592860	0.5683970
1103.2331000	0.0007141	2.7076690	0.5208610
263.3474900	0.0046476	1.0229470	0.0696649
85.8501090	0.0105675	P 8 1.00	
26.1216730	0.1336610	1103.2331000	-0.0003839
18.4978710	-0.2919572	263.3474900	-0.0021416
5.5592860	0.5683970	85.8501090	-0.0066306
2.7076690	0.5208610	26.1216730	-0.0439365
1.0229470	0.0696649	18.4978710	0.1082208
0.4645120	-0.0090092	5.5592860	-0.3339195
0.1900360	0.0022584	2.7076690	-0.2379723
P 1 1.00		1.0229470	0.3606587
0.4645120	1.0000000	P 1 1.00	
P 10 1.00		0.1900360	1.0000000
1103.2331000	-0.0003839	P 1 1.00	
263.3474900	-0.0021416	0.4645120	1.0000000
85.8501090	-0.0066306	P 1 1.00	
26.1216730	-0.0439365	0.0800000	1.0000000
18.4978710	0.1082208	D 6 1.00	
5.5592860	-0.3339195	385.3846800	0.0009705
2.7076690	-0.2379723	116.3951800	0.0077541
1.0229470	0.3606587	44.1608630	0.0311719
0.4645120	0.6110078	18.6617620	0.0534089
0.1900360	0.2186253	7.7191300	0.3219532
P 1 1.00		3.8757730	0.4565151
0.1900360	1.0000000	D 1 1.00	
P 1 1.00		0.8142170	1.0000000
0.0800000	1.0000000	D 1 1.00	
D 8 1.00		1.8773870	1.0000000
385.3846800	0.0009705	D 1 1.00	
116.3951800	0.0077541	0.3500000	1.0000000

44.1608630	0.0311719	F 6 1.00	
18.6617620	0.0534089	129.3887100	-0.0044990
7.7191300	0.3219532	46.9368060	-0.0427410
3.8757730	0.4565151	21.0783840	-0.1423593
1.8773870	0.2648462	9.6174970	-0.2677751
0.8142170	0.0496478	4.3927390	-0.3495197
D 1 1.00		1.9455250	-0.3280059
1.8773870	1.0000000	F 1 1.00	
D 1 1.00		0.2894160	1.0000000
0.8142170	1.0000000	F 1 1.00	
D 1 1.00		0.8017250	1.0000000
0.3500000	1.0000000	****	
F 8 1.00			
129.3887100	-0.0044990	TB 0	
46.9368060	-0.0427410	TB-ECP 5 28	
21.0783840	-0.1423593	h-ul potential	
9.6174970	-0.2677751	1	
4.3927390	-0.3495197	2 1.000000000	0.000000000
1.9455250	-0.3280059	s-ul potential	
0.8017250	-0.2201600	1	
0.2894160	-0.0883572	2 24.952956000	668.597155000
F 1 1.00		p-ul potential	
0.8017250	1.0000000	1	
F 1 1.00		2 17.610899000	266.980475000
0.2894160	1.0000000	d-ul potential	
****		1	
		2 12.976009000	97.506596000
TB 0		f-ul potential	
TB-ECP 5 28		1	
h potential		2 24.248869000	-52.175757000
1		g-ul potential	
2 1.000000000	0.000000000	1	
s-h potential		2 23.130672000	-28.694268000
1			
2 24.952956000	668.597155000		
p-h potential			
1			
2 17.610899000	266.980475000		
d-h potential			
1			

2	12.976009000	97.506596000
f-h potential		
1		
2	24.248869000	-52.175757000
g-h potential		
1		
2	23.130672000	-28.694268000

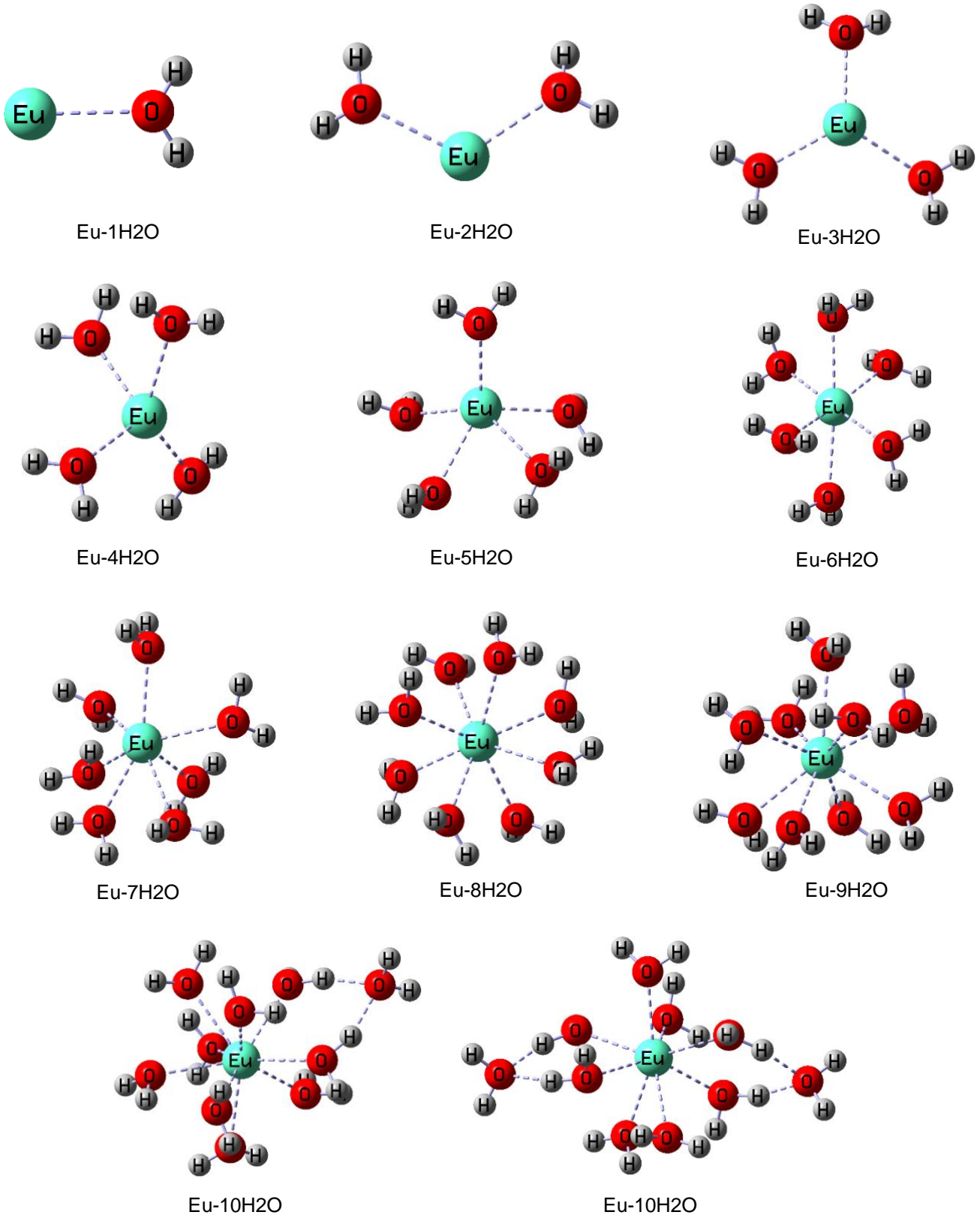
Çizelge E.2. Eu için kullanılan Stuttgart ve Modifiye Stuttgart temel seti

Stuttgart temel seti		Modifiye Stuttgart temel seti	
Eu	0	Eu	0
S	12 1.00	S	10 1.00
	9690.5531000		9690.5531000
	0.0010812		0.0010812
	1465.9717000		1465.9717000
	0.0071956		0.0071956
	326.3855400		326.3855400
	0.0178484		0.0178484
	22.1103280		22.1103280
	0.8154931		0.8154931
	15.7321380		15.7321380
	-1.4476349		-1.4476349
	4.4005180		4.4005180
	0.6548957		0.6548957
	2.4449630		2.4449630
	0.7249839		0.7249839
	0.6637980		0.6637980
	0.1141644		0.1141644
	0.4741410		0.4741410
	-0.0828590		-0.0828590
	0.2688590		0.2688590
	0.0174620		0.0174620
	0.0565190	S	10 1.00
	-0.0015938		9690.5531000
	0.0230630		0.0009699
S	12 1.00		1465.9717000
	9690.5531000		0.0060789
	0.0009699		326.3855400
	1465.9717000		0.0171689
	0.0060789		22.1103280
	326.3855400		0.4177288
	0.0171689		15.7321380
	22.1103280		-0.7582004
	0.4177288		4.4005180
	15.7321380		0.4935072
	-0.7582004		2.4449630
	4.4005180		0.6271692
	0.4935072		0.6637980
	2.4449630		-0.6404911
	0.6271692		0.4741410
	0.6637980		-0.2865687
	-0.6404911		0.2688590
	0.4741410		-0.3980377
	-0.2865687	S	1 1.00
	0.2688590		0.0565190
	-0.3980377		1.0000000
	0.0565190	S	10 1.00
	-0.0094362		9690.5531000
	0.0230630		0.0002873
	0.0025588		1465.9717000
S	1 1.00		0.0017897
	0.0565190		326.3855400
	1.0000000		0.0051215

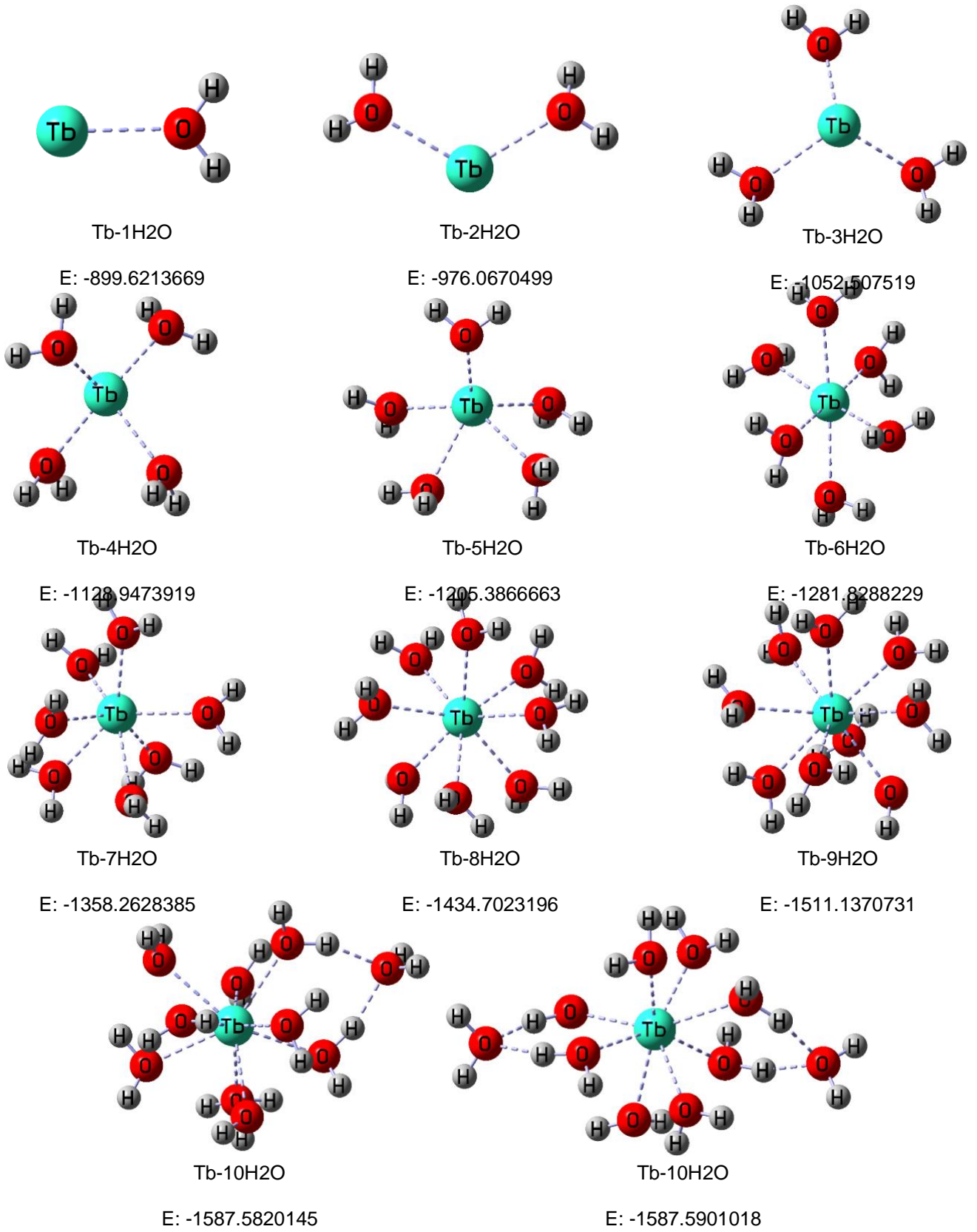
S 12 1.00		22.1103280	0.1118485
9690.5531000	0.0002873	15.7321380	-0.2029848
1465.9717000	0.0017897	4.4005180	0.1393967
326.3855400	0.0051215	2.4449630	0.1798886
22.1103280	0.1118485	0.6637980	-0.2259135
15.7321380	-0.2029848	0.4741410	-0.1438323
4.4005180	0.1393967	0.2688590	-0.3052248
2.4449630	0.1798886	S 1 1.00	
0.6637980	-0.2259135	0.0230630	1.0000000
0.4741410	-0.1438323	P 8 1.00	
0.2688590	-0.3052248	653.1930500	0.0010316
0.0565190	0.6902889	151.6226400	0.0058429
0.0230630	0.5060517	30.8041140	0.0585431
S 1 1.00		21.8426940	-0.0005148
0.0230630	1.0000000	15.5072550	-0.2380455
P 10 1.00		5.1125800	0.5830325
653.1930500	0.0010316	2.4792290	0.5187553
151.6226400	0.0058429	0.9810020	0.0698497
30.8041140	0.0585431	P 1 1.00	
21.8426940	-0.0005148	0.4380940	1.0000000
15.5072550	-0.2380455	P 8 1.00	
5.1125800	0.5830325	653.1930500	-0.0005147
2.4792290	0.5187553	151.6226400	-0.0028246
0.9810020	0.0698497	30.8041140	-0.0375749
0.4380940	-0.0064553	21.8426940	0.0403331
0.1771100	0.0016547	15.5072550	0.0665244
P 1 1.00		5.1125800	-0.3237414
0.4380940	1.0000000	2.4792290	-0.2645098
P 10 1.00		0.9810020	0.3451163
653.1930500	-0.0005147	P 1 1.00	
151.6226400	-0.0028246	0.1771100	1.0000000
30.8041140	-0.0375749	P 1 1.00	
21.8426940	0.0403331	0.0700000	1.0000000
15.5072550	0.0665244	D 6 1.00	
5.1125800	-0.3237414	322.2856600	0.0007906
2.4792290	-0.2645098	97.3287440	0.0059671
0.9810020	0.3451163	37.0298830	0.0224388
0.4380940	0.6322230	8.8510670	0.1743289
0.1771100	0.2248130	5.0730460	0.3838155
P 1 1.00		2.7210140	0.3783027

0.1771100	1.0000000	D 1 1.00	
P 1 1.00		1.3772310	1.0000000
0.0700000	1.0000000	D 1 1.00	
D 8 1.00		0.6148500	1.0000000
322.2856600	0.0007906	D 1 1.00	
97.3287440	0.0059671	0.2700000	1.0000000
37.0298830	0.0224388	F 6 1.00	
8.8510670	0.1743289	117.0515600	-0.0042728
5.0730460	0.3838155	42.5891480	-0.0404256
2.7210140	0.3783027	19.0463360	-0.1336611
1.3772310	0.1690330	8.6871630	-0.2603962
0.6148500	0.0239803	3.9792550	-0.3489861
D 1 1.00		1.7728350	-0.3342335
1.3772310	1.0000000	F 1 1.00	
D 1 1.00		0.7377760	1.0000000
0.6148500	1.0000000	F 1 1.00	
D 1 1.00		0.2701950	1.0000000
0.2700000	1.0000000	****	
F 8 1.00		EU 0	
117.0515600	-0.0042728	EU-ECP 5 28	
42.5891480	-0.0404256	h potential	
19.0463360	-0.1336611	1	
8.6871630	-0.2603962	2 1.000000000	0.000000000
3.9792550	-0.3489861	s-h potential	
1.7728350	-0.3342335	1	
0.7377760	-0.2254603	2 23.471384000	607.659331000
0.2701950	-0.0882425	p-h potential	
F 1 1.00		1	
0.7377760	1.0000000	2 16.772479000	264.385476000
F 1 1.00		d-h potential	
0.2701950	1.0000000	1	
****		2 13.981343000	115.381375000
EU 0		f-h potential	
EU-ECP 5 28		1	
h potential		2 23.962888000	-49.400794000
1		g-h potential	
2 1.000000000	0.000000000	1	
s-h potential		2 21.232458000	-26.748273000
1			

2	23.471384000	607.659331000
p-h potential		
1		
2	16.772479000	264.385476000
d-h potential		
1		
2	13.981343000	115.381375000
f-h potential		
1		
2	23.962888000	-49.400794000
g-h potential		
1		
2	21.232458000	-26.748273000



Şekil E.1. 1’den 10’a kadar hesaplanan su koordinasyonlu Evropiyum yapıları



Şekil E.2. 1'den 10'a kadar hesaplanan su koordinasyonlu Terbiyum yapıları