

## Optoelektronik Uygulamalar için Nb<sup>5+</sup> Katkılı Çinko Borat Camların Sentezi ve Optik, Termal ve Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi

Gökhan KILIÇ<sup>1,\*</sup>, U. Gökhan İŞSEVER<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, TR-26040 Eskişehir, Türkiye

### Makale Tarihi

Gönderim: 06.10.2019

Kabul: 09.01.2020

Yayın: 22.05.2020

### Araştırma Makalesi

**Öz** – Bu çalışmada niyobyum pentaoksit (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) katkı yüksek oranda çinko oksit (ZnO) içeren çinko borat (ZnB) oksit camlar yüksek sıcaklıkta eritme tavlama yöntemi ile başarıyla sentezlenmiştir. Sentezlenen camlara ait yapısal karakterler diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile belirlenmiştir. DSC verilerine göre camsı geçiş (T<sub>g</sub>), kristallenme (T<sub>c</sub>), erime (T<sub>m</sub>) sıcaklıkları ve termal kararlılıklar (ΔT) belirlenerek Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> değişimiyle ilgisi açıklanmıştır. DSC verilerine göre T<sub>g</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> konsantrasyonunun artışıyla 560°C'den 555°C'ye; T<sub>c</sub>, 681°C'den 657°C'ye düşmüştür. Sentezlenen cam numunelerin termal kararlılığı ise Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> artışıyla 121°C'den 102°C'ye düşmüştür. FTIR verilerine göre borun ve çinkonun yapısal birimleri açıklanmıştır. Borun cam matrisini BO<sub>3</sub>, BO<sub>4</sub> ve boroksol halka yapısal birimleriyle oluşturduğu, çinkonun ise cam matrisine tetrahedral ZnO<sub>4</sub> ve oktahedral ZnO<sub>6</sub> yapısal birimleri ile katkıda bulunduğu, niyobyumun yapıda düzenleyici görev üstlendiği belirlenmiştir. Verilerin değerlendirilmesi sonucunda niyobyumun cam ağında oktahedral NbO<sub>6</sub> biriminde bulunduğu gözlenmiştir. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'in en belirgin biçimde değiştirdiği özelliklerin başında optik özellikler gelmektedir. Direkt ve indirekt optik bant aralığı, Urbach enerjisi, kırılma indisi üzerinde çalışılmış, geçirgenlik spektrumunda çok net olmayan kaymalar gözlenmiştir. Optik bant aralığı Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> artışıyla azaldığı, Urbach enerjisinin arttığı belirlenmiştir. Sentezlenen numunelere ait yoğunluk, molar hacim ayrıca incelenmiş ve Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> konsantrasyonundaki artışın yoğunluk ve molar hacim değerlerini belirgin bir biçimde artırdığı görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler** – Çinko borat cam, DSC, FTIR, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, optik bant aralığı

## Synthesis of Nb<sup>5+</sup> Doped Zinc Borate Glasses for Optoelectronic Applications and Determination of Optical, Thermal and Structural Properties

<sup>1</sup>Eskişehir Osmangazi University, Faculty of Science and Letters, Department of Physics, TR-26040 Eskişehir, Turkey

### Article History

Received: 06.10.2019

Accepted: 09.01.2020

Published: 22.05.2020

### Research Article

**Abstract** – In this study, niobium pentoxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) doped zinc borate (ZnB) oxide glasses containing high amounts of zinc oxide (ZnO) were synthesized successfully with melt-quenching method. Structural characteristics of synthesized glasses were determined with differential scanning calorimeter (DSC) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Glass transition (T<sub>g</sub>), crystallization (T<sub>c</sub>), melting (T<sub>m</sub>) temperatures and thermal stabilities (ΔT) were determined with DSC data; their relationship with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> concentration change was explained. According to DSC data, T<sub>g</sub> and T<sub>c</sub> reduced to 555°C from 560°C and to 657°C from 681°C, respectively with increasing concentration of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Thermal stability of glass samples reduced to 102°C from 121°C with increasing Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Structural units of boron and zinc were explained with FTIR data. Boron was determined to establish glass matrix with structural units of BO<sub>3</sub>, BO<sub>4</sub> and boroxol ring, zinc contributed to the glass matrix with its ZnO<sub>4</sub> and octahedral ZnO<sub>6</sub> structural units, and niobium acted as modifier within the structure. Our data showed that niobium was present in the glass network, mostly within the octahedral NbO<sub>6</sub> unit. Optical properties are among the most significantly altered properties in response to Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Direct and indirect optical band gaps, Urbach energies, and refractive indices were studied, and unclear shifts were observed in the transmittance spectrum. We observed that optical band gap decreased and Urbach energy increased with increasing amount of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Densities and molar volumes of synthesized glasses were also examined we observed that increase in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> concentrations significantly led to increase in density and molar volume values.

**Keywords** – DSC, FTIR, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, optical band gap, zinc borate glass

<sup>1</sup>  <http://orcid.org/0000-0002-6762-6898> gkilic@ogu.edu.tr

<sup>2</sup>  <http://orcid.org/0000-0001-7145-4999> gissever@ogu.edu.tr

\*Sorumlu Yazar / Corresponding Author

## 1. Giriş

Cam, yüksek sıcaklıklarda inorganik maddelerden oluşmuş seramik materyallerdir. Camı diğer seramiklerden ayıran özelliği, ısıtıldıktan sonra kristalleşme oluşmayacak şekilde belirli bir sıcaklığa kadar soğutulmasıdır. Diğer bir deyişle cam amorf bir katıdır. Bir materyal uzun aralıklı sıraya sahip değilse amorfür. Teknolojik ve bilimsel anlamda önemli bir yere sahip olan camların sentezinde en yaygın olarak kullanılan  $\text{SiO}_2$ 'nin yanında  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve  $\text{V}_2\text{O}_5$  de cam yapıcıdır ve bunların içinde  $\text{B}_2\text{O}_3$  en iyi cam yapıcı olarak bilinmektedir (Kılıç, 2006; Rao vd., 2004).

Borat camlar düşük erime noktaları, yüksek geçirgenlik özelliği ve yüksek termal kararlılığı nedeniyle çok önemli optik materyallerdir (El-Batal vd, 1993). Genellikle izolasyon ve dielektrik materyal yapımında kullanılırlar. Fakat geçiş metal iyonlarının katılması bu camların yapısında yarı iletkenliğe neden olur. Bugünlerde geçiş metalleri yapısal ve optik parametreleri etkileyen iki veya daha fazla valans durumundaki varlıklarına bağlı olarak cam alanında yoğun şekilde kullanılmaktadır (Abdel-Baki vd., 2011; El-Falaky vd., 2012; Su-malatha vd., 2011; Kumar vd., 2002; Rada vd., 2010; Rao vd., 2011; Singh vd., 2011a; Singh vd., 2011b). Metal oksit katkılı borat camlardan ikili çinko borat yapılarına ve çokça üçlü ve daha fazla bileşenli yapıların incelemelerine literatürde rastlamak mümkündür (He vd., 2011; Lian vd., 2007; Saritha vd., 2008; Li vd., 2010; Aleksandrov vd., 2011; Lakshminarayana vd., 2006; Singh vd., 2003; Annapurna vd., 2000; Kobayashi, 1995; Thulasiramudu vd., 2007; Mosner vd., 2010; Sontakke vd., 2009; Wu vd., 2004; Bale vd., 2008; Ji vd., 2008; Bale vd., 2012). Cam sistemleri dışında çinko borat seramik yapılara da rastlamak mümkündür (Hu vd., 2012).

Çinko borat camlar yaygın olarak yüksek kalite ve yüksek performans için plazma ekran ve panellerinde kullanılmaktadır (Raju vd., 2007; Kim vd., 2002; Raju vd., 2006). Bu camlar düzlem televizyon panellerinden bilgisayar monitörlerine kadar geniş bir alan için umut verici materyallerdir. Dielektrik katmanlarda hızlı deşarj sağlamada yüksek gerilim direncine sahip ve çok iyi derecede şeffaf olmalarından ötürü istenen materyallerdir. Önceleri bu materyalin yerine kullanılan kurşun oksit ( $\text{PbO}$ ) içeren camlar aynı özellikleri göstermelerine karşın sağlık ve çevre için tehlikelidiler. Son zamanlarda ise kurşun içermeyen çinko borat camlar yukarıda belirtilen tüm vasıflara sahip olduğundan belirtilen uygulamalar için uygun bir materyal olarak gösterilmiştir (Masuda vd., 1999). 5B grubu elementlerinden olan vanadyum ve niobiyum elementlerinin optoelektronikte kullanılmasına olanak verecek optik, elektriksel ve fiziksel özelliklerinin araştırılması vanadyum dışında yeni bir araştırma alanıdır. Son yıllarda vanadyum üzerine çalışmalar yoğunlaşmışken çinko borat bazlı camlara katkılanmış niobiyum üzerine araştırmalar halen çalışılması gereken çalışma alanları olarak durmaktadır. Niobiyum; silikat, tellürit ve fosfat camlara kattığı özellikler ve kullanım alanları literatürde belirtilmesine karşın borat hatta çinko borat camlardaki karakterizasyonu yok denecek kadar azdır (Conzone vd., 2006; Srikumar vd., 2011a; Srikumar vd., 2011b; Saida vd., 2001; Mauro vd., 2013; Lin vd., 2004). Yakın zamanda  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 'in katıldığı, bu çalışmaya benzer, %60 mol  $\text{ZnO}$  içerikli borosilikat camların karakterizasyonu ortaya konmuştur (Monteiro vd., 2018).

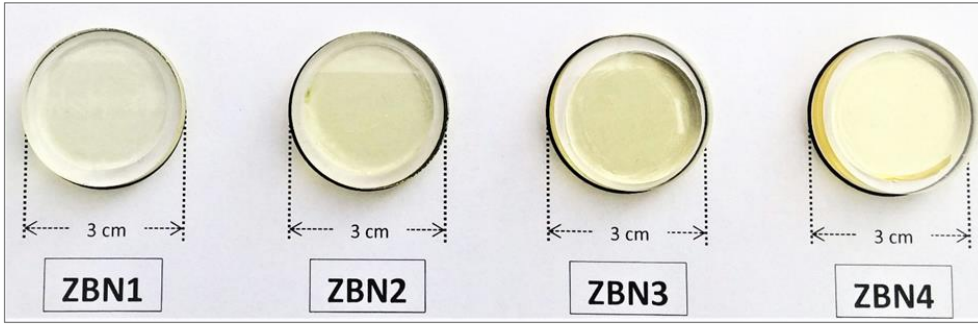
Bu çalışmada optoelektronikte kendisine kullanım alanı bulabilecek, literatürde yer almayan zengin çinko içerikli  $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$  camlar başarıyla sentezlenmiştir. Genellikle neme duyarlı olan borat camlara göre sentezlediğimiz bu camların havaya, suya dayanıklı olması ve böylece borun teknolojiye kendine yer bulacak olması açısından önemlidir. Sentezlediğimiz bu camların yapısal ve termal özellikleri belirlenmiş, optoelektronikte fiber optik kablo çekirdekleri veya lazer ortamları için potansiyel bir malzeme olarak düşünülen bu yapının optik karakterizasyonu ortaya konulmuştur.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Numune Sentezi

$(100-z)[0.6\text{ZnO}-0.4\text{B}_2\text{O}_3].z\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $z=\%1,2,3,4$  mol) molar kompozisyona uygun olarak cam numunelerin sentezlenmesinde geleneksel yüksek sıcaklıkta eritme ve tavlama yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle öncelikle %99.9 saflıkta  $\text{ZnO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Alfa Aesar) oksitli bileşikler gerekli oranlarda hassas bir şekilde tartılıp karıştırılarak oksit cam numuneleri oluşturacak toz karışımlar elde edilmiştir. Homojen olması için Retsch RM200 marka öğütücüde yaklaşık 20 dk. boyunca mekanik olarak karıştırılan toz karışımlar porselen

kapaklı platin krozede, önceden ısıtılmış Nabertherm LHT 02/17 LB marka yüksek sıcaklık fırınında 60 dk. reaksiyona bırakılmıştır. 15 dk. aralıkla kroze içerisindeki eriyik fırından çıkarılarak karıştırılmıştır. Fırın sıcaklığı kompozisyondan bağımsız sabit olarak 1100°C'ye ayarlanmıştır. 60 dk. sonrasında yüksek sıcaklık fırınından çıkarılan eriyik çelik kalıp içerisine dökülerek silindirik şekil alması sağlanmıştır. Çatlama ve kırılmaların engellenebilmesi amacıyla 400°C'de 60 dk. tavlama fırını kapatılarak oda sıcaklığına kadar soğuması sağlanmıştır. Başarıyla sentezlenen numuneler en son olarak yüzeylerin paralel olması için Metkon marka Micracut 152 model elmas diskli kesme cihazı kullanılarak yaklaşık 2 mm. kalınlığında dilimlenmiş ve her iki yüzey Metkon marka Forcipol 102 model parlatma cihazı yardımıyla parlatılmıştır. Parlatma esnasında öncelikle çeşitli kalınlıklarda silisyum karbür (SiC) zımpara kâğıdı ve ardından kadife parlatma çuhası üzerinde elmas solüsyon kullanılmıştır. Sentezlenen cam numunelerin parlatılmamış kısımları yapısal ve termal ölçümler için Retsch RM200 marka öğütücüde toz haline getirilmiştir. Sentezlediğimiz cam numunelerin fotoğrafları Şekil 1'de kompozisyonları Tablo 1'de verilmiştir. Numuneler adlandırılırken içerdikleri bileşiklerin baş harfleri ve Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in molar konsantrasyonu kullanılmıştır.



Şekil 1. Sentezlenen Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılı çinko borat cam numuneler.

## 2.2. Karakterizasyon

Numunelerin yapısal özelliğini bilmek kristal yapılar kadar camsı yapılar için de önemlidir. Bu yüzden en yüksek Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oranına sahip ZBN4 camına ait XRD incelemesi Bruker D8 Advance cihazında 10-90 derece arasında yapılmıştır.

Sentezlenen camların yoğunlukları 0.00001 g. hassasiyetli KERN marka ABT 100-5m model analitik terazi ile belirlenmiştir. Yoğunluk hesaplamasında yöntem Arşimet prensibidir (Elkhoshkhany vd., 2016). 20°C'de daldırma sıvısı olarak ultra saf su (USS) ( $\rho_0=0.998272 \text{ g.cm}^{-3}$ ) kullanılmıştır. Numunelerin ağırlığı önce havada daha sonra belirtilen sıvıda ayrı ayrı ölçülerek;

$$D = \frac{W_h}{W_h - W_s} \cdot \rho_0 \quad (2.1)$$

Denklem 2.1 ile her bir numunenin yoğunluğu hesaplanmıştır. Burada  $D$  numune yoğunluğu,  $W_h$  numunenin havadaki ağırlığı,  $W_s$  numunenin daldırma sıvısı içerisindeki ağırlığı ve  $\rho_0$  daldırma sıvısının yoğunluğudur. Yoğunluk değerleri, tartımlar 3'er kez tekrarlanarak hesaplanmıştır. Sentezlenen camların molar hacimleri ( $V_m$ )

$$V_m = \frac{\sum x_i M_i}{D} \quad (2.2)$$

Denklem 2.2 ile hesaplanmıştır. Bu denklemde  $x_i$  i. bileşene ait mol oranı,  $M_i$  i. bileşene ait moleküler ağırlık ve  $D$  numunenin yoğunluğudur.

Sentezlenen camlara ait geçirgenlik ve absorpsiyon spektrumları oda sıcaklığında 1 nm adımla 190-1100 nm aralığında Analytik Jena SPECORD 210 UV-Vis spektrofotometre cihazıyla belirlenmiştir. Ayrıca buradan elde edilen absorpsiyon spektrumları optik bant aralıklarını belirlemek için kullanılmıştır.

Kırılma indisi optik bant aralığına bağlı olarak hesaplanır. Kırılma indisi  $n$ , optik bant aralığı  $E_o$  ile kırılma indisi arasındaki ampirik bağıntı (Dimitrov vd., 1996) ile hesaplanmıştır:

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = 1 - \sqrt{\frac{E_o}{20}} \quad (2.3)$$

Numunelere ait FTIR spektrumları  $4 \text{ cm}^{-1}$  çözünürlükle Perkin Elmer Spectrum Two ile oda sıcaklığında  $400\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$  aralığında alınmıştır ve bu analiz elmas ATR kullanılarak yapılmıştır.

Sentezlenen camlara ait camsı geçiş sıcaklıkları, kristallenme sıcaklıkları değerleri Netzsch STA 449F3 eşzamanlı termal analiz cihazında oda sıcaklığı ile  $1000^\circ\text{C}$  sıcaklığı aralığında  $1^\circ\text{C}$ 'lik artışla 35-50 mg toz numune ile belirlenmiştir. Elde edilen grafikler yardımıyla başlangıç (ONSET) yöntemiyle değerler hesaplanmış, grafik yardımıyla camsı geçiş sıcaklıkları, kristallenme ve erime pik değerleri belirlenmiştir.

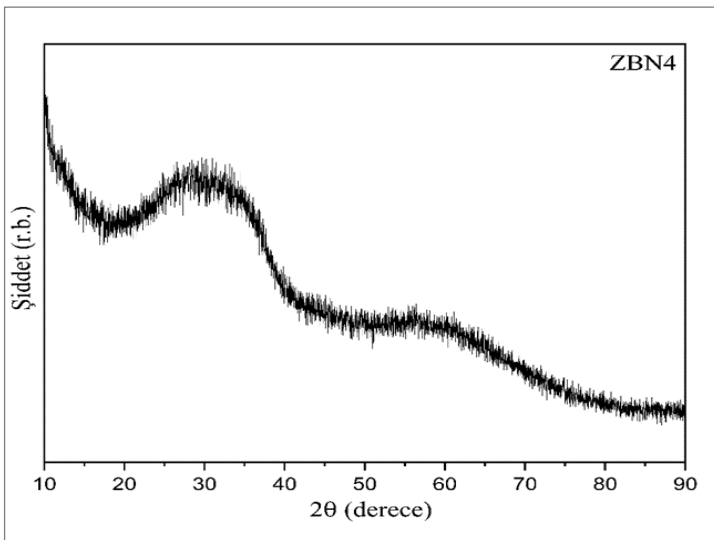
Camların termal kararlılıkları ( $\Delta T$ );

$$\Delta T = T_c - T_g \quad (2.4)$$

Denklem 2.4 ile hesaplanmıştır. Burada  $T_c$  kristallenme sıcaklığı,  $T_g$  camsı geçiş sıcaklığıdır.

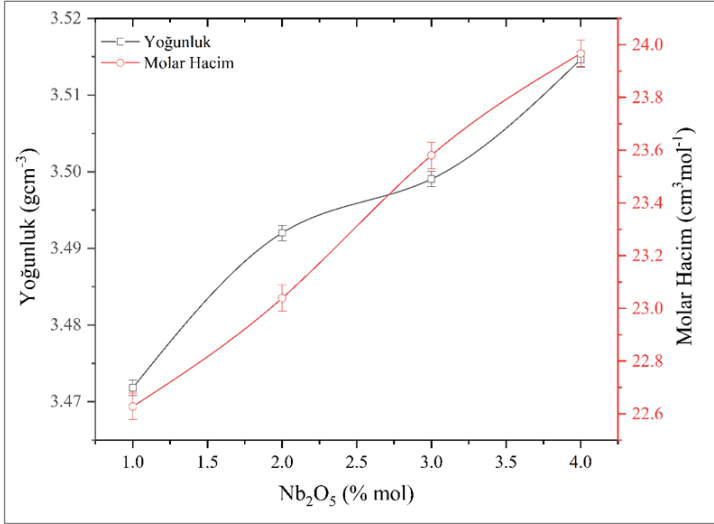
### 3. Bulgular ve Tartışma

Şekil 2'den de görüleceği gibi ZBN4 numunesinin kırınım deseninde belirgin bir pike rastlanmamıştır. Bu ise hazırlanan numunelerin amorf, kristallikten uzak bir yapıda olduğunu göstermektedir.  $2\theta = 20\text{-}40^\circ$  arasındaki tümsek bor tabanlı camlarda görülebilen karakteristik bir yükseltidir.



Şekil 2. ZBN4 numunesine ait XRD deseni.

Denklem 2.1'e göre hesaplanan yoğunluklara ait grafik Şekil 3'de verilmiştir. Tablo 1'deki değerler ve grafik incelendiğinde yapıda  $Nb_2O_5$  in artışıyla yoğunluklarda artış gözlenmektedir. %1 molde %4 mole kadar  $Nb_2O_5$  katkılanmasının yoğunluğu  $3.472 \text{ gcm}^{-3}$ 'den  $3.515 \text{ gcm}^{-3}$ 'e yükselttiği gözlenmiştir. En yüksek yoğunluk değeri ZBN4 numunesinde  $3.515 \text{ gcm}^{-3}$ , en düşük değer ise ZBN1 numunesinde  $3.472 \text{ gcm}^{-3}$  olarak bulunmuştur. Literatürde bu çalışmadaki kompozisyonların  $Nb_2O_5$  katkılanmamış hali olan %60 ZnO-%40  $B_2O_3$  kompozisyonuna ait yoğunluk  $3.47 \text{ gcm}^{-3}$  olarak verilmiştir (Altaf vd., 2003). Bu sonuç bu makalede verilen sonuçlarla uyum içerisindedir.



Şekil 3.  $Nb_2O_5$  konsantrasyonuna bağlı yoğunluk ve molar hacim değişimi.

Yoğunluk değerlerinde olduğu gibi molar hacimde de artış gözlenmiştir. ZBN1 camı için  $22.628 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  olan molar hacim değeri ZBN4 için  $23.967 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Literatürde katkısız ZnO-  $B_2O_3$  camı için molar hacim  $21.49 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  olarak verilmiştir (Altaf vd., 2003). Daha büyük ve ağır bir bileşik olan  $Nb_2O_5$ 'in yapıda  $B_2O_3$  ve ZnO ile yer değiştirmesi molar hacmin ve yoğunluğun artmasına neden olmuştur.

Tablo 1

Numunelere ait kompozisyonlar, yoğunluk ve molar hacim değerleri.

	ZnO (% mol)	$B_2O_3$ (% mol)	$Nb_2O_5$ (% mol)	Yoğunluk (g.cm <sup>-3</sup> )	Molar hacim (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )
<b>ZBN1</b>	59.40	39.60	1.00	$3.472 \pm 0.001$	$22.63 \pm 0.05$
<b>ZBN2</b>	58.80	39.20	2.00	$3.492 \pm 0.001$	$23.04 \pm 0.05$
<b>ZBN3</b>	58.20	38.80	3.00	$3.499 \pm 0.001$	$23.58 \pm 0.05$
<b>ZBN4</b>	57.60	38.40	4.00	$3.515 \pm 0.001$	$23.97 \pm 0.05$

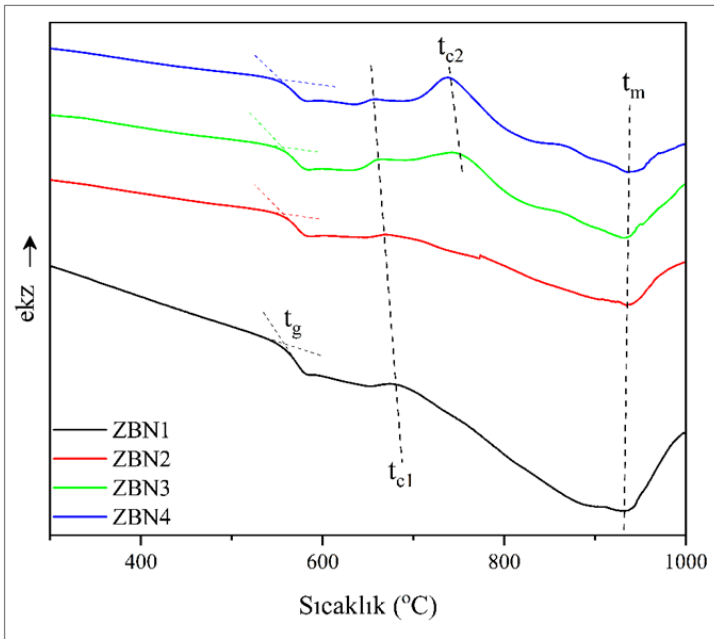
ZBN cam numunelerine ait DSC termogramları Şekil 4'de ve bu termogramlardan elde edilen termal veriler ise Tablo 2'de verilmiştir. Çinko borat cama  $Nb_2O_5$  eklenmesiyle yani yapıdaki  $Nb_2O_5$  'in mol oranının artışıyla camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) düşmüştür. En yüksek  $T_g$   $560^\circ\text{C}$  ile %1 mol  $Nb_2O_5$  içeren ZBN1 camında, en düşük  $T_g$  ise  $555^\circ\text{C}$  ile %4 mol  $Nb_2O_5$  içeren ZBN4 camında bulunmuştur. Termogramlar incelendiğinde camsı geçiş sıcaklığı bölgesinin ötesinde belirgin ekzotermik dalgalanmalara rastlanmıştır. Dalgalanmalar kısmen omuz ve geniş bant şeklinde olup keskin pik şeklinde değildir. Bu bölge sentezlenen cam

numunelerde farklı kristallenme mekanizmalarının gerçekleştiği kristallenme basamakları ile ilgilidir. Camı geçiş sıcaklığının ötesindeki yaklaşık 657-681°C civarındaki geniş omuz tüm numunelerde görülmektedir. Bu bölge baskın bir şekilde  $Zn_3B_2O_3$  kristal fazının gözlemlendiği sıcaklıktır (Kaur vd. 2013).  $Nb_2O_5$  artışıyla bu omuz camı geçiş sıcaklığına yaklaşmaktadır. 751-741°C yakınlığında bant şeklinde yer alan bölge  $Nb_2O_5$  in %3-4 mol değerlerinde ortaya çıkmıştır. Bu bölgenin niobyumun yer aldığı  $ZnNb_2O_6$  kristal fazına ait olduğu söylenebilir (Kaur vd. 2013).  $Nb_2O_5$  in artışı erime sıcaklığını 931°C den 937°C ye hafifçe kaydırmıştır. Yapıya  $Nb_2O_5$  in dahil edilmesi erimeye karşı daha dayanıklı camın oluşturulabileceği anlamına gelirken, termal kararlılığı da düşüreceği gözlenmektedir. Termal kararlılık değerleri  $Nb_2O_5$  artışıyla düşmektedir. Camı geçiş sıcaklığının ve termal kararlılığın beklenenin aksine  $Nb_2O_5$  artışıyla düşmesi bağ entalpisi ile açıklanmaktadır. Örnek olarak  $Nb_2O_5$  konsantrasyonunun değiştiği  $Nb_2O_5$ - $TeO_2$  yapısında  $Nb_2O_5$  konsantrasyonundaki artış camı geçiş sıcaklığını arttırmıştır (Kaur vd. 2013). Bu yapıda Nb-O bağ entalpisi 752.4 kJ.mol<sup>-1</sup> iken Te-O bağ entalpisi 376 kJ.mol<sup>-1</sup> yani daha düşüktür. Ancak bizim yapımızda  $Nb_2O_5$ ,  $B_2O_3$  ve ZnO ile yer değiştirmektedir ve B-O bağ entalpisi (809 kJ.mol<sup>-1</sup>) Nb-O bağ entalpisinden daha yüksektir. Böylelikle yapıya  $Nb_2O_5$  in girişi camı geçiş sıcaklığını ve termal kararlılığı düşürmüştür.  $Nb_2O_5$  in %1 mol olarak yer aldığı ZBN1 camında termal kararlılık 121°C olarak bulunurken %4 mol katkılanmış ZBN4 numunesinde bu değer 102°C ye düşmüştür.

Tablo 2

Sentezlenen numunelere ait termal veriler ( $\pm 1$  °C)

	$T_g$ (°C)	$T_{c1}$ (°C)	$T_{c2}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta T$ (°C) ( $\pm 1.4$ )
<b>ZBN1</b>	560	681	-	931	121
<b>ZBN2</b>	558	669	-	934	111
<b>ZBN3</b>	556	662	751	936	106
<b>ZBN4</b>	555	657	741	937	102



Şekil 4. Numunelere ait DSC termogramları.



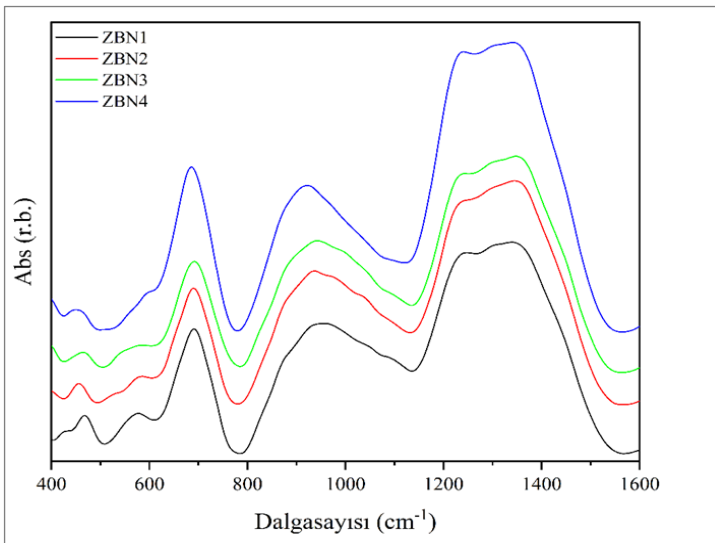
FTIR absorbans spektrumları sentezlenen tüm cam numuneler için toplu halde Şekil 5’de verilmiştir. 400-1600  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde incelenen spektrumlar geniş ve asimetric bantlara ve bazı omuzlara sahiptir. Bu spektrumların daha detaylı incelenebilmesi ve spektrum altında kalan gizli bantları ortaya çıkarmak amacıyla numunelere ait spektrumların dekonvolüsyonu 400-1500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında Gaussian methodu uygulanarak yapılmıştır. Şekil 6’da da tüm numunelere ait FTIR spektrumları ve onlara ait Gaussian pikler görülmektedir. Her bir spektruma ait örtüşme değeri ( $R^2$ ) en az 0.999 dur.

Numunelere ait FTIR absorbans spektrumları temel olarak 3 bölgeden oluşur. Bunlardan birincisi 400-800  $\text{cm}^{-1}$ , ikincisi 800-1200  $\text{cm}^{-1}$  ve üçüncüsü 1200-1500  $\text{cm}^{-1}$  bölgesidir. Dekonvolüsyon sonucu ortaya çıkan bantlar ve bu bantlara karşılık gelen yapısal titreşimler Tablo 3’ de verilmiştir.

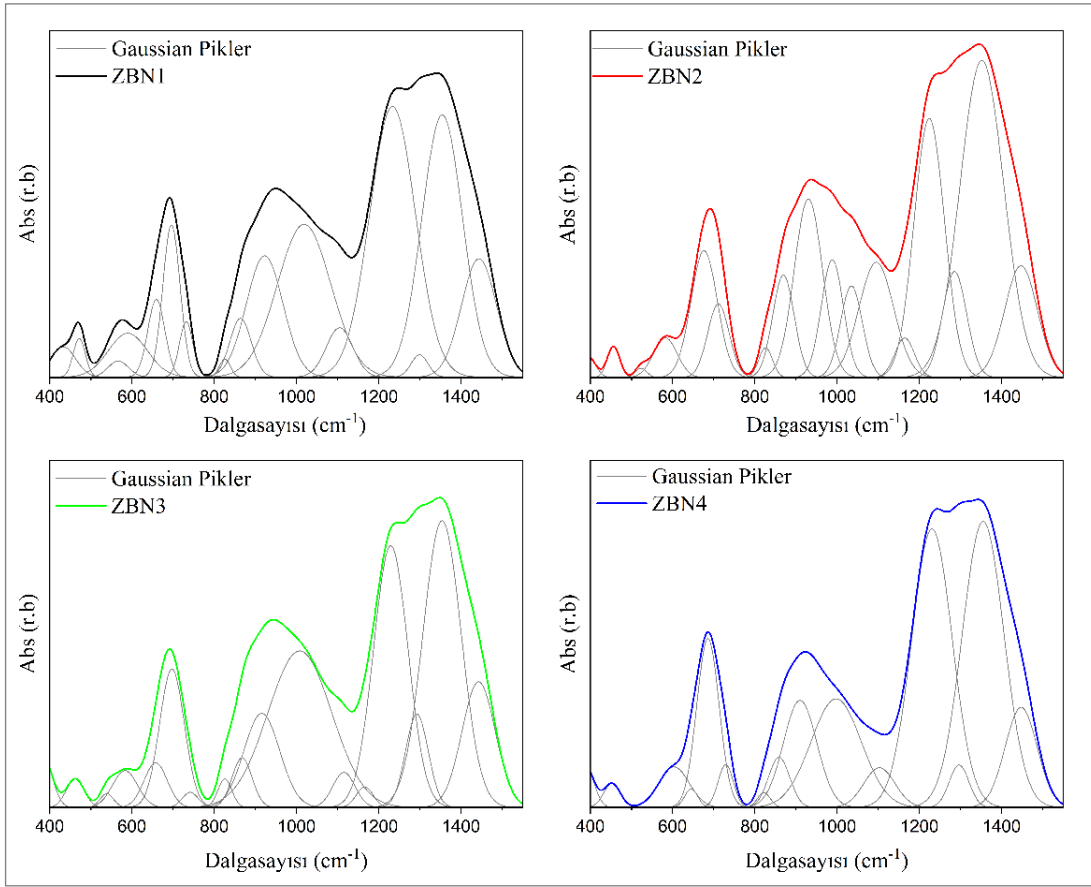
Birinci bölgede metallere ait bağların titreşimi ve borun bağlantı titreşimleri görülmektedir. Tetrahedral yapıdaki  $\text{ZnO}_4$  yapısal biriminde Zn-O titreşimi 385-432  $\text{cm}^{-1}$  (Mohamed vd., 2010), oktahedral yapıdaki Zn-O titreşimi ise 452-471  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde karşımıza çıkmaktadır. Bu bölgedeki titreşimler ZnO’nun ağda iki farklı yapısal birimde bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca çeşitli birimlere ait olduğu düşünülen Zn-O titreşimine ait bir bant 582-603  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde bulunmuştur (Pascuta vd., 2011). 523-566  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenen bant O-Nb titreşimine (Chu vd., 2011), 645-659  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki bant oktahedral  $\text{NbO}_6$  ya ait Nb-O gerilme titreşimine (Villegas vd., 2007) aittir. Ayrıca 676-741  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenen bantlar çeşitli yapısal birimlerin B-O-B bağlantı titreşimlerine karşılık gelir (Arora vd., 2013; Agarwal vd., 2010).

Spektrumda temel olarak nitelenen ikinci bölgede çoğunlukla, cam ağını oluşturan borun yapısal birimlerine ait titreşimlerin bantları gözlenmektedir. 821-826  $\text{cm}^{-1}$ , 909-930  $\text{cm}^{-1}$ , 988-1018  $\text{cm}^{-1}$ , 1034  $\text{cm}^{-1}$   $\text{BO}_4$  birimine ait B-O gerilme titreşimine (Jiao vd., 2013; Arora vd., 2013), 1095-1115  $\text{cm}^{-1}$  penta- ve di-borat gruplardaki B-O titreşimine, 1064-1065  $\text{cm}^{-1}$   $\text{BO}_3$  yapısal birimindeki B-O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir (Arora vd., 2013) Ayrıca 909-930  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen bantın oktahedral  $\text{NbO}_6$  birimindeki Nb-O gerilme titreşimine ait olabileceği literatürde belirtilmektedir (Mohamed vd., 2010). 858-869  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki bantın oktahedral  $\text{NbO}_6$  birimindeki Nb-O gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir (Mohamed vd., 2010).

Numunelere ait spektrumların 3. bölgesi yine borun yapısal birimleriyle ilgilidir. Bu bölgede çoğunlukla  $\text{BO}_3$  yapısal biriminin titreşimine ait bantlar yer almaktadır. 1224-1233  $\text{cm}^{-1}$  meta- ve orto-borat gruplardaki (Arora vd., 2013), 1285-1299  $\text{cm}^{-1}$  boroksol halkanın  $\text{BO}_3$  yapısındaki (Pascuta vd., 2011), 1442-1447  $\text{cm}^{-1}$   $\text{BO}_3$  yapısal birimindeki (Razali vd., 2013) B-O gerilme titreşimlerine ait olduğu bilinmektedir. 1351-1355  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki bant B-O-B bağlantı titreşimine (Singh vd., 2011) veya Zn-O-B bağlantı titreşimine (Arora vd., 2013) aittir.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in yapıya girişiyle  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve ZnO nun eşit oranda azalması bu bant konusunda kesin karar verilmesini zorlaştırmaktadır.



Şekil 5. Numunelere ait FTIR spektrumları.



Şekil 6. FTIR spektrumlarının dekonvolüsyonu.

Tablo 3

Numunelere ait FTIR spektrumlarının dekonvolüsyonu sonucu elde edilen bantlar ve karşılık geldiği titreşimler.

ZBN1	ZBN2	ZBN3	ZBN4	Titreşimler	Kaynak
432	394	385	389	Tetrahedral ZnO <sub>4</sub> de Zn-O titreşimi	Mohamed vd., 2010
471	456	461	452	Oktahedral ZnO <sub>6</sub> da Zn-O titreşimi	
566	523	538		O-Nb gerilme titreşimi	Chu vd., 2011
589	582	582	603	Zn-O gerilme titreşimi	Pascuta vd., 2011
659		657	645	Oktahedral NbO <sub>6</sub> da Nb-O gerilme titreşimi	Villegas vd., 2007
695	676	697	685	B-O-B bağlantı titreşimi	Arora vd., 2013
731	711	741	729	B-O-B bağlantı titreşimi	Agarwal vd., 2010
825	826	825	821	BO <sub>4</sub> birimde B-O gerilme titreşimi	Jiao vd., 2013
863	869	867	858	Oktahedral NbO <sub>6</sub> da Nb-O gerilme titreşimi	Mohamed vd., 2010
922	930	915	909	BO <sub>4</sub> birimde B-O gerilme titreşimi	Arora vd., 2013
				Oktahedral NbO <sub>6</sub> da Nb-O gerilme titreşimi	Mohamed vd., 2010
1018	988	1007	997	BO <sub>4</sub> birimde B-O gerilme titreşimi	Jiao vd., 2013
	1034			Tetrahedral BO <sub>4</sub> birimine ait titreşim	Jiao vd., 2013
1104	1095	1115	1102	Penta- ve di-borat gruplarda B-O titreşimi	Arora vd., 2013



	1164	1165		BO <sub>3</sub> birimine ait B-O gerilme titreşimi	Arora vd., 2013
1233	1224	1229	1230	Meta- ve orto-borat gruplarda B-O titreşimi	Arora vd., 2013
1299	1285	1292	1296	Boroksol halkadaki B-O titreşimi	Pascuta vd., 2011
1354	1351	1353	1355	B-O-B bağlantı titreşimi veya Zn-O-B bağlantı titreşimi	Singh vd., 2011 (Arora vd., 2013)
1443	1447	1442	1447	BO <sub>3</sub> biriminde NBO B-O <sup>-</sup> gerilme titreşimi	(Razali vd., 2013)

Numunelere ait geçirgenlik eğrileri incelendiğinde göze çarpan en belirgin karakter geçirgenlik kenarındaki uzun dalga boyuna hafif kaymalardır. Şekil 7' de geçirgenlik ve absorpsiyon spektrumları verilmektedir. Spektrumların absorpsiyon kenarlarındaki Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in artışına bağlı olarak gözlenen hafif kaymaların daha iyi anlaşılabilmesi açısından ana grafik içerisinde o bölgelere ait ek grafikler verilmiştir. Bu grafiklerden de görüleceği gibi %1 molden %4 mole Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> artışıyla absorpsiyon kenarı birkaç nanometre uzun dalga boyuna doğru kaymıştır. Cam ağındaki oksijen bağının değişmesi ve ağdaki köprü yapmayan oksijen (NBO) sayısının değişimi absorpsiyon özelliklerini değiştirir. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> artışıyla absorpsiyon kenarının uzun dalga boyuna kayması hatta optik bant aralıklarındaki azalma bu yapısal değişimle açıklanabilir (Altaf vd., 2003).

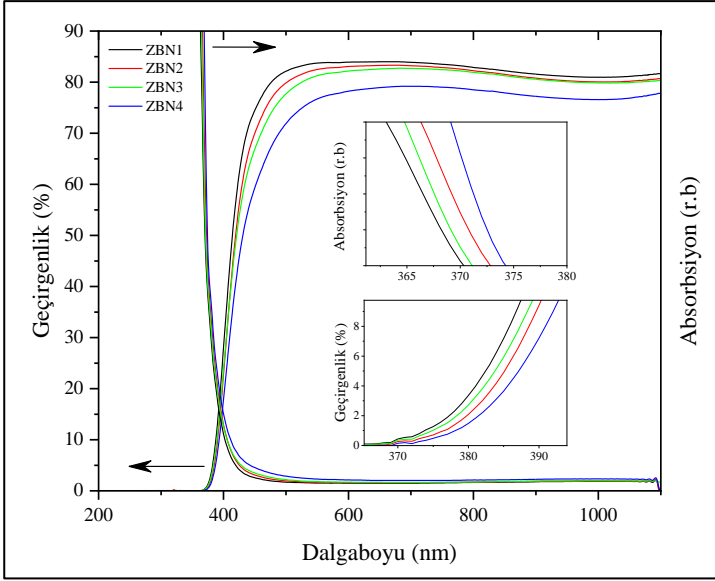
Sentezlenen cam numunelerin hepsi için optik bant aralıkları direkt ve indirekt geçişler için absorpsiyon spektrumu kullanılarak hesaplanmıştır. Lambert – Beer – Bouguer Yasasına göre absorpsiyon katsayısı (Denklem 3.1) (Kilic vd., 2019)

$$\alpha = \frac{A}{d} \quad (3.1)$$

ile verilir. Burada  $A$  absorbans,  $d$  numune kalınlığıdır. Absorpsiyon spektrumunda eğrinin lineer kısmına karşılık gelen dalga boylarına ait foton enerjileri,

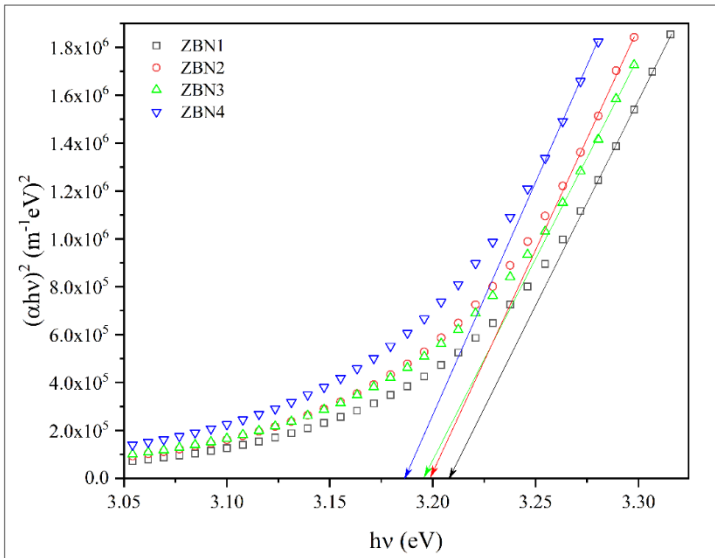
$$E = hv \quad (3.2)$$

Denklem 3.2 yardımıyla hesaplanmış, bu değerler kullanılarak her bir numune için ayrı ayrı direkt izinli geçişler için  $(\alpha hv)^2 \sim hv$  ve indirekt izinli geçişler için  $(\alpha hv)^{1/2} \sim hv$  Tauc grafikleri çizilmiştir. Bu denklemlerde  $\alpha$  absorpsiyon katsayısı,  $h$  Planck sabiti,  $v$  foton frekansı ve ayrıca  $hv$  çarpımı da foton enerjisidir.

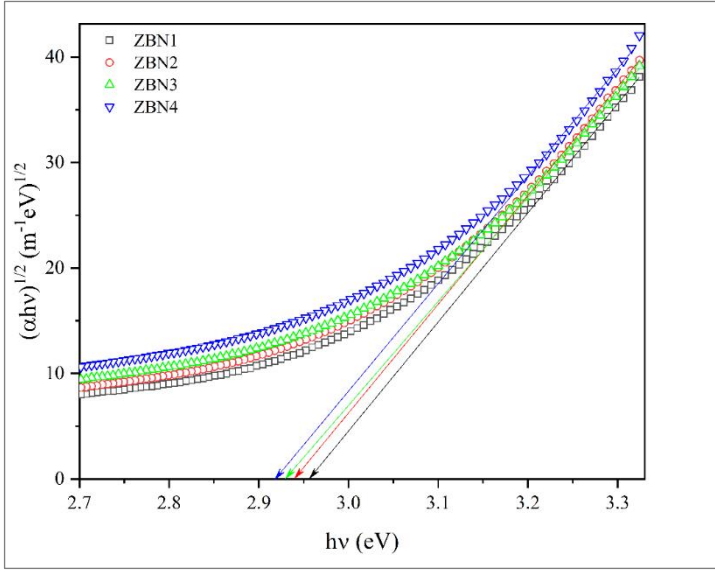


Şekil 7. Dalga boyuna bağlı geçirgenlik ve absorpsiyon spektrumları ve ek olarak spektrumların absorpsiyon kenarına karşılık gelen bölgelerinin gösterimleri.

Çizilen bu Tauc eğrilerin (Şekil 8 ve Şekil 9) doğrusal kısmından geçen doğrunun  $(\alpha hv)^2 = 0$ 'a karşılık gelen değerinden o numuneye ait direkt geçiş optik bant aralığı, eğrilerin doğrusal kısmından geçen doğrunun  $(\alpha hv)^{1/2} = 0$ 'a karşılık gelen değerinden de aynı numuneye ait olan indirekt geçiş optik bant aralığı bulunmuştur.



Şekil 8. Numunelere ait  $(\alpha hv)^2 \sim hv$  değişim grafiği.



Şekil 9. Numunelere ait  $(\alpha hv)^{1/2} \sim hv$  değişim grafiği.

$Nb_2O_5$  içeren camların direkt optik bant aralıkları 3.208 eV ve 3.186 eV, indirekt optik bant aralıkları 2.958 eV ve 2.919 eV aralığında değişmiştir.  $Nb_2O_5$ 'in artışıyla direkt ve indirekt optik bant aralıkları düzenli olarak azalmıştır.

Absorbsiyon kenarının yarı logaritmik çizimdeki (Şekil 10) eğimi

$$\Delta E = \left[ \frac{d(\ln \alpha)}{d(h\nu)} \right]^{-1} \quad (3.3)$$

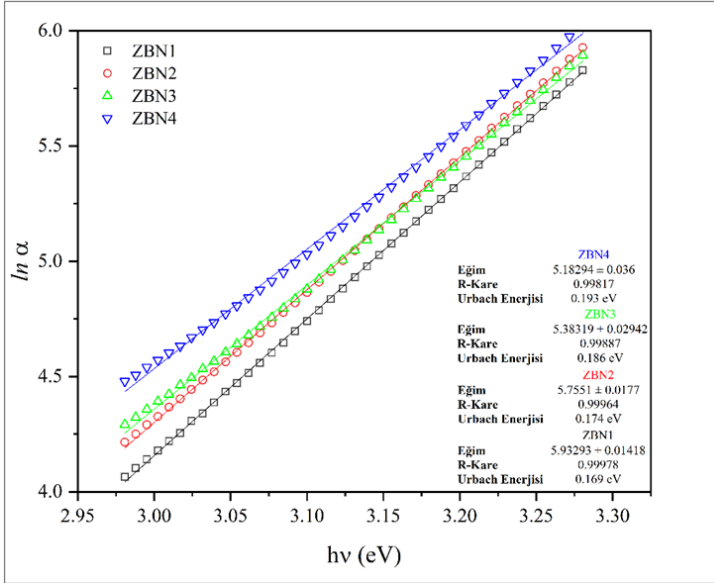
ile de Urbach Enerjileri hesaplanmıştır. Burada  $\Delta E$  Urbach enerjisi,  $\alpha$  soğurma katsayısı ve  $h\nu$  foton enerjisi olarak adlandırılır.

Sentezlenen numunelere ait Urbach enerjilerinde  $Nb_2O_5$ 'in katkılama oranına bağlı olarak kararlı bir artış gözlenmiştir. Urbach enerjisi 0.169 eV ile 0.193 eV aralığında bulunmuştur.  $Nb_2O_5$  katkısız %60 ZnO-%40  $B_2O_3$  camına ait Urbach enerjisi 0.17 eV aralığında hesaplanmıştır (Altaf vd., 2003). Bu sonuç bizim değerlerimizle uyum içerisindedir. Urbach enerjisinin düşük değerleri camın üniform ve kararlı olduğunu gösterir.  $Nb_2O_5$  oranının cam içerisindeki artışı yapının düzensiz ve kararsız hale geldiğini açıklar (Isever vd., 2019).

Tablo 4

Numunelere ait optik bant aralıkları (OBA), Urbach enerjileri ve kırılma indisleri.

	Direkt OBA (eV)	İndirekt OBA (eV)	Urbach En. (eV)	Kırılma ind.
<b>ZBN1</b>	3.208	2.958	0.169	2.408
<b>ZBN2</b>	3.199	2.941	0.174	2.413
<b>ZBN3</b>	3.195	2.930	0.186	2.416
<b>ZBN4</b>	3.186	2.919	0.193	2.419



Şekil 10. Urbach enerjileri, doğrulara ait eğimler ve  $R^2$  örtüşme değerleri.

Kırılma indisi camlar için önemli bir veridir. Bu çalışmada absorpsiyon kenarına karşılık gelen dalga boyu bölgesinde optik bant aralığı verileri kullanılarak Denklem 2.3 yardımıyla kırılma indisleri belirlenmiştir. Sentezlenen numunelere ait kırılma indisleri 2.408-2.419 aralığında hesaplanmış Tablo 4'te sonuçlar verilmiştir.  $Nb_2O_5$ 'in artışıyla doğru orantılı olarak kırılma indisi artmıştır.

#### 4. Sonuçlar

$Nb_2O_5$  içeren,  $ZnO-B_2O_3-Nb_2O_5$  üçlü cam yapısı başarıyla sentezlenmiştir. Sentezlenen numunelere ait fiziksel, yapısal, termal ve optik karakterizasyon yapılmıştır. FTIR ile yapısal birimler belirlenmiştir.  $B_2O_3$  ün cam ağını oluşturduğu numunelerde boroksol halka, düzlemsel  $BO_3$ , tetrahedral  $BO_4$  yapısında bulunduğu belirlenmiştir. Düşük orandaki içeriğiyle bulunduğu yapılarda düzenleyici olarak görev alan  $ZnO$ 'nun bu çalışmadaki numunelerde tetrahedral  $ZnO_4$  ve oktahedral  $ZnO_6$  yapısal birimleri halinde yer aldığı belirlenmiş, cam ağında cam yapıcı olarak bulunabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca düşük oranlardaki  $Nb_2O_5$  cam ağında oktahedral  $NbO_6$  yapısal birimiyle yer almaktadır.  $Nb_2O_5$ 'in cam ağındaki konsantrasyonunun artışı yoğunluğu, camsı geçiş, kristalleşme ve erime sıcaklıklarını belirgin olarak değiştirmiştir.  $Nb_2O_5$  artışı absorpsiyon kenarını hafifçe uzun dalgaboyuna kaydırmış buna bağlı olarak direkt optik bant aralığını 3,208 eV'dan 3.186 eV'a, indirekt optik bant aralığını 2.958 eV'dan 2.919 eV'a düşürmüş, beklendiği şekilde Urbach enerjisinin yükselmesini sağlamıştır. Urbach enerjisindeki artış  $Nb_2O_5$ 'in yapıyı homojenlikten uzak ve kararsız hale getirdiğini kanıtlamaktadır. Termal karakterizasyon sonucunda  $Nb_2O_5$  artışı camsı geçiş sıcaklığını 560°C'den 555°C'ye hafifçe düşürmüştür. Ayrıca DSC termogramlarından elde edilen verilerden  $Zn_3B_2O_3$  ve  $ZnNb_2O_6$  iki kristal fazın varlığı literatür yardımıyla belirlenmiştir.  $Nb_2O_5$  in artışıyla yoğunluk ve molar hacim değerlerinde de artış gözlenmiştir. Yoğunlukta olduğu gibi kırılma indisinde de artış gözlenmiştir. 2.408'den 2.419'a artan yüksek kırılma indisleri hazırlanan numunelerin fiber optik kablolarda kullanılabilecek potansiyel malzemeler olduğunu göstermiştir. Optoelektronik için yeni bir malzeme olabileceği düşünülen  $ZnO-B_2O_3-Nb_2O_5$  camları, çinko bakımından zengin olmasından ötürü güneş enerji sistemleri için yarıiletken çinko oksit ince filmlerin daha iyi tutunacağı uygun bir alttaş görevi yapabileceği gibi içerdiği  $Nb_2O_5$  bileşiğinin yapıyı modifiye edebilmesinden ötürü bu camların özellikle lantanit iyonları için uygun bir lazer ortamı olabileceği sonucuna varılmıştır.

#### Teşekkür

Özgün bir araştırma olan bu çalışma, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 201419D02 nolu proje olarak desteklenmiştir.

## Yazar Katkıları

Gökhan KILIÇ: Numune sentezi, ölçüm, karakterizasyonu gerçekleştirmiş ve makaleyi yazmıştır.

U. Gökhan İŞSEVER: Sentez ve ölçümlerde görev almıştır.

## Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

## Kaynaklar

- Abdel-Baki, M. ve El-Diasty, F. (2011). Role of oxygen on the optical properties of borate glass doped with ZnO. *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 2762-2769.
- Agarwal, A., Sheoran, A., Sanghi, S., Bhatnagar, V., Gupta, S.K. ve Arora, M. (2010). Structural investigation and electron paramagnetic resonance of vanadyl doped alkali niobium borate glasses. *Spectrochimica Acta Part A*, 75, 964-969.
- Aleksandrov, L., Komatsu, T., Iordanova, R. ve Dimitriev, Y. (2011). Structure study of MoO<sub>3</sub>-ZnO- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses by Raman spectroscopy and formation of ZnMoO<sub>4</sub> nanocrystals. *Optical Materials*, 33, 839-845.
- Altaf, M., Chaudhry, M. A. ve Zahid, M. (2003). Study of optical band gap of zinc-borate glasses. *Journal of Research (Science)*, 14(2), 253-259.
- Annapurna, K., Kumar, A., Dwivedi, R.N. ve Hussain, N.S. (2000). Fluorescence spectra of Cu<sup>+</sup>: ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass. *Materials Letters*, 45, 23-26.
- Arora, S., Kundu, V., Goyal, D.R. ve Maan, A.S. (2013). Effect of stepwise replacement of LiF by ZnO on structural and optical properties of LiF. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Turkish Journal of Physics*, 37, 229 – 236.
- Bale, S. ve Rahman, S. (2012). Electrical conductivity studies of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Materials Research Bulletin*, 47, 1153-1157.
- Bale, S., Rahman, S., Awasthi, A.M. ve Sathe, V. (2008). Role of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on physical, optical and vibrational studies in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 460, 699-703.
- Conzone, S.D. ve Shelby, J.E. (2006). Formation and properties of sodium tantalum silicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses Part B*, 47(3), 283-287.
- Chu, C.M., Wu, J.J., Yung, S.W., Chin, T.S., Zhang, T. ve Wu, F.B. (2011). Optical and structural properties of Sr-Nb-phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 939-945.
- Dimitrov, V. ve Sakka, S. (1996). Linear and nonlinear optical properties of simple oxides. II. *Journal of Applied Physics*, 79, 1741-1745.
- El-Batal, H.A.R. ve Ezz-El-Din, F.M. (1993). Interaction of  $\gamma$ -rays with Some Alkali Alkaline Earth Borate Glasses Containing Chromium. *Journal of the American Ceramic Society*, 76, 523.
- El-Falaky, G.E., Gaafar, M.S. ve Abd El-Aal, N.S. (2012). Ultrasonic relaxation in Zinc-Borate glasses. *Current Applied Physics*, 12, 589-596.
- Elkoshkhany, N., El-Mallawany, R. ve Syala, E. (2016). Mechanical and thermal properties of TeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> glass system. *Ceramics International*, 42(16), 19218-19224.
- He, F., Wang, J. ve Deng, D. (2011). Effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on structure and wetting studies of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 6332-6336.
- Hu, Y., Wei, D., Fu, Q., Zhao, J. ve Zhou, D. (2012). Preparation and microwave dielectric properties of 3ZnO· B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics with low sintering temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 521-524.
- Issever, U.G., Kilic, G., Peker, M., Ünalı, T. ve Aybek, A.S. (2019). Effect of low ratio V<sup>5+</sup> doping on structural and optical properties of borotellurite semiconducting oxide glasses. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01889-7>
- Ji, L.N., Li, J.B., Liang, J.K., Sun, B.J. ve Liu, Y.H. (2008). Phase relations and flux research for ZnO crystal growth in the ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. *Journal of Alloys and Compounds*, 459, 481-486.
- Jiao, Q., Yu, X., Xu, X., Zhou, D. ve Qiu, J. (2013). Relationship between Eu<sup>3+</sup> reduction and glass polymeric structure in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified borate glasses under air atmosphere. *Journal of Solid State Chemistry*, 202, 65-69.

- Kaur, A., Khanna, A., Sathe, V.G., Gonzalez, F. ve Ortiz, B. (2013). Optical, thermal, and structural properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> glasses. *Phase Transitions*, 86(6), 598-619.
- Kılıç, G. (2006). *Değişik bileşimli camların hazırlanması, fiziksel ve optik özelliklerinin incelenmesi* (Doktora Tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Kilic, G., Issever, U.G. ve Ilik, E. (2019). Characterization of Er<sup>3+</sup> doped ZnTeTa semiconducting oxide glass. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(9), 8920-8930.
- Kim, D.N., Lee, J.Y. ve Huh, J. S. (2002). Thermal and electrical properties of BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 306, 70-75.
- Kobayashi, K. (1995). OH-Related Capacitance-Voltage Recovery Effect in MOS Capacitors Passivated by Fluoride-Containing ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glasses. *Journal of Solid State Chemistry*, 118, 212-214.
- Kumar, R.R., Bhatnagar, A.K. ve Rao, J.L. (2002). EPR of vanadyl ions in alkali lead borate glasses. *Materials Letters*, 57, 178-182.
- Lakshminarayana, G. ve Buddhudu, S. (2006). Spectral analysis of Sm<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup>: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-PbO glasses. *Physica B*, 373, 100-106.
- Li, S., Chen, P. ve Li, Y. (2010). Structural and physical properties in the system ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-R<sub>n</sub>O<sub>m</sub>. *Physica B*, 405, 4845-4850.
- Lian, Z., Wang, J., Lv, Y. ve Wang, S. (2007). The reduction of Eu<sup>3+</sup> to Eu<sup>2+</sup> in air and luminescence properties of Eu<sup>2+</sup> activated ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 430, 257-261.
- Lin, J., Huang, W., Sun, Z., Ray, C.S. ve Day, D.E. (2004). Structure and non-linear optical performance of TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 336, 189-194.
- Masuda, H., Kimura, R. ve Sakamoto, N. (1999). Properties and Structure of Glasses in the System BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO. *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 63, 284.
- Mauro, N.A., Johnson, M.L., Bendert, J.C. ve Kelton, K.F. (2013). Structural evolution in Ni-Nb and Ni-Nb-Ta liquids and glasses- A measure of liquid fragility. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 362, 237-245.
- Mohamed, N.B., Yahya, A.K., Deni, M.S.M., Mohamed, S.N., Halimah, M.K. ve Sidek, H.A.A. (2010). Effects of concurrent TeO<sub>2</sub> reduction and ZnO addition on elastic and structural properties of (90-x) TeO<sub>2</sub>-10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(x)ZnO glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 1626-1630.
- Monteiro, R.C.C., Lopes, A.A.S., Lima, M.M.R.A. ve Veiga, J.P.B. (2018). Thermal characteristics and crystallization behavior of zinc borosilicate glasses containing Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 491, 124-132.
- Mosner, P., Vosejkova, K., Koudelka, L., Montagne, L. ve Revel, B. (2010). Structure and properties of ZnO- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> glasses. *Materials Chemistry and Physics*, 124, 732-737.
- Pascuta, P., Vladescu, A., Borodi, G., Culea, E. ve Tetean, R. (2011). Structural and magnetic properties of zinc ferrite incorporated in amorphous matrix. *Ceramics International*, 37, 3343-3349.
- Rada, M., Rada, S., Pascuta, P. ve Culea, E. (2010). Structural properties of molybdenum-lead-borate glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 77, 832-837.
- Raju, G.N., Gandhi, Y., Rao, N. S. ve Veeraiah, N. (2006). Study on the influence of TiO<sub>2</sub> on the insulating strength of ZnO-ZnF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses by means of dielectric properties. *Solid State Communications*, 139, 64-69.
- Raju, G.N., Reddy, M.S. ve Sudhakar, K.S.V. (2007). Spectroscopic properties of copper ions in ZnO-ZnF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Optical Materials*, 29, 1467-1474.
- Rao, R.B. ve Veeraiah, N. (2004). Study on some physical properties of Li<sub>2</sub>O-MO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. *Physica B*, 348, 256-271.
- Rao, T.R., Reddy, Ch.V., Krishna, Ch.R., Thampy, U.S.U., Raju, R.R., Rao, P.S. ve Ravikumar, R.V.S.S.N. (2011). Correlation between physical and structural properties of Co<sup>2+</sup> doped mixed alkali zinc borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 3373-3380.
- Razali, W.A.W., Azman, K., Hashim, S., Alajerami, Y.S.M., Syamsyir, S.A., Mardhiah, A. ve Ridzwan, M.H.J. (2013). Physical, Structural, and Luminescence Studies of Nd<sup>3+</sup> Doped MgO-ZnO Borate Glass. *Optics and Spectroscopy*, 115, 701-707.
- Saida, J. ve Inoune, A. (2001). Icosahedral quasicrystalline phase formation in Zr-Al-Ni-Cu glassy alloys by addition of Nb, Ta and V elements. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13, 4.
- Saritha, D., Markandeya, Y., Salagram, M. ve Vithal, M. (2008). Effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on physical, optical and structural studies of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 5573-5579.



- Singh, G.P., Kaur, P., Kaur, S. ve Singh, D.P. (2011a). Role of  $WO_3$  in structural and optical properties of  $WO_3$ - $Al_2O_3$ - $PbO$ - $B_2O_3$  glasses. *Physica B*, 406, 4652-4656.
- Singh, G.P., Kaur, S., Kaur, P., Kumar, S. ve Singh, D.P. (2011b). Structural and optical properties of  $WO_3$ - $ZnO$ - $PbO$ - $B_2O_3$  glasses. *Physica B*, 406, 1890-1893.
- Singh, H., Singh, K., Gerward, L. ve Singh, K. (2003).  $ZnO$ - $PbO$ - $B_2O_3$  glasses as gamma-ray shielding materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 207, 257-262.
- Singh, S.P., Pal, K., Tarafder, A., Das, M., Annapurna, K. ve Karmakar, B. (2010). Effects of  $SiO_2$  and  $TiO_2$  fillers on thermal and dielectric properties of eco-friendly bismuth glass microcomposites of plasma display panels. *Bulletin of Materials Science*, 33, 33-41.
- Sontakke, A.D., Tarafder, A., Biswas, K. ve Annapurna, K. (2009). Sensitized red luminescence from  $Bi^{3+}$  co-doped  $Eu^{3+}$ :  $ZnO$ - $B_2O_3$  glasses. *Physica B*, 404, 3525-3529.
- Srikumar, T., Brik, M.G., Rao, C.S., Gandhi, Y. ve Rao, D.K. (2011a). Spectral and fluorescent kinetics features of  $Nd^{3+}$  ion in  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  and  $La_2O_3$  mixed lithium zirconium silicate glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 81, 498-503.
- Srikumar, T., Brik, M.G., Rao, C.S., Venkatramaiah, N. ve Gandhi, Y. (2011b). Emission features of  $Ho^{3+}$  ion in  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  and  $La_2O_3$  mixed  $Li_2O$ - $ZrO_2$ - $SiO_2$  glasses. *Physica B*, 406, 3592-3598.
- Sumalatha, B., Omkaram, I., Rao, T.R. ve Raju, Ch. L. (2011). Alkaline earth zinc borate glasses doped with  $Cu^{2+}$  ions studied by EPR, optical and IR techniques. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 3143-3152.
- Thulasiramudu, A. ve Buddhudu, S. (2007). Optical characterization of  $Sm^{3+}$  and  $Dy^{3+}$ :  $ZnO$ - $PbO$ -  $B_2O_3$  glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67, 802-807.
- Villegas, M.A. ve Navarro, J.M.F. (2007). Physical and structural properties of glasses in the  $TeO_2$ - $TiO_2$ - $Nb_2O_5$  system. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 2715-2723.
- Wu, J., Xie, C., Hu, J., Zeng, D. ve Wang, A. (2004). Microstructure and electrical characteristics of  $ZnO$ - $B_2O_3$ - $PbO$ - $V_2O_5$ - $MnO_2$  ceramics prepared from  $ZnO$  nanopowders. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 3635-3641.