T.C.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NEODİYUM (Nd^{+3}) KATKILI YİTRİYUMSİLİKAT (Nd^{+3}:YSO) NANOFOSFOR SENTEZİ, OPTİKSEL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

Murat ERDEM

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

FİZİK PROGRAMI

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Cumali TAV

II.DANIŞMAN

Prof. Dr. Gönül ÖZEN

İSTANBUL 2011

T.C.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NEODİYUM (Nd^{+3}) KATKILI YİTRİYUMSİLİKAT (Nd^{+3}:YSO) NANOFOSFOR SENTEZİ, OPTİKSEL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

Murat ERDEM

(141201420040413)

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

FİZİK PROGRAMI

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Cumali TAV

II.DANIŞMAN

Prof. Dr. Gönül ÖZEN

İSTANBUL 2011

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince bilgi ve birikimlerini hiç bir zaman esirgemeyen tez danışmanlarımdan Sayın Prof.Dr. Gönül ÖZEN ve Sayın Yrd.Doç.Dr. Cumali TAV'a huzurlarınızda en içten samimi duygularımla teşekürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımın başlangıcından bitişine kadar yardımlarını hiç bir zaman esirgemeyen Fizik Bölüm Başkanımız Sayın Prof.Dr .Uğur YAHŞİ'ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımda, laboratuvar imkanlarını kısıtlamadan ölçümlerimi almama ve bilgi ve birikimleriyle her zaman katkı sağlayan İ.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof.Dr. Gönül Özen'e Sayın Prof.Dr. Yaşar YILMAZ'a ve Sayın Arş.Grv. Gökhan BİLİR'e, İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi Malzeme Mühendisliği Bölümü Sayın Prof.Dr. M.Lütfi ÖVEÇOĞLU'na, Y.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç.Dr. Rıza Demirbilek'e ve Sayın Ar.Grv. Ayşegül Ç.BOZDAĞAN'a Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Ayhan MERGEN'e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarımda bilgi ve birikimlerini esirgemeyen Bölümümüz Öğretim üyelerinden Sayın Prof.Dr. Zikri ALTUN'a, Sayın Prof.Dr. Şahin AKTAŞ'a, Sayın Doç. Dr. Kadir ESMER'e, Sayın Doç.Dr. Mustafa ÖZDEMİR'e, Sayın Yrd.Doç.Dr. Fatih DUMLUDAĞ'a, Sayın Yrd.Doç.Dr. Bülent AKKOYUNLU ve Sayın Yrd.Doç Dr. Cengiz OKAY'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam sürecince yanımda eksikliğini hissettirmeyen biricik eşim Nur AYDIN ERDEM'e sevgi ve saygılarımı sunarım.

Eğitim hayatım boyunca sabır, destek ve sevgilerini esirgemeden vatanlarına hizmet eden bir evlat yetiştirmenin gururunu yaşayan sevgili annem Türkan ERDEM ve sevgili babam Kemal ERDEM'e ayrıca sabır ve anlayışlarıyla yanımda olan kardeşlerim Ferhat ERDEM ve S.Mustafa ERDEM'e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Haziran, 2011 **Murat ERDEM**

İÇİNDEKİLER

SAYFA NO

TEŞEKKÜR i

İÇİNDEKİLER ii

ÖZET iv

ABSTRACT vi

YENİLİK BEYANI vii

SEMBOLLER viii

KISALTMALAR ix

ŞEKİLLER x

TABLOLAR xii

BÖLÜM I 1

GİRİŞ VE AMAÇ 1

II.1. GİRİŞ 1

BÖLÜM II 5

GENEL BİLGİLER 5

II.1. GENEL BİLGİLER 5

II.2. Y_2O_3-SiO_2 SİSTEMİ FAZ DİYAGRAMI ve KRİSTAL YAPILARI . 5

II.2.1. $Y_2O_3 - SiO_2$ Özellikleri: 5

II.2.2. Nadir Toprak İyonları (RE^{+n}, n = 2, 3) 11

II.3. OPTİKSEL AKTİF MERKEZLER 14

II.4. KRİSTAL ALAN TEORİSİ 15

II.4.1. Grup Teorisi 18

II.4.2. Zayıf Şiddet de Kristal Alan 26

II.5. SOĞURMA ve EMİSYON BANT ŞİDDETLERİ 34

II.5. 1. Soğurma Olasılığı 34

II.5.2. İzinli Geçişler ve Seçim Kuralları 35

II.5.3. Einstein Katsayıları 37

II.5. 4. Geçiş Olasılıkları Üstünde Kristalin Etkisi **39**
II.5. 5. Ossilatör Şiddeti **39**
II.6. DİNAMİK ETKİLEŞME **41**
II.6.1. Zayıf Bağdaşım (Weak Coupling) **42**
II.6.2. Güçlü Bağdaşım (Strong Coupling) **42**
II.7. NADİR TOPRAK İYONLARINDA IŞIMASIZ GEÇİŞLER **44**
II.8. JUDD-OFELT TEORİSİ **46**
BÖLÜM III **51**
DENEYSEL ÇALIŞMALAR **51**
III.1. MATERYAL ve YÖNTEM: **51**
III.1.1. Sol Jel Yöntemi **51**
III.1.2. Malzeme Sentezi **54**
III.2.YAPISAL KARAKTERİZASYON **55**
III.2.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Kütle Kaybı Analizi (TG) .. **56**
III.2.2. X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD) **56**
III.2.3. Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM−TEM) **57**
III.3. OPTİK SPEKTROSKOPİ ve KARAKTERİZASYON **57**
III.3.1. Optik Spektroskopi **57**
III.3.2. Optiksel Karakterizasyon **64**
BÖLÜM IV **67**
SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR **67**
IV.1. TERMAL ANALİZ ve FAZ DEĞERLENDİRMESİ **67**
IV.1.1. DTA ve TG Analizleri **67**
IV.1.2. Faz Tanımlaması (XRD - SEM -TEM) **68**
IV.2. OPTİKSEL KARAKTERİSAZYON **81**
IV.2.1. Soğurma Spektrumu Analizi **81**
IV.2.2. Luminesans Ölçüm Analizleri **87**
BÖLÜM V **101**
SON DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER **101**
V.1. SONUÇLAR **101**
V.2. ÖNERİLER **106**
KAYNAKLAR **108**

ÖZGEÇMİŞ 117

ÖZET

NEODİYUM (Nd^{+3}) KATKILI YİTRİYUMSİLİKAT (Nd^{+3}:YSO) NANOFOSFOR SENTEZİ, OPTİKSEL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

Nanoboyutlu fosfor malzemelerin lümünesans özellikleri boyut sınırlandırılmasından dolayı farklılıklar sergileyebilir. Fotonik araştırmalarında, nadir toprak iyonlarının kuantum verimliliklerini ve emisyon tesir kesitlerini geliştirmek ve ışımasız enerji kayıplarını minimize etmek için düşük enerjili fononlara sahip konak (host) malzemelerin seçimi önemlidir. Bu malzemelerden biri olan yitriyumsilikat bileşikleri fotonik uygulamalarında ilgi çekici optiksel özellikler sergilemiştir.

Bu çalışmada her birinin boyutları ortalama 14 ± 0,2nm – 30 ± 0,5nm arasında değişen neodiyum katkılı yitriyumsilikat nano fosforlar (Nd^{+3}:Y_2SiO_5, Nd^{+3}:$Y_2Si_2O_7$) sol jel yöntemi kullanılarak üretilmiş ve bunların hem yapısal hemde lümünesans özellikleri incelenmiştir. Nd^{+3}:Y_2SiO_5, Nd^{+3}:$Y_2Si_2O_7$ nanofosforların lümünesans ölçüm sonuçlarında, görülen spektral profil kristal fazların değişmesiyle değişmiştir. Bu davranış kristal numunelerde Nd^{+3} iyonlarını çevreleyen ligand iyonlarının yerel simetrisinin farklılık göstermesiyle açıklanabilir.

Nd^{+3}:$Y_2Si_2O_7$ nanofosforlarında boyut büyüklüğünün artmasıyla, 1,06μm dalga boyundaki indüklemeli emisyon tesir kesitinin değeri azalmıştır. Nd^{+3}:Y_2SiO_5 nanofosforlarda ise, boyut büyüklüğü sabit kaldığından dolayı tesir kesitininde değişmediği görülmüştür. Bu davranışlar, nanofosforlarda fonon enerjileri durum yoğunluğu ve kristal alan ortalama şiddetinin tanecik boyutuna göre değişiklik göstermesiyle açıklanabilir.

Haziran, 2011 **Murat ERDEM**

ABSTRACT

OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF NANO PHOSPHOR SYNTHESIS OF YTTRIUMSILICATE (Nd^{3+}:YSO) DOPED WITH NEODYMIUM (Nd^{3+})

The luminescence properties of nanophosphor materials exhibit differences due to the size restrictions. It is important to choose host materials with low-energy phonons to improve the quantum efficiency and emission cross section and to reduce energy loss of rare earth ions. Among the host materials, yttriumsilicates exhibit interesting optical properties in photonic researches.

In this study, yttriumsilicate nanophosphors doped with neodymium (Nd^{3+}:Y_2SiO_5 and Nd^{3+}:$Y_2Si_2O_7$) with sizes changing from 14 ± 0.2 nm to 30 ± 0.5 nm were prepared using sol gel method and their structural and luminescence properties were also investigated. The luminescence results of Nd^{3+}:Y_2SiO_5 and Nd^{3+}:$Y_2Si_2O_7$ indicated that the spectral profile varied with cyristal phases. This behaviour can be explained by the local symmetry of ligand ions surrounding the Nd^{3+} ions.

Particle size increases in nanosize Nd^{3+}:$Y_2Si_2O_7$ phosphors decreased the stimulated emission cross section at 1.06 μm wavelength. However, the emission cross section of Nd^{3+}: $Y_2Si_2O_5$ nanophosphors did not change since particle size of nanophosphors remained constant. These behaviours can be explained by the variations of phonon density of states and average crystal field intensity with particle size.

June, 2011 **Murat ERDEM**

YENİLİK BEYANI

NEODİYUM (Nd^{+3}) KATKILI YİTRİYUMSİLİKAT (Nd^{+3} : YSO) NANOFOSFOR SENTEZİ, OPTİKSEL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

Neodiyum katkılı yitriyumsilikat (SiO_2-Y_2O_3) ikili sistemi üzerindeki çalışmalar, sadece X_2-Y_2SiO_5 fazının bulk boyutlarındaki (tek kristal) spektroskopik incelemeleriyle sınırlıdır. Nanoboyutlu neodiyum katkılı yitriyum silikat sistemi üzerinde çalışmalar literatürde yer almamaktadır. Bundan dolayı, neodiyum katkılı yitriyumsilikat ikili sistemi düşük sıcaklıklarda (<1000^oC) nano ölçekte sol jel yöntemiyle hazırlanarak literatüre bu çalışmayla kazandırılmıştır.

Bu çalışmada;

(i). SiO_2 ve Y_2O_3 kaynağı olarak kullanılan TEOS ve yitriyumnitrat konsantrasyonun farklı oranlarına sahip numunelerin 960^oC'de tavlanması sonucunda X_1-Y_2SiO_5, α-$Y_2Si_2O_7$ ve $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ kristal fazlarının oluşumu saptanmıştır. Bu fazlara sahip numuneler, 14 ile 30 nm arasında değişen tane boyutlarına sahip oldukları Scherer bağıntısından belirlenmiştir. Bu sonuçlar "Crystallization behaviour of neodymium doped yitrriumsilicate nanophosphors" başlıklı makale ile literatürde ilk defa [1] referansı ile yayınlanmıştır.

(ii). Nanoboyutun lümünesans dinamiği üzerindeki etkisinin araştırılmasında kristalleşme fazlarının görüldüğü nanokristallerin tanecik büyüklüklerinin, lazer geçişin gözlendiği 1,06 μm dalgaboyunun indüklemeli emisyon tesir kesiti ile değişiklik göstermesidir. Sadece X_1-Y_2SiO_5 kristalleşme fazına sahip numunelerde indüklemeli emisyon tesir kesiti, boyut büyüklüğü değişmediğinden dolayı değişmez iken, sadece α-$Y_2Si_2O_7$ kristalleşme fazının gözlendiği numunelerde ise boyutun küçülmesi indüklemeli emisyon tesir kesitinde artış olarak kendini göstermiştir. Bu davranşın boyut sınırlamasından kaynaklı etkilerin araştırılmasında geliştirilecek olan modellere bir fayda sağlayacağı öngörülmüştür.

Haziran, 2011 **Yrd.Doç. Dr.Cumali TAV** **Murat ERDEM**
Prof.Dr.Gönül ÖZEN

SEMBOLLER

A : Einstein A katsayısı

$\mathbf{A_r}$: Geçiş Oranı

$\mathbf{B_{is}}$: Einstein B katsayısı

$\mathbf{B_{si}}$: Einstein B katsayısı

$\mathbf{H_{el}}$: Elektrostatik Hamiltoniyen

$\mathbf{H_k}$: Kristal Alan Hamiltoniyeni

$\mathbf{H_o}$: Serbest Parçacık Hamiltoniyeni

$\mathbf{H_L}$: Örgü Titreşimlerinin Hamiltoniyeni

$\mathbf{S_{ed}}$: Elektrik dipol Çizgi Şiddeti

$\mathbf{S_{md}}$: Manyetik Dipol Çizgi

K : Kelvin

$^{o}\mathbf{C}$: Santigrat derece

α : Soğurma katsayısı

h :Planck Sabiti

λ : Dalga Boyu

τ : Yaşam Süresi

Γ : İndirgenemez Temsil

ν : Frekans

σ_{em} : İndüklemeli Emisyon Tesir Kesiti

KISALTMALAR

DTA **:** Diferansiyel Isıl Analizi

EDS **:** Enerji Dağılımlı Spektroskopi

HRTEM **:** Yüksek Çözünürlük TEM

J-O **:** Judd-Ofelt Teorisi

NIR **:** Yakın Kızıl Ötesi

PDOS **:** Fonon Durumları Yoğunluğu

SEM **:** Taramalı Elektron Mikroskobu

TEM **:** Geçirimli Elektron Mikroskobu

TG **:** Termal Ağırlık Analizi

UV-Vis **:** Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektrumu

XRD **:** X Işınları Kırınımı

YSO **:** Yitriyumsilikat İkili Sistemi

ŞEKİLLER

SAYFA NO

Şekil II.1 Y_2O_3-SiO_2 sisteminin faz diyagramı **5**

Şekil II.2.(a) X_1 -Y_2SiO_5 kristal yapısı **(b)** Y ve O iyonları koordinasyonu **7**

Şekil II.3.(a) X_2 -Y_2SiO_5 kristal yapısı **(b)** Y ve O iyonları koordinasyonu **7**

Şekil II.4.(a) y-$Y_2Si_2O_7$ kristal yapısı **(b)** Y ve O iyonları koordinasyonu..... **8**

Şekil II.6.(a) β-$Y_2Si_2O_7$ kristal yapısı **(b)** Y ve O iyonları koordinasyonu..... **9**

Şekil II.5.(a) α-$Y_2Si_2O_7$ kristal yapısı **(b)** Y ve O iyonları koordinasyonu **9**

Şekil II.7.(a) γ–$Y_2Si_2O_7$ kristal yapısı **(b)** Y ve O iyonları koordinasyonu **10**

Şekil II.8.(a) δ–$Y_2Si_2O_7$ kristal yapısı **(b)** Y ve O iyonları koordinasyonu **10**

Şekil II.9 RE^{+3} iyonlarının enerji seviye diyagramları (Dieke diyagramı) **13**

Şekil II.10 AB_6 molekülü **14**

Şekil II.11 AB_6 molekülünün z ekseni etrafında 90^o lik dönme simetrisi..... **19**

Şekil II.12 AB_6 molekülünün **a.** C_3 dönme ve **b.** σ_h yansıma simetrileri **21**

Şekil II.13 p_x,p_y,p_z orbitalleri üzerin etkiyen C_4 (001) simetri işlemi..... **23**

Şekil II.14 p orbitalleri üzerine etkiyen farklı simetri işlemleri **24**

Şekil II.15 J = 3 değerine sahip bir atomun kristal alanda stark seviyeleri..... **30**

Şekil II.16 $J_{3/2}$, $J_{5/2}$, $J_{7/2}$, $J_{9/2}$ hallerinin stark yarılmaları..... **32**

Şekil II.17 Konfigürasyonel koordinat diyagramı..... **43**

Şekil II.18 $J \rightarrow JI$ soğurma band geçişi için soğurma bandının altındaki alan **48**

Şekil III.1 Sol-Jel yöntemi **52**

Şekil III.2 960^oC de tavlanan cam numunelerin görüntüsü **55**

Şekil III.3 Işık katı malzeme etkileşmesi **58**

Şekil III.4 a. Delta çizgi **b.** Lorentz çizgi **c.** Gaussian çizgi şekilleri..... **59**

Şekil III.5 Çift demetli bir soğurma spektrometresinin bileşenleri..... **61**

Şekil III.6 Fotolümünesans spektrometresi bileşenleri **62**

Şekil III.7 Monokromatörün iç diyagramı **63**

Şekil III.8 Lümünesans spektrum analizi için deney düzeneği..... **65**

Şekil IV.1 SYN55, SY65 ve SYN75 jellerinin DTA-TG eğrileri **67**
Şekil IV.2 900^{o}C de 2 saat tavlanan SYN50, SYN75 ve SYN95 numuneleri **68**
Şekil IV.3 960^{o}C de 72 saat süreyle tavlanan SYN50 ve SYN55 numune tozları... **69**
Şekil IV.4 960^{o}C de 72 saat süreyle tavlanan SYN60 ve SYN65 numune tozları. **70**
Şekil IV.5 960^{o}C de 72 saat süreyle tavlanan SYN70-SYN95 numune tozları **72**
Şekil IV.6 Toz numunelerin faz geçişleri ve maksimum pik şiddetleri **73**
Şekil IV.7 Numune tozlarının SEM görüntüleri..... **76**
Şekil IV.8 SYN75 numunesinin **a** 50nm ve **b** 2nm ölçekteki TEM görüntüleri **77**
Şekil IV.9 SYN75 numunesinin enerji dağılım X - ışını (EDS) spektrumu..... **78**
Şekil IV.10 SYN65 numunesinin **a., b. ve c.** 100 nm ölçekte TEM görüntüleri
d. 5nm ölçekte TEM görüntüsü **79**
Şekil IV.11 SYN65 numunesinin enerji dağılımı X - ışını (EDS) spektrumu **79**
Şekil IV.12 SYN55 numunesinin **a.** 100 nm **b.** 2nm ölçekli TEM görüntüleri.... **80**
Şekil IV.13 SYN55 numunesinin enerji dağılım X - ışını (EDS) spektrumunu..... **81**
Şekil IV.14 Cam yapısındaki numunelerin soğurma spektrumları..... **82**
Şekil IV.15 Numunelerin Judd-Ofelt şiddet parametreleri..... **84**
Şekil IV.16 (a-d) SYN90-SYN50 numunelerinde geçişlerin spektral profilleri... **89**
Şekil IV.17 Farklı kristal faza sahip örneklerin Gauss fitleri **89**
Şekil IV.18 α-$Y_2Si_2O_7$ kristal fazına sahip numunelerde görülen yarılmalar **91**
Şekil IV.19 X_1-Y_2SiO_5 kristal fazına sahip numunelerde görülen yarılmalar **92**
Şekil IV.20 α-$Y_2Si_2O_7$ fazına sahip nanokristallerde göreli şiddetler **93**
Şekil IV.21 α-$Y_2Si_2O_7$ kristal fazına sahip numunelerde emisyon alan şiddetleri. **94**
Şekil IV.22 X_1-Y_2SiO_5, $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ ve α-$Y_2Si_2O_7$ fazlarının görüldüğü..... **95**
Şekil IV.23 X_1-Y_2SiO_5 fazının görüldüğü nanokristallerde göreceli şiddetler..... **95**
Şekil IV.24 SYN70, SYN75, SYN80, SYN85 cam numunelerinde geçiş oranları **97**
Şekil IV.25 $^4F_{3/2}$ ve $^4I_{11/2}$ seviyeler arası geçişin emisyon tesir kesitleri..... **98**
Şekil IV.26 SYN70, SYN75, SYN80 ve SYN85 numunelerin kristal tanecik
boyutlarının, σ_{em} ve I_{1061}/I_{1081} bağıl oranının normalize dağılımı **99**

TABLOLAR

SAYFA NO

Tablo II.1 Y_2O_3–SiO_2 sisteminin fiziksel özellikleri **6**

Tablo II.2 $Y_2Si_2O_7$'nin polimorfik faz değişimlerinin fiziksel özellikleri **8**

Tablo II.3 Kristallerdeki nokta simetrisi grupları **20**

Tablo II.4 p_x, p_y, p_z orbitallerinin $C_4(001)$ simetri işlemi altındaki dönüşümü **23**

Tablo II.5 O_h grubunda diğer simetri işlemlerinin p orbitallerine etkisi..... **25**

Tablo II.6 O_h nokta grubu için karakter tablosu **25**

Tablo II.7 Hamiltoniyenlerin farklı terimlerinin, grup teorisinin özellikleriyle gösterilişi **26**

Tablo II.8 O nokta grubu karakter tablosu..... **28**

Tablo II.9 O nokta simetri grubu için J terimleri için bulunan indirgenebilir gösterimler ve kristal alan bileşenleri **30**

Tablo II.10 Oktahedral çift grubun karakter tablosu..... **31**

Tablo II.11 O^{l} grubunun işlemleri için çift boyutlu D_J gösteriminin indirgenir karakterleri..... **31**

Tablo II.12 Verilen bir simetri kristal alanı içindeki RE^{+3} iyonları için J çok katlıların stark seviyelerine yarılması..... **33**

Tablo II.13 Nd^{+3}, in $^4I_{9/2}$ taban durumundan diğer enerji seviyelerine geçişler için matris elemanları..... **47**

Tablo II.14 Judd-Ofelt teorisinin öngördüğü seçim kuralları **49**

Tablo III.1 Konsantrasyon oranlarına göre numuneler..... **54**

Tablo III.2 Deneyde kullanılan Monokromatörün parametreleri **66**

Tablo III.3 Spektral aralık..... **66**

Tablo IV.1 Toz numunelerin kristal fazları ve bu fazlara karşı gelen hesaplanan ortalama tanecik büyüklükleri..... **74**

Tablo IV.2 Teorik ve deneysel çizgi şiddetleri **83**

Tablo IV.3 Judd Ofelt Şiddet Parametreleri..... **84**

Tablo IV.4 $^4F_{3/2}$ yarıkararlı seviyesinden J çok katlısının alt seviyelerine olan geçişlerden sorumlu matris elemanları **85**
Tablo IV.5 Judd-Ofelt şiddet parametrelerinden elde edilen spektroskopik..... **86**
Tablo IV.6 SYN70, SYN75, SYN80 ve SYN85 numunelerinde indüklemeli emisyon tesir kesitinin tanecik boyutuna bağlılığı **99**
Tablo IV.7 SYN50 ve SYN55 numunelerinde indüklemeli emisyon tesir kesitinin tanecik boyutuna bağlılığı **100**

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

II.1. GİRİŞ

Günümüzde hızla gelişmekte olan fotonik teknolojisi için yeni ve uygun malzeme arayışları her geçen gün biraz daha artmaktadır. Üç değerlikli nadir toprak iyonları (Lantanit'ler : Nd^{+3}, Eu^{+3}, Er^{+3}, Tm^{+3}) katkılı farklı türden cam, kristal, nanoboyutlu toz kristaller, vb. gibi fosfor malzemeler fotonikte duyulan bu malzeme ihtiyacını karşılamaya aday malzemelerdir [1-9].

Fosfor malzemelerin boyutları nano boyutlara indirildiğinde malzemelerin optik ve termal özelliklerinin tek kristallere göre farklı özellikler sergilediği gözlenmiştir [10-13]. Bu nedenle, nano boyutlu fosfor malzemelerin sentezi ve lümünesans özelliklerinin belirlenmesi büyük önem arz etmektedir.

Nanoboyutlu malzemelerin spektral özelliklerinin tek kristal formundaki spektral özellikleri ile kıyaslamalarından yüksek katkı konsantrasyonlarında lümünesans sönümlemesi [12], floresans yaşam süreleri ve geçiş şiddetlerindeki farklılıklar gibi değişik fiziksel özellikler sergiledikleri literatürde rapor edilmiştir [13].

Bu farklılıkların en önemli sebeplerinden birisi nanoboyutun fonon enerji spektrumu üzerinde olan etkisidir. Fonon spektrumundaki bu etki fonon durulma süreçlerinin yavaşlatılmasını öngörmektedir [14-15]. Fonon enerji spektrumu da dolayısıyla ışıma yapan iyonlar (Nd^{+3} gibi nadir toprak iyonları) ile katkılandırılmış malzemelerde gözlenen enerji transferi [16] ve elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler [17] gibi optiksel süreçlerin dinamiğini etkilemektedir.

Nanoboyutlu fosfor malzemelerin hem görüntüleme hem de fotonik endüstrisi araştırmalarında, nadir toprak iyonlarının kuantum verimliliklerini ve tesir kesitlerini geliştirmek ve ışımasız enerji kayıplarını minimize etmek için düşük enerjili fononlara sahip konak (host) malzemelerin seçimi önemlidir [18]. Bu konak malzemeler arasında önemli bir yere sahip olan yitriyumsilikat bileşikleri fotonik uygulamalarında ilgi çekici optiksel özellikler sergilemiştir. Yitriyumsilikat

bileşiklerinden, yitriyumortosilikat (Y_2SiO_5) farklı nadir toprak iyonları için önemli lümünesans konak malzemesidir [19-20]. Mükemmel termal ve kimyasal kararlılık sergilemesi nedeniyle iyi bir lazer malzemesi olarak uygun görülmüştür [21-22]. Farklı türden nadir toprak iyonlarının (lantanit iyonları) katkılanmasıyla da Y_2SiO_5 çeşitli uygulama alanlarında daha iyi özelliklere sahip olabilir. Buna örnek Europyum (Eu^{+3}) katkılı Y_2SiO_5 kristali, 822 μs'lik daha uzun optiksel faz ayrışım süresi göstermesi nedeniyle frekans seçici optik hafıza, hole-burning hafıza ve foton-eko hafıza gibi uygulamalara yönelik gerçekleştirilen çalışmalarda kendisinin önemli bir aday olduğunu göstermiştir [23, 24]. Seryum katkılı yitriyumortosilikat (Ce^{+3}:Y_2SiO_5) mükemmel lümünesans verimliliği, renk saflığı ve kararlılığından dolayı alan emisyonlu göstergelerde mavi ışık yayan fosforlar olarak kullanılır [25].

Terbiyum (Tb^{+3}) katkılı Y_2SiO_5 yeşil ışığı verimli bir şekilde yayan katodülümünesans fosfordur [26]. Diğer taraftan Europyum (Eu^{+3}) katkılı Y_2SiO_5 keskin kırmızı emisyon göstermesinden dolayı yüksek çözünürlüklü gösterge elemanlarında (Displayerler) kullanılan önemli fosfor malzemesidir [27].

Y_2SiO_5 kristalinin, monoklinik X_1 (kristolografik grubu $P2_1/c$) ve monoklinik X_2 (kristalografik gurubu B2/b) olmak üzere farklı iki faza sahip olduğu gözlenmiştir [28, 29]. X_1 ve X_2 fazları farklı sıcaklık sentezlemesi ile oluşur. Yüksek sıcaklık sentezlerinde X_2 fazı düşük sıcaklık sentezlerinde ise X_1 fazı oluşumu görülür [30]. X_2-Y_2SiO_5 fazının X_1-Y_2SiO_5' fazına göre lantanit iyonlarının lümünesansı için daha iyi konak örgüsüne sahip olduğu deneysel sonuçlardan gözlenmiştir [20, 29].

Diğer taraftan yitriyumdisilikat ($Y_2Si_2O_7$) seramik malzemelere katkılanan nadir toprak iyonlarının optiksel özellikleri bir kaç yayın da rapor edilmiştir [31-36]. Bu bileşik uygun elektronik ve optik özelliklere (kırlma indisi = 1.85) sahiptir [31]. Zengin polimorfizm özellik gösterir ve 6 farklı faza (α, β, γ, δ, y ve z) sahip olduğu gözlenmiştir [36].

Genelde nadir toprak iyonu katkılı yitriyumsilikat (YSO) fosforlar, Y_2O_3 ve SiO_2'nin katı hal reaksiyonu ve daha yüksek sıcaklıklı aktivatörlerle sentezlenir [25]. Bununla birlikte bu yöntem daha yüksek işlem sıcaklığı, daha uzun ısıl işlem süresi, defalarca öğütme ve kimyasallarla yıkamayı gerektirir. Bu yöntem sonuç olarak düzensiz şekilli partikül ve homojen olmayan yapıya sahip ürün verir. Bu durum fosforların lümünesans verimini azaltmaya eğilimlidir. Başka bir yöntem olan geleneksel püskürtme yöntemiyle de Ce^{+3}:Y_2SiO_5 ve Tb^{+3}:Y_2SiO_5' nin küresel

biçimli parçacıkları sentezlenmiştir [37, 38]. Bu hazırlama tekniği, gözenekli ve boşluklu parçacıkların oluşmasına neden olduğundan fosfor verimliği için uygun değildir. Diğer taraftan, sol jel yöntemi, lümünesans malzemeler ve lantanit kompleksli malzemelerin hazırlanmasında, sitokiyometrik oranların kolay kontrolü, homojenliğin iyi bir biçimde sağlanması, düşük sentez sıcaklığı ve daha kısa süreli ısıtma süresi gibi özelliklere sahip olduğundan fosfor sentezi için uygun görülmüştür [39, 40].

Literatürde farklı nadir toprak iyonları katkılı (Eu^{+3}, Ce^{+3}, vs.) yitriyumsilikat fosforlar da lümünesans sönümlemesi, nanokristallerinin tek kristal formlarına kıyasla daha yüksek katkı konsantrasyonlarında görülmüştür [12]. Bu davranış nanofosfor malzemelerin lümünesans verimliliğinin konsantrasyon artması nedeniyle arttırılması anlamını taşır. Bundan dolayı nanoboyutlu fosforların hazırlanmasının fotonik endüstrisine katkı sağlaması beklenmektedir.

Neodiyum katkılı yitriyum silikat sistemi (YSO) üzerindeki araştırmalar sadece bu malzemelerin tek kristal Y_2SiO_5 fazına sahip çalışmalarla sınırlıdır. Bu çalışmalarda, $9.3x10^{18}cm^{-3}$ Nd iyon konsantrasyonuna sahip Y_2SiO_5 kristalinde, $^4F_{3/2}$ seviyesinin yaşam süresinin 214 μs olarak ölçülmesi ile malzemenin yüksek ışımalı kuantum verimine sahip olduğu öngörülmüş [79] ve Nd^{+3} : Y_2SiO_5 tek kristalinin 1.074 μm dalgaboyundaki emisyon çizgisinin Nd^{+3}:YAG'ın 1.064 μm dalgaboyundaki emisyon çizgisinden yaklaşık üç katı daha geniş olarak gözlenmesi sonucunda ise Nd^{+3}:Y_2SiO_5'in Nd^{+3}:YAG'a göre daha kısa mod kilitlemeli atmaların elde edilmesinde fayda sağlayacağı önerilmiştir [82].

Bu bilgilerin ışığı altında bu çalışmada sol jel yöntemi kullanılarak Neodiyum katkılı farklı TEOS/Yitriyumnitrat konsantrasyon oranlarına sahip numunelerin nanoboyutlarda hazırlanması ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi ile bilime ve fotonik teknolojisine katkı sağlaması hedeflenilmiştir. Bu hedef doğrultusunda çalışmada, her biri ortalama 14 ± 0,5nm – 30 ± 0,5nm arasında değişen tane boyutlarına sahip neodiyum katkılı yitriyum silikat fosforlar (Nd^{+3} : Y_2SiO_5, Nd^{+3} : $Y_2Si_2O_7$ ve Nd^{+3} : $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$) sol jel yöntemi kullanılarak on farklı numune (SYN95, SYN90, SYN85, SYN80, SYN75, SYN70, SYN65, SYN60, SYN55, SYN50) sentezlenmiştir. Bunların yapısal (TG, DTA, XRD, SEM ve TEM) ve lümünesans özellikleri incelenmiştir.

Bunun yanısıra sentezlenen bu malzemelerden camsı yapı özelliği gösteren numunelerin (SYN95, SYN90, SYN85 SYN80, SYN75) soğurma spektrumları alınarak ve Judd-Ofelt analizleri yapılmıştır.

Bu çalışmada Y_2O_3-SiO_2 ikili sisteminin faz diyagramı, sistemin sahip olduğu kristal fazların yapısal ve fiziksel özellikleri, optikçe aktif merkezlerin özellikleri, soğurma ve emisyon bant şiddetleri ve Judd−Ofelt teorisinin detayları çalışma konusuyla ilgisi olduğundan ikinci bölüm genel bilgi olarak verilmiştir. Üçüncü bölümde çalışmada malzemelerin hazırlanmasında kullanılan sol jel yöntemi ve deneysel teknikler ayrıntısıyla sunulmuştur. Dördüncü bölümde numunelerin yapısal ve optiksel ölçüm sonuçları sunulmuş ve tartışılmıştır. Son bölümde ise elde edilen sonuçlar özetlenmiş ve öneriler sunulmuştur.

BÖLÜM II

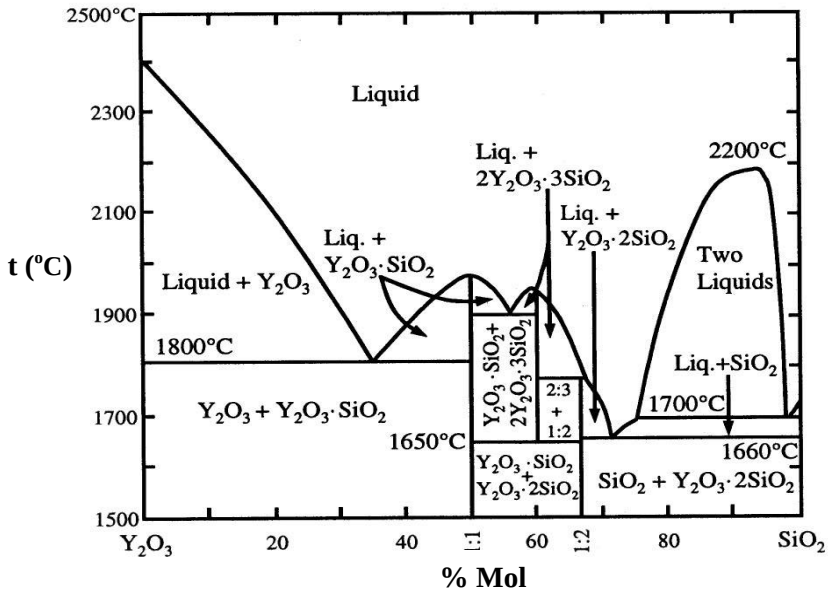
GENEL BİLGİLER

II.1. GENEL BİLGİLER

II.2. Y_2O_3-SiO_2 SİSTEMİ FAZ DİYAGRAMI ve KRİSTAL YAPILARI

II.2.1. Y_2O_3 – SiO_2 Özellikleri:

Yitriyumsilikat (Y_2O_3:SiO_2), mükemmel termal ve kimyasal kararlılık sergilemesi nedeniyle önemli bir lazer konak malzemesidir [21, 22]. Bu ikili sisteminin faz diyagramı [41] Şekil II.1'de gösterilmiştir. Yitriyum oksit ve silisyum dioksit'in yüzde mol oranlarına göre yitriyumslikat ikili sisteminin katı fazında, yitriyumortoslikat ($Y_2Si_2O_5$), yitriyumdisilikat ($Y_2Si_2O_7$) ve yitriyum oksit silikat (apetite like- $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$) olmak üzere üç farklı kristal fazının oluşumu gözlenir.



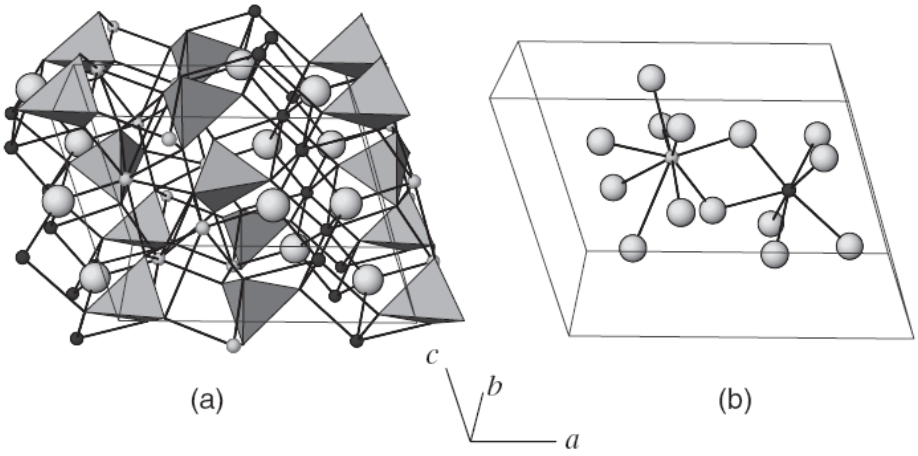
Şekil II.1 Y_2O_3-SiO_2 sisteminin faz diyagramı

Y_2O_3:SiO_2 ikili sistemin bütün fazları, faz karışımlarının ve $Y_2Si_2O_7$ polimorfizm gruplarının varlığına rağmen fosforlar için verimli bir konak malzemedir. Y_2O_3–SiO_2 sistemiyle ilgili fiziksel özellikleri Tablo II.1 de özet halinde verilmiştir [42].

Tablo II.1 Y_2O_3–SiO_2 sisteminin fiziksel özellikleri

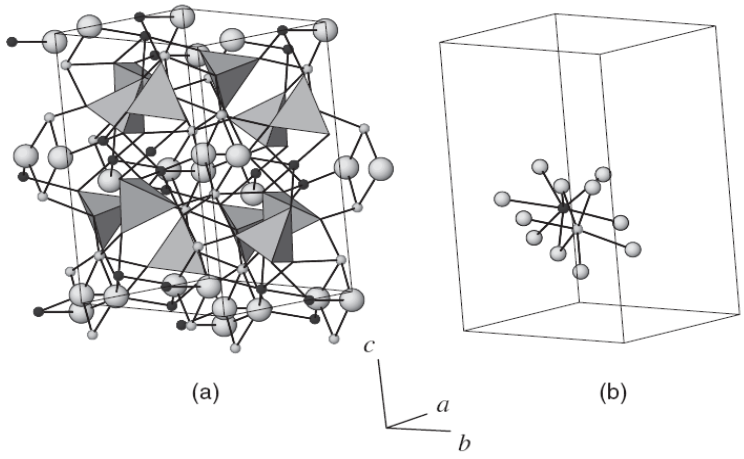
Malzeme	Polimorfizm	Kristal Yapı	Uzay Grubu	Y Atomunun Katyon Koordinasyon Sayısı	Teorik Yoğunluk	T_c (^oC)
Y_2O_3*SiO_2 ($Y_2[SiO_4]O$)	X_1	Monoklinik	$P2_1/c$	7-9 katlı	4,55	1190
	X_2	Monoklinik	$B2/b$	6 ve 7 katlı		
$2Y_2O_3$*$3SiO_2$ ($Y_{4.67}(SiO_4)_3O$)		Hegzagonal	$P6_3/m$	6 ve 9 katlı	4,616	
Y_2O_3*$2SiO_2$	y	Monoklinik	$P2_1/m$	Kusurlu oktahedral		1000
($Y_2Si_2O_7$)	z				4,1	1030
	α	Triklinik	P_1^-	8 katlı kusurlu kübik		1220
	β	Monoklinik	C_2/m	Düzenli oktahedral	4,01	1225
	γ	Monoklinik	$P2_1/n$	8 katlı kusurlu kübik	4,10	1445
	δ	Ortorombik	$Pna2$	7 katlı polihedral	4,12	1535

Yitriyumortosilikat (Y_2SiO_5) : Monoklinik X_1 (kristolografik grubu $P2_1/c$) ve monoklinik X_2 (kristalografik gurubu B2/b) olmak üzere iki farklı faza sahiptir. Birim hücre parametreleri sırasıyla a = 9,012(8)A^o, b = 6,979(6)A^o, c = 6,630(6) A^o ve β=106,7^o olan $P2_1/c$ -Y_2SiO_5 kristali 7 ve 9 adet oksijen iyonlarıyla kuşatılmış olan Y^{+3} iyonlarıyla paketlenmiş bir yapı gösterir [43]. Şekil II.2.(a) ve (b) de ki $P2_1/c$ -Y_2SiO_5 yapısında, tetrahedraller $(SiO_4)^{-4}$ birimlerini gösterir. Küçük koyu ve açık gri küreler kristolografik olarak farklı iki Y sitesini gösterirken büyük küreler silikon ile bağlı olmayan oksijen iyonlarını gösterir.



Şekil II.2.(a) X_1 -Y_2SiO_5 kristal yapısı **(b)** Y ve O iyonları koordinasyonu

B2/b – Y_2SiO_5 kristal yapısının hücre parametreleri sırasıyla a = 14,59A°, b = 10,52 A°, c = 6,82 A° ve γ = 122,25° ile tanımlıdır. Şekil II.3.(a) ve (b) de birim hücresinde bir Si sitesi, 6 ve 7 koordinasyon sayılı kristolografik olarak farklı iki Y sitesi bulunur [43].



Şekil II.3.(a) X_2 -Y_2SiO_5 kristal yapısı **(b)** Y ve O iyonları koordinasyonu

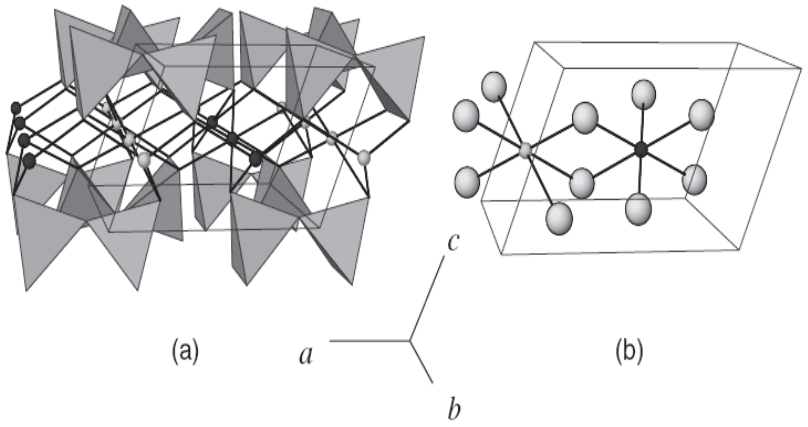
Bu kristalin X_1 ve X_2 fazları farklı sıcaklık sentezlemesiyle oluşur. 1190°C nin üstünde X_2 fazı ve altında ise X_1 fazının kararlı olduğu görülür [30]. X_2-Y_2SiO_5 daha yüksek sıcaklıkta oluşmasından dolayı, X_1-Y_2SiO_5'e göre lantanit iyonlarının (Ce^{+3}, Eu^{+3}, Tb^{+3} vs.) lümünesansı için daha iyi bir host örgüsü olarak literatürde yer alır [29, 44].

Yitriyumdisilikat ($Y_2Si_2O_7$) : Sentezleme sıcaklığına bağlı olarak, y fazı (100°C-1200°C), z fazı (1030°C altında), α fazı (1030°C-1225°C), β fazı (1225°C -1445°C), γ fazı (1445°C -1535°C) ve δ fazı (1535°C üstü) olmak üzere altı farklı zengin poliformik faz değişimi gösterir [45]. $Y_2Si_2O_7$ nin α, β, γ ve δ fazları arasındaki $\alpha \overset{1225^0C}{\Longleftrightarrow} \beta \overset{1445^0C}{\Longleftrightarrow} \gamma \overset{1535^0C}{\Longleftrightarrow} \delta$ faz dönüşümleri, Ito ve Johnson tarafından rapor edilmiştir [28]. Poliformların örgü sabitleri Tablo II.2 de özetlenmiştir [42].

Tablo II.2 $Y_2Si_2O_7$'nin polimorfik faz değişimlerinin fiziksel özellikleri

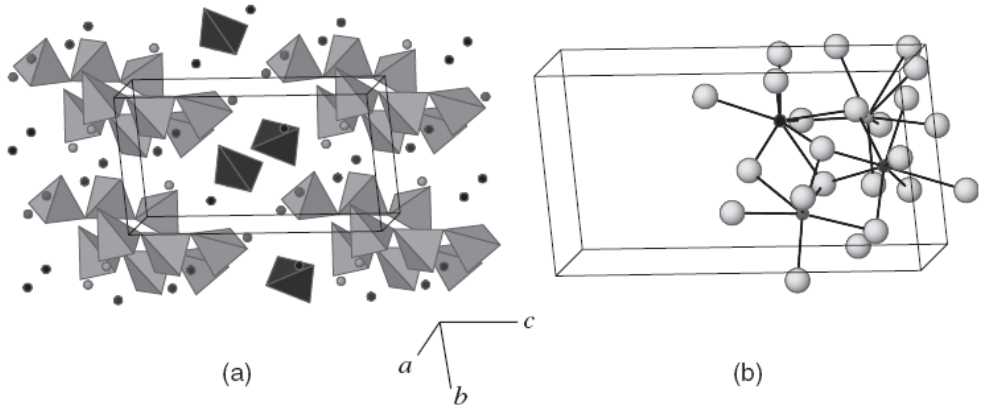
	a(A°)	b(A°)	c(A°)	α(Derece)	β(Derece)	γ(Derece)	Spesifik Hacim(A°³)
y	7,50	8,06	5,02	-	112,0	-	140,7
α	6,59	6,60	12,25	94,0	89,2	93,1	133,6
β	6,88	8,97	4,72	-	101,7	-	142,5
γ	5,58	10,86	4,70	-	96,0	-	142,2
δ	13,66	5,02	8,15	-		-	139,8

Şekil II.4 y-$Y_2Si_2O_7$ poliformunun kristal yapısını ve Y iyonlarıyla O iyonlarının koordinasyonunu gösterir. y-$Y_2Si_2O_7$ kristal yapısında Si-O-Si arası bağ açısı 134° dir. Polyhedralar, $(Si_2O_7)^{-6}$ diorto gruplarını temsil eder. Koyu ve açık gri küreler iki farklı Y sitesini gösterir.



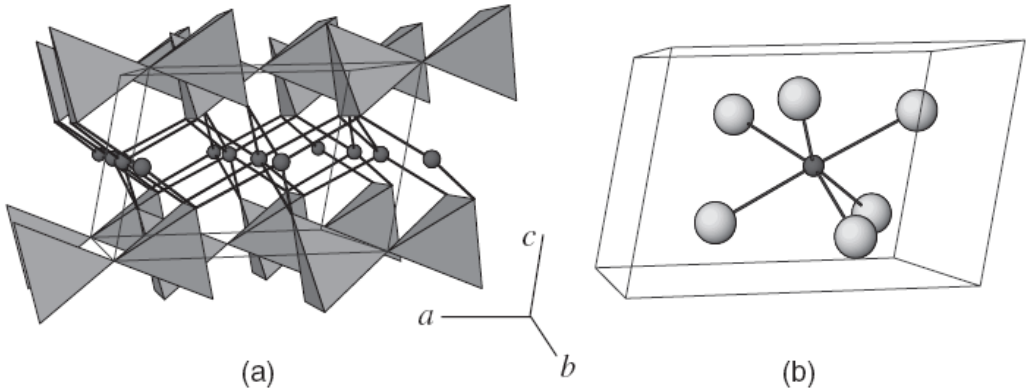
Şekil II.4.(a) y-$Y_2Si_2O_7$ kristal yapısı **(b)** Y ve O iyonları koordinasyonu

Şekil II.5 Triklinik α-$Y_2Si_2O_7$ kristalinin yapısını göstermektedir [43]. Koyu renkli tetrahedraller izole $(SiO_4)^{-4}$ gruplarını gösterirken açık renkli bağlı üçlü tetrahedraller (Si_3O_{10}) gruplarını gösterir. Açık ve koyu küreler dört farklı Y sitesini gösterir.



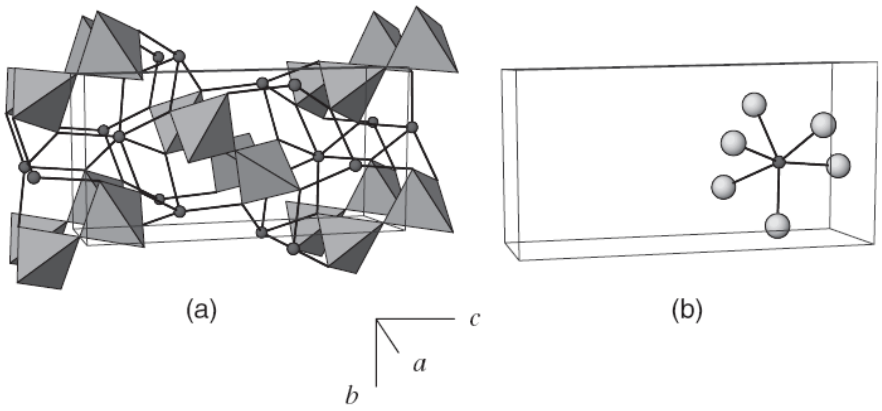
Şekil II.5.(a) α-$Y_2Si_2O_7$ kristal yapısı **(b)** Y ve O iyonları koordinasyonu

Şekil II.6' da verilen β-Y_2SiO_7 (mineral thortvetite) altıgenel sıkı paket yapıya sahiptir [43]. Polyhedrallar, $(Si_2O_7)^{-6}$ diorto gruplarını temsil ederken küreler tek Y sitelerini gösterir.



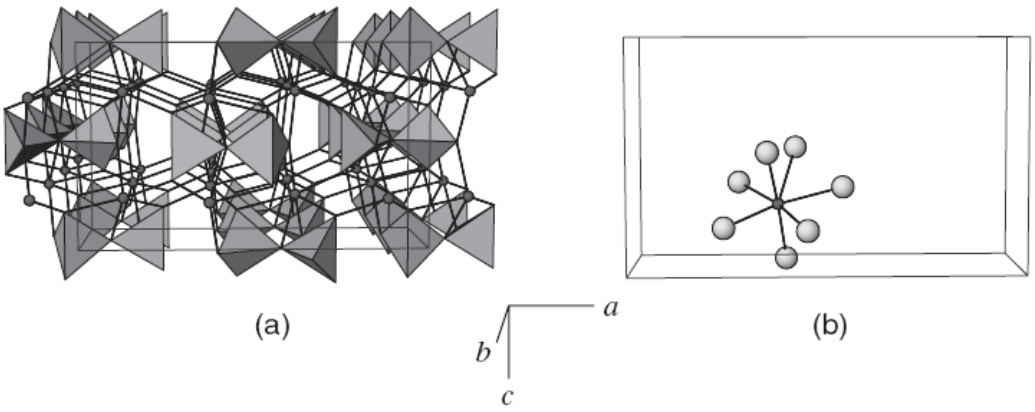
Şekil II.6.(a) β-$Y_2Si_2O_7$ kristal yapısı **(b)** Y ve O iyonları koordinasyonu

Şekil II.7 de γ–$Y_2Si_2O_7$ kristal yapısında polyhedralar, $(Si_2O_7)^{-6}$ diorto gruplarını temsil eder. Küreler tek Y sitelerini gösterir [43].



Şekil II.7.(a) γ–$Y_2Si_2O_7$ kristal yapısı **(b)** Y ve O iyonları koordinasyonu

Şekil II.8 de δ–$Y_2Si_2O_7$ kristal yapısını gösterir. Kristal yapısındaki polyhedralar, $(Si_2O_7)^{-6}$ diorto gruplarını temsil ederken küçük küreler tek Y sitelerini gösterir [43].



Şekil II.8.(a) δ–$Y_2Si_2O_7$ kristal yapısı **(b)** Y ve O iyonları koordinasyonu

Y_2O_3 : $2SiO_2$ nin zengin poliformizmi, Si_2O_7 veya Si_3O_{10} + SiO_4 gibi izole grupları içeren bütün RE_2O_3 : $2SiO_2$'lerle benzerlik göstermelerinden dolayı, araştırmalar RE^{+3} iyonları katkılanmış Y_2O_3 : SiO_2 toz fosforlar üzerinde odaklanmıştır [42].

Üçüncü diğer bir faz Y_2O_3 : SiO_2 (2:3) oranına sahip olan, yitriyum oksit silikat ($Y_{4.67}(SiO_4)_3O$) kristal fazıdır. Bu yüzde 2:3 mol oranına sahip fazın sentezi, genelde Y_2SiO_5 ve $Y_2Si_2O_7$ nin bir karışımıyla sonuçlandığından dolayı kolay değildir [42]. Genel olarak Y_2O_3:SiO_2 sisteminde 7 ve 9 katlı koordinasyon gruplarında bozunmuş Y^{+3} siteleri kuvvetli kristal alanları sağlamaları sebebiyle örgü içinde RE^{+3} iyonları Y^{+3} iyonları ile yerdeğiştirdiğinde bu iyonların 4f elektronları enerji seviyelerinin

yarılması ve kaymasından dolayı RE^{+3} katkılı Y_2O_3-SiO_2 sistemi fosfor malzemeler için verimli konak malzeme olarak önem kazanmıştır.

II.2.2. Nadir Toprak İyonları (RE^{+n}, n =2,3)

Nadir toprak iyonları, fosforlar, lazerler ve optik yükselteçler gibi uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılır [46-50] ve lântanit iyonları olarak adlandırılırlar. Lantanit iyonları, periyodik cetvelde lantan atomundan sonra, atom numarası ve konfigürasyonel yapısına göre değerlendirildiğinde atom numarası 58 ve en dış elektronik konfigürasyonu $5s^25p^65d^14f^16s^2$ olan Ce (Seryum) atomundan başlayıp atom numarası 70 olan ve en dış elektronik konfigürasyonu $5s^25p^64f^{14}6s^2$ Yb (yitterbiyum) atomunda son bulur. Bu atomlar kristallere iki değerlikli veya üç değerlikli katyonlar olarak katkılanırlar. Üç değerlikli iyonlarda, 5d, 6s ve bazı 4f elektronları ortadan uzaklaştırılır. Böylece RE^{+3} iyonları, $4f^n$ elektronik konfigürasyonun elektronik alt enerji seviyeleri arası geçişlerle ilgili olur. İki değerlikli lantanit iyonları, üç değerlikli iyonlarına göre bir fazla f elektronu içerir. Bu durum üç değerlikli iyonların aksine $f \rightarrow d$ konfigürasyoneller arası optiksel geçişlerinde gözlenmesiyle sonuçlanır [51]. Böylece bu iki ve üç değerlikli iyonlar arasında oldukça farklı spektroskopik özellikleri ortaya çıkarır.

II.2.2.1. İki değerlikli Nadir Toprak İyonları (RE^{+2}) :

Bu iyonlar $4f^n$ (n burada üç değerlikli nadir toprak iyonundan bir fazla elektron içerir.) dış elektronik konfigürasyona sahiptir. Ancak RE^{+3} iyonlarının aksine, iki değerli nadir toprak iyonlarının $4f^{n-1}5d$ uyarılmış konfigürasyonu $4f^n$ temel konfigürasyonundan çok uzak değildir. Sonuç olarak $4f^n \rightarrow 4f^{(n-1)}5d$ olası geçişleri gözlenebilir. Bunlar yoğun (parite izinli geçişler) ve geniş soğurma/emisyon bantları gösterirler.

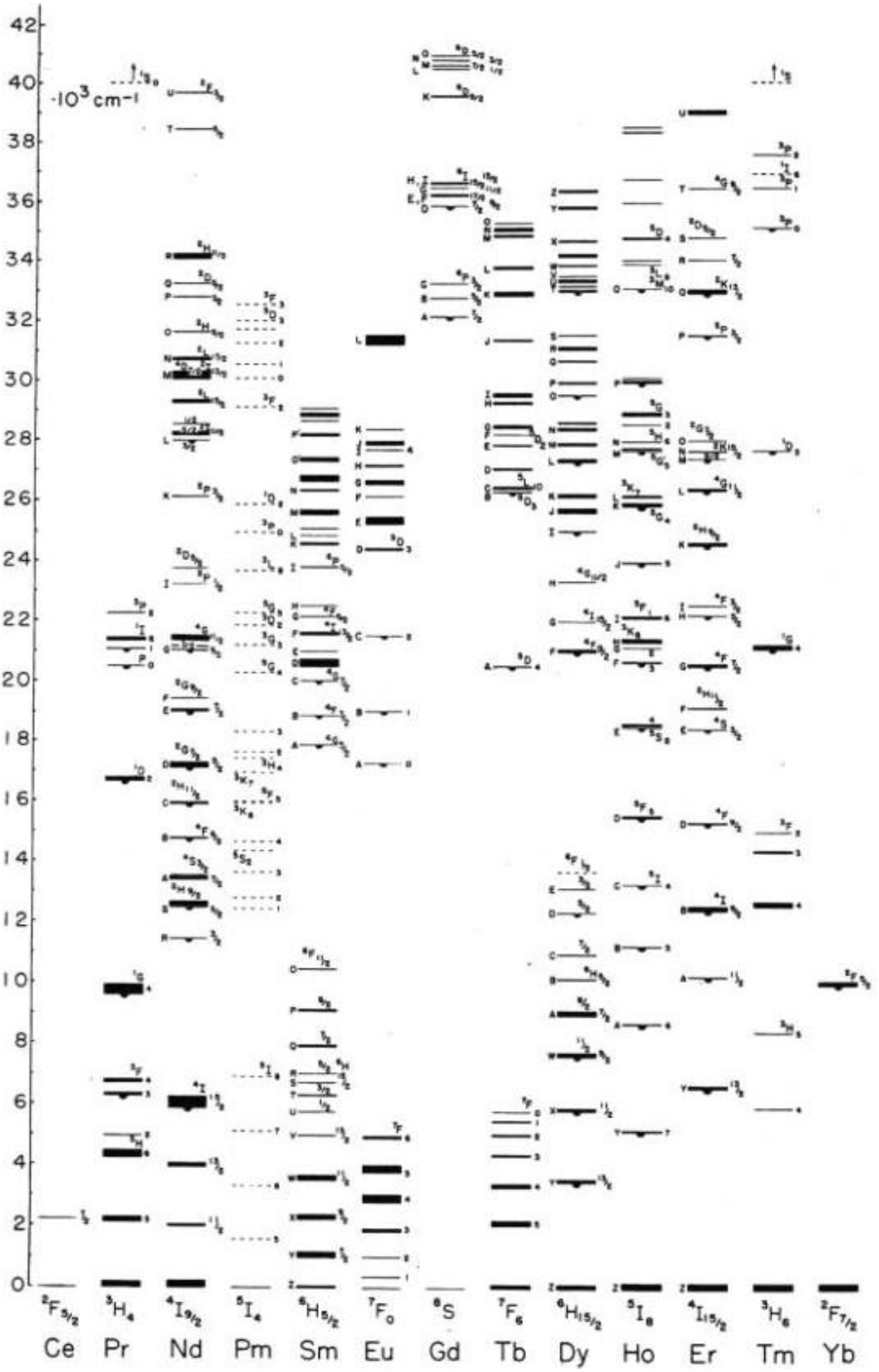
II.2.2.2. Üç değerlikli Nadir Toprak İyonları (RE^{+3}) :

Üç değerli lantanit iyonları, $5s^25p^64f^n$ dış elektronik konfigürasyona sahiptir. Burada n sayısı (Ce^{+3} dan Yb^{+3}) 1(Ce^{+3}) den 13(Yb^{+3}) e kadar değerler alır ve dolu Olmayan 4f kabuğunun elektron sayısını gösterir. $4f^n$ elektronları değerlik elektronlarıdır ve optik geçişlerden sorumludur. Bu değerlik elektronları $5s^25p^6$ nın 5s ve 5p dış elektronları tarafından perdelenirler. Bu perdeleme etkisinden dolayı üç

değerlikli nadir toprak iyonlarının değerlik elektronları, kristal içindeki ligand iyonlarıyla zayıf etkileşirler. Bu durum zayıf kristal alan alan etkileşmesini doğurur.

Bunun sonucunda serbest iyon hamiltoniyenin spin orbit etkileşme terimi, kristal alan terimi üzerinde baskın olur. Bu durum RE^{+3} iyonları kristale katkılandığı zaman, iyonların $^{2S+1}L_J$ hallerinin hafifçe pertürbe olmasına sebep olur. Kristal alan etkisi bu hallerin enerji seviyelerinde hafif bir kayma oluşturur ve seviyelerin yarılmasına sebep olur. Bunun yanısıra enerji seviyelerindeki kayma ve yarılmaların miktarı spin-orbit yarılmasından çok daha küçüktür. Böylece RE^{+3} iyonlarının optik spektrumu serbest iyon hallerindeki durumlarına benzerlik gösterir [51]. Bu durum bir RE^{+3} iyon spektrumunun temel özelliklerinin bir kristalden diğerine benzer olduğunu gösterir. Temel olarak kristaller içinde RE^{+3} iyonlarının soğurma ve lümünesans spektrumlarının yorumlanması lantan klorid ($LaCl_3$) konak malzemesi için yapılmış sistematik spektral ölçümlere dayanır. Bu spektral ölçümler Şekil II.9 da verilen ve Dieke diyagramı olarak adlandırılan enerji seviye diyagramına dayanır [51]. Bu diyagram $LaCl_3$ kristalinde RE^{+3} iyonlarının $^{2S+1}L_J$ li enerji durumlarını gösterir. Her bir multipletin ağırlık merkezi serbest iyonun $^{2S+1}L_J$ enerji seviyesi ile uyumlu multipletlerin yaklaşık lokasyonlarını verirken, herbir enerji halinin genişliği ise kristal alan yarılmasının büyüklüğüne işaret eder. Bir RE^{+3} iyonu lantan klorit kristalinden farklı diğer kristallere katkılandığı zaman iyonun $^{2S+1}L_J$ enerji seviyelerinin ağırlık merkezi ve enerji yarılmaları hafifçe değişir fakat iyonun enerji seviye diyagramının bütün özellikleri değişmeden kalır. İyonun dejenereliğine göre her bir $^{2S+1}L_J$ multipleti için yarılan bileşenlerin maksimum sayısı, tamsayılı J değerleri için 2J+1 iken yarı tamsayılı J değerleri için J +1/2 olur. Bununla birlikte bileşenlerin gerçek sayısı, kristal içindeki RE^{+3} iyonunun yerel simetrisi tarafından belirlenir. Genel bir sonuç olarak Dieke diyagramı verilen herhangi bir konak kristali içindeki herhangi bir nadir toprak iyonunun $^{2S+1}L_J \rightarrow {}^{2S_1+1}L^1_{J_1}$ 'li her bir geçişin ortalama dalgaboyunu kabaca tahmin etmek için kullanılır.

Enerji



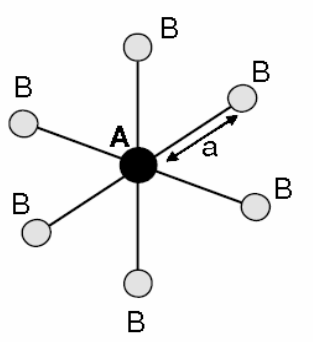
Şekil II.9 RE^{+3} iyonlarının enerji seviye diyagramları (Dieke diyagramı)

II.3. OPTİKSEL AKTİF MERKEZLER

Bir katkı iyonuyla katkılanmış inorganik katı (cam veya krsital) malzemelerin optiksel özellikleri ve uygulamaları, katkı iyonlarının malzeme içindeki konak (host) iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu oluşturduğu optiksel aktif yerel merkezlerin varlığına bağlılık gösterir. Bu merkezler malzemenin enerji boşluğu içinde enerji seviyeleri oluşturur. Bir merkezin optiksel özellikleri katkı iyonun bulunduğu ortama da bağlıdır. Örneğin Yakut (Cr^{+3}: Al_2O_3) lazerinde 694,3nm ve 692,8 nm olmak üzere iki keskin emisyon çizgisi gözlenirken, Aleksander (Cr^{+3}:$BeAl_2O_4$) lazerinde ise merkezi 700 nm civarında olan geniş bir kırmızı- kırmızı ötesi emisyon bant aralığı gözlenir. Bundan dolayı Aleksander lazeri, uygulamalarda ayarlanabilir lazer radyasyonu üretmek için kullanılır [51].

Bir optik merkezin optiksel özelliklerinin davranışını anlamak için, öncelikle serbest katkı iyonunun enerji seviyelerini ve örgü içinde en yakın komşularının varlığında bu seviyelerin nasıl etkileştiğini hesaba katmak gerekir. Başka bir ifadeyle sistem tek cisim problemine indirgenebilir. Bu probleme Şekil II.10 örnek verilebilir.

Şekil II.10, A ve B iyonlarının, AB_6 molekülüyle temsil edilen bir optik merkezi oluşturmasını gösterir. Burada örgü sitesinin merkezine yerleşmiş A katkı iyonu (merkez iyonu), her biri **a** mesafesiyle ayrılmış ve sekiz yüzlü bir cismin köşelerinde yerleşmiş olan 6 adet B örgü iyonları (ligand iyonları) tarafından kuşatılmıştır.



Şekil II.10 AB_6 molekülü

Bu merkezlerin katkısız bir kristalde gözlenmeyen yeni optik bantların oluşmasına nasıl bir şekilde etken olduğunu anlamak için statik etkileşme tanımına ihtiyaç duyulur. **Statik etkileşmede** AB_6 optik merkezinin enerji seviyelerini belirlemek için, ideal bir yaklaşım olarak, A-B aralığındaki **a** (örgü sabiti) mesafesinin sabit kaldığını yani örgünün titreşim hareketi yapmadığı düşünülür. Bu

durumda A katkı iyonunun enerji seviyeleri, B ligand iyonlarının, A iyonu konumunda oluşturduğu elektrik alanın etkisiyle kayma ve yarılma gibi değişikliklere uğrar. Bu statik elektrik alan genelde **kristal alanı** olarak adlandırılır.

II.4. KRİSTAL ALAN TEORİSİ

1929 yılında H.Bethe [52] tarafından öne sürülen bu teori, kristal alan içine yerleştirilen optiksel aktif bir iyonun d orbitallerinin kristal örgü yapısı içinde farklı enerji düzeylerine yarılmasını kabul eder ve grup teorisinin kullanılmasıyla da yarılma şemasının çıkarılabileceğini ortaya koyar.

Kristal alan tanımlı bir simetriye sahiptir. Bu simetrinin bilinmesi ve grup teorisinin uygulanmasıyla, enerji seviyelerinin yarılması ve bilinen hallerin öz fonksiyonlarının dönüşüm özelliklerinin tahmin edilmesi mümkündür.

Gerçek bir değerlendirme ise kristal yarılmaları, kesin bir biçimde pertürbe olmamış özfonksiyonlardan başlayarak gerçekleştirilebilir. Kristal alan, zayıf, orta ve güçlü olamak üzere üç farklı şiddete sahiptir. Bu ayrım, elektronların elektrostatik etkileşmelerine bağlı olarak kristal alanın şiddetini gösterir. Temelde şiddet yaklaşımı kullanılır fakat en iyi seçim ilgili fiziksel durumu en iyi ortaya koyan yaklaşımdır. Genelde, nadir toprak iyonları için zayıf kristal alan yaklaşımı en çok kullanılırken, kübik bir ortamda geçiş metali iyonları için güçlü kristal alan yaklaşımının kullanımı yaygındır [51, 53, 54]. Periyodik cetvelde, $3d^n$ geçiş metalleri atom numaraları $21-30$ arasında değişen bir bölgeyi kapsar ve elektronik konfigürasyonları, $3d^n4s^2$ veya $3d^n4s$ ile sonuçlanır. Bu metaller, iyonik bir kristal içine safsızlık olarak konulduğunda 4s ve 3d kabuğundaki elektronların bir kısmını kaybederler. İyonların manyetik özelliklerinden sorumlu olan kısmen boş 3d kabuğu, en yakın komşu iyonların hareketinden dolayı kuvvetli bir biçimde açığa çıkarak dış kabuğu oluşturur. Bu durum kristaller içindeki iyonların ve serbest iyonların enerji seviyeleri arasında büyük bir farklılığa sebep olur. Oysa kristal içindeki nadir toprak iyonları, serbest iyon spektrumuna çok benzer spektrum gösterirler. Çünkü manyetik özelliklerden sorumlu 4f kabuğu en dıştaki 5s ve 5p kabukları tarafından kuşatılmışlardır.

AB_6 merkezinin optik soğurma ve emisyon bantlarının doğasını açıklamak için ilk olarak E_i enerji seviyeleri aşağıda ifade edilen Schrödinger denkleminin çözümünden belirlenir.

$$H\psi_i = E_i\psi_i \qquad \text{(II. 1)}$$

Burada H, AB_6 merkezindeki değerlik elektronlarının farklı türden etkileşmelerini içeren hamiltoniyen ifadesidir. Değerlik elektronlarının A iyonu içinde yerelleştiğini ve B iyonu yüklerinin de değerlik elektronları tarafından işgal edilen bölgede bulunmadıklarını varsaydığımızda Hamiltoniyen ifadesi $H = H_{si} + H_{KA}$ şeklinde yazılabilir. Burada H_{si} serbest iyon hamiltoniyeni iken, H_{KA} ise B iyonları tarafından oluşturulan elektrostatik alan ile A iyonun değerlik elektronları arasındaki etkileşmenin hamiltoniyenidir. Bu tanımla kristal alan hamiltoniyeni,

$$H_{KA} = \sum_{i=1}^{N} eU(r_i,\ \theta_i, \varphi_i) \qquad \text{(II. 2)}$$

ifadesiyle verilir. Burada $eU(r_i, \theta_i, \varphi_i)$, A iyonunun i.değerlik elektronun küresel koordinatlarda, $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ konumundaki 6 adet B iyonları tarafından oluşturulan potansiyel enerjinin ifadesidir. Toplam potansiyel enerji ise N tane değerlik elektron sayısı üzerinden alınır. Denklem II.2'nin çözümleri küresel harmonikler olup genel çözüm,

$$U(r, \theta, \varphi) = \sum_{l,m} A_{lm} r^l Y_m^l(\theta, \varphi) \qquad \text{(II. 3)}$$

şeklindedir. Kuantum mekaniğinden pertürbasyon teorisini uygulamak için serbest iyon terimi genelde,

$$H_{si} = \sum_{i=1}^{n} \{\frac{P_i^2}{2m} - e^2\frac{Z}{r_i}\} + e^2 \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \lambda \boldsymbol{L}.\boldsymbol{S} \qquad \text{(II. 4a)}$$

$$H_{si} = H_o + H_{EE} + H_{SO} \qquad \text{(II. 4b)}$$

biçiminde verilir. Burada H_o, merkezi alan (en dış kabuktaki elektronlar ve en iç kabuktaki çekirdek den kaynaklanan ve değerlik elektronları üzerine etki eden elektrik alan) hamiltoniyeni, H_{EE}, değerlik elektronları arasındaki Coulomb etkileşmelerinden kaynaklanan hamiltoniyen terimini, H_{SO}, bu elektronlar üzerinden alınan toplam spin orbit etkileşmesinin hamiltoniyen terimidir.

Ligand iyonların varlığından kaynaklanan kristal alan pertürbasyonu $\sum_i eU(r_i)$ belirli bir iyonun çevresindeki küresel simetriyi bozar. Böylece L^2 ve L_z, operatörleri H hamiltoniyen operatörüyle daha uzun süreli komutatif olamazlar. Kristal alan pertürbasyonun hesaba katılmasından sonra L^2 ve L_z *yerel simetrinin* tipine bağlı olarak diğer gözlenebilir niceliklerle yer değiştirebilir. Kristal alan pertürbasyonu spin koordinatlarına bağlı olmadığından dolayı S^2 ve S_z kristal alan pertürbasyonuyla komutatiftirler. Şayet spin orbit etkileşmesi ihmal edilirse, S^2 ve S_z iyonik sistemin gözlenebilirleri olarak düşünülür. Son olarak, yerel simetri inversiyon merkezini içeriyorsa, serbest iyonun iyi kuantum saysı olan parite durumuna bakılır. Kristal alan şiddetinin, spin orbit etkileşmesi ve elektrostatik etkileşimler ile olan ilişkisi üç yaklaşım altında incelenir [51, 53].

i. Şiddeti Zayıf Kristal Alan **(**$H_{KA} << H_{SO}, H_{EE}, H_O$**)** :

Serbest A iyonunun enerji seviyeleri kristal alan tarafından hafifçe etkilenir. Serbest iyon dalga fonksiyonları pertürbasyon teorisinin uygulanmasında temel fonksiyonlar olarak kullanılır. H_{KA}, $^{2S+1}L_J$ (S ve L spin ve yörünge açısal momentumlarıdır ve J = L+S dir.) halleri üzerinden pertürbasyon hamiltoniyeni olur. Bu durumda $LSJM_J$ gösterimi, kristal alan pertürbasyonun matris elemanları olarak ele alınır. Bu yaklaşım genelde, atom numarası 58 (Ce) – 70 (Yb) arasında değişen üç değerlikli nadir toprak iyonlarında 4f değerlik elektronları, $5s^25p^6$ dış elektronları tarafından perdelendiğinden dolayı bu iyonların enerji seviyelerini belirlemede ve tamamlanmamış kabuğu 5f-6d olan ve atom numarası 90 (Th) dan büyük olan aktinitler de incelenir.

ii. Şiddeti Orta Kristal Alan ($H_{SO} << H_{KA} < H_{EE}$) :

Kristal alan spin-orbit etkileşmesinden çok güçlü fakat değerlik elektronları arasındaki etkileşmelerden zayıftır. Burada kristal alan ^{2S+1}L terimleri üstünde bir pertürbasyona neden olur. Bu durumda kristal alan LS kuplajını ortadan kaldırır. Böylece LSM_LM_S gösterimi kristal alan pertürbasyonun matris elemanları olurlar. Tamamlanmamış kabuğu 3d olan ve atom numarası 21(Sc) - 29(Cu) olan demir grubuna ait atomlar bu yaklaşım altında ele alınırlar.

iii. Şiddeti Güçlü Kristal Alan ($H_{SO} < H_{EE} < H_{KA}$) :

Bu yaklaşımda kristal alan her iki etkileşmeden de baskındır. Bundan dolayı kristal alan bireysel elektronların açısal momentum çiftlerini ortadan kaldırır. Bu durumda kristal alan pertürbasyonun matris elemanlarını değerlendirmek için özfonksiyonların determinantı kullanabilir. Tamamlanmamış kabuğu 4d olan ve atom numarası 40(Zr) - 47(Ag) arasında olan palladyum grubu ve tamamlanmamış kabuğu 5d olan ve atom numarası 72(Hf) -79(Au) arasında olan platinyum grubu bu yaklaşımda ele alınırlar. Üç değerlikli nadir toprak iyonlarında gözlenen zayıf kristal alan teorisini, grup teorisinden yararlanılarak incelenir.

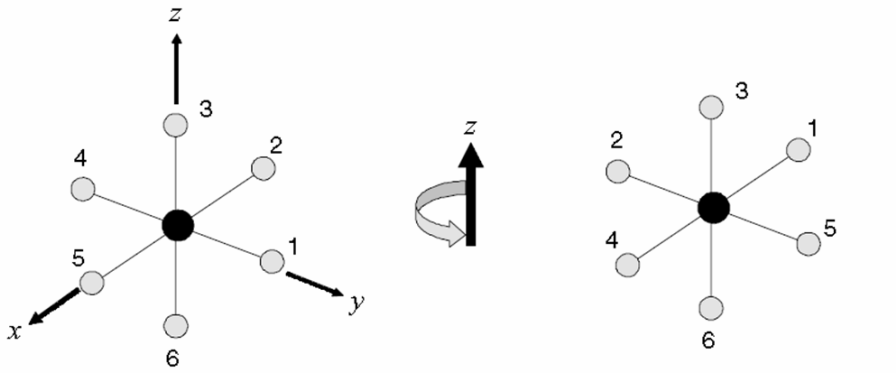
II.4.1. Grup Teorisi:

Kristallerdeki iyonların optik spektrumlarını yorumlayabilmek için, optiksel aktif merkezin (aktif iyon ve bunun yerel çevresi) simetri özelliklerinin analizini kapsayan stratejilerin oluşturulması gerekir. Aktif merkezin simetri özellikleri, hamiltoniyenin simetri özellikleri ile uyumlu olup aşağıda tanımlı stratejilerin izlenmesiyle spektroskopik problemlerin çözülmesi mümkün olur.

i. Belirli bir aktif merkezin enerji seviyelerinin sayısının belirlenmesi.
ii. Elektronik enerji seviyelerinin uygun bir şekilde etiketlenmesi *(indirgenemez temsil)* ve bunların dejenere hallerinin belirlenmesi.
iii. Optik geçişler için seçim kurallarının oluşturulması ve bunların polarizasyon karakterlerinin belirlenmesi.
iv. Aktif merkezin öz fonksiyonlarının simetri özelliklerinin belirlenmesi.
v. Kompleksin (merkezin) titreşimlerinin analizi vb. örneklerin simetri ile ilişkilendirilmesi.

II.4.1.1. Simetri İşlemleri ve Sınıflar

Bir simetri işlemine örnek olarak Şekil II.11'de gösterilen AB_6 kristal yapısındaki bir molekülün B ligand iyonlarının 1 den 6 ya kadar numaralandırıldığını ve **z** ekseni etrafında 90° lik bir dönme hareketi yaptığını düşünelim. Özdeş B ligand iyonlarının ayırt edilemez doğası gereği, fiziksel bakış açısından sistemin değişmediği ve doğal olarakta sistemin hamiltoniyenin bu durumda aynı kaldığı söylenebilir.



Şekil II.11 AB_6 molekülünün z ekseni etrafında 90° lik dönme simetrisi

Bu dönme hareketi $C_4(001)$ simetri işlemi olarak adlandırılır. Burada (001) dönme eksenlerini ve alt indisteki 4 rakamı 90° ($2\pi/n$, n = 4) lik dönme açısını gösterir. Bu işlem AB_6 merkezi için okta hedral simetri nokta grubu (O_h) olarak tanımlı grubun 48 muhtemel simetri işlemleri arasından sadece birini temsil eder.

O_h nokta simetri grubu 48 simetri işlemine sahiptir. Elemanları (simetri işlemleri) aşağıda belirtildiği gibi matamatikten iyi bilinen dört temel özelliği izler. Yani bir G = (a,b,c……..) kümesi, bir grup oluşturuyorsa

i.) herhangi bir eleman çifti için $axb \epsilon G$ (kapalılık özelliği)

ii.) $ax(bxc) = ax(bxc)$ (dağılma özelliği)

iii.) herhangi bir R elamanı için $exR = Rxe = R$ (e : birim elaman)

iv.) herhangi bir R elamanı için R^{-1} vardır ve $RxR^{-1} = e$ dir.

tanımlı dört temel özelliğe sahip olur.

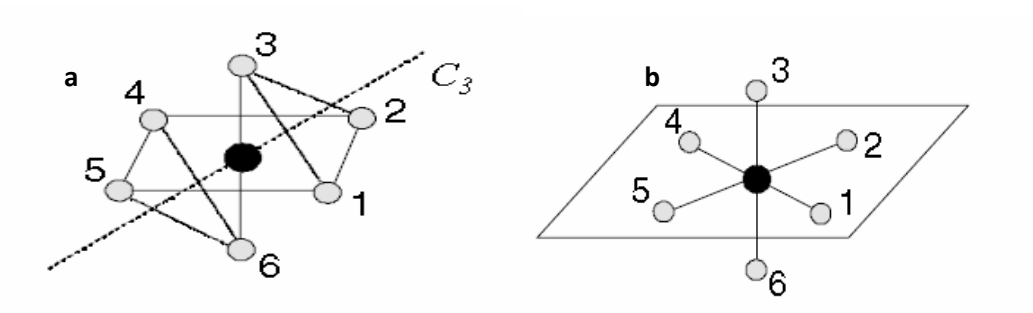
Genel olarak moleküller, katılardaki iyonlar, renk merkezleri vb. aktif merkezlerin çeşitleri için, doğada sedece 32 adet noktasal simetri grubu *(Schöenflies Sembolleri)* vardır. Bu 32 adet nokta simetri grupları Tablo II.3 de verilmiştir [51].

Tablo II.3 Kristallerdeki nokta simetrisi grupları

Sembol	Grup Derecesi	Sınıf Sayısı	Kristal Sistemi
$\mathbf{C_1}$	1	1	Triklinik
$\mathbf{C_i}$	2	2	Triklinik
$\mathbf{C_s}$	2	2	Monoklinik
$\mathbf{C_2}$	2	2	Monoklinik
$\mathbf{C_{2h}}$	4	4	Monoklinik
$\mathbf{C_{2v}}$	4	4	Ortorombik
$\mathbf{D_2}$	4	4	Ortorombik
$\mathbf{D_{2h}}$	8	8	Ortorombik
$\mathbf{C_4}$	4	4	Tetragonal
$\mathbf{S_4}$	4	4	Tetragonal
$\mathbf{C_{4h}}$	8	8	Tetragonal
$\mathbf{C_{4v}}$	8	5	Tetragonal
$\mathbf{D_{2d}}$	8	5	Tetragonal
$\mathbf{D_4}$	8	5	Tetragonal
$\mathbf{D_{4h}}$	16	10	Tetragonal
$\mathbf{C_3}$	3	3	Trigonal
$\mathbf{S_6}$	6	6	Trigonal
$\mathbf{C_{3v}}$	6	3	Trigonal
$\mathbf{D_3}$	6	3	Trigonal
$\mathbf{D_{3d}}$	12	6	Trigonal
$\mathbf{C_{3h}}$	6	6	Hegzagonal
$\mathbf{C_6}$	6	6	Hagzagonal
$\mathbf{C_{6h}}$	12	12	Hegzagonal
$\mathbf{D_{3h}}$	12	6	Hegzagonal
$\mathbf{C_{6v}}$	12	6	Hegzagonal
$\mathbf{D_6}$	12	6	Hegzagonal
$\mathbf{D_{6h}}$	24	12	Hagzagonal
T	12	4	Kübik
$\mathbf{T_h}$	24	8	Kübik
$\mathbf{T_d}$	24	5	Kübik
O	24	5	Kübik
$\mathbf{O_h}$	48	10	Kübik

Tablo II.3 grup derecesi ve sınıfların sayısını içerir. Bu tablodaki 32 simetri grubu 7 kristal sistemi içinde sınıflandırılmıştır. Buradaki sınıf terimi, farklı simetri işlemlerinden kaynaklanan bir isimlendirmedir.

Örnek olarak O_h nokta simetri grubuna sahip (AB_6) merkezi için 48 simetri işlemi, E, $8C_3$, $6C_2$, $6C_4$, $3C_{2ı}$, i, $6S_4$, $8S_6$, $3\sigma_h$ ve $6\sigma_h$ olmak üzere on farklı *simetri sınıfına* aittir. Bunlar arasından dönme ve yansıma simetrilerini içeren aşağıdaki Şekil II.12 örnek olarak verilmiştir.



Şekil II.12 AB_6 molekülünün **a.** C_3 dönme ve **b.** σ_h yansıma simetrileri

Şekil II.12.a.'da üçgensel C_3 ekseni etrafında saat yönünde 120^o lik bir dönme sonunda ligand iyonların yeni konumları $1 \rightarrow 3,\ 3 \rightarrow 2,\ 2 \rightarrow 1,\ 4 \rightarrow 6,\ 6 \rightarrow 5,\ 5 \rightarrow 4$ olur. Eğer saat yönünün tersinde bir dönme söz konusu ise ligand iyonlarının yeni konumları $1 \rightarrow 2,\ 2 \rightarrow 3,\ 3 \rightarrow 1,\ 4 \rightarrow 5,\ 5 \rightarrow 6,\ 6 \rightarrow 4$ olur. Bu iki simetri işlemi farklıdır. Ancak aynı sınıfa aittir. 123, 135, 354 ve 234 yüzeylerini geçen 4 benzer üçgensel C_3 ekseni olduğu için, bu sınıfa ait 8 işlem vardır ve $8C_3$ olarak etiketlenir.

Benzer bir şekilde O_h nokta simetri grubunun yansıma simetri işlemlerini içermesi halinde Şekil II.12.b incelenebilir. Bu durumda 1., 2., 4. ve 5. ligand iyonları mevcut yerlerini korurken 3. ve 6. ligand iyonları arasında karşılıklı değişme $(3 \leftrightarrow 6)$ olur. Bu simetri düzlemleri 3 tane olduğu için $3\sigma_h$ sınıfı olarak etiketlenir. Bunların haricinde S ile sembolize edilen karakter, dönme ve yansımanın bir arada bulunduğu işlemler sınıfını, i ile sembolize edilen karakter ise ters (*inversiyon*) simetri işlemlerinin oluşturduğu sınıfları ve son olarak sembolü E olan karakter ise kimlik işlemini tanımlar.

II.4.1.2. Temsiller ve Karakter Tabloları

AB_6 merkezinin Şekil II.10'da z ekseni etrafında 90^o lik dönme simetrisi sonucunda (x, y, z) koordinatları da (y, -x, z) koordinatlarına dönüşür. Bu dönüşüm aşağıda ifade edilen bir matris denklemiyle temsil edilir.

$$(y \quad -x \quad z) = (x \quad y \quad z)\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad (\text{II}.5)$$

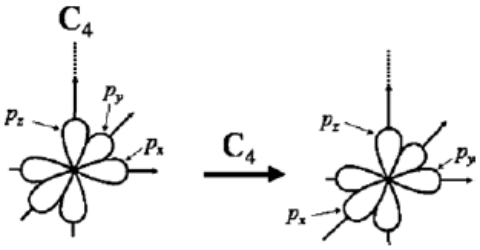
Böylece her bir özel simetri işlemi için bir M matrisi oluşturabilir. O zaman, Oh nokta simetri grubunun 48 simetri işlemi 48 matrisli (xyz) fonskiyonlar üzerinden

temsil edilebilir. Bu 48 matris seti bir *temsilden* oluşur ve xyz fonksiyonları temel fonksiyonlar olarak isimlendirilir. O halde O_h simetri işlemlerinin etkisi ortonormal temel fonksiyonların farklı bir seti üzerinden incelenir. Bu durumda $\emptyset_i$ ortonormal temel fonksiyonlarının her bir seti, bir temsili (Γ) oluşturur. Böylece denklem II.5 aşağıdaki gibi genel bir dönüşüm denklemi şeklinde ifade edilir.

$$R\phi_i = \sum_{\mathrm{j}} \phi_{\mathrm{j}} \Gamma^{\mathrm{ji}}(\mathrm{R}) \qquad \text{(II. 6)}$$

Burada R : simetri işlemini, $\Gamma^{ji}(R)$: matris bileşenlerini ifade eder. Eğer temel fonksiyonların uygun bir uzayı kullanılırsa (temel fonkisyonların bu uzayı, grubun simetri işlemleri altında kapalıdır) bu uzay için temsilerin (her biri 48 matrisi barındıran) bir seti oluşturulabilir. Genelde bu temsiller seti grubun bir temsili olarak bilinir. Açıkca başka bir temel fonksiyon uzayı seçilse dahi, gurubun başka bir temsili oluşturabilir ve böylece verilen bir simetri grubu için sonsuz sayıda temsillerden bahsetmek mümkün olur. Özellikle bu temsillerin her bir uygun matrisi daha düşük boyutlu matrislere indirgenebilir. Düşük boyutlu matrisleri kapsayan bu temsiller, *indirgenemez temsiller* olarak adlandırılır ve grup teorisinde özel bir öneme sahiptir. Böylece her bir Γ temsili, bunun indirgenemez temsili Γ_i'nin bir fonksiyonu olrak $\Gamma = \sum a_i \Gamma_i$ şeklinde ifade edilebilir. Buradaki a_i: çarpan sayısı Γ_i'nin indirgeme içinde kaç kez gözlendiğinin sayısıdır.

Grup teorisinde indirgenebilir temsil Γ, bunun Γ_i, indiregenemez temsiline indirgenir. Bu indirgeme işlemi spektroskopide grup teorisinin uygulanmasında anahtar bir rol oynar. Bunun için bir indirgemenin gerçekleşmesi için karakter tablolarına ihtiyaç duyulur. Bir karakter tablosununun nasıl oluşturulduğunu anlamak için O_h simetri nokta grubunun karakter tablosu örnek bir uygulama olarak verilebilir. Bunun için özellikle temel fonksiyonların uygun bir seti (atom veya iyonun s,p,d,f... yörünge dalga fonksiyonları) üzerinden AB_6 merkezinin simetri işlemlerine başvurulabilinir. Bu yörüngeler gerçek fonksiyonlardır yani atomik fonksiyonların sanal kısımlarının doğrusal kombinasyonlarıdır ve elektron olasılık yoğunluğu, uzaysal dağılımlı olarak temsil edilir. Örnek olarak Şekil II.13'de p_x, p_y, p_z orbitalleri üzerindeki $C_4(001)$ simetri işleminin etkisi görülmektedir



Şekil II.13 p_x,p_y,p_z orbitalleri üzerin etkiyen C_4 (001) simetri işlemi

Bu simetri işlemi p_x'i p_y' ye, p_y yi de $-p_x$' e dönüştürken p_z üzerinde bir etkisi olmaz. Bunun için bu dönüşüm aşağıdaki bağıntı ile ifade edilebilir.

$$(p_x \quad -p_y \quad p_z) = (p_x \quad p_y \quad p_z)\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \text{(II. 7)}$$

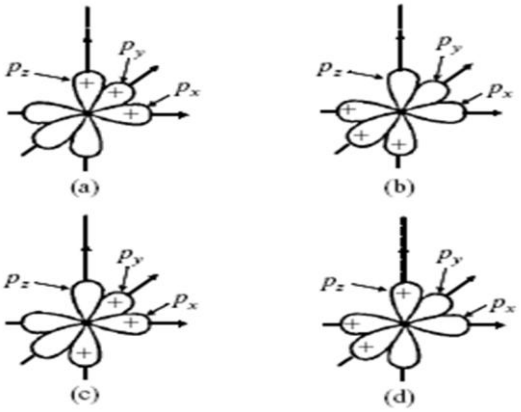
Böylece C_4 (001) simetri işlemi bu denklemdeki kare matris tarafından temsil edilebilir. Eğer p orbitallerine etki eden O_h grubunun diğer 47 adet simetri işlemlerinin de gözönünde bulundurulması ile, toplamda 48 adet kare matris barındıran bir matris setinden söz edilebilir. Böylece bu set orbitallerle ilişkili O_h grubunun bir *temsili* olur. Sonuç olarak matrisleri tek tek yazmak yerine, bunların izlerinin yani köşegenel elemanlarının toplamlarına bir fiziksel anlam bütünlüğü kazandırabilir. Böylece bu izler grup teorisinde *karakterler* olarak isimlendirilir. Örneğin (II.7) bağıntısındaki 3x3'lük matrisin karakteri 1 e eşittir. Şayet bu 3x3'lük matriste bulunan 0'a eşit elamanların ihmal edildiği ve ±1'e eşit olan elemanların da orbitallerin işlem öncesi ve sonrası konumlarını gösterdiği duruma karşı geldiği, bir durum için aşağıda verilen Tablo II.4, (II.7) denkleminin simetri dönüşüm tablosunu oluşturur.

Tablo II.4 p_x, p_y, p_z orbitallerinin C_4(001) simetri işlemi altındaki dönüşümü

	i.d.	**p_x**	**p_y**	**p_z**
s.d.				
p_x			-1	
p_y		+1		
p_z				+1

Bu tablonun analizi (II.7) denkleminde verilen matris dönüşümünün karakterini (+1) gösterir yani bu sadece p_z orbitalinin $C_4(001)$ simetri işlemi altında değişmediğini işaret eder. *Genel bir ifadeyle, herhangi bir simetri dönüşümünün karakteri, dönüşüm sonrasında değişmeyen orbitallerin işaret sayısını verir.* Bir i, ters (inversiyon) simetri işlemi sonrasında karakter negatif değer alabilir yani bu durum ters simetri işleminde her bir orbital orjinal konumunda aynen kalırken dalga fonksiyonlarının işaret değiştirmesine karşı gelir.

Şekil II.14 üç p orbitali üzerinde etkili olan farklı simetri işlemlerini gösterir. (a) durumunda orbitaller başlangıç konumlarındadırlar. (b) durumunda bir ters simetri işlemi sonrası orbitallerin konumlarını gösterir. p_x, p_y ve p_z orbitalleri işlem sonrası aynı eksenler üzerinde kalır fakat dalga fonksiyonları işaret değiştirdiği için karakter χ = - 3'e eşit olur. (c) durumunda, x - y düzlemi boyunca yansıma işlemi sonrası orbitallerin konumlarını gösterir. Burada p_z orbitali işaret değiştirdiği için karakter χ = 1+1-1 = 1 olarak verilir. (d) durumunda ise ve z ekseni etrafında C_2^1 rotasyon işlemi sonrası orbitallerin konumlarını gösterir ve karakteri χ = -1-1+1 = -1 dir.



Şekil II.14 p orbitalleri üzerine etkiyen farklı simetri işlemleri

Bu örnekten sonra çıkarılacak önemli ilk basitleştirme, bir simetri işlemi için gereksinim duyulan bütün bilginin bu işlemlerle ilgisi olan matrisin karakterinde saklı olduğu bilgisidir. Bu sonuçla herhangi bir dönüşümle ilgili tüm matrisi yazmak yerine bu matrisin karakteri yeterli olur. Benzer bir yolda, p_x, p_y ve p_z orbitalleri üzerinde etkisi olan O_h grubunun öteki simetri işlemelerinin etkisi de incelenebilir ve bu işlemlerle ilgisi olan karakterler Tablo II.5 de olduğu gibi yazılabilir.

Tablo II.5 O_h grubunda diğer simetri işlemlerinin p orbitallerine etkisi

E	**$8C_3$**	**$6C_2$**	**$6C_4$**	**$3C'_2$**	**i**	**$6S_4$**	**$8S_6$**	**$3\sigma_h$**	**$6\sigma_d$**	
3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(p_x,p_y,p_z)

Bu karakterler O_h grubunun, $\Gamma_4^- = T_{1u}$ gösterimi şeklinde isimlendirilen *karakter sınıfını* oluşturur. Böylece burada ikinci önemli basitleştirme ise bütün simetri işlemlerini (O_h için 48 simetri işlemi) ele almak yerine, sadece sınıflarla çalışmak yeterli olur. Genelde, verilen bir grup için net bilgi bunun karakter tablosundan elde edilir. Karakter tabloları temsillerin (*indirgenemez temsiller*) belirli bir setinin karakter dosyalarını içerir. Tablo II.6 O_h grubunun karakter tablosunu gösterir [51].

Tablo II.6 O_h nokta grubu için karakter tablosu

O_h	**E**	**$8C_3$**	**$6C_2$**	**$6C_4$**	**$3C_2'$**	**I**	**$6S_4$**	**$8S_6$**	**$3Q_h$**	**$6Q_d$**	**Orbitaller**
Γ_1^+/A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	S
Γ_2^+/A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
Γ_3^+/E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(d_z^2, d_{x^2-y^2})$
Γ_4^+/T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	
Γ_5^+/T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(d_{xz}, d_{yz}, d_{xy})
Γ_1^-/A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
Γ_2^-/A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	f_{xyz}
Γ_3^-/E_g	2	-1	-1	0	0	-2	0	1	-2	0	
Γ_4^-/T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(p_x,p_y,p_z) (f_x^3,f_y^3,f_z^3)
Γ_5^-/T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	$f_{x(y^2-z^2)}$, $f_{y(z^2-x^2)}$, $f_{z(x^2-y^2)}$

Bu tablo 10 adet indirgenemez temsilleri, bunların 10 adet sınıflarını, karakterlerini ve temel fonksiyonların bir setini kapsar. Bu tabloda kullanılan notasyon Bethe/Mullikan notasyonudur. Bu notasyonda tabloda gösterilmeyen A ve B temsilleri tek boyutlu, E iki boyutlu, T ise üç boyutlu temsillerdir. Ayrıca bir temsilin boyutu onunla ilgili olan enerji seviyesinin dejenereliğini verir. Bu notasyonda u/(-) ve g/(+) alt/üst indisleri sırasıyla tekliği ve çiftliği gösterir yani

bu bir ters dönüşüm işleminde indirgenemez temsilin simetrik mi yoksa antisimetrik mi olup olmadığına işaret eder.

II.4.2. Zayıf Şiddetde Kristal Alan

Bu yaklaşımda toplam hamiltoniyen içinde kristal alan terimleri, spin orbit teriminden sonra gelir. Hamiltoniyenlerin farklı terimleri, grup teorisinin özellikleriyle birlikte Tablo II.7 de gösterilmiştir [53].

Tablo II.7 Hamiltoniyenlerin farklı terimlerinin, grup teorisinin özellikleriyle gösterilişi

	Hamiltoniyen	**Komutatif Operatörler**	**Hamiltoniyenin Özellikleri**	
$\mathbf{H_J}$	H_O+H_{SO}	H_J, J^2, J_z, P	i.	Dejenerelik: 2J+1
			ii.	Grubu: R_{el} x R_{sp}, aynı eksenleri refere eder.
			iii.	Temsili: D_J
$\mathbf{H_K}$	$\sum_i eU(r_i)$	$\mathbf{H_K}$, $\mathbf{\Gamma}$, $\mathbf{\Gamma_z}$, **(P)**	i.	$[H_K,H_J] \neq 0$
			ii.	Eş pariteli H_J halleri bağlı olabilir.
			iii.	Farklı J seviyeleri arasındaki etkileşmeye, farklı terimler arasında etkilşemeye, farklı konfigürasyonlar arasındaki etkileşmeye sebep olabilir.
			iv.	Grubu: G_c
			v.	Temsili: $D_J = \sum_i \Gamma_i$

i. Serbest İyon Hamiltoniyeni :

Serbest bir iyon için Hamiltoniyen, $H_J = H_O+H_{SO}$ ile ifade edilir. Sistem H_J, J^2, J_z ve P (parite) setine ait operatörlerin özdeğerleri tarafından tanımlıdır. H_J hamiltoniyenin simetri grubu R_{el} x R_{sp} ile verilir. Burada R_{el}, orbital kısmı için üç boyutlu rotasyonel grubu temsil ederken R_{sp} ise spin kısmı için üç boyutlu rotasyonel grubu temsil eder. Ayrıca R_{el} ve R_{sp} eş eksenleri gösterir. Hallerin temsili D_J ve 2J+1'li dejenereliği tarafından verilir.

ii. Kristal Alan Pertürbasyonu :

Kristal alan pertürbasyonu, $H_K = \sum_i eU(r_i)$ ile ifade edilir. Kristal içine konulan bir iyon, D_J temsilinin bileşenlerine ayrılmasıyla sonuçlanır. Her bir bileşen H_K yı değişmez kılan simetri işlem grubunun indiregenebilir bir temsilidir. Bu grup kristal gurup yada G_c olarak adlandırılır. Sonuç olarak D_J, $D_J = \sum_i \Gamma_i$ ifadesiyle indirgenebilir grup bileşenlerine ayrılır. Sistemin bir hali Γ_i temsiliyle ifade edilir ve halin dejenereliği Γ_i nin boyutundan belirlenir. Benzer bir ifadeyle serbest bir iyonda M_J, D_J çok katlılığının özel bir fonksiyonu olduğu gibi, $M_{\Gamma'}$ da Γ temsiline ait özel bir fonksiyon olarak düşünülebilir.

Serbest iyonda J ve J_z hareket sabitleriyken, Burada Γ ve Γ_z nin ikisi de hareket sabiti olarak düşünülür. Farklı bir açıklamayla, kristal alan etkisinden dolayı $|JJ_z>$ dalga fonksiyonu $|\Gamma M_\Gamma>$ dalga fonksiyonu şeklinde temsil edilebilir. Böylece komutatif operatörler seti H_K, Γ, Γ_z, (P) düzeninde verilir. Kristal simetrisi, simetri merkezine sahipse P parite operatörü set içinde yerini alır. Kristal alan hamiltoniyeni, kristal grubunun inversiyon işlemi altında değişmediği zaman, sadece eş pariteli hallere bağlı olur.

Sistemin hal fonksiyonu, kristal alan hamiltoniyeninden önce D_J temsilinin bir bazıdır. Bu fonksiyonların kullanılmasıyla kristal alan hamiltoniyen matrisi oluşturulur. Bu matrisin köşegenleştirilmesiyle uygun özdeğerler ve özfonksiyonlar bulunur. Bir D_J temsilinin bir çok sayıda Γ_i hallerine yarılmasıyla, H_K matrisi kısmen köşegenleştirilebilinir. Bu durumda H_K hamiltoniyeni, eşit veya farklı J çok katlılarından sağlanan aynı Γ, M_Γ, (P) sayılarıyla uyumlu iki hal arasında matris elemanlarına sahip olur.

II.4.2.1. Zayıf Şiddetde Kristal Alana Uygulamalar

Bu bölümde uygulamalarımıza başlamadan önce bir kristal alanda atomik terimlerin nasıl bir halde yarılması gerektiğini belirlemek için aşağıdaki işlemler sırasıyla uygulanır [52].

a. Kristal alanın simetrisini tanımlayan kompleks geometri belirlenir. Örneğin oktahedral bir kompleks durumunda geometri oktahedral bir alandır ve simetrisi O_h dir.
b. İlgili nokta grubunda terim için indirgenebilir temsili elde edilir.

c. İndirgenebilir temsil indirgenir ve elde edilen indirgenemez temsil, terimin yarılması ile oluşan enerji düzeylerinin simetrilerini verir. Bunlara terimin kristal alan bileşenleri denir.

i. Eğer J tamsayı değerleri alıyorsa :

Şimdi bir iyonun oktahedral simetrili bir siteyi işgal ettiğini düşünelim. Bu durumda oktahedral alanın simetrisi O_h dır. Yapılacak işlemleri azaltmak için O_h yerine O nokta grubu kullanılabilir. Bu nokta grubun simetri işlemleri E,$8C_3$, $6C_2$, $6C_4$, $3C_4^2 \equiv 3C_2^{II}$ dir. Oktahedral grubun karakter tablosu Tablo II.8 de verilmiştir.

Tablo II.8 O nokta grubu karakter tablosu

Gc≡O		E	3C2	6C4	$6C2^I$	8C3
A1	Γ_1	+1	+1	+1	+1	+1
A2	Γ_2	+1	+1	-1	-1	+1
E	Γ_3	+2	+2	0	0	-1
T1	Γ_4	+3	-1	+1	-1	0
T2	Γ_5	+3	-1	-1	+1	0

D_J gösteriminin karakterlerle olan ilgisi aşağıda verilen bağıntının kullanılmasıyla belirlenir.

$$X_j(\theta) = \frac{\sin\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)\theta\right]}{\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \qquad \text{(II. 8)}$$

Burada $X_j(\theta)$, C_n işlemlerinin indirgenebilir gösterimdeki karakter ifadesidir. j: terimin toplam yörünge açısal momentum kuantum sayısıdır. θ ise dönme açısı olup $\theta = \frac{2\pi}{n}$ şeklinde verilir. E özdeşlik (kimlik) işlemi için $\theta = 0$ oldugundan, (II.8) bağıntısı tanımsız olur. Fakat Hospital kuralının uygulanmasıyla,

$$\lim_{\theta\to\infty} X(E) = \frac{\sin\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)\theta\right]}{\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} = 2\mathrm{J}+1 \qquad \text{(II. 9)}$$

ifadesi elde edilir. Şimdi J = 3 için simetri işlemlerinin karakterleri bu durumda *X(E)= +7, X(C_3)= +1, X(C_2)= -1, X(C_4)= -1, X(C_2')= -1* şeklinde bulunur.

$$DJ = C1\Gamma1 + C2\Gamma2 + \ldots\ldots \qquad \text{(II. 10)}$$

$$C_j = \frac{1}{g}\sum_R X(R)^* X_j(R) \qquad \text{(II. 11)}$$

ifadelerinin kullanılmasıyla da Γ_i hallerinin indirgenebilir gösteriminin indirgeme işlemleri belirlenebilir. Burada g simetri işlemlerinin sayısıdır ve O nokta grubu için değeri 24 tür.

n(Γ_1) =

$$\frac{1}{24}[1(+1)(+7) + 8(+1)(+1) + 6(+1)(-1) + (6)(+1)(-1) + 3(+1)(-1)] = 0$$

n(Γ_2) =

$$\frac{1}{24}[1(+1)(+7) + 8(+1)(+1) + 6(-1)(-1) + (6)(-1)(-1) + 3(+1)(-1)] = 1$$

n(Γ_3) =

$$\frac{1}{24}[1(+2)(+7) + 8(-1)(+1) + 6(0)(-1) + (6)(0)(-1) + 3(+2)(-1)] = 0$$

n(Γ_4) =

$$\frac{1}{24}[1(+3)(+7) + 8(0)(+1) + 6(-1)(-1) + (6)(+1)(-1) + 3(-1)(-1)] = 1$$

n(Γ_5) =

$$\frac{1}{24}[1(+3)(+7) + 8(0)(+1) + 6(+1)(-1) + (6)(-1)(-1) + 3(-1)(-1)] = 1$$

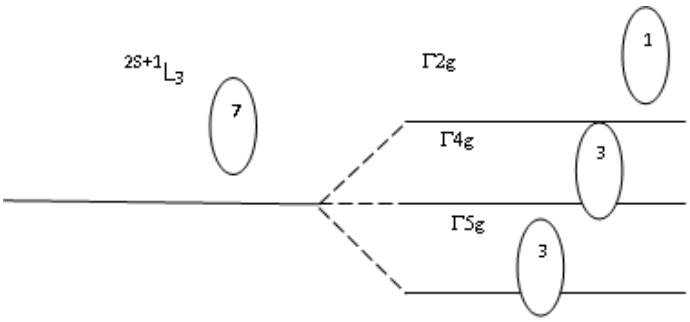
Bu sonuçlar $\Gamma_j = \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5$ şeklinde indirgendiğini gösterir. Diğer bir ifadeyle J = 3 terimi üç enerji düzeyine yarılmaktadır. Benzer işlemler ile bazı J terimleri için bulunan indirgenebilir gösterimler ve kristal alan bileşenleri aşağıdaki Tablo II.9 da verilmiştir.

Tablo II.9 O nokta simetri grubu için J terimleri için bulunan indirgenebilir gösterimler ve kristal alan bileşenleri

Terimler (D_J)	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2 \equiv 3C_2^{II}$	Bileşenler
J=0	+1	+1	+1	+1	+1	Γ_1
J=1	+3	0	-1	+1	-1	Γ_4
J=2	+5	-1	+1	-1	+1	$\Gamma_3+\Gamma_5$
J=3	+7	+1	-1	-1	-1	$\Gamma_2+\Gamma_4+\Gamma_5$
J=4	+9	0	+1	+1	+1	$\Gamma_1+\Gamma_3+\Gamma_4+\Gamma_5$
J=5	+11	-1	-1	+1	-1	$\Gamma_3+2\Gamma_4+\Gamma_5$
J=6	+13	+1	+1	-1	+1	$\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_3+\Gamma_4+2\Gamma_5$

Tablodaki veriler O nokta grubunun simetri türleridir. O_h nokta grubunun O grubundan temel farkı, simetri merkezi içermesidir. Simetri merkezi içeren nokta gruplarında türetilen terimlerin kristal alandaki bileşenler için g/(+) alt indisi kullanılır. Örneğin oktahedral alan J =3 terim bileşenleri $\Gamma_{2g} + \Gamma_{4g} + \Gamma_{5g}$ ile verilir. Genel olarak simetri merkezi içeren nokta gruplarında j değeri çift sayı olan orbitallerden türetilen terimlerin kristal alan bileşenleri g alt indisi ile gösterilirken tek sayı olan orbiteller için ise u alt indisi kullanılır.

Kristal alanda terimlerin katlılıkları değişmez. Tablo II.9 dan görüldüğü gibi J =1 den büyük olan değerler O_h simetrisinde yarılmaya uğrarlar. Sonuç olarak J = 3 değerine sahip bir atom oktehedral bir kristal alanda Şekil II.15 deki gibi stark seviyelerine yarılır. Yuvarlak içindeki ifadeler seviyelerin toplam dejenereliklerini vermektedir.



Şekil II.15 J = 3 değerine sahip bir atomun kristal alanda stark seviyeleri

ii. Eğer J yarı tamsayılı değerleri alıyorsa :

Bu durumda D_J gösterimi çift derecelidir veya çift değerlidir. Kristal alan pertürbasyonundan dolayı D_J nin çift değerli gösterimleri ayrışırlar. Aşağıdaki tablo II.10 oktahedral çift grubun karakter tablosunu göstermektedir.

Tablo II.10 Oktahedral çift grubun karakter tablosu

$G_c = O'$	**E**	**E-**	**$3C_2$**	**$3C_2'$**	**$6C_4$**	**$6C_4$-**	**$6C_2$**	**$6C_2'$**	**$8C_3$**	**$8C_3$-**
A_1 Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_2 Γ_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
E Γ_3	2	2	2	2	0	0	0	0	-1	-1
T_1 Γ_4	3	3	-1	-1	1	1	-1	-1	0	0
T_2 Γ_5	3	3	-1	-1	-1	-1	1	1	0	0
$E_{1/2}$ Γ_6	2	-2	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	1	-1
$E_{5/2}$ Γ_7	2	-2	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	1	-1
C Γ_8	4	-4	0	0	0	0	0	0	-1	1

Tablo II.11 O' grubunun işlemleri için çift boyutlu D_J gösteriminin indirgenir karakterleri

.

Terimler	E	E-	$3C_2$	$6C_4$	$6C_4$-	$6C_2'$	$8C_3$	$8C_3$-
$D_{1/2}$	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	1	-1
$D_{3/2}$	4	-4	0	0	0	0	-1	1
$D_{5/2}$	6	-6	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0
$D_{7/2}$	8	-8	0	0	0	0	1	-1
$D_{9/2}$	10	-10	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-1	1
$D_{11/2}$	12	-12	0	0	0	0	0	0

Oktahedral simetrili kübik bir örgüde bir atomun terim yarılmaları O' grubunun işlemleri için çift boyutlu D_J gösteriminin indirgenebilir karakterleri Tablo II.11 de olduğu gibi bulunur. Bu durumda işlem sayısı g = 48 olur.

$$X_j(\theta + 2\pi) = (-1)^{2j} \frac{\sin\left[\left(j + \frac{1}{2}\right)\theta\right]}{\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \qquad \text{(II. 12. a)}$$

$$DJ = C1\Gamma1 + C2\Gamma2 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad \text{(II. 12. b)}$$

$$C_j = \frac{1}{g}\sum_R X(R)^* X_j(R) \qquad \text{(II. 13)}$$

formüllerinin uygulanmasıyla

$D_{3/2} = \Gamma_8$

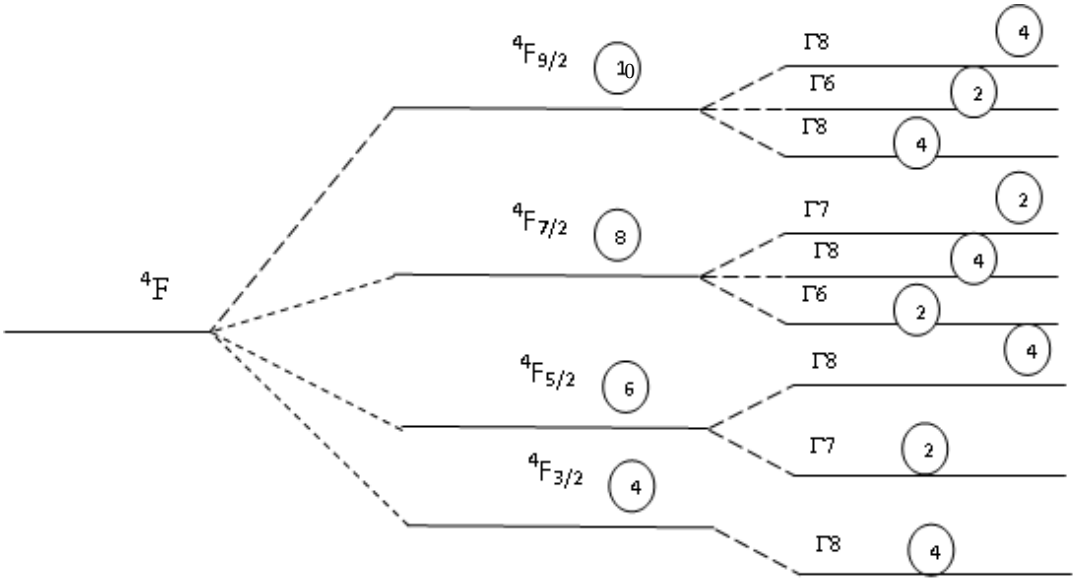
$D_{5/2} = \Gamma_7 + \Gamma_8$

$D_{7/2} = \Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$

$D_{9/2} = \Gamma_6 + 2\Gamma_8$

$D_{11/2} = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$ yarılmaları bulunur.

Örnek olarak bir atom L = 3 ve S = 3/2 kuantum sayılarına sahip olsun. Spin orbit etkileşmesinin sonucu olarak farklı J halleri ortaya çıkacaktır. Bunlar $J_{3/2}$, $J_{5/2}$, $J_{7/2}$, $J_{9/2}$ halleridir. Bu haller Şekil II.16 daki gibi stark yarılmalarıyla sonuçlanır.



Şekil II.16 $J_{3/2}$, $J_{5/2}$, $J_{7/2}$, $J_{9/2}$ hallerinin stark yarılmaları

Genel olarak farklı simetrilerin kristal alanları içindeki stark seviyelerinin sayısı, zayıf kristal alanda J kuantum sayısına bağlıdır ve grup teorisinin metotlarının kullanılmasıyla belirlenir. Nadir toprak iyonlarının (RE^{+3}), konak malzeme içinde zayıf kristal alanla etkileşmesinden dolayı bunların J kuantum sayıları farklı simetriler içinde stark seviyelerine yarılır. Bunlar Kaminski'nin "Crystalline Lasers : Physical Processes and Operating Scheme" başlıklı kitabında Tablo II.12 de olduğu gibi verilir [55].

Tablo II.12 Verilen bir simetri kristal alanı içindeki RE^{+3} iyonları için J çok katlıların stark seviyelerine yarılması

		J	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
Yerel Simetri	**Schönflies Sembolleri**	**2J+1**	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Kübik	O_h, T_d, O, T_h, T		1	1	2	3	4	4	5	6	7
Hegzagonal	D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, C_{6h},C_{3h},C_6		1	2	3	5	6	7	9	10	11
Trigonal	D_{3d}, C_{3v}, D_3, C_{3i}, C_3		1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tetragonal	D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4, C_{4h}, S_4,C_4		1	2	4	5	7	8	10	11	13
Ortorombik	D_{2h}, C_{2v}, D_2		1	3	5	7	9	11	13	15	17
Monoklinik	C_{2h}, C_s, C_2		1	3	5	7	9	11	13	15	17
Triklinik	C_i, C_1		1	3	5	7	9	11	13	15	17
		J	**1/2**	**3/2**	**5/2**	**7/2**	**9/2**	**11/2**	**13/2**	**15/2**	**17/2**
		2J+1	2	4	6	8	10	12	14	16	18
Kübik	O_h, T_d, O,T_h,T		1	1	2	3	3	4	5	5	6
Diğer Düşük Simetriler			1	2	3	4	5	6	7	8	9

II.5. SOĞURMA ve EMİSYON BANT ŞİDDETLERİ

Optik spektrum aktif merkezin enerji seviyeleri arasında geçişlerle sonuçlanır. Örneğin soğurma spektrumu taban enerji seviyesi ve farklı uyarılmış enerji seviyeleri arasında gerçekleşen farklı geçişler ile ilgilidir. Herbir dalgaboyu için soğurma katsayısı ilgili geçişin geçiş olasılığıyla orantılıdır.

II.5. 1. Soğurma Olasılığı

Optik bir geçişin olasılığı, **i** ilk halinden uyarılmış **s** son haline geçişin olasılığı $|\langle\psi_s|H|\psi_i\rangle|$ ile orantılıdır. Burada dalga fonksiyonları $\psi_i \, ve \, \psi_s$ taban ve uyarılmış hal öz fonksiyonlarıdır. H ise gelen ışık ile sistem arasındaki etkileşme hamiltoniyedir. Genel olarak H hamiltoniyenini gelen dalganın frekansına eşit ω frekansında zamanla değişen sinüssel bir fonksiyon şeklinde tanımladığımızda ifade $H = H_o \sin(\omega t)$ şeklinde verilir. Bu durumda zamana bağlı pertürbasyon teorisini sistemimize uygulayarak geçiş olasılığı,

$$P_{is} = \frac{\pi}{2\hbar^2}\left|H_o^{is}\right|^2 \delta(\Delta\omega) \qquad (\text{II. } 14)$$

şeklinde bulunur. Burada $H_o^{is} = \langle\psi_s|H_o|\psi_i\rangle$ dir. $\delta(\Delta\omega) = \delta(\omega - \omega_o)$ ise sadece $\omega = \omega_o$ karşı gelen monokromatik radyasyon için olası geçişi temsil eden delta fonksiyonudur. Genelde optik bantlar tanımlı şekiller gösterdiği için bu delta fonksiyonu, fiziksel olarak kabul görmez. Bu yüzden g(ω) çizgi şekil fonksiyonları delta fonksiyonunun yerini alır. Eğer geçiş, bir elektrik dipol geçişi ise etkileşme hamiltoniyeni $H = \vec{p}.\vec{E}$ şeklinde yazılır. Burada $\vec{p}$ elektrik dipol momenti ve $\vec{E}$ ise radyasyonun elektrik alanıdır. Elektrik dipol momenti $\vec{p} = \sum_i e\,\vec{r}_i$ şeklinde ifade edilir. Burada $\vec{r}_i$ i.değerlik elektronun konumunu verir. Toplam dipol moment bütün değerlik elektronları üzerinden alınır. Normalde optik geçişlerde sadece bir elektron halini değiştirdiğinden dolayı $\vec{r}_i = \vec{r}$ ve $\vec{E} = \vec{E}(r,t)$şeklinde yazılır. Elektromanyetik dalganın dalga boyu atomik boyutlara kıyasla çok büyük olduğundan (optik aralıkta en kısa dalga boyu 200nm civarında iken atomik boyutlarda bu 0,1nm mertebesindedir.) elektrik alan atomik hacim içinde değişikliğe uğramaz ve böylece $\vec{E} \cong \vec{E}(0,t) = \vec{E}_o \sin\omega t$ şeklinde yazılabilir.

Bu durumda bir geçişin hamiltoniyenini $H_o^{is} = \vec{E}_o . \vec{\mu}_{is}$ ifadesiyle yazabilir. Burada $\vec{E}_o$ çekirtekteki alan değerini ve $\vec{\mu}_{is}$ ise elektrik dipol momentin matris elemanlarını temsil eder ve (II.15) denklemi ile ifade edilir.

$$\vec{\mu}_{is} = \langle \psi_s | e\vec{r} | \psi_i \rangle = e \int \psi_s^* \, \vec{r} \, \psi_i \, dV \qquad \text{(II. 15)}$$

Eğer, $\vec{E}_o$ ve $\vec{\mu}_{is}$ arasında bir θ açısı varsa (II.14) denkleminin matris elemanlarının karesi $\left|H_o^{is}\right|^2 = E_o^2 |\mu_{is}|^2 cos^2\theta$ şeklinde yazılır. Burada $\vec{\mu}_{is}$ kompleks bir vektör olduğundan $|\mu_{is}|^2 = \vec{\mu}_{is}^* . \vec{\mu}_{is}$ ifadesi şeklinde yazılabilir. Eğer gelen dalganın, $\vec{E}_o$ yönünde rastgele dağılımlı $\vec{\mu}_{is}$ vektörleriyle etkileştiği düşünüldüğünde yukarıdaki ifade bütün olası yönelimlerin ortalaması üzerinden alındığı zaman $\langle cos^2\theta \rangle = 1/3$'e eşit olur. Böylece iki seviyeli merkezin soğurma olasılığı için en genel ifade,

$$P_{is} = \frac{\pi}{3n\varepsilon_o c_o \hbar^2} I |\mu_{is}|^2 \delta(\Delta\omega) \qquad \text{(II. 16)}$$

haline dönüşür. Burada $I = \frac{1}{2} n c_o \epsilon_o E_o^2 = \frac{c_o \rho}{n}$ ile tanımlı gelen radyasyonun şiddetidir. ρ ise $\rho = \frac{1}{2} n^2 \epsilon_o E_o^2$ şeklinde tanımlı olarak verilen gelen elektromanyetik dalganın enerji yoğunluğudur. c_o: ışığın boşluktaki hızı, n: soğurucu ortamın kırılma indisi, ve ϵ_o: boşluğun elektriksel geçirgenliğidir.

(II.16) no'lu ifade geçiş olasılığının gelen ışığın şiddetine ve μ_{is} matris elamanlarına olan bağlılığını gösterir. $|\vec{\mu}_{is}| = |\vec{\mu}_{si}| = |\vec{\mu}|$ olduğundan sonuçta i ve s enerji seviyeleri, arasında soğurma geçişi ve uyarmalı emisyon geçişi olasılıkları birbirine eşittir ve $P_{is} = P_{si} = P$ şeklinde yazılır.

II.5.2. İzinli Geçişler ve Seçim Kuralları

Belirli bir geçişin olasılığı elektrik dipol momentin matris elemanlarına bağlıdır. Bu geçişler, gelen radyasyonun elektrik alanıyla elektrik dipol elemanının etkileşmesi sonucunda gerçekleşir ve elektrik dipol geçişleri olarak isimlendirilir. Elektrik dipol geçişleri $\mu \neq 0$ durumunda izinlidirler. Denklem (II.15) ifadesindeki

r operatörü tek paritelidir. Bu tek pariteden dolayı μ matris elemanı, aynı pariteye sahip dalga fonksiyonları için sıfır olur. Yani Denklem II.15 içindeki integral terimi r ve – r noktasında bu iki katkının toplamı şeklinde yazılabilir. Aynı pariteye sahip dalga fonksiyonları için bu katkılar zıt ama eşittir. Bunun sonucunda da $\mu = 0$ olur. Genel bir ifadeyle, ilk ve son hallerin dalga fonksiyonları aynı pariteye sahip değilse geçişler izinlidir aksi halde aynı pariteye sahipse geçişler izinli değildir. Kuantum mekaniğinde bir halin paritesi $(-1)^{L}$ tanımı ile verilir. Burada L yörünge kuantum sayısıdır. Yani bu kuantum mekaniğinde Laporte seçim kuralı olarak bilinir. Fakat bu yasa bazı kristallerdeki optik merkezler için başarılı değildir.

Soğurma ya da emisyon bantlarında elektrik dipol geçişlerine yasaklı bir geçiş durumunda manyetik dipol geçişleri de gözlenir. Bu durumda geçiş gelen radyasyonun manyetik alanıyla merkezin etkileşmesinden kaynaklanır. Etkileşme hamiltoniyeni $H = u_m . B$ şekliyle tanımlanır. Burada u_m manyetik dipol momenti ve B ise radyasyonun manyetik alanıdır.

Elektrik dipol geçişle manyetik dipol geçişin olasılıklılarını oranladığımız zaman manyetik dipol geçişleri, elektrik dipol geçişlerinden 10^5 kat daha zayıf olduğu görülür. Yinede elektrik dipol geçişlere yasaklı ışımalı bir geçiş olduğu zaman, geçiş manyetik dipol geçişi olabilir. Gerçekte manyetik dipol momenti çift pariteli ($u_m(r) = u_m(-r)$) bir fonksiyondur. Bu sonuca göre manyetik dipol geçişler aynı pariteli haller arasında izinli iken zıt pariteli haller arasında ise yasaklı hal alır.

Genel bir değerlendirme de, yasaklı bir elektrik dipol geçişi bir izinli manyetik dipol geçişe karşı geliyorken izinli bir elektrik dipol geçişi de yasaklı bir manyetik dipol geçişe karşı gelir. Serbest iyonların elektronik konfigürasyonları (s,p,d…) arasındaki seçim kurallarına ilaveten elektron-elektron ve sipin orbit etkileşmelerinden kaynaklanan seçim kurallarını da dikkate alınması durumunda, ^{2S+1}L terimleri için (burada S ve L kuantum sayılarıdır.) $\Delta S = 0$ ve $\Delta L \neq 0$ durumlarında geçişler izinlidir. $^{2S+1}L_J$ hallerinde ise seçim kuralları $\Delta J = \pm 1,0$ durumlarında geçişler izinli, ancak, $J = 0$ durumunda yasaklıdır.

II.5.3. Einstein Katsayıları

İki enerji seviyeli bir sistemin duvarları sabit bir T sıcaklığında tutulan bir karacisim kovuğuna yerleştirildiğini düşünelim. Sistem termal dengeye ulaştığı zaman ρ_ω ile tanımlı, emisyon enerji yoğunluğunun spektral dağılımı Planck'ın formülüyle verilir.

$$\rho_\omega = \frac{\hbar\omega^3 n^3}{{c_o}^3\pi^2}\,\frac{1}{e^{\hbar\omega/kT}-1} \qquad (\text{II.}17)$$

ve $\omega, \omega + d\omega$ aralığındaki enerji yoğunluğu ise $\rho_\omega d\omega$ ile temsil edilir. Sistem dengede olduğunda, birim zamanda i $\rightarrow$ s ye olan soğurma geçişlerinin sayısı, s $\rightarrow$ i ye olan emisyon geçişlerinin sayısına eşit olmalıdır. Yani ışık madde etkileşme sürecini göz önünde bulundurulduğunda, dengedeki sistemin soğurma oranı emisyon oranına (kendiliğinden ve indüklemeli emisyon) eşit olmalıdır. Bu eşitlik (II.18) denklemi ile verilir.

$$B_{is}\rho_{\omega_o}N_i = B_{si}\rho_{\omega_o}N_s + AN_s \qquad (\text{II.}18)$$

Burada ω_o, sistemin geçiş frekansıdır. N_i ve N_s ise sırasıyla başlangıç ve son seviyelerin denge durumundaki populasyonlarıdır. A, B_{is} ve B_{si} Einstein katsayıları olup sırasıyla kendiliğinden yayılma, soğurma ve indüklemeli yayılma olasılıklarıdır. Böylece soğurma ve indüklemeli (stimulated) yayılma olasılıkları,

$$P_{is} = B_{is}\rho_{\omega_o} \qquad (\text{II.}19.\text{a})$$

$$P_{si} = B_{si}\rho_{\omega_o} \qquad (\text{II.}19.\text{b})$$

şeklinde ifade edilir. Şimdi $\frac{N_s}{N_i} = e^{\hbar\omega_o/kT}$, Boltzman populasyon dağılımı da hesaba katıldığı zaman, (II.18) denklemi yeniden aşağıdaki gibi düzenlenir.

$$\rho_\omega = \frac{A}{B_{is}e^{\hbar\omega/kT} - B_{si}} \qquad (\text{II.}20)$$

Bu ifade denklem (II.17)'deki Planck formülüyle kıyaslandığı zaman Einstein katsayıları arasında aşağıda verilen iki bağıntıya ulaşılır.

$$B_{is} = B_{si} = B \qquad (II.21)$$

$$\frac{A}{B} = \frac{\hbar\omega_o^3 n^3}{\pi^2 c_o^3} \qquad (II.22)$$

Denklem (II.21) soğurma ve uyarmalı yayılma olasılıkları arasında eşitliği gösterir. Denklem (II.22) ise kendiliğinden geçişin indüklenmiş geçişe oranını verir. Einstein'in B katsayısı bilindiği zaman kendiliğinden geçiş olasılığı A hesaplanabilir. İki seviyeli sistemin geçiş olasılığı,

$$P = \frac{\pi}{3n^2\varepsilon_o\hbar^2}|\mu|^2\rho_{\omega_o} \qquad (II.23)$$

şeklinde tanımlı olduğundan, (II.19.a,b) ve (II.21) denklemlerinin(II.23) denkleminde değerlenderilmesiyle,

$$B = \frac{\pi}{3n^2\varepsilon_o\hbar^2}|\mu|^2 \qquad (II.24)$$

ifadesi elde edilir. Denklem (II.24) de verilen Einstein'in B katsayısını (II.22) denklemi ile değerlendirilmesi sonucu kendiliğinden yayılma olasılığı,

$$A = \frac{n\omega_o^3}{3\pi\varepsilon_o c_o^3}|\mu|^2 \qquad (II.25)$$

denklemiyle ifade edilir. Burada ω_o: sistemin geçiş frekansını temsil eder. Bu denklemde görüldüğü gibi kendiliğinden yayılmanın geçiş olasılığı $|\boldsymbol{\mu}|^2$ ile orantılıdır. Böylece soğurma ve indüklemeli yayılmada bahsettiğimiz seçim kuralları bu durumda da geçerlidir. Ayrıca A kendiliğinden yayılma olasılığı'nın ω_o^3 ile

orantılı olması, iki enerji seviyeli sistemimin arasında küçük bir enerji aralığı için ışımalı yayılma oranınında küçük olmasıyla sonuçlanır. Böyle bir durumda da ışımasız süreçler etkin olabilir.

II.5. 4. Geçiş Olasılıkları Üstünde Kristalin Etkisi

Bir önceki kısımda emisyon geçiş olasılıkları seyreltik bir ortam için geçerlidir. Oysa yoğun bir ortamda örneğin bir kristal ortamında uygun bir E_{yerel} alan (gelen elektromanyetik dalga nedeniyle soğurma merkezinin değerlik elektronları üzerine etki eden alan) düzeltmesine ihtiyaç duyulur. Bu elektrik alan E_o dış elektrik alanından farklı olabilir. Bu etki hesaba katıldığı zaman $|\vec{\mu}|^2$ ifadesi $\left(\frac{E_{yerel}}{E_o}\right)^2 |\mu|^2$ şeklinde ele alınır. Yüksek simetriye sahip kristaller içindeki iyonlar için düzeltme faktörü $\frac{\vec{E}_{yerel}}{\vec{E}} = (n^2+2)/3$ ile ifade edilir [56]. Burada n ortamın kırılma indisidir. Bu düzeltme faktörü düşük simetrili merkezler için kesin geçerli olmamasına rağmen yinede bu merkezler için sıkça kullanılan bir ifadedir. Böylece kendiliğinden geçiş olasılığının yen ifadesi,

$$A = \frac{n\omega_o^3}{3\pi\varepsilon_{o\hbar}c_o^3}\left(\frac{E_{yerel}}{E_o}\right)^2 |\mu|^2 \qquad (\text{II. } 26)$$

halini alır. İkinci bir etki ise kristal içindeki merkezleri ilgilendirir yani $\boldsymbol{\mu}$ matris elamanının değerlendirmek için ihtiyaç duyulan taban ve uyarılmış hallerin öz fonksiyonları serbest iyon halinde olduğu gibi kristal içinde de uzun ömürlü değildir. Bu yüzden önceki kısımda verilen seçim kuralları grup teorisinin kurulmasıyla yeniden oluşturulur.

II.5. 5. Ossilatör Şiddeti

Soğurma spektrumu ile $|\mu|^2$ arasında bir bağıntıda, soğurma spektrumunun altında kalan alanın $|\mu|^2$ ve N soğurucu merkezlerin sayısı ile orantılı olmasıdır. Bu ilişkiyi oluşturmak için boyutsuz bir f niceliği kullanılır ve ossilatör şiddeti olarak adlandırılır. Bu durumda ossilatör şiddeti,

$$f = \frac{2m\overline{\omega_o}}{3\hbar e^2}|\mu|^2 \qquad (\text{II. } 27)$$

bağıntısı ile ifade edilir.

Burada m, elektron kütlesi ve ω_o ise soğurma pikindeki gözlenen geçişin frekansıdır. Klasik olarak f ossilatör şiddeti, dielektrik dipol yaklaşımında, radyasyon alanı tarafından uyarılabilen elektrik dipol ossilatörlerinin sayısını temsil eder. Kuvvetli izinli geçişler için (II.26) ile (II.27) denklemlerinden kendiliğinden geçiş olasılığı,

$$A = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\frac{2\omega_o^2 e^2}{mc_o^3}\left[\left(\frac{E_{yerel}}{E_o}\right)^2 n\right] f \qquad (II.28)$$

şeklinde ifade edilir. Soğurma spektrumu altında kalan alan ile kendiliğinden geçiş olasılılığı A ve soğurucu merkezler arasındaki ilişki $\int \alpha(\omega)d\omega = \frac{N\pi^2 {c_o}^2}{n^2\omega_o^2} A$ bağıntısı ile verilir. Böylece soğurma spektrumunun altında kalan alan ile ossilatör şiddeti arasındaki bağıntı,

$$\int \alpha(\omega)d\omega = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\frac{2\pi^2 e^2}{mc_o}\left[\left(\frac{\vec{E}_{yerel}}{\vec{E}}\right)^2 \frac{1}{n}\right] fN \qquad (II.29)$$

denklemiyle ifade edilir.

Yüksek simetriye sahip kristaller içindeki iyonlar için düzeltme faktörü $\frac{\vec{E}_{yerel}}{\vec{E}} = (n^2{+}2)/3$ ile tanımlıdır. Böylece ilgili fiziksel sabitlerin değerleri kullanıldığında ifade,

$$N(cm^{-3})f = 54{,}1\frac{n}{(n^2+2)^2}\int \alpha(\omega)(cm^{-1})d\omega \qquad (II.30)$$

şekline dönüşür.

Bu da elektrik dipol soğurma süreçleri için Smakulanın formülü olarak bilinir [51]. Bu verilen bir sistemin soğurma spektrumundan ossilatör şiddetini deneysel olarak belirlemede faydalı bir denklemdir.

II.6. DİNAMİK ETKİLEŞME

Statik bir örgü içinde yer alan optiksel aktif merkez tanımlamasında A ve B iyonlarının denge konumları sabittir. Yani *statik etkileşmede* AB_6 optik merkezinin enerji seviyelerinin belirlenmesinde, A-B aralığındaki **a** (örgü sabiti) mesafesinin sabit kaldığı ve örgünün titreşim hareketi yapmadığı düşünülür. Ancak gerçek bir kristalde, merkez titreşen bir örgünün parçasıdır. Bu yüzden A'nın çevresi statik olamaz ve A iyonu örgü titreşimlerinin olası genel modları içine katılabilir.

Optik spektrum üzerinde dinamik etkileri açıklamak için A iyonunun titreşen örgü ile bağdaştığı (coupling) düşünülebilir. Bunun anlamı komşu B iyonlarının, bazı ortalama konumlar civarında titreşebilmesidir. Bu titreşimler, A iyonunun elektronik halinde bir değişikliğe etki edebilir. Dolayısıyla B ligand iyonlarının yeni ortalama konumlara geçmesi ile A iyonun elektronik halinin değişmesi buna örnek olarak verilebilir. İyon−örgü bağdaşımı (ion-latice coupling) dikkate alındığı zaman, statik hamiltoniyen terimine, örgü titreşimlerinin kinetik ve potansiyel enerjilerininde eklenmesi gerekir. Bu durumda hamiltoniyenin yeni ifadesi,

$$H = H_{si} + H_{KA} + H_L \qquad (\text{II}.31)$$

şeklinde verilir. Burada H_{si} serbest iyon hamiltoniyeni, H_{KA} kristal alan hamiltoniyeni ve H_L ise örgü (latis) titreşimlerinin hamiltoniyenidir. Bu durumda,

$$H_{KA} = H_{KA}(r_i, R_L) \qquad (\text{II}.32)$$

kristal alan hamiltoniyeni, A iyonunun değerlik elektronlarının koordinatlarına (r_i) ve B iyonlarının koordinatlarına (R_L) bağlı olur. Sonuç olarak statik duruma göre kristal alan terimi, elektronik ve iyonik hareketlerin bir çifti olarak ifade edilir. Bu durumda öz fonksiyonlar elektronik ve iyonik koordinatların bir fonksiyonu olur.

$$\psi \equiv \psi(r_i, R_L), \quad AB_6\ molek\ddot{u}l\ddot{u}\ i\c{c}in\ \ (L = 1,2,3 \ldots 6) \qquad (\text{II}.33)$$

Böylece, $H\psi = E\psi$ Schrödinger denkleminin çözümü şimdi daha çok karmaşık olur. Bu karmaşıklığı kolaylaştırmak için farklı bağdaşım şiddetlerini kapsayan iki farklı yaklaşım öne sürülür.

II.6.1. Zayıf Bağdaşım (Weak Coupling)

A iyonu ve örgü arasında zayıf bağdaşım durumunda kristal alan hamiltoniyeni çok zayıftır. Bundan dolayı, elektronik ve iyonik hareketler pratik oarak birbirinden bağımsız olur. Bu yaklaşımda kısmen de olsa, zayıf kenar bandları uyumlu bir elektronik geçişlere ilave olarak gözlenebilir. Bu bantlar, A iyonun örgü titreşim hareketi içine katılmasından kaynaklanır.

II.6.2. Güçlü bağdaşım (Strong Coupling)

Bu yaklaşımda, band şekli güçlü bir şekilde etkilenir. Bu durumda konfigürasyonel koordinat modeli hesaba katılır. Bu model genelde soğurma ve emisyon bantlarının arasında stokes kaymasını açıklamak içinde kullanılır. Konfigürasyon koordinat modeli iki temel yaklaşıma dayanır.

i. Born- Oppenhiemer yaklaşımı (*Adyabatik yaklaşım*):

Bu yaklaşımda iyonların, değerlik elektronlarına kıyasla çok yavaş hareket ettikleri düşünülür. Böylece verilen bir çekirdek koordinatında elektronik hareket gerçekleşir (yani elektronlar çekirdek konumları içindeki değişimleri hissetmeksizin hareket ederler). Bu yaklaşımda çekirdek kütlesinin, elektron kütlesinden ağır olmasından dolayı, çekirdeğin çok daha yavaş zaman ölçeğinde hareket ettiği hesaba katılır. Adyabatik yaklaşım, çekirdeğin ve elektronların hareketlerini birbirinden bağımsız olarak ele alır. Elektronik enerji A-B iyonları aralığının bir fonksiyonu olarak çizilebilir. Diğer bir ifadeyle bunun anlamı öz fonksiyonların,

$$\psi = f(r_i, R_L)\chi(R_L) \qquad (\text{II}.34)$$

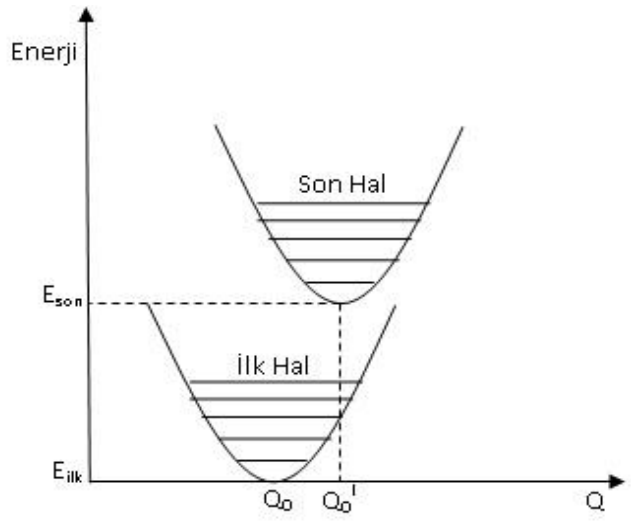
şeklinde işleme sokulabilir olmasıdır. Burada, $f(r_i, R_L)$ statik durum için R_L koordinatlarında elektronik fonksiyonları tanımlarken, $\chi(R_L)$ ise iyonların hareketinin hesaba katılmasıyla ortaya çıkan titreşimsel dalga fonksiyonlarıdır.

ii. Konfigürasyonel Mod (Breathing mode) :

Bu yaklaşım, olası bir çok titreşim modlarının yerine sadece bir temsili titreşim modunun dikkate alınmasını kapsar. Bu yaklaşımda, nefes modu (breathing mode) seçimi kullanılır ki, B ligand iyonları A merkez iyonu civarında radyal olarak titreşirler. Bunun sonucunda, çekirdek koordinatlarından sadece birine ihtiyaç duyulur ve bu durum konfigürasyonel mod (Q) olarak tanımlanır. Bu mod A-B iyonları arası mesafeyle uyumludur. Bununla birlikte bir kristal içinde titreşim modlarının sayısı çok olduğundan, konfigürasyonel koordinat bu modlardan sadece birinin ortalama genliğini veya birkaçının liner kombinasyonlarını temsil eder. Her bir durum için, (II.33) denkleminin özfonksiyonları basit bir şekilde,

$$\psi = f(r_i, Q)\chi(Q) \qquad (\text{II}.35)$$

ifadesine dönüşür. Tek koordinatlı dinamik merkezin Schrödinger denkleminin çözümü diyagramatik olarak, taban (ilk) ve uyarılmış (son) haller için potansiyel enerji eğrilerini öne sürer. Böyle bir diyagram konfigürasyonel koordinat diyagramı olarak adlandırılır [51].



Şekil II.17 Konfigürasyonel koordinat diyagramı

Diyagramdaki eğriler iyonlar arasındaki etkileşme potansiyel enerjisini (Morse potansiyeli) temsil ederken, her bir eğri üzerindeki kesikli yatay çizgiler izinli enerjilerin bir setini yani fonon hallerini temsil eder. Q_o ve Q_o^1 denge konumu koordinatları taban ve uyarılmış haller için farklıdır. Denge koordinatlarına yakın mesafelerde harmonik osilatör yaklaşımına göre iyonlar arası potansiyel eğrileri parabolik eğriye meyillidir. Bu yaklaşımda B iyonları denge konumları etrafında harmonik hareket ederlerken, iyonlar arası $E_{ilk}(Q)$ ve $E_{son}(Q)$ potansiyel enerjileri,

$$E_{ilk}(Q) = E_{ilk} + \frac{1}{2}\mu\Omega_{ilk}^2(Q - Q_0)^2 \qquad \text{(II. 36)}$$

$$E_{son}(Q) = E_{son} + \frac{1}{2}\mu\Omega_{son}^2(Q - Q_0^1)^2 \qquad \text{(II. 37)}$$

şeklinde ifade edilir. Burada μ, titreşen etkin kütledir. Ω_{ilk} ve Ω_{son} ise taban ve uyarılmış hallerin karakteristik titreşim frekanslarıdır. Bu frekanslar farklı olabilir, yani merkez, taban ve uyarılmış hallerinde farklı frekanslarda titreşebilir. Her bir potansiyel eğrinin kesikli enerji seviyeleri yatay çizgiler olarak resmedilmiştir. Bu seviyeler bir harmonik osilatörün kuantalaşan enerji seviyeleri ile uyumludur. Ω frekanslı her bir harmonik osilatör için izinli fonon enerjileri,

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\Omega \qquad \text{(II. 38)}$$

şeklinde verilir. Burada n = 0,1,2.....N şeklinde tamsayı değerleri alır. Bu hallerin herbiri harmonik osilatör fonksiyonu $\chi(Q)$ ile tanımlıdır. N.titreşim halinde Q noktasında bir elektronun bulunma olasılığı bu fonksiyonun karesiyle orantılı olarak ifade edilir.

II.7. NADİR TOPRAK İYONLARINDA IŞIMASIZ GEÇİŞLER

Bir nadir toprak iyonunun, belirli bir uyarılmış enerji seviyesinden yönelen ışımalı emisyonun olasılığı, bu enerji seviyesi ile bu seviyenin hemen altındaki seviye arasındaki enerji aralığına kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Dieke diyagramına göre genelde geçişler, düşük enerji aralıklı enerji seviyelerinde çoğunlukla ışımasızken, geniş enerji aralıklıklarında ise ışımalıdır. Temelde bu görüş, (II.25)

denkleminde iki enerji seviye arasındaki geçiş oranının frekansın küpü ile orantılı olması esasına dayanır.

Bir RE^{+3} iyonunun enerji seviyesinden kaynaklı ışımasız geçiş oranı $A_{ışımasız}$, enerji aralığıyla kuvvetli bir şekilde ilişkilidir. Düşük iyon konsantrasyonlarına sahip farklı türden nadir toprak iyonlarının, farklı konak kristalleri içine katkılanmasında ki sistematik deneysel çalışmalar, fonon emisyon oranını veya çoklu fonon emisyon oranını, verilen bir enerji seviyesinden bir geçiş için enerji aralığı, aralık arttıkça üstel olarak azaldığını göstermiştir. [51]. Bu davranış,

$$A_{ışımasız} = A_0 \mathrm{e}^{-\alpha \Delta \mathrm{E}} \qquad (\mathrm{II}.39)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, A_0 ve α sabitleri sadece konak malzemeye bağlı sabitlerdir. ΔE ise enerji aralığını tanımlar.

Uyarılmış halin populasyonu, örgü titreşimleri boyunca enerjilerini kaybederek daha düşük enerjili seviyelere çabucak geçebilirler. Kuvvetli elektron-fonon etkileşmelerinden dolayı bu süreçler önem kazanır. Bu etkileşmelerde, asıl katkı yüksek enerjili fononlardan ($h\Omega_{max}$) gelir. Eğer p, ΔE enerji aralığını geçecek olan etkin fonon sayısı olarak tanımlanırsa

$$p = {}^{\Delta E}/_{h\Omega_{max}} \qquad (\mathrm{II}.40)$$

şeklinde ifade edilir. p fonon sayısı azaldıkça çoklu fonon (multiphonon) geçiş olasılığıda artar.

Bir sistemin titreşim frekansı bağ uzunluğuyla doğru, sistemin indirgenmiş kütlesiyle ters orantılıdır. Oksitler güçlü kovelant bağlara ve yüksek fonon frekanslarına sahip olduklarından dolayı daha büyük ışımasız geçiş oranlarına sahip olurlar. Silika camlarına daha ağır katyonların ilavesi durumunda konağın titreşim spektrumu değiştirebilir. Camlar daha etkin yüksek fonon frekansları ve daha güçlü elektron-fonon bağdaşımına sahip olduklarından dolayı, aynı komposizyonların kristallerinden daha büyük ışımasız oran değeri gösterebilirler [68].

II.8. JUDD-OFELT TEORİSİ

Bu teori konak malzeme (kristal veya cam) içindeki nadir toprak (RE^{+3}) iyonlarının enerji seviyeleri arasında, pariteye yasaklı elektrik dipol ışımalı geçiş olasılıklarını, lümünesans verimliliğini ve osilatör şiddetini kuantum mekaniksel ifadelerden hesaplanılmasını sağlayan ve yaygın olarak kullanılan yarı-ampirik bir yöntemdir.

Judd [57] ve Ofelt [58] çalışmalarında, elektirik dipol geçişler için (i) $4f^{n-1}5d$ uyarılmış elektronik konfigürasyonun dejenere olduğunu, (ii) uyarılmış elektronik konfigürasyonların ve J, J^I enerjili haller arasında eşit enerji farklılıkları olduğunu ve (iii) taban halinin bütün stark alt seviyelerinin eşit populasyona sahip olduğunu göz önünde bulundurarak aşağıda verilen bağıntıya ulaşmışlardır.

$$S_{t(ed)} = \frac{|\boldsymbol{\mu}|^2}{e^2} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left|\langle \psi_j \| U^{(t)} \| \psi'_{j^1} \rangle\right|^2 = \Omega_2 \left[U^{(2)}\right]^2 + \Omega_4 \left[U^{(4)}\right]^2 + \Omega_6 \left[U^{(6)}\right]^2 \quad \text{(II.41)}$$

Burada $S_{t(ed)}$, teorisel elektrik dipol geçişin çizgi şiddetidir. Ω_t Judd Ofelt şiddet parametrelerini gösterir. Judd Ofelt parametreleri RE^{+3} iyonları üzerine etki eden tek pariteli kristal alanın doğasını ve şiddetini karakterize ederler.

Genelde Ω_2 parametresi, aşırı hassas geçişleri (hypersensitive transitions) tanımlar. Ayrıca Ω_2, konak örgü içinde nadir toprak iyonun merkezinde yerel çevrenin asimetrisini yansıttığından dolayı, nadir toprak iyonları ve ligand anyonları arasındaki kovalentliğe ve yerel yapısal değişikliklere bağlılık gösterir. Ω_4 ve Ω_6 şiddet parametreleri ağdalık ve sertlik gibi bulk özelliklere bağlıdır [18, 27, 62]. Nadir toprak iyonlarının f orbitallerinin yerel ortam ile zayıf etkileşmesi sonucu, nadir toprak iyonlarının yerel yapısı ve lantan-ligand iyonları arasındaki kimyasal bağın doğası ile şiddet parametrelerinin uyumluluğu kolay değildir fakat kovelentlik arttıkça Ω_2 parametresinin arttığı kabul edilir [18].

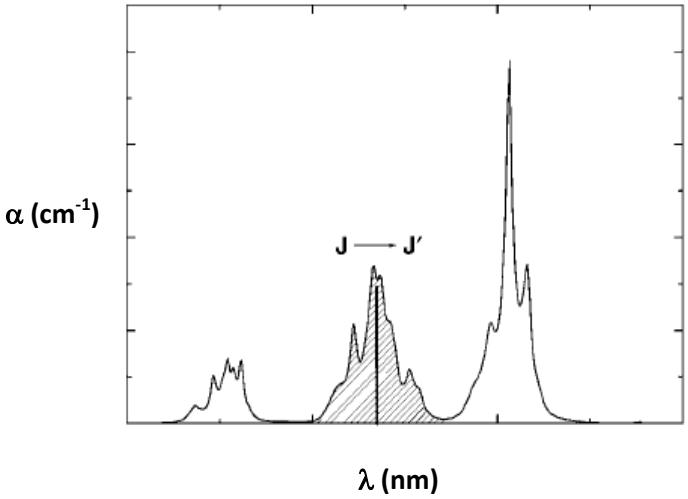
Bağıntıdaki $\left|\langle \psi_j \| U^{(t)} \| \psi'_j \rangle\right|$ matrisinde ise $U^{(t)}$, rankı t (t = 2, 4, 6) olan tensörel operatörün indirgenmiş matris elemanlarıdır. Carnall [59] "Electronic Energy Levels in the trivalent lanthanide Aqua ions" başlıklı yayınında bu matris elemanlarını nadir toprak elementleri için hesaplamıştır.

Bu matris elemanları konak kristalden neredeyse bağımsızdırlar ve literatürde çalışılan diğer konak malzemeler [60-65] için referans olarak alınırlar. Nd^{+3}'ün $^4I_{9/2}$ taban durumundan diğer enerji seviyelerine geçişler için bu matris elemanları Tablo II.13 de verilmiştir.

Tablo II.13 Nd^{+3}' in $^4I_{9/2}$ taban durumundan diğer enerji seviyelerine geçişler için matris elemanları

Geçişler : $^4I_{9/2}$ →	$\lvert\langle\lVert U^{(2)}\rVert\rangle\rvert^2$	$\lvert\langle\lVert U^{(4)}\rVert\rangle\rvert^2$	$\lvert\langle\lVert U^{(6)}\rVert\rangle\rvert^2$
$^2P_{1/2}+^2D_{5/2}$	0	0,0398	0,0017
$^4G_{11/2}+^4G_{9/2}+^2D_{3/2}+^2K_{15/2}$	0	0,0306	0,0229
$^4G_{7/2}+^2G_{9/2}+^2K_{13/2}$	0,0711	0,2295	0,1279
$^4G_{5/2}+^2G_{7/2}+^2H_{11/2}$	0,9682	0,5873	0,0724
$^4F_{9/2}$	0,0009	0,0092	0,0406
$^4F_{7/2}+^4S_{3/2}$	0,0011	0,0431	0,6619
$^4F_{5/2}+^2H_{9/2}$	0,0101	0,2419	0,5178
$^4F_{3/2}$	0	0,2283	0,0554

.



Şekil II.18 $J \rightarrow J^I$ soğurma band geçişi için soğurma bandının altındaki alan

Bir $J \rightarrow J^I$ soğurma band geçişi için Şekil II.18 de gösterildiği gibi soğurma bandının altında kalan alanın hesaplanması ile deneysel osilatör şiddeti,

$$f = \frac{mc^2}{\pi e^2 N \lambda_s^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda \qquad \text{(II. 42)}$$

bağıntısından bulunur. Osilatör şiddetinin aşağıda ifade edilen denklemde kullanılmasıyla elektrik dipol geçişi için deneysel çizgi şiddeti bulunur.

$$S_{d(ed)} = \frac{9n}{(n^2+2)^2} \frac{(2J+1)3h\lambda_s}{8\pi^2 mc} f = \frac{3chn}{8\pi^3} \frac{2J+1}{\lambda e^2 N} \left[\frac{9}{(n^2+2)^2}\right] \int \alpha(\lambda) d\lambda \text{ (II. 43)}$$

Burada, λ_s soğurma pikinin dalgaboyunu ve $2J+1$ taban durumunun dejenereliğini gösterir. $\left[\frac{9}{(n^2+2)^2}\right]$ ise sıkı bağ yaklaşımı altında konak malzeme içindeki bir iyon için yerel alan düzeltme faktörüdür [66].

Deneysel çizgi şiddetinin ve $\left|\langle \| U^{(2)} \| \rangle\right|^2$ matris elemanlarnın (II.41) denkleminde kullanılmasıyla, Judd-Ofelt parametreleri hesaplanabilir. Bu parametrelerin geçerliliği için teorik ve deneysel çizgi şiddetleri arasındaki farkın kare ortalama karekökü,

$$kok\Delta S = \left[\frac{\sum \Delta S^2}{p-3}\right]^{1/2} \qquad (II.44)$$

şeklinde ifade edilir. Burada p geçişlerin sayısıdır. $\Delta S = S_d - S_t$ ile tanımlı deneysel ve teorik çizgi şiddetleri arasındaki farkı verir.

Elektrik dipol geçişlerinin haricinde, kristal içinde elektrik dipol geçişlere kıyasla daha düşük mertebelerde gerçekleşen manyetik dipol geçişleri için manyetik dipol çizgi şiddeti,

$$S_{t(md)} = \beta^2 \sum_{jj'} \left|\langle \psi_j \| \boldsymbol{L} + \boldsymbol{2S} \| \psi_j' \rangle\right|^2 \qquad (II.45)$$

denklemiyle ifade edilir. Burada $\beta = \frac{eh}{4\pi mc}$, bohr magnetonunu gösterirken, $\left|\langle \psi_j \| \boldsymbol{L} + \boldsymbol{2S} \| \psi_j' \rangle\right|$ ise manyetik dipol geçişler için matris elemanlarını temsil eder. Kristaller içinde RE^{+3} iyonlarının $4f^n$ halleri arasında elektrik ve manyetik dipol geçişler için Judd-Ofelt teorisinden sağlanılan genel seçim kuralları Tablo II.14 de verilmiştir.

Tablo II.14 Judd-Ofelt teorisinin öngördüğü seçim kuralları

	S	L	J	Parite
Elektrik dipol	$\Delta S = 0$	$\Delta L \leq 6$	$\Delta J \leq 6$	Zıt
			$\Delta J = 2,4,6$	
			(J veya $J' = 0$)	
Manyetik dipol	$\Delta S = 0$	$\Delta L = 0$	$\Delta J = 0, \pm 1$	Eş

Elektrik dipol geçişler için seçim kurallarında özel durumlar vardır. Bu özel durumlar;

i. $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$ durumunda geçişler yasaklıdır.

ii. $J = 0 \leftrightarrow$ tek değerli J' durumlarında geçişler zayıftır.

iii. $J = 0 \leftrightarrow J' = 2, 4, 6$ durumlarında geçişler şiddetlidir.

şeklinde tanımlıdır.

Judd - Ofelt parametreleri ve uyarılmış bir halden daha alt enerji seviyelerine (Örneğin Nd^{+3} için $4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4I_{11/2}, {}^4I_{13/2}$ geçişleri) geçişleri karakterize eden matris elemanlarının (II.41 ve II.45) denkleminde kullanılmasıyla emisyon geçişleri için çizgi şiddetleri hesaplanır. Çizgi şiddetlerinin aşağıda ifade edilen denklemde kullanılmasıyla uyarılmış seviyelerden düşük seviyelere gerçekleşen elektrik ve manyetik dipol ışımalı geçiş oranları bulunur [67].

$$A_{rad}[(S,L)J;(S',L')J'] = \frac{64\pi^4 e^2}{(2J+1)3h\lambda^3}\left[\frac{n(n^2+2)^2}{9n}S_{t(ed)} + n^3 S_{t(md)}\right] \qquad (II.46)$$

Böylece bir emisyon olasılığında, elektrik dipol geçişler için, τ_{rad}: ışımalı yaşam süresi, β: dallanma oranı, ve σ_e: uyarılmış emisyon tesir kesiti aşağıda verilen bağıntılardan elde edilir.

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum A(J \rightarrow J^1)} \qquad (II.47)$$

$$\beta(J \rightarrow J^I) = A(J \rightarrow J^I)\tau_{rad} \qquad (II.48)$$

$$\sigma_e = \frac{{\lambda_e}^4}{8\pi n^2 c \tau_{rad} \Delta\lambda_{eff}} \qquad (II.49)$$

Lümünesans ölçümlerinden elde edilen geçişin etkin spektral band genişliği olarak tanımlı $\Delta\lambda_{eff}$ ile τ_{rad} ışımalı yaşam süresinin kullanılmasıyla geçişin emisyon tesir kesitinin hesaplanılmasını sağlar.

$$\Delta\lambda_{eff} = \int \frac{I(\lambda)d\lambda}{I_{max}} \qquad (II.50)$$

ile ifade edilir. Burada I_{max}, λ_e dalgaboyunu karşılayan floresans emisyon pikinin maksimum şiddet değeridir.

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

III.1. MATERYAL ve YÖNTEM:

Neodiyum katkılı yitriyum silikat numunelerin hazırlanmasında yitriyum nitrat, tetraetilortosilikat (TEOS), alkol türevleri (ethanol vb.) ve neodiyum asetat kullanılmıştır. Numuneler, Bölüm II de verilen faz diyagramı göz önünde bulundurularak farklı konsantrasyon oranlarında sol jel yöntemiyle sentezlenmiştir. Numunelerin karakterizasyonlarında termal, yapısal ve optiksel olarak soğurma ve lümünesans ölçüm teknikleri kullanılmıştır. Çalışmada takip edilen sentez ve karakterizasyon yöntemleri kısaca aşağıda takdim edilmiştir.

III.1.1. Sol Jel Yöntemi

Sol jel, fosfor malzemelerin hazırlamasında, hidrolize olan alkoksitlerin veya kolloidal dağılımların basamaklı polimerizasyonlarına dayanan yaş-kimyasal bir yöntemdir [69]. Metal alkoksitleri (alkol tuzları) olarak tanımlı bir tür metal organik bileşikler öncü malzeme olarak kullanılır. Bu metal alkoksit organikler belirli bir organik çözücü ortamında çözülürler. Uygun reaktiflerin kullanılmasıyla hidroliz ve jelleşme sürecinde alkoksit karışımlardan homojen jelleri elde etmek mümkün olur. Toz veya seramik örnekleri elde etmek için, jeller fırınlama, sinterleme ve ufalama gibi geleneksel yöntemlere tabi tutulur. Sol jel yöntemi fosforların altlık malzeme üzerinde kaplanması veya ince filmlerinin oluşturulması gibi yöntemler içinde elverişli bir yöntemdir [70]. Bu yöntem, aşağıda sıralanan bazı avantajları nedeniyle tercih edilebilir.

- *Sentezlenen malzemelerin kimyasal komposizyonlarında yüksek homojenlik*
- *Katkı iyonları dağılımının yüksek düzeni*
- *Düşük işlem sıcaklığı*
- *Malzemelerin mikro yapısının kontrolü (porozite ve gözenek büyüklüğü)*

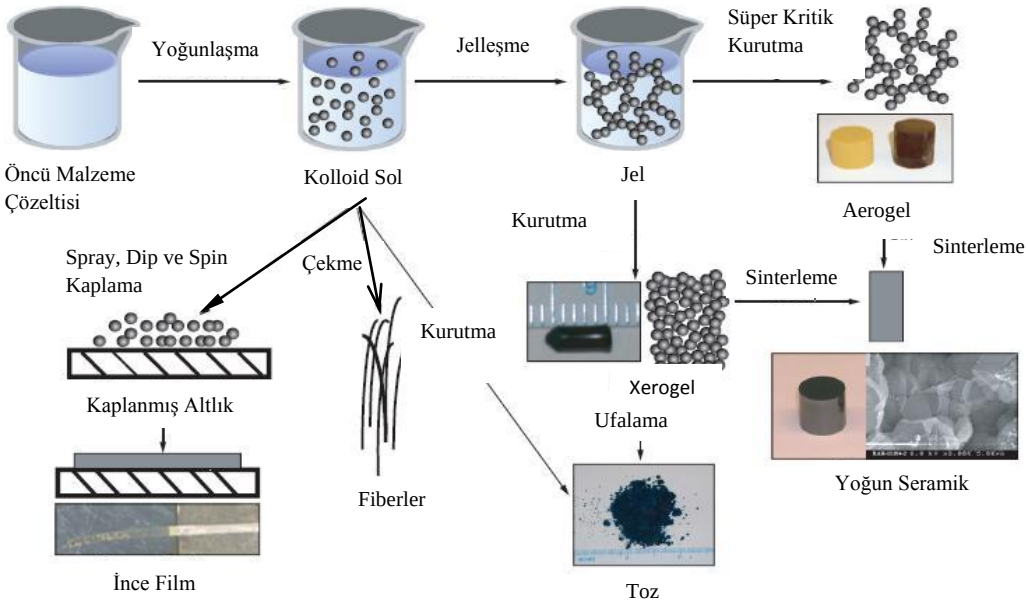
- *Sol-jel yönteminde arzu edilmeyen kirlilikler ortaya çıkabilir. Tozlaştırma işleminde bazı yabancı kirlilikler görülebilir ve bunlar takip edilebilir fakat bu kirlilikler örgü içine girmez ve fosforun öz optiksel özelliklerini etkilemez.*

Bu yöntemin avantajlarının yanısıra işlemsel dezavantajları da vardır. Bunlar kısaca

- *Kurulama ve Tavlama işlemleri çok hassas ve yavaş gerçekleşmelidir. Aksine örneklerde çatlamalar ve gerilmeler gözükebilir.*
- *Sol-Jel malzemelerden kalıntı hidroksilleri tamamen ortadan kaldırmak çok zordur. Bu bileşikleri ayırmak için, örnekler 1000C^{o} nin üzerinde tavlanmalıdır.*

Nanofosfor kompozitleri hazırlamak için iki yöntem vardır. Birincisi, fosfor alkoksit çözeltileri uygun öncü malzemelerle hazırlanır ve SiO_2 (veya diğer matrisler) sol'uyla karıştırılır. İkincisi ise nanofosforlar, termal işlem süresince katkılı SiO_2 den faz ayrıştırması ile sağlanabilir. Camlara gömülmüş farklı nanofosforlar bu yöntemle üretilir. Bu malzemeler saydam olduklarından dolayı lazerlerde ve gösterge elemanlarında kullanılır.

İşlem mekanizması: Silikatların sol-jel işlemi Şekil III.1'de [71] resmedildiği gibi, hidroliz, jelleşme, kurutma ve sinterleme gibi bir seri kimyasal basamakları içerir.



Şekil III.1 Sol-Jel yöntemi

Genelde sol, bir sıvı içinde yüzen katı parçacıkların bir kolloidi olarak tanımlanır. Diğer taraftan jel, sol içindeki jelleşmeden kaynaklanan sürekli katı bir iskelet yapıyı içeren kompozit bir maddedir [70].

Öncü Malzeme Çözeltilerinin hazırlanması: Bu adımda metal alkoksitlerin sıvı çözeltileri, bir kaç saati alan uzun bir süreç boyunca karıştırılır.

Hidroliz: Su, alkol ve kataliz madde olarak da HCl içeren çözelti hazırlanır ve böylece pH=2-5 aralığında tutulur. Bu asidik çözelti, prekursor alkoksit karışımına yavaş yavaş damlatılır. Suyla alkoksitlerin reaksiyona girmesine hidroliz denir. Hidroliz olayında bir hidroksil (OH) gurubu, TMOS veya TEOS içinde alkoksit grubu (OR) ile yer değiştiren metal atomuna bağlanır. Buna aşağıdaki reaksiyon örnek verilebilir.

$$(OR)_3\text{-Si-}OR + H_2O \rightarrow (OR)_3\text{-Si}+OH + ROH \qquad \text{(III.1)}$$

Burada R alkil grubunu (C_nH_{2n+1})temsil eder. TMOS için R = CH_3, TEOS için R = C_2H_5 dir. Hidroliz olayı molekülün herhangi bir OR grubuyla olabilir.

Jelleşme: Jelleşme uygun termodinamik koşullar sağlandıgı zaman gerçekleşir. Jelleşme, süre alan bir işlemdir ki burada suyu salan moleküller birbirleriyle bağ kurmaya başlar.

$$(OR)_3\text{-Si-}OH + HO\text{-Si-}(OR)_3 \rightarrow (OR)_3\text{-Si-}(OR)_3 + H_2O \qquad \text{(III.2)}$$

Alkol çözeltisi kullanıldığı zaman alkol (ROH) salınır.

$$(OR)_3\text{-Si-}OR + HO\text{-Si-}OR)_3 \rightarrow (OR)_3\text{-Si-O-Si-}(OR)_3 + ROH \qquad \text{(III.3)}$$

Burada ROH, bir alkol dür. TEOS için ROH = C_2H_5OH, TMOS için ROH = CH_3OH. Jelleşmenin sürmesiyle, polimerizasyon(polimer zincirlerin üç boyutlu kümelerle karşılıklı bağ oluşumu) ile geniş yapılar oluşur. Küçük kümeler sol içinde yüzer. Jelleşme işlemi boyunca, su veya alkoller salındığı zaman bu kümeler diğer kümeler yada monomerlerle birleşerek büyümeye başlar.

Aging (Yaşlandırma) ve Kurutma : Aging, jelin diğer özelliklerini ve yapısındaki değişikleri öne sürer. Jel ağının kendiliğinden büzülmesi, bağ oluşumu veya kümeler

arasındaki etkileşmeler ve gözeneklerden suyun çekilmesiyle gerçekleşir. Normal koşullar altında buharlaştırma yoluyla kurutma, jel ağının büzülmesine etken olan gözenekler içinde basınca sebebiyet verir. Basınç gradyenleri jellerin hacmi boyunca gelişir. Bu yüzden ağlar bulk içinde yüzeylerde sıkıştırılır. Eğer gradyenler çok büyükse bu örneğin çatlamasına neden olur. Kurutulan jel *xerogel* olarak isimlendirilir.

Tavlama ve Gözenek kontrolü: Bu son aşamada tavlamayla jellere akışkanlık kazandırılarak gözeneklerin azaltılması ve organiklerin atılması sağlanır.

III.1.2. Malzeme Sentezi

Çalışmada numuneler sol jel yönteminin xerogel basamağı kullanılarak, Tablo III.1 de verilen yüzde ağırlık konsantrasyon oranlarında 8 gr malzeme üretmek için hazırlanmış ve (100-x)S(x-1)Y(1)N denklemine göre de SYN(100-x) biçiminde kodlandırılmışlardır. Burada x = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 değerlerini alan değişken bir konsantrasyon parametresidir.

Tablo III.1 Konsantrasyon oranlarına göre numuneler

Konsantrasyon Örnek Adı	**% ağırlık TEOS**	**% ağırlık $Y(NO_3).6H_2O$**	**% ağırlık $Nd(ac)3.H_2O$**
SYN95	95	4	1
SYN90	90	9	1
SYN85	85	14	1
SYN80	80	19	1
SYN75	75	24	1
SYN70	70	29	1
SYN65	65	34	1
SYN60	60	39	1
SYN55	55	44	1
SYN50	50	49	1

Bu yönteme göre numuneler %99,999 saflıkta TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$), %99,9 saflıkta yitriyumnitrat hegzahidrat ($Y(NO_3)_3.6H_2O$) ve %99,9 saflıkta neodiyumasetat hidrat ($Nd(COOCH_3)_3.H_2O$) kimyasalları kullanılarak hazırlanmıştır. TEOS, yitriyumnitrat hegzahidrat ve neodiyum asetat hidrat ayrı ayrı distile su ve etanol karışımında oda sıcaklığında çözülmüştür. TEOS çözeltisine hidrolizi sağlaması için seyreltik

hidroklorik asit (1Normal HCl) ilave edilmiştir. Sonraki safhada yitriyum nitrat ve neodiyum asetat çözeltileri 70^{o}C de asidik koşullar altında (1Normal HNO3) 45 dakika karıştırılmıştır. Bu süreç sonrasında oda sıcaklığına soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan çözeltiye TEOS çözeltisi ilave edilmiş ve iki buçuk saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Takip eden süreçte çözeltinin jelleşmesinin sağlanabilmesi için sol numuneleri üç hafta oda sıcaklığında azot ortamında koruma altına alınmıştır. Jelleşen numunelerin içerdiği TEOS konsantrasyon oranlarına göre, jel sertlikleri artan TEOS konsantrasyonu ile artmış ve hatta cam yapısı gözlenmiştir. TEOS konsantrasyon oranı ağırlıkça %75-90 arasında olan numunelerde gözlenen cam yapısı özelliklerinden dolayı bu numunelerin soğurma spektrumları ölçülmüştür. Numunelerin kristalleşme sıcaklıklarını belirlemek için DTA ve TG analizleri yapılmıştır. Ayrıca numuneler 900^{o}C de 2 saat ve 960^{o}C de 72 saat süreyle tavlanmıştır. Tavlama sürecinin ardından numuneler agat havanda ufalanarak toz haline getirilmiş ve XRD, SEM, TEM ve Lümünesans ölçümleri alınmıştır. Şekil III.2 numunelerin 960^{o}C de tavlandıktan sonraki görüntülerini göstermektedir. Bu görüntülerde TEOS konsantrasyonu yüksek olan numunelerin saydam olduğu gözlenirken konsantrasyon oranı düştükçe numuneler bu saydamsı özelliklerini kaybetmiştir.



Şekil III.2 960^{o}C de tavlanan cam numunelerin görüntüsü

III.2.YAPISAL KARAKTERİZASYON

III.2.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Kütle Kaybı Analizi (TG)

DTA-TG analiz yöntemi bir malzemenin sıcaklık artışı ile yapısında meydana gelen ısı alan veya ısı veren reaksiyonlar sonucunda vuku bulan sıcaklık değişimlerini diferansiyel termal analizi (DTA) ve su kaybı, organik madde uzaklaştırılması gibi ağırlık değişimlerini termogravimetrik analizi (TG) karakterizasyonlarını kapsar. Özellikle Seramik malzemelerde sıcaklık artışı ile malzemede gözlenen ağırlık kayıplarını ve hangi sıcaklıkta ne tür reaksiyonun gerçekleştiği gibi malzemenin termal özelliklerini belirlemek malzemenin ısıl işlem çizelgesini oluşturmak için önemlidir. Bu hedef doğrultusunda çalışmada kurutulan jellerden sağlanan tozların Diferansiyel Termal Analizi (DTA) ve Termogravimetrik Analizi (TG) Netzsch STA 449C marka DTA - TG cihazı kullanılarak faz dönüşüm sıcaklıkları ve kütle kaybı 24^oC - 1200^oC sıcaklık aralığında 10^oC/dk artış hızıyla azot ortamında ölçülmüş ve alümina tozu referans malzeme olarak kullanılmıştır.

III.2.2. X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD)

Kristalin atomik boyutlarıyla kıyaslanabilir ölçüde bir dalga boyuna sahip elektromanyetik dalga ile kristalin atomik yapısı belirlenebilir. İki atom arasındaki mesafe yaklaşık $2A^o$ olduğundan bu aralığa sahip radyasyon X-ışınları ($0,1A^o$-$100A^o$) dalga boyudur [72].

X-ışınları kırınım yöntemi, kütle veya toz halindeki malzemelerin kristal yapısının (amorf veya kristal) belirlenmesinde kullanılan temel tekniklerden biridir. Dalga boyu bilinen ve numune üzerine gönderilen x-ışınları farklı açılarda Bragg yasasına göre malzemedeki düzlemler tarafından kırınıma uğratılır. Bu yöntemle elde edilen veriler her bir faz için parmak izi niteliğinde olup, malzeme içerisinde bulunan fazların belirlenmesini sağlar. XRD analizi malzemelerin yapısı, örgü parametrelerinin hesaplanması, kristal yapısının belirlenmesi ve ayrıca nanoyapılarda tane boyutunun hesaplanmasında fayda sağlar [85]. Çalışmada tavlanan numune tozlarının XRD ölçümleri, Cu-Kα kaynağından ışıyan ve $1,5418A^o$ dalgaboyuna sahip ışık demetinin Bragg geometrisi altında 2θ moduna göre gerçekleşmiştir.

Bunun için SHIMADZU XRD - 6000 model X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Bütün ölçümler, $0,02^o$ tarama hızında, 30mA akımda ve 40kV voltaj altında gerçekleştirilmiştir. Faz tanımlamaları için uluslararası toz kırınım standart

(JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards) referans kartları kullanılmıştır.

III.2.3. Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM−TEM)

Katıların atomik yapısını belilrlemek için sadece XRD analizleri yeterli olmayabilir. Elektronlarda, kristaldeki atomlar arası mesafeye ölçüt boyutlarda kısa dalga boyuna sahip bir dalga özelliği gösterirler. Elektronlar yüklü parçaçıklar olduğundan dolayı bir elektrik veya manyetik alan tarafından bir bölgeye odaklandırılabilirler. Bu sebeble elektronlar kullanılarak optik mikroskoba benzer mikroskoplar üretimi sözkonusu olabilir [74]. Kısaca bir SEM mikroskobunda kristalin yüzeyinde alınan görüntü yüksek enerjili elektronların yüzeyi tarayıp geri yansımaları sonucunda sağlanırken, TEM mikroskobunda ise görüntü yüksek enerjili elektronların kristalden geçerek bir fosforesans ekrana düşürülmesiyle elde edilir.

Bu amaçla çalışmada XRD ölçümlerinden elde edilen bulguların daha kapsamlı bir değerlendirilmesi amacıyla 960^{o}C de tavlanan numune tozlarının yapısal ve boyutsal özelliklerini gözlemlemek için TÜBİTAK−MAM araştırma merkezinde SEM (Jeol JSM-6335F) ve TEM (JEOL 2100 LaB_6) model elektron mikroskopları kullanılmıştır.

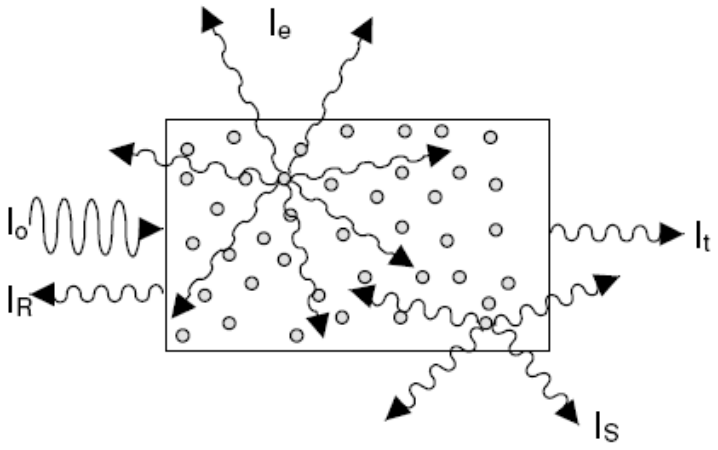
III.3. OPTİK SPEKTROSKOPİ ve KARAKTERİZASYON

III.3.1. Optik Spektroskopi

Katılarda (kristal veya cam) elektronik enerji seviyeleri, geniş bir enerji aralığı tarafından ayrılmıştır. Elektronlar, yaklaşık 1- 6 eV aralığındaki geçişlerden oluşan en dıştaki enerji seviyelerine yerleşmişlerdir. Bu elektronlar genelde değerlik elektronları olarak isimlendirilir ve yaklaşık 200 nm - 3000 nm lik bir dalgaboyu aralığına sahip olan UV, Vis ve hatta IR ışımalarıyla uyarılabilirler. Bu dalga boyu aralığı, optik aralık olarak isimlendirilir ve optik spektroskopiyi oluşturur [51].

Optik spektroskopi, soğurma/yayılma merkezlerinin (atomlar, iyonlar, kusurlar vs.) elektonik yapısı, bu merkezlerin örgü konumları ve çevreleri hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Optik spektroskopi de katı (kristal veya cam) bir malzemeye gelen ışık demetinin frekans ve şiddetinin bir fonksiyonu olarak ortaya çıkan soğurma, lümünesans, yansıma ve Raman saçılmasın da ortaya çıkan ışık

demetlerinin frekans ve şiddetlerini analiz eder. Şekil III.3, I_o şiddetine sahip bir ışığın bir katının üzerinden geçtikten sonra şiddetindeki azalmayı (I_t) gösterir. Bu şiddetteki azalmanın temelinde ise soğurma (I_o), yayılma (I_e), yansıma (I_R) ve saçılma (I_S) olayları yer alır [51].

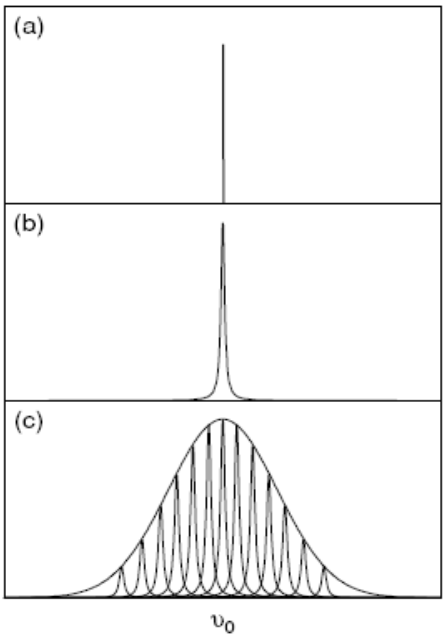


Şekil III.3 Bir katı malzemeye gelen ışığın etkileşmesi

III.3.1.1. Soğurma

Bir önceki kısımda bir malzemeyi geçen ışığın şiddetinde bir azalma gözlendiğinden söz etmiştik. dx diferansiyel kalınlığındaki bir malzemeyi geçen ışık demetinin şiddetindeki azalma dI olmak üzere $dI = - \alpha I dx$ şeklinde yazılabileceği deneysel bir sonuçtur. Burada I, x mesafesindeki bir ortam içinde ışığın şiddetini temsil eder. α, malzemenin yapısı nedeniyle azalma miktarıdır ve saçılmanın ihmal edildiği durumda malzemenin soğurma katsayısı olarak isimlendirilir. $dI = - \alpha I dx$ denkleminin, x kalınlığındaki malzemeye gelen ve geçen ışık şiddetleri aralığı üzerinden integrali alındığında $I = I_o e^{-\alpha x}$ bağıntısına ulaşılır. Lambert-Beer yasası olarak bilinen [51] bu bağıntı bize gelen ışıkla geçen ışık şiddetleri arasında üstel bir azalmanın olduğunu söyler. Soğurma olaylarına mikroskopik açıdan yaklaştığımızda iki enerji seviyeli bir sistem için N taban durumundaki ve N^I ise uyarılmış durumdaki populasyon yoğunlukları (birim hacim başına düşen atom sayısı) olsun. Bu sistem için soğurma katsayısı $\alpha(\nu) = \sigma(\nu)(N-N^I)$ şeklinde yazabilir. Bu bağıntıda $\sigma(\nu)$ geçiş tesir kesiti olarak isimlendirilir ve ν frekanslı gelen ışığın soğurulması için sistemimizin yeteneğini temsil eder. Düşük şiddette gelen ışık demeti için

$N >> N^I$ olduğundan bağıntı $\alpha(\nu) = \sigma(\nu)N$ şeklini alır. Bu, soğurma katsayısının soğurucu atomların (merkezlerin) yoğunluğu ile orantılı olduğunu gösterir. İki seviyeli sistemimiz için soğurma spektrumu Şekil III.4.(a) daki gibi $\nu_o = (E_f - E_i)/h$ frekansında bir delta fonksiyonu şeklinde beklenir. Ancak, çeşitli çizgi genişleme mekanizmalarından dolayı gözlenen spektrum asla tek bir çizgi şeklinde olmaz ve bir band şeklinde gözlenir. Aslında geçiş tesir kesiti ile çizgi şekil fonksiyonu $g(\nu)$ arasında $\sigma(\nu) = S\, g(\nu)$ şeklinde bir bağıntı yazabilir. Burada S, ışığın soğurulması (veya yayılması) için tam geçiş şiddetini temsil eder. Çizgi şekil fonksiyonu optik soğurma (ve yayılma) bantlarının profilini çizer ve foton-sistem etkileşmesi hakkında önemli bir bilgiyi kapsar. Kısacası bu fonksiyona yada farklı çizgi genişleme mekanizmalarına katkı sağlayan farklı mekanizmalar ele alındığı zaman, optik bir bandın en küçük çizgi genişliğinin doğası, çizgi zaman genişlemesinden dolayıdır. Bu genişleme $\Delta\nu.\Delta t \leq 1/2\pi$, Heisenberg belirsizlik ilkesinden kaynaklanır ve Lorentz profilini öne sürer [51].



Şekil III.4 a. Delta çizgi **b.** Lorentz çizgi **c.** Gaussian çizgi şekilleri

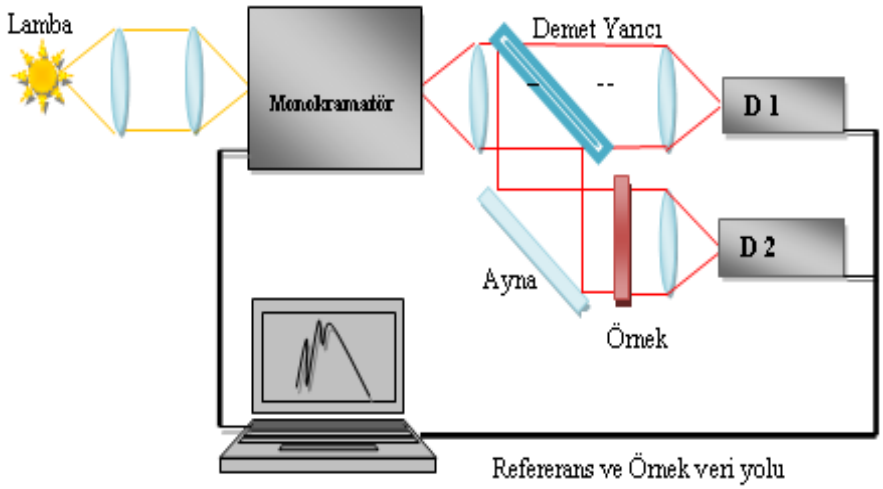
Şekil III.4.b Lorentz şekil fonksiyonunu gösterir. Doğal genişleme homojen bir genişlemenin bir türüdür ki burada bütün soğurucu atomların aynı oldukları ve spektruma aynı çizgi şekil fonksiyonuna katkı sağladıkları farz edilir. Diğer

homojen çizgi genişleme mekanizması ise örgü titreşimleri ile donanımlı kristal ortamının dinamik distorsiyonlarından dolayıdır.

Çeşitli durumlarda farklı soğurucu merkezler farklı rezonans frekanslarına sahiptir. Bu yüzden Şekil III.4.c de görüldüğü gibi çizgi şekili farklı merkezlerin çizgi şekillerinin bir konvoluasyonuyla sonuçlanır. Bu tip genişleme homojen olmayan genişleme olarak isimlendirilir ve genelde Gauss profilini öne sürer. Karakteristik olarak katı içinde homojen olmayan genişleme optikçe aktif bir merkezin kristal ortamı içindeki eşit olmayan statik distorsiyonların bir sonucu olarak ortaya çıkar. Örneğin bir zeminde kaldırım taşlarında olduğu gibi kristal ağlarınında tamamen eşit olmamasıdır. Soğurucu atom için kristal ortamlarının bir dağılımı ve bu nedenle de dağılımın rezonans frekansı vardır.

III.3.1.2. Soğurma Spektroskopisi

Şekil III.5 çift demetli bir soğurma spektrometresinin bileşemlerini göstermektedir. Temel olarak spektrometre, bir ışık kaynağı (UV spektral aralık için döteryum lamba, görünür ve infrared spektral aralığı için tungsten lamba), M monokromatörü (istenilen frekans aralığı üzerinden tarama yapmak için ve lamba kaynağından sağlanan farklı frekanslardaki ışıktan tek bir frekans veya dalga boyunu seçmek için kullanılır), numune tutucu, demet yarıcı, D1 ve D2 ışık detektörleri (UV ve görünür bölge için fotoçoğaltıcı tüp, infrared için SPb), optik sistemler ve bir bilgisayar'dan oluşur. Optik spektrometre, optik yoğunluğu, absorbansı ve geçişi ölçmek için farklı modlarda çalışır. Optik yoğunluk $OD = \log(I_o/I)$ şeklinde tanımlanır. Böylece soğurma katsayısı $\alpha = (OD)/x \log e = 2{,}303\ (OD)/x$ bağıntısından hesaplanır.



Şekil III.5 Çift demetli bir soğurma spektrometresinin bileşenleri

III.3.1.3. Lümünesans Spektroskopisi

Lümünesans: Kısaca farklı türden fotolümünesans, kemolümünesans, elektrolümensans, termolümünesans, vb. gibi uyarma mekanizmalarıyla uyarılan atom veya moleküllerin foton yayınlaması olarak adlandırılır.

Lüminesans spektroskopisi: Optikçe aktif iyonlarla katkılandırılmış katılarda oluşan elektronik geçişleri ve elektronik geçişlerin daha yüksek veya daha düşük enerji bölgesinde yer alan fonon-yan bandlarının ölçülmesinde kullanılır.

Fotolümünesans: Uyarma mekanizmasının fotonlarla gerçekleştiği durumdur.

Floresans Işıma: Elektrik dipol geçişi sonucu gözlenen bir ışıma türüdür. Uyarılan atom yada molekül, paritesini koruyacak şekilde basamaklı olarak taban durumuna geçer. Geçişler paritenin korunmasından dolayı singlet–singlet veya triplet–triplet seviyeri arasında gerçekleşebilir. Bu ışıma türünde uyarmanın enerjisi yayılma enerjisinden daima büyük olur.

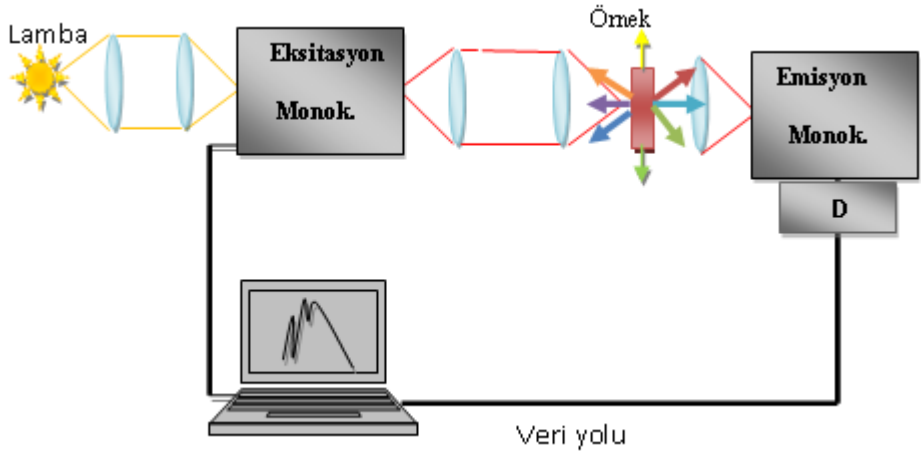
Fosforesans Işıma: Uyarma sonucu atom yada molekül bir yarı kararlı seviyeye geçer. Burada 10^{-8} saniyeden daha uzun kalabilir ve sonra taban durumuna geçer. Bu ışıma türünde fotonu soğuran atom yada molekül biri gecikmeli olan iki foton yayınlar. Bu ışıma türünü floresans ışımadan ayıran en belirgin özellik ışımanın triplet-singlet seviyeleri arasında gerçekleşmesidir.

III.3.1.4. Fotolümünesans Spektrometresi

Şekil III.6'da bu karakterizasyon yönteminde numune bir monokromatör (eksitasyon monokromatörü) veya lazer demeti tarafından uyarılır. Örnekten yayılan ışın odaklayıcı bir mercekten toplanır ve ikinci bir monokromatörün (emisyon monokromatörü) kullanılmasıyla bilgisayara bağlı uygun bir detektör tarafından analiz edilir. Bu sistemde iki tür spektrum bulunur.

Emisyon spektrumu: Eksitasyon dalga boyu sabittir ve yayılan ışık şiddeti emisyon monokromatörünün taramasıyla farklı dalga boyları ölçülür.

Eksitasyon spektrumu: Eksitasyon dalga boyu belirli bir spektral bölgeyi tarıyor iken emisyon monokromatörü, her emisyon dalga boyunda sabit tutulur.

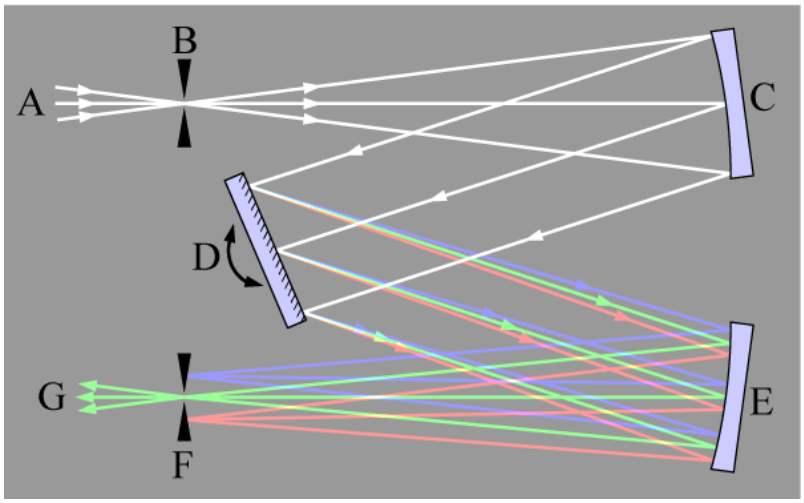


Şekil III.6 Fotolümünesans Spektrometresi bileşenleri

Monokromatör: Optik spektroskopide kullanılan en temel araçlardan birisini oluşturur. Monokromatörler, i) bir lambadan yayılan çok renkli ışık demetini tek renkli ışık demetine dönüştürülmesi ii) uyarılan malzemeden saçılan yada yayılan ışığın analizi gibi iki temel özellikte fayda sağlayan düzeneklerdir. Bazı durumlarda dağıtıcı (dispersive) veya dağıtmayıcı (non-dispersive) olmak üzere sınıflandırılırlar.

Dağıtıcı bir monokromatörde gelen ışık demeti farklı spektral bileşenlerine ayrılır. Şekil III.7 dağıtıcı bir monoktromatörün iç yapısını göstermektedir. Şekilden görüleceği gibi bir monokramator, ayarlanabilen giriş-çıkış silitlerine

(B ve F), optik aynalara (C ve E) ve dağıtıcı eleman olarak dönebilen kırınım ağından (diffraction grating) (D) oluşur [75].



Şekil III.7 Monokromatörün iç diyagramı

Herhangi bir monokromatörün karakterizasyonunda kullanılan temel terimler sırasıyla aşağıda kısaca açıklanmıştır.

1.Spektral Çözünürlük : Monokromatörün yakın iki spektral çizgiyi ayırma yeteneğidir. Monokromatör tarafından izole edilebilen λ dalga boyunun civarında iki çizgi arasındaki minimum spektral aralık δλ ise, spektral çözünürlük, $Ro = \lambda/\delta\lambda$ olarak verilir. Çözünürlük çıkış demetinin spektral genişliğinin kullanılmasıyla hesaplanır. Yüksek çözünürlüklü monokramatörler dar çizgi genişliklerini öne sürer. Kırınım ağlı monokromatörler de çözünürlük çizgi sayısına (çizgi sayısı arttıkça çözünürlük artar.), monokromatör içinde ışık demetinin yol aldığı optiksel uzunluğa (daha uzun monokramatör daha yüksek çözünürlüklerle sonuçlanır.) ve ayrıca silit genişliklerine (silit genişliği azaldıkça çözünürlük artar) bağlıdır.

2. Bandpass : Monokromatörden ayrılan ışık demetinin maksimum şiddetinin yarısının tam bant genişliği (FWHM) dir.

3.Blaze (Spektral Cevap) : Monokromatörü geçen ışık demetinin şiddetinde bir azalma olur. Bu azalmaya katkı sağlayan faktörler arasında en önemlisi kırınım ağından (gratingden) kaynaklanan yansımalardır. Blaze dalga boyu, grating'in en

yüksek verimlilikte çalıştığı dalga boyudur. Monokromatörün çalışmasında, spektral aralığa bağlı kalınacak kırınım ağı kullanılmalıdır. Eğer operasyonun dalga boyu aralığı blaze dalga boyundan çok uzakta ise, monokromatörü geçen şiddet düşük olacaktır.

4.Dağınım: İki yakın dalgaboyu arasındaki uzaysal bir mesafeyi, çıkış silitinde oluşturmak için, verilen bir monokromatörün yeteneği ile bağdaşmış bir kavramdır. Verilen bir monokramatörün dağınımı, monokromatörün uzunluğuna ve kullanılan kırınım ağına bağlıdır.

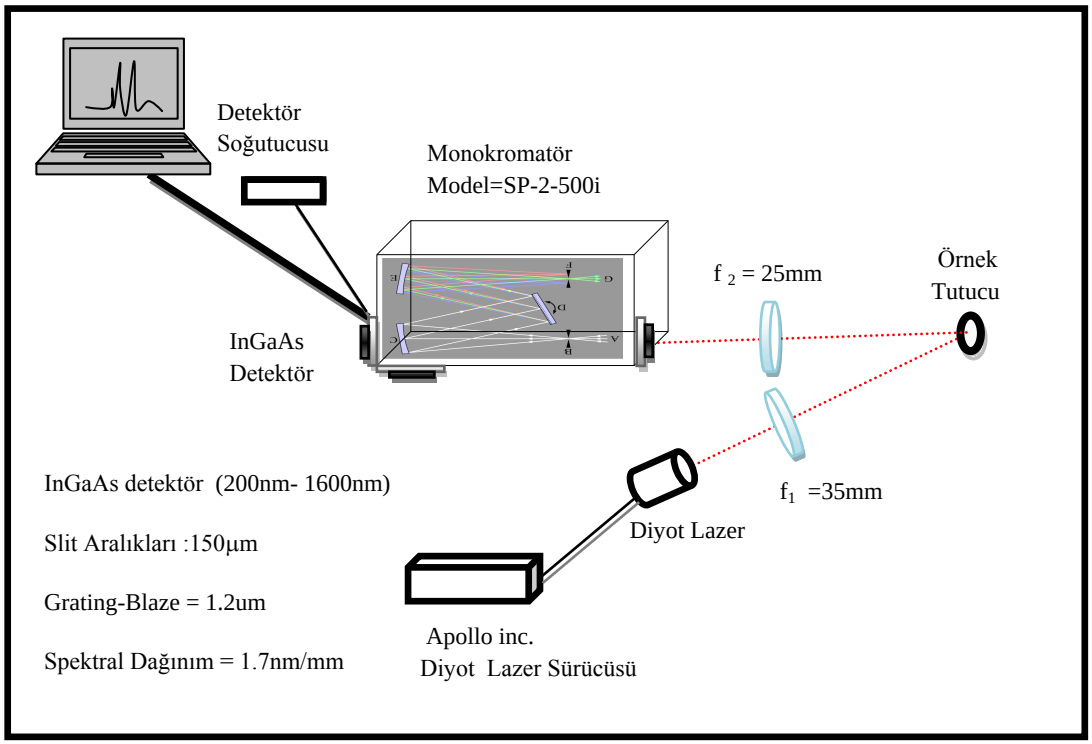
III.3.2. Optiksel Karakterizasyon

III.3.2.1. Soğurma Karakterizasyonu (Uv-Vis-NIR)

Jel numunelerin kurutulmasından sonra TEOS konsantrasyonuna sahip yüksek numunelerin camlaşmalarından dolayı soğurma karakteristikleri oda sıcaklığında, 500 – 900 nm dalga boyu aralığında Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS spektrometre cihazı kullanılarak alınmıştır. Soğurma bantlarından elde edilen veriler Judd-Ofelt teorisinin kullanılmasıyla, cam numunelerin Judd-Ofelt şiddet parametreleri, geçiş oranları, dallanma oranları ve yaşam süreleri teorik olarak hesaplanmış ve Bölüm IV Kısım IV.II de değerlendirilmiştir.

III.3.2.2. Fotolümünesans Karakterizasyonu

Tavlanan numunelerin fotolumünesans ölçümleri 805,2 nm kaynağına sahip Apollo instruments-S30-808-6 model yarıiletken diyot lazer, termoelektrik soğutmalı ve maksimum hassasiyeti 800-1700 nm dalga boyu aralığında olan ID-441-C model InGaAs detektör, dalga boyu hassasiyeti ±0,2nm ve spektral çözünürlüğü 435,8nm dalga boyu için 0,05nm olan Acton Princeton Instruments marka Spektra SP-2-500i model monokromatör ve Spectra-Sense yazılımı kullanılarak oda sıcaklığında alınmıştır. Ölçüm sürecinde monokromatör ve detektörün slit aralıkları 150μm de sabit tutulmuştur. Ölçümler Şekil III.8 de gösterildiği gibi lazer kaynağından çıkan ışık demeti 35 mm odak uzaklığına sahip bir mercekten geçerilerek örnek tutucu içinde bulunan toz örnek üzerine odaklandırılmış ve örnekten yayılan ışımalar 25mm odak uzaklığına sahip bir mercekte toplanarak monokromatöre ve oradan da detektöre iletilmiştir. Bu ölçüm sonrası numunelerin lümünesans dinamiği incelenmiştir.



Şekil III.8 Lümünesans spektrum analizi için deney düzeneği

Lümünesans ölçümlerinde spektral aralığın bilinmesi önem arz eder. Bunun için (III.4) denkleminden yararlanılır [81].

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta\lambda}{\Delta x}\left(\frac{f}{a} + \frac{b}{\lambda}\right) \qquad \text{(III. 4)}$$

Burada $\frac{\Delta\lambda}{\Delta x}$ monokromatörün spektral dağınımını, f monokromatör içindeki çukur aynanın odak uzaklığını, a kırınım ağının (diffraction grating) köşegen uzunluğunu, b monokramatörün giriş-çıkış silit aralığını ve λ ise dalga boyunu tanımlar. Çalışmada kullanılan monokromatörün parametreleri Tablo III.2 de verilmiştir.

Tablo III.2 Deneyde kullanılan Monokromatörün parametreleri

Spectra- SP-2-500i Monokromatör Parametreleri		
Spektral Dağınım	$\Delta\lambda/\Delta x$	1,7nm/mm
Aynanın Odak Uzaklığı	f	500mm
Kırınım ağı köşegen uzunluğu	a	$68\sqrt{2}$ mm
Slit Aralıkları	b	150μm

Bu parametrelerin III.4 denkleminde kullanılmasıyla ölçümü alınan numunelerin 850-1500 nm dalgaboyu aralığı için spektral hassasiyetler hesaplanmış ve Tablo III.3 de verilmiştir. Bu hesaplamalar, ölçümlerde bu hassasiyetlerden daha küçük aralıklara düşen pikler **Rayleigh kriteri**'ne (*Bir görüntünün merkezi maksimumu diğer görüntünün minimumu üzerine düştüğünde görüntüler hemen hemen ayrışmıştır denilir.*) göre ayrık pik olarak ele alınamayacaklarını söyler.

Tablo III.3 Spektral aralık

Dalga Boyu **λ(nm)**	Spektral hassasiyet **Δλ (nm)**
850	0,263
950	0,263
1050	0,264
1150	0,265
1250	0,266
1350	0,267
1450	0,268
1550	0,269

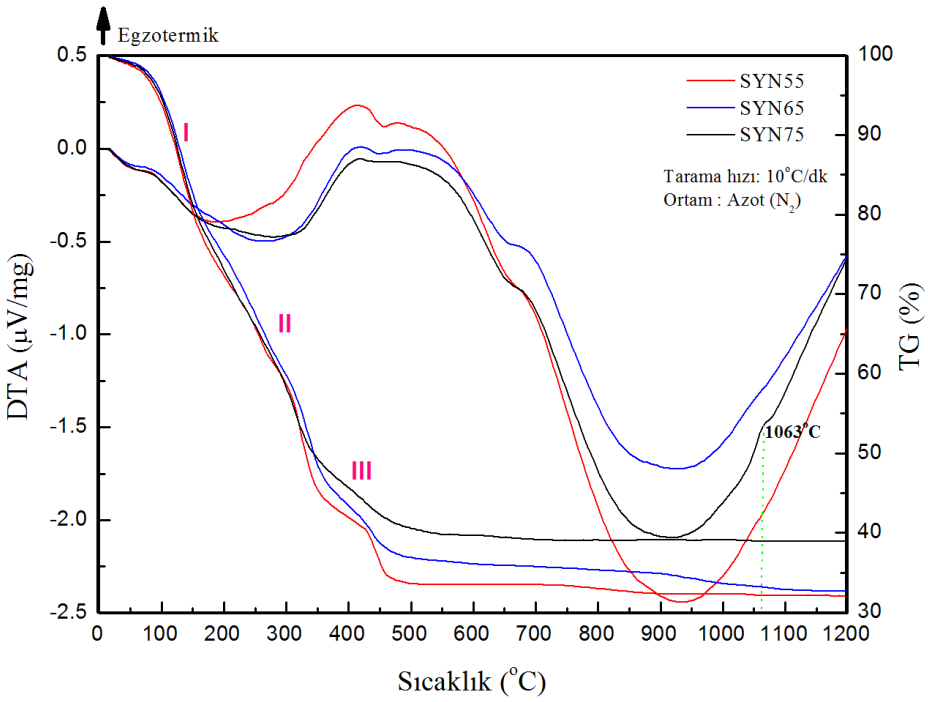
BÖLÜM IV

SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

IV.1. TERMAL ANALİZ ve FAZ DEĞERLENDİRMESİ

IV.1.1. DTA ve TG Analizleri

Sol jel yöntemiyle hazırlanan jellerden SYN55, SYN65 ve SYN75' in DTA ve TG analizleri yapılmıştır. Şekil IV.1 numunelerin DTA-TG eğrilerini göstermektedir.



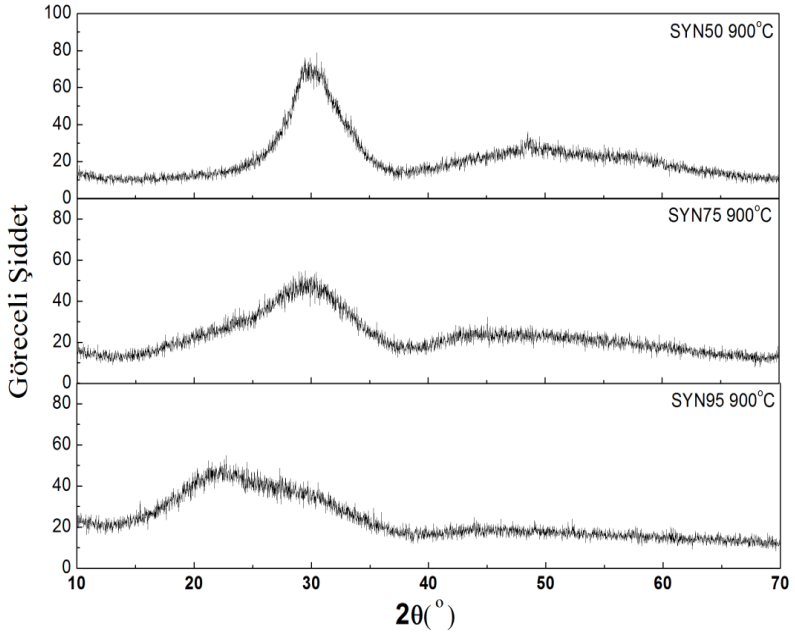
Şekil IV.1 SYN55, SY65 ve SYN75 jellerinin DTA-TG eğrileri

TG eğrilerinde, üç farklı bölgede (I,II,III) ağırlık kaybı söz konusudur. Bu ağırlık kayıplarının bulunduğu I.bölgede DTA eğrilerinde küçük endotermik pikler görürülürken II. ve III. bölgeler içinde kalan DTA eğrilerinde ise küçük egzotermik pik görülmüştür. I.bölgede görülen ağırlık kaybı jellerin yüzeyinde bulunan suyun ve alkol gruplarının ortamdan ayrışması olabilir. II. ve III. bölgede ise jel yapısında hali

hazırda bulunan, rezidüel grupların, nitrat, asetat ve silanol bileşiklerinin ayrışmasından kaynaklanabilir [68,76]. Bu bölgelerin haricinde kayda değer bir ağırlık kaybı görülmemiştir. Bu davranış rezidüel organik grupların oksadisyanundan kaynaklanabilir [76]. Ayrıca SYN75 numunesinin DTA eğrisinde 1063°C'de numunenin egzotermik pike sahip olduğu görülmüştür. Bu egzotermik pik literatürde $Y_2Si_2O_7$ kristalleşmesinin alfa (α) fazına karşılık gelmiştir [77].

IV.1.2. Faz Tanımlaması (XRD - SEM -TEM)

Numunelerin faz tanımlamalarının yapılabilmesi için XRD-SEM ve TEM çekimleri alınmıştır. Bunun için jeller kuartz potalara konularak 900°C'de 2 saat ve 960°C'de 72 saat tavlanmıştır. Tavlama sonucunda elde edilen numuneler toz haline getirilerek XRD ölçümleri alınmıştır. Öncelikle 900°C de tavlanan numunelerin XRD çekimi için düşük, ara ve yüksek TEOS/Yitriyumnitrat konsantrasyon oranlarına sahip olan SYN50, SYN75 ve SYN95 numuneleri seçilmiştir. Şekil IV.2 900°C' de 2 saat tavlanan SYN50, SYN75 ve SYN95 numune tozlarının XRD ölçümlerini göstermektedir.

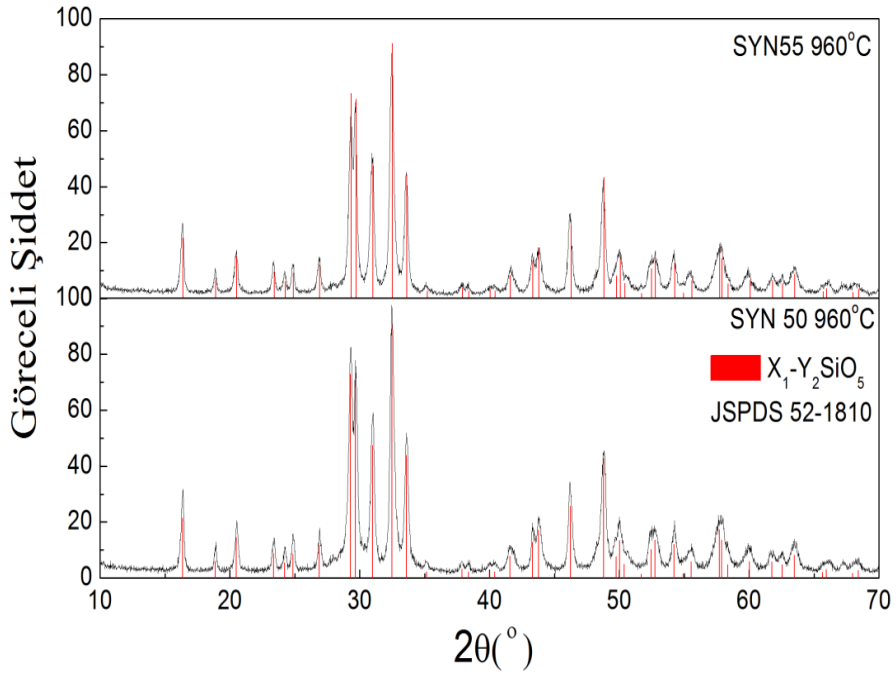


Şekil IV.2 900°C de 2 saat tavlanan SYN50, SYN75 ve SYN95 numuneleri

Şekil IV.2'de TEOS/Yitriyumnitrat konsantrasyon oran farklılığına bağlı olarak SYN50 numunesinde amorf kamburu 22,5°–37,5° aralığında görülmüşken, SYN75

ve SYN95 numuneleri için amorf kamburu sırasıyla 16,8°–37,8° ve 13,2°–38,3° aralıklarında görülmüştür. Sonuç olarak SYN50, SYN75 ve SYN95 numunelerinin tozları 900°C'de amorf yapısında olduğundan dolayı herhangi bir kristalleşme piki görülmemiştir. 900°C'de tavlananan SYN50, SYN75 ve SYN95 numunelerin lümünesans ölçüm sonuçlarında kristal alan yarılmaları görülmemiştir. Ancak bu numunelerin 960°C'de tavlanmasıyla yarılmalar görülmüştür. Dolayısıyla, 900°C'de tavlanan SYN55, SYN60, SYN65, SYN70, SYN80, SYN85 ve SYN90 numunelerinin konsantrasyon oranlarının SYN50 ve SYN95 numune konsantrasyon oranlarının arasında kalması ve bu numunelerin lümünesans ölçümlerinde de alan yarılmalarının görülmemesi sonucunda, numunelerin 900°C de amorf yapısında oldukları açıkça söylenebilir.

960°C'de tavlanan numunelerin tozlarında, değişen TEOS/Yitriyumnitrat oran konsantrasyonuyla X_1-Y_2SiO_5 (JSPDS-52-1810), $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ (JSPDS30-1457) ve α-$Y_2Si_2O_7$ (JSPDS38-223) kristal fazlarının oluşumu görülmüş ve numune tozlarının analizleri görülen bu kristal fazlarına göre değerlendirilmiştir. Şekil IV.3 960°C de 72 saat süreyle tavlanan SYN50 ve SYN55 numune tozlarının XRD çekimini göstermektedir.



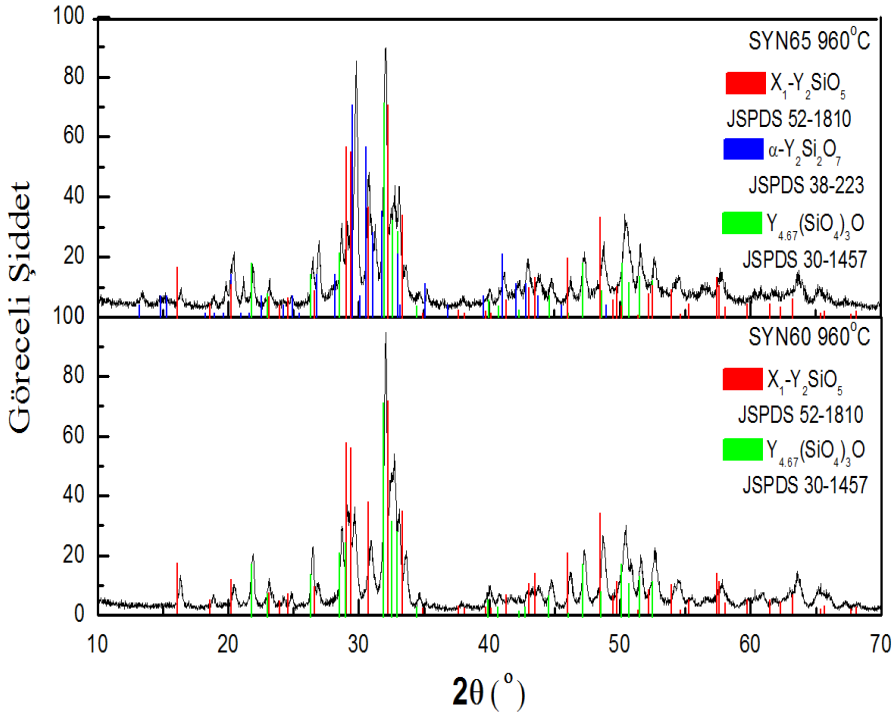
Şekil IV.3 960°C de 72 saat süreyle tavlanan SYN50 ve SYN55 numune tozları

Burada sürenin uzun tutulması ve sıcaklığın 60°C kadar artması ile SYN50 ve SYN55 numuneleri amorf yapılarından X_1-Y_2SiO_5 (JSPDS52-1810) fazına kristalleşmişlerdir.

72 saat süreyle 960°C de tavlanan SYN60 ve SYN65 numune tozlarının XRD çekimlerinden, X_1-Y_2SiO_5 (JSPDS-52-1810), $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ (JSPDS30-1457) ve α-$Y_2Si_2O_7$ (JSPDS38-223) olmak üzere üç farklı kristal fazın varlığı görülmüştür.

Şekil IV.4 SYN60 ve SYN65 numunelerinde görülen kristal fazları göstermektedir. SYN50 ve SYN55 numunelerinde sadece X_1-Y_2SiO_5 kristal fazının oluşumu görülmüştür. SYN50 ve SYN55 numunelerine kıyasla SYN60 ve SYN65 numunelerinde ilave olarak görülen $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$, α-$Y_2Si_2O_7$ kristal fazları TEOS/Yitriyumnitrat oran konsantrasyonun açık bir etkisidir.

Bu sonuçlar Bölüm II Şekil II.1 de verilen Y_2O_3-SiO_2 ikili sisteminin faz diyagramında SiO_2'nin %50-%67 mol yüzde dilimi arasındaki bölgeye denk düşmüştür.



Şekil IV.4 960°C de 72 saat süreyle tavlanan SYN60 ve SYN65 numune tozları

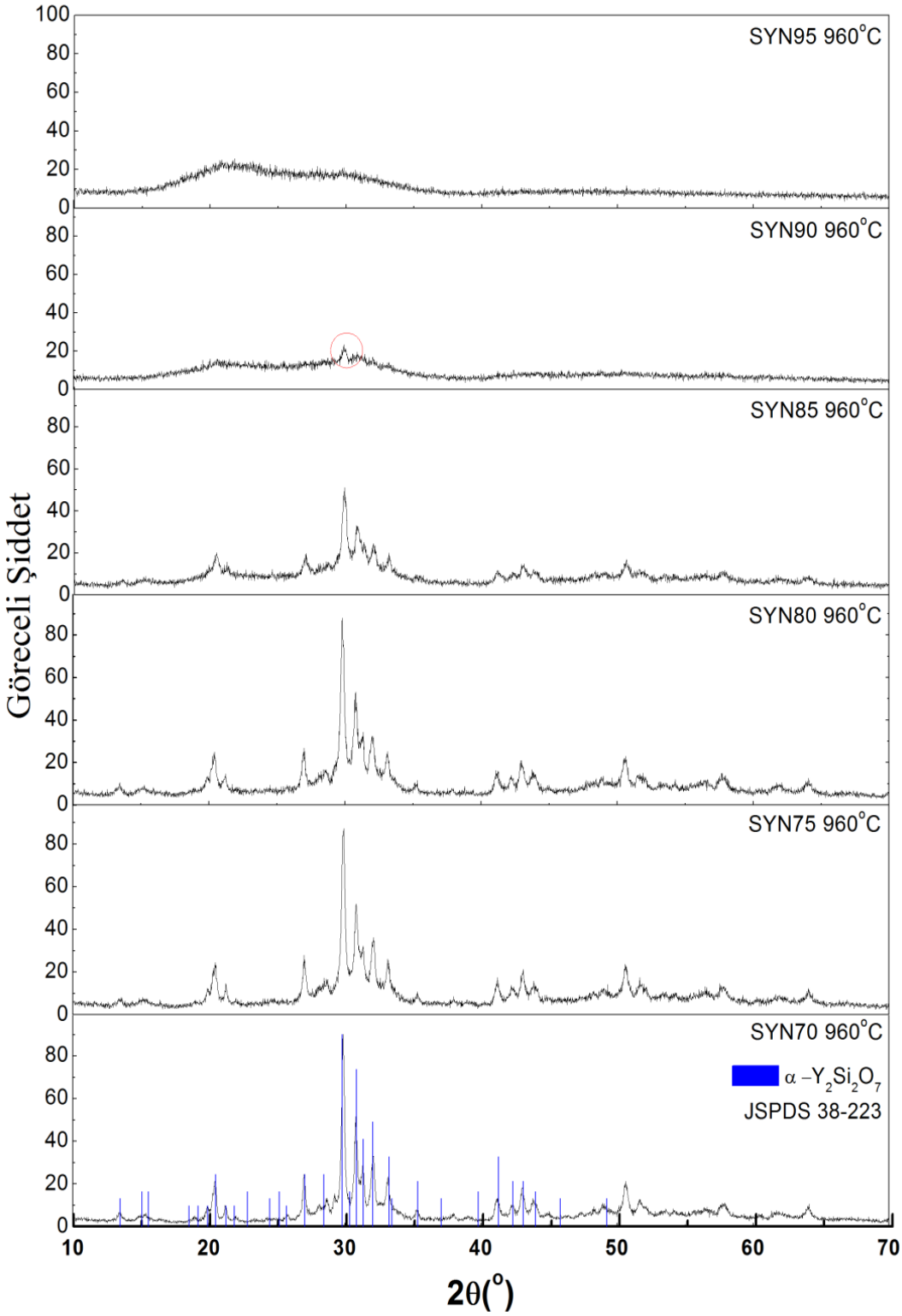
Y_2O_3-SiO_2 ikili sistemin faz diyagramına göre $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ fazının oluşumu 1650°C nin üstündeki sıcaklıklarda beklenir, fakat bu çalışmada sol jel yöntemiyle hazırlanan SYN60 ve SYN65 numunelerde bu faz daha düşük sıcaklıkta 960°C de görülmüştür.

Bu sebeble çalışmada görülen bu sonuçlar "Crystallization behaviour of neodymium doped yitrriumslicate nanophosphors" başlıklı makale ile literatürde yayınlanmıştır [1].

Literatürde, bu sonuçla uyuşan ve sol jel tekniğiyle hazırlanan Eu^{+3} katkılı Y_2SiO_5 nanofosforların 900°C tavlama sıcaklığında amorf yapısında oldukları ve 1100°C de tavlama sıcaklığında ise, X_1-Y_2SiO_5 kristal fazıyla birlikte $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ ve Y_2O_3 fazlarının görüldüğü rapor edilmiştir [78].

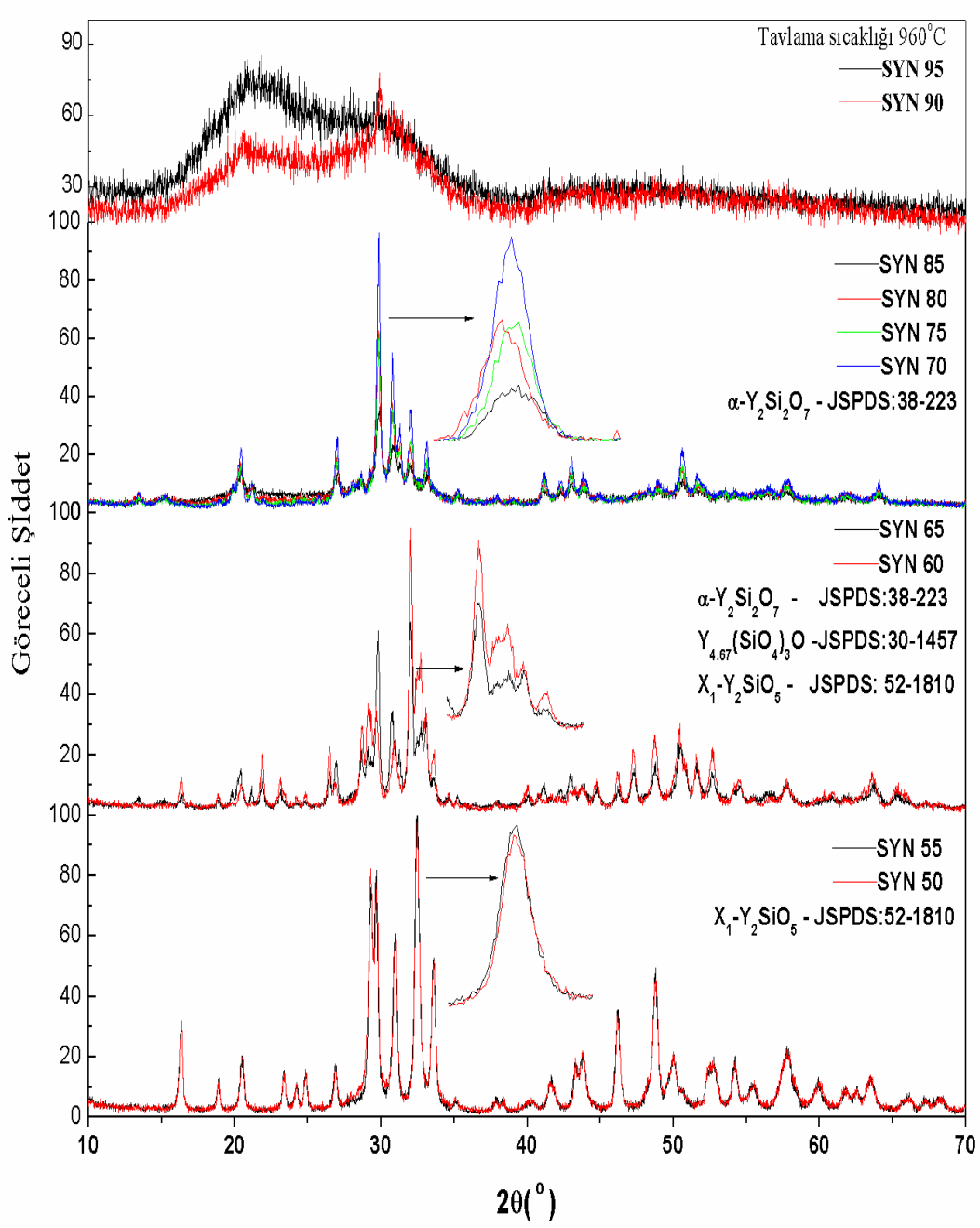
Cannas ve grubunun yaptığı bu çalışmada artan Eu^{+3} iyon konsantrasyonu $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ ve Y_2O_3 kristal fazların şiddetlerinde artış göstermiştir. Bunun sonucunda, $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ fazının Eu^{+3} konsantrasyonuyla ilişkilendirilebileceği rapor edilmiştir. Oysa bu tez çalışmasında görülen $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ kristal fazın varlığı TEOS/Yitriyum nitrat konsantrasyon oranlarının değişmesinden kaynaklanmıştır.

Şekil IV.5 SYN95-SYN75 numune tozlarının 72 saat süreyle 960°C de tavlanması sonucunda XRD çekimlerini göstermektedir. SYN95 numunesinin 960°C de amorf yapısını halen koruduğu görülmektedir. Şekil IV.5'de SYN90 numunesinin XRD grafiğinde daire içine alınan bölgede α-$Y_2Si_2O_7$ kristalleşmesinin başladığı görülmektedir. Bu durum SYN85 örneğinden SYN70 örneğine gidildikçe α-$Y_2Si_2O_7$ kristalleşme oranının artması ve amorflaşma oranında azalması ile sonuçlanmıştır. SYN85, SYN80, SYN75 ve SYN70 numunelerinin sahip oldukları TEOS/Yitriyumnitrat konsantrasyon oranlarına göre sonuçlar değerlendiridiğinde Bölüm II. Şekil II.1 de verilen faz diyagramında SiO_2 nin % de 70-100 aralığında kalan mol bölgesine denk gelmektedir. Bu bölgede $Y_2Si_2O_7$ ve SiO_2 kristal fazlarının görülmesi gerekirken sadece $Y_2Si_2O_7$ kristalinin alfa poliformunun oluşumu gözlenmiştir. Ayrıca TEOS/Yitriyumnitrat oran konsantrasyonun artmasıyla SYN60 ve SYN65 numunelerinde gözlenen X_1-Y_2SiO_5 ve $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ fazları SYN70-85 numunelerinde gözlenmemiş ve sadece α-$Y_2Si_2O_7$ kristal fazının oluşumu görülmüştür.



Şekil IV.5 960°C de 72 saat süreyle tavlanan SYN70-SYN95 numune tozları

Şekil IV.6 Numune tozlarının kıyaslamalı olarak TEOS/Yitriyumnitrat oran konsantrasyonuna bağlı olarak faz geçişlerini ve bu fazların maksimum pik şiddetlerindeki değişimlerini göstermektedir. Maksimum pik şiddetlerin görüldüğü orta bant genişlikleri numunelerin tanecik büyüklüğü hakkında bilgi verir. Dolayısıyla yarı şiddete karşı gelen orta bant genişliği büyük olan numunelerin tanecik büyüklüğü küçük olur.



Şekil IV.6 Toz numunelerin kıyaslamalı faz geçişleri ve maksimum pik şiddetleri

Tablo IV.1 Toz numunelerin kristal fazları ve bu fazlara karşı gelen hesaplanan ortalama tanecik büyüklükleri

Numuneler	**Tavlama Sıcaklıkları (^{o}C)**	**XRD den gözlenen fazlar**	**Tanecik Boyutu (nm)**
SYN95	960	Amorf	-
SYN90	960	Amorf	-
SYN85	960	$\alpha - Y_2Si_2O_7$	14±0,2nm
SYN80	960	$\alpha - Y_2Si_2O_7$	21±0,5nm
SYN75	960	$\alpha - Y_2Si_2O_7$	25±0,5nm
SYN70	960	$\alpha - Y_2Si_2O_7$	30±0,3nm
SYN65	960	$\alpha - Y_2Si_2O_7$ X_1- Y_2SiO_5 $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$	22±0,3nm
SYN60	960	X_1- Y_2SiO_5 $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$	26±0,5nm
SYN55	960	X_1- Y_2SiO_5	23±0,1nm
SYN50	960	X_1- Y_2SiO_5	23±0,1nm

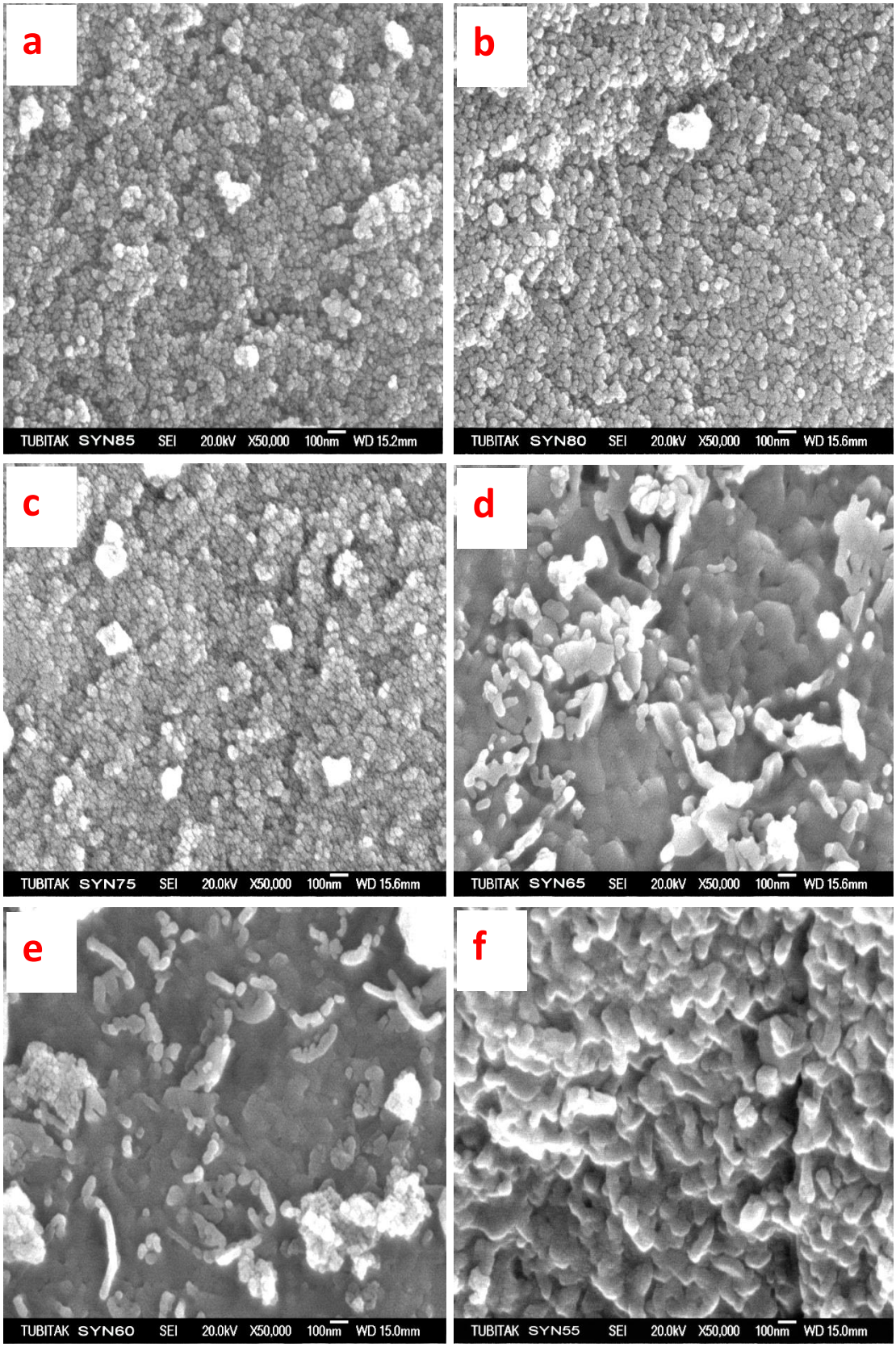
Kristal tane boyut büyüklüklerini hesaplamak için (IV.1) denkleminde ifade edilen Scherer bağıntısı kullanılır.

$$D = 0{,}9\frac{\lambda}{Bcos(\theta)} \qquad \text{(IV. 1)}$$

Bağıntıda D, tanecik çapını λ, X-ışınları dalga boyunu (1,54118A^{o}) θ, kırınım açısını ve B ise yarı şiddete karşı gelen tam bant genişliğini ifade etmektedir. Scherer formülüne göre toz numunelerin kristal fazları ve bu fazlara karşı gelen hesaplanmış ortalama boyut büyüklükleri hata paylarıyla Tablo IV.1 de verilmiştir.

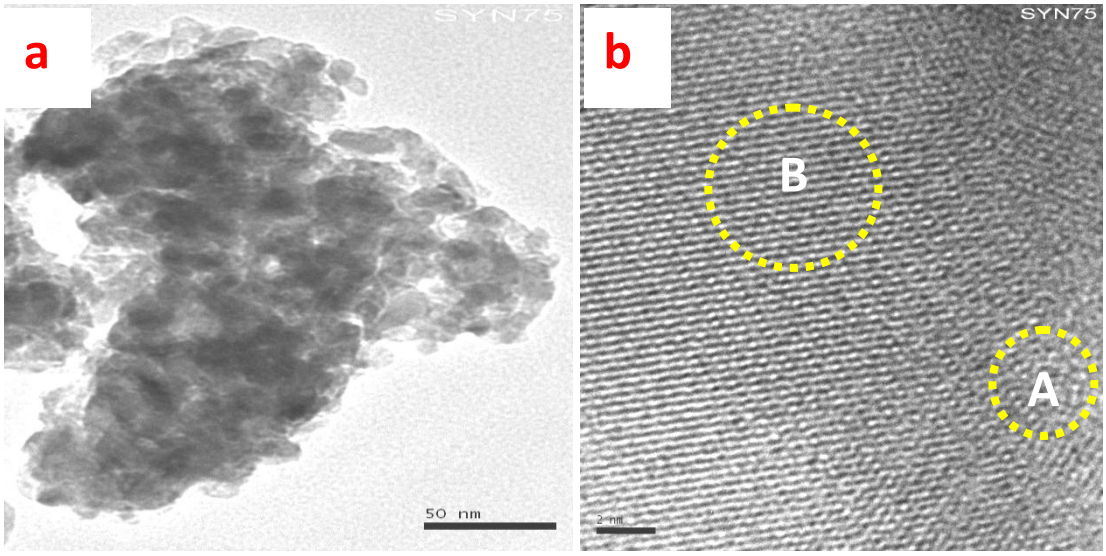
Tablo IV.1 de α-$Y_2Si_2O_7$ kristal fazına sahip SYN85-SYN80-SYN75-SYN70 numunelerin tanecik büyüklükleri artan TEOS/Yitriyumnitrat konsantrasyonu ile birlikte azalırken, X_1-Y_2SiO_5 fazına sahip SYN55-SYN50 numunelerinde ise tanecik büyüklüğü konsantrasyondan bağımsız, aynı mertebede kaldığı görülmüştür. Farklı kristal fazlara sahip SYN65-SYN60 numunelerinde ise azalan TEOS/Yitriyumnitrat konsantrasyonuyla arttığı görülmüştür.

Şekil IV.7 960^{o}C'de tavlanan SYN85-SYN80-SYN75-SYN65-SYN55 numune tozlarının x50.000 büyütmede ve 100 nm ölçek büyüklüğünde taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerini göstermektedir. Şekil IV.7.a-c'de sadece α-$Y_2Si_2O_7$ kristalleşmesinin görüldüğü SYN85-SYN80-SYN75 numunelerinin hemen hemen küçük boyut dağılımlarında küresel yapıya sahip oldukları ve tanecik büyüklüklerinin ortalama 9 nm – 40 nm arasında değiştiği söylenebilir. α-$Y_2Si_2O_7$ kristalleşmesini görüldüğü numunelerinin XRD verilerinden hesaplanan tanecik büyüklülerinin 14±0,2 ile 30±0,3 nm arasında değişmesi, bu numunelerin SEM görüntülerinden sağlanan tanecik büyüklükleri ile neredeyse tutarlı olduğunu gösterir. Şekil IV.7.d,e SYN65 ve SYN60 numune tozlarının SEM görüntülerini göstermektedir. Numune tozlarının XRD görüntülerinde görülen üç farklı kristal fazın varlığına karşılık SEM görüntülerinde α-$Y_2Si_2O_7$ ve X_1-Y_2SiO_5 kristalleşmesine sahip numunelerde görülen küresel ve çubuksu yapılarla sonuçlanmıştır. Şekil IV.7.f ise sadece X_1-Y_2SiO_5 kristalleşmesinin görüldüğü SYN55 numunesinde görülen çubuksu yapıları göstermektedir.



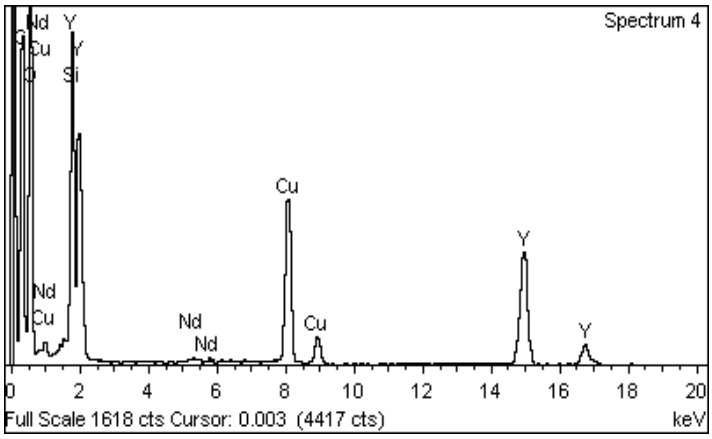
Şekil IV.7 Numune tozlarının SEM görüntüleri

Numunelerin kristal yapılarını ve büyüklüklerini daha belirgin bir şekilde görmek için SYN75-SYN65-SYN55 numunelerinin yüksek çözünürlüklü geçirmeli elektron mikroskop (HR-TEM) görüntüleri alınmıştır. Şekil IV.8.a,b sadece α-$Y_2Si_2O_7$ kristalleşmesinin görüldüğü SYN75 numunesinde 50 nm ve 2 nm' lik ölçek büyüklüklerinde ki görüntülerini göstermektedir. Şekil IV.8.a'da verilen 50 nm ölçekli görüntüde kristal tane boyutlarının ortalama 28 nm civarında olduğunu söyleyebiliriz. Bunun yanı sıra numunenin SEM görüntülerinde görülen küresel tanecikler bu görüntüde de görülmüştür. Şekil IV.8.b de SYN75 örneğinin 2 nm'lik ölçeklendirmede ki görüntüsünde A bölgesinde amorf yapının, B bölgesinde ise α-$Y_2Si_2O_7$ kristalleşmesinin örgüsü (latis) görülmektedir.



Şekil IV.8 SYN75 numunesinin **a** 50nm ve **b** 2nm ölçekteki TEM görüntüleri

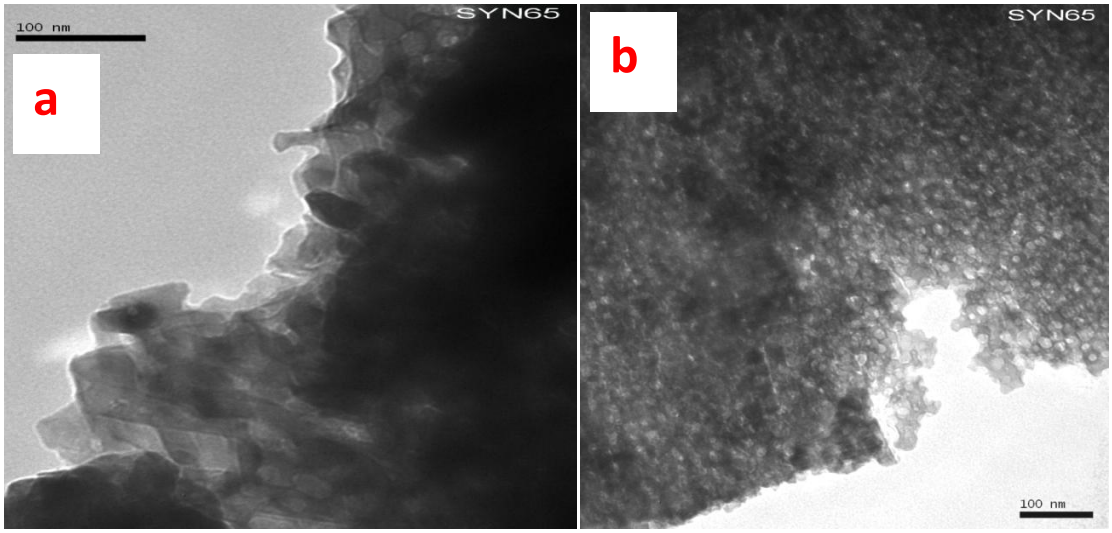
Şekil IV.9 SYN75 numunesinin Şekil IV.8.a'dan çekilen enerji dağılım X-ışını spektrumunu (EDS) ve numune içinde yeralan elementlerin atomik ve konsantrasyon ağırlıklarının yüzde istatistiğini göstermektedir. EDS spektrumunda görülen bakır (Cu) elementi TEM işlemlerinde kullanılan ızgaradan gelen bir katkıdır. Ayrıca numunenin XRD analizinde, α-$Y_2Si_2O_7$'nin kristalleşmesinden farklı kristalleşmelerin görülmemesi ve Neodiyum (Nd) elementinin EDS spektrumunda görülmesi ile Nd elementinin kristal yapıda yeraldığı söylenebilir [30].

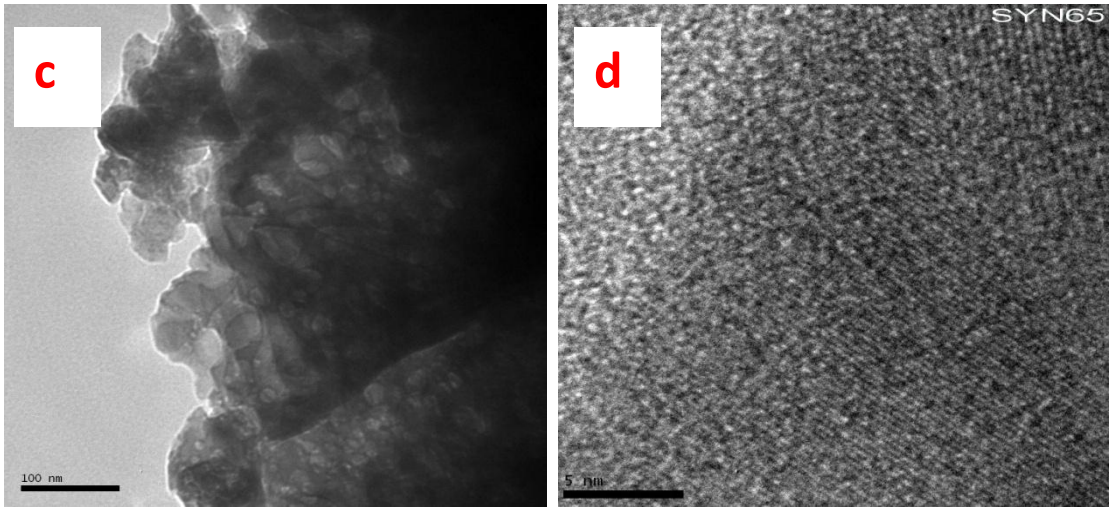


Element	% Bileşen Ağırlık	% Atomik Ağırlık
O K	33.41	62.66
Si K	20.52	21.92
Y K	45.07	15.21
Nd L	0.99	0.21
Toplam	100.00	

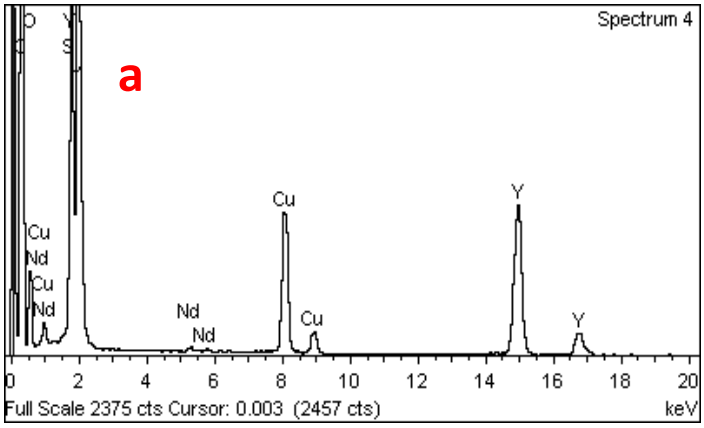
Şekil IV.9 SYN75 numunesinin enerji dağılım X - ışını (EDS) spektrumu

Şekil IV.10 α-$Y_2Si_2O_7$, Y_2SiO_5 ve $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ kristal fazlarının birlikte görüldüğü SYN65 numunesinin 960°C de tavlanmış tozunun TEM görüntülerini göstermektedir. Şekil IV.10.a ve Şekil IV.10.b numunenin 100 nm ölçeğinde farklı bölgelerinden çekilen görüntülerini göstermektedir. Bu şekillerden çubuksu ve küresel yığılmaların olduğu iki faklı yapının oluşumu görülmektedir. Şekil IV.10.c ise bu iki yapının bir arada bulunduğu görüntüyü göstermektedir. Bu numune için benzer yapı farklılıkları SEM görüntülerinde de görülmüştür. Şekil IV.10.d' de SYN65 numunesinin 5nm' lik ölçeklendirme altında alınan TEM görüntüsü incelendiğinde bu numunenin XRD analizinde karşılaşılan üç kristal fazı birbirinden ayırt etmenin mümkün olamadığı görülmektedir.

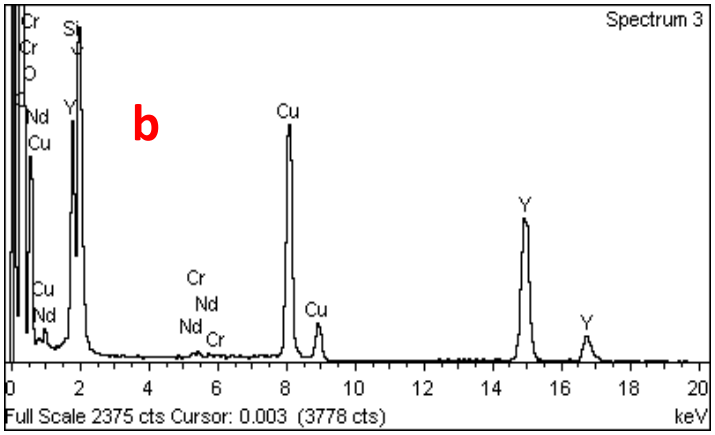




Şekil IV. 10 SYN65 numunesinin **a., b.** ve **c.** 100 nm ölçekte TEM görüntüleri **d**. 5 nm ölçekte TEM görüntüsü



Element	% Bileşik Ağırlık	% Atomik Ağırlık
O K	8.58	25.18
Si K	23.55	39.35
Y K	66.16	34.92
Nd L	1.71	0.56
Toplam	100.00	

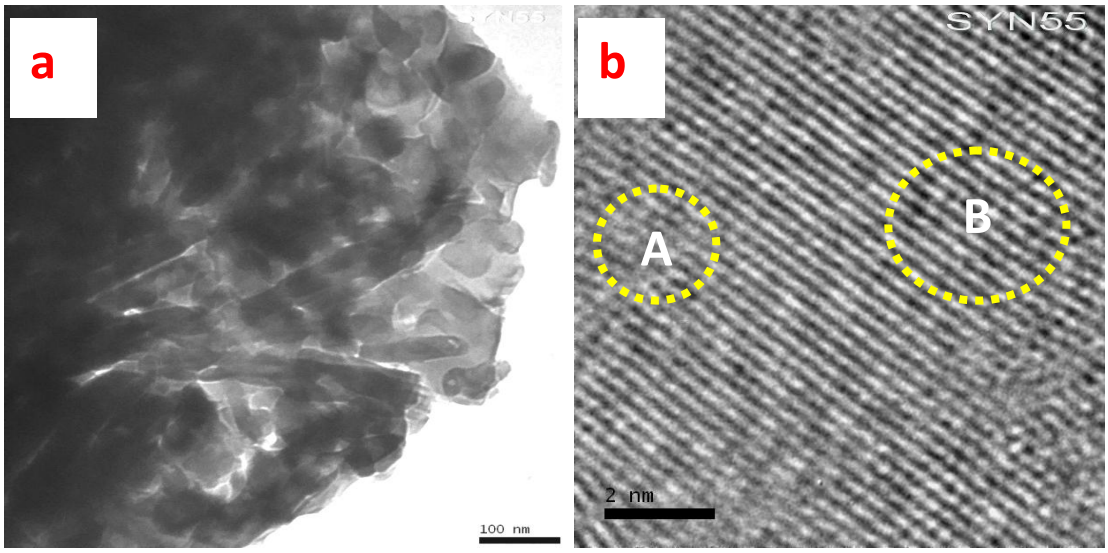


Element	% Bileşik Ağırlık	% Atomik Ağırlık
O K	19.22	48.29
Si K	15.72	22.50
Y K	63.89	28.89
Nd L	1.17	0.33
Toplam	100.00	

Şekil IV.11 SYN65 numunesinin enerji dağılımı X - ışını (EDS) spektrumu

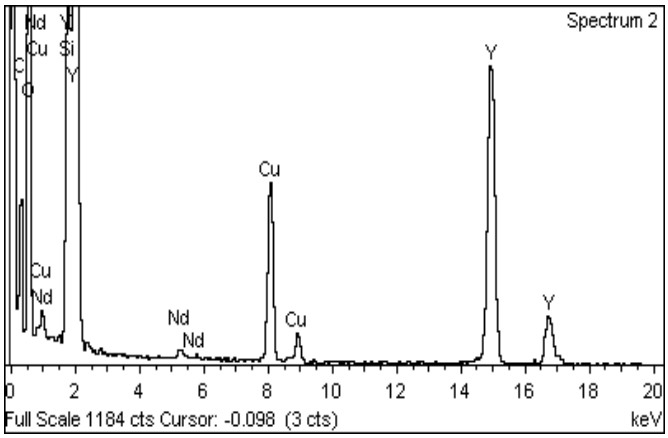
SYN65 numunesinin Şekil IV.10 a ve b'den çekilen EDS spektrumları Şekil IV.11 a ve b de gösterilmektedir. Burada numunenin farklı iki yapısal bölgesinden çekilen EDS spektrumlarındaki yüzde ağırlık ve yüzde atomik ağırlıklarının farklı olduğu görülmektedir. Bu farklılığın görülmesi doğal olarak numunenin farklı kristal fazlara sahip olmasından dolayı beklenen bir sonuçtur. Ayrıca EDS spektrumunda Neodiyum (Nd) elementinin görülmesi sonucunda Nd' nin bu kristal yapılar içinde yeraldığı söylenebilir

Şekil IV.12.a ve b, sadece X_1-Y_2SiO_5 fazının gözlendiği SYN55 numunesinin 50 nm ve 2 nm lik ölçek büyüklüklerindeki görüntülerini göstermektedir. Şekil IV.12.a'da 50 nm ölçekli görüntüsünde, numunenin SEM görüntüsünde gözlenen çubuksu yapılar bu görüntülerde de görülmüştür. SYN55 numunesinin Şekil IV.12.b de ki 2 nm lik ölçekli görüntüsünde A bölgesinde amorf yapısının numunede hala var olduğunu ve B bölgesinde ise X_1-Y_2SiO_5 kristalleşmesinin kristal örgüsü görülmektedir.



Şekil IV.12 SYN55 numunesinin **a.** 100 nm **b.** 2nm ölçekli TEM görüntüleri

Şekil IV.13 SYN55 numunesinin Şekil IV.12.a'dan çekilen EDS spektrumunu göstermektedir. Benzer şekilde SYN75 numunesinde olduğu gibi SYN55 numunesinin XRD analizinde sadece X_1-Y_2SiO_5 kristal fazının görülmesinden dolayı EDS spektrumunda görülen Neodiyum (Nd) elementinin kristal yapı örgüsü içinde bir yerdeğiştirme safsızlığı olarak kristal yapıda konumlanmış olduğu söylenebilir.



Element	% Bileşik Ağırlık	% Atomik Ağırlık
O K	31.48	64.36
Si K	13.29	15.48
Y K	54.13	19.91
Nd L	1.09	0.25
Toplam	100.00	

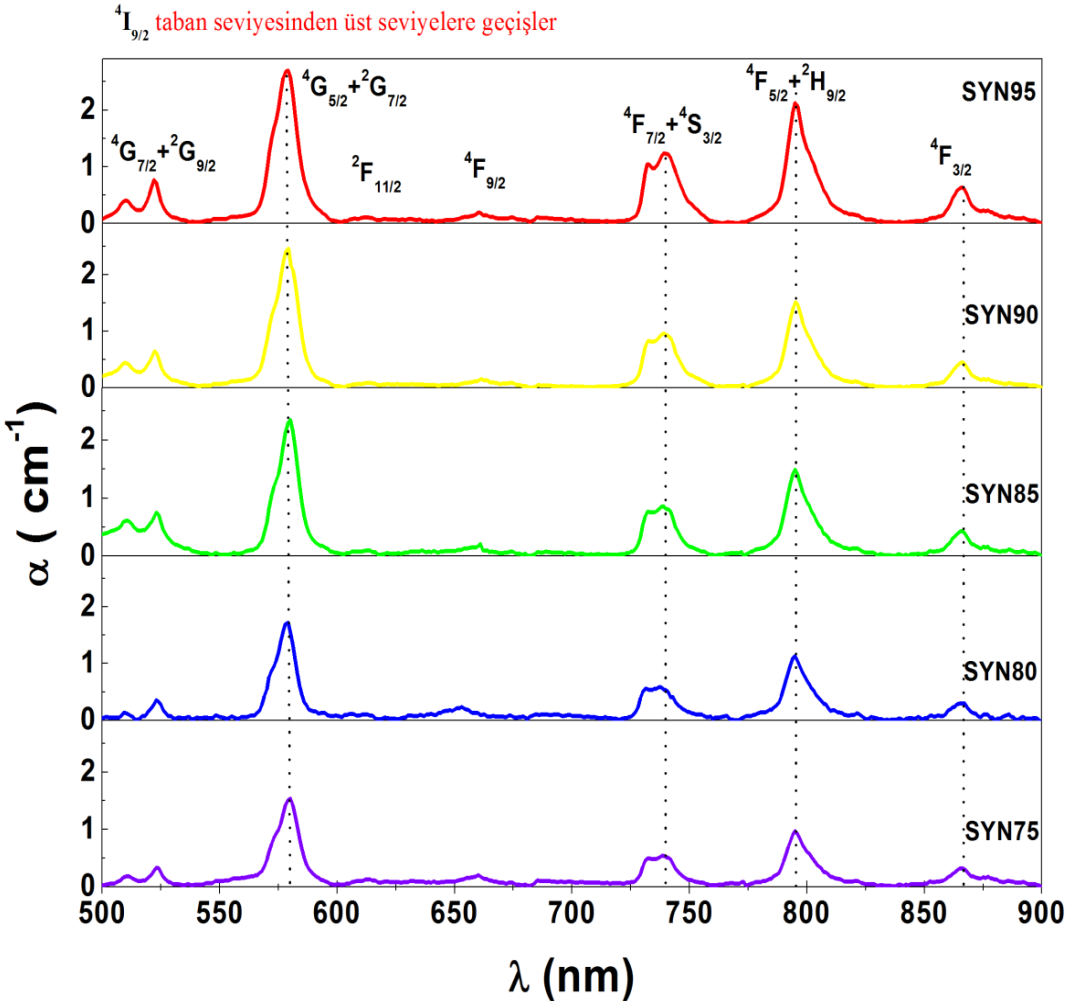
Şekil IV.13 SYN55 numunesinin enerji dağılım X - ışını (EDS) spektrumunu

IV.2. OPTİKSEL KARAKTERİSAZYON

IV.2.1. Soğurma Spektrumu Analizi

Isıl işlem görmeden önce cam yapısına sahip olan ve konsantrasyon oranları $6{,}5x10^{19}$ cm^{-3} – $\%4{,}3x10^{19}cm^{-3}$ arasında değişen Nd^{3+} iyonu katkılı SYN95-SYN75 numunelerin soğurma spektrumları 500−900 nm dalga boyu aralığında oda sıcaklığında alınmıştır. Şekil IV.14 cam yapısındaki numunelerde, Nd^{+3} iyonlarının $^4I_{9/2}$ taban durumundan 4f enerji kabuğundaki uyarılmış farklı enerji seviyelerine geçişlerini göstermektedir. Yakın kızıl ötesi bölgesinde bulunan bantların soğurma katsayıları numunelerde SiO_2 kaynağı olarak kullanılan TEOS miktarının artmasıyla artış göstermiştir.

$^4I_{9/2}$ taban durumundan $^4F_{5/2}+ {}^2H_{9/2}$ geçişi (λ=795,37nm) için SYN95 numunesinin soğurma katsayısı $2{,}13cm^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Neodiyum katkılı konak malzemelerde yarı kararlı $^4F_{3/2}$ ve $^4I_{11/2}$ seviyeleri arasında populasyon terslenmesini gerçekleştirmek için $^4F_{5/2}+ {}^2H_{9/2}$ soğurma geçişinin görüldüğü dalga boylarında (λ= 795,37nm) bir ışık kaynağı ile malzemeyi uyarmak gerekmektedir. Genelde ($^4I_{15/2}\rightarrow {}^4F_{5/2}+ {}^2H_{9/2}$) dalga boyu 802−808 nm arasında olan lazer kaynakları, Nd^{+3} katkılı konak malzemelerde yüksek kazanç ve yüksek verimliliği sağlamak için kullanılmaktadır.



Şekil IV.14 Cam yapısındaki numunelerin soğurma spektrumları

Soğurma geçişlerinin spektroskopik özelliklerinden birisi olan deneysel çizgi şiddetleri, ilgili dört geçiş için $^4I_{9/2} \rightarrow \left({}^4G_{5/2} + {}^4G_{7/2}, {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}, {}^4F_{7/2} + {}^4F_{3/2} \right)$ soğurma bantlarının altında kalan alanlardan ve Bölüm II de verilen (II.43) no'lu denkleminin kullanılmasından hesaplanmıştır. Soğurma çizgi şiddetleri ve diğer spektroskopik parametreler için kırılma indisi 1,85 olarak alınmıştır [31]. Bölüm II Tablo II.13 de Nd^{+3} iyonları için verilen $\left\| U^{(i)} \right\|$ matris elamanları, neredeyse konak malzemeden bağımsız olduklarından dolayı cam numuneler içinde kullanılmıştır. Deneysel çizgi şiddetlerinin (II.41) denklemiyle tanımlı teorik çizgi şiddeti ile, en küçük kareler yöntemine göre fit edilmesinden Judd-Ofelt şiddet parametreleri (Ω_2, Ω_4, Ω_6) hesaplanmıştır.

Tablo IV.2 ve Tablo IV.3 SYN95-SYN75 numunelerinin cam yapılarında Nd^{+3} ün $^4I_{9/2}$ taban durumundan diğer uyarılmış J çok katlılarına olan elektrik dipol geçişleri için deneysel, teorik çizgi şiddetlerini ve Judd-Ofelt şiddet parameterelerini göstermektedir.

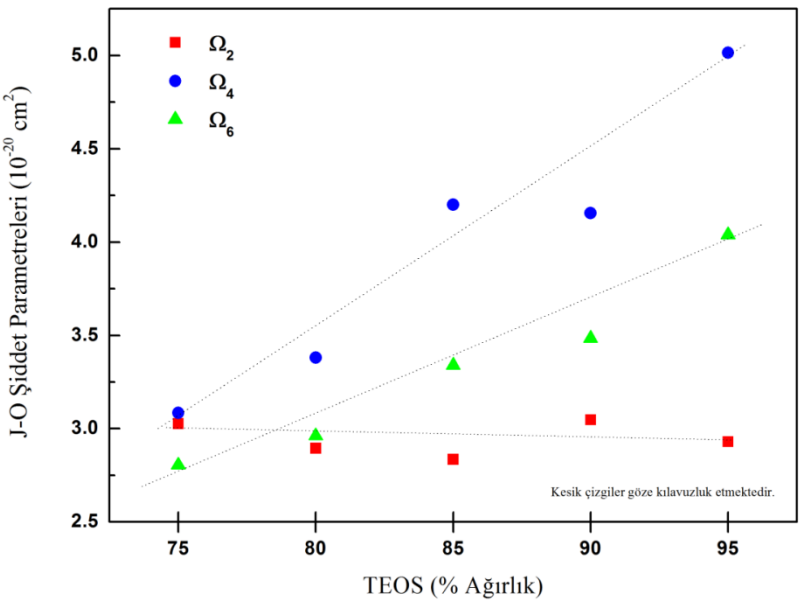
Tablo IV.2 Teorik ve deneysel çizgi şiddetleri

Numuneler	Nd^{3+} iyon konsantrasyonu (10^{19} cm^{-3})	Geçişler	$S_{deneysel}$ ($10^{-20}cm^2$)	S_{teorik} ($10^{-20}cm^2$)	kok ΔS ($10^{-20}cm^2$)
SYN95	6.5	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	6.02	6.02	0.42
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	2.7	2.89	
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	3.61	3.33	
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$	1.12	1.37	
SYN90	5.8	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	5.89	5.89	0.28
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	2.33	2.46	
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	2.89	2.7	
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$	0.83	0.99	
SYN85	5.3	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	5.68	5.69	0.55
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	2.16	2.42	
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	3.25	2.89	
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$	0.93	1.25	
SYN80	4.7	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	4.58	4.59	0.66
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	1.8	2.11	
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	2.8	2.37	
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$	0.55	0.94	
SYN75	4.3	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	4.92	4.93	0.55
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	1.73	1.99	
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	2.57	2.21	
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$	0.51	0.837	

Tablo IV.3 Judd Ofelt Şiddet Parametreleri

Numuneler	$\Omega_2(10^{-20}cm^2)$	$\Omega_4(10^{-20}cm^2)$	$\Omega_6(10^{-20}cm^2)$
SYN95	2.93	5.01	4.04
SYN90	3.05	4.16	3.49
SYN85	2.84	4.2	3.34
SYN80	2.90	3.38	2.96
SYN75	3.03	3.09	2.81

Genelde şiddet parametreleri, konak malzemenin ışımalı geçiş olasılıklarının üzerinde olan etkisini gösterir. Ω_2 şiddet parametresi yerel yapısal değişikliklerin ve kovalentliğin bir ölçüsüdür. Ω_4 ve Ω_6 ise konak malzemenin bulk özelliklerinin bir ölçüsüdür [18]. Şekil IV.15, Judd-Ofelt şiddet parametrelerinin numunelerde ki TEOS miktarlarıyla değişimini göstermektedir. Şekil IV.15 den Ω_2 şiddet parametresinin neredeyse TEOS miktarından bağımsız kaldığı görülür. Buna ilave olarak Ω_4 ve Ω_6 şiddet parametreleri ise TEOS miktarı arttıkça artmaktadır. Böylece bu sonuçlardan Ω_2 şiddet parametresinin davranışı, neodiyum (Nd^{+3}) ve oksijen (O^{-2}) iyonları arasındaki bağın kovalentliğinin ve bu iyonların yerel çevrelerinin cam yapısındaki bu numuneler için değişmediğini göstermektedir.



Şekil IV.15 Numunelerin Judd-Ofelt şiddet parametreleri

Beach ve grubu [79] Nd^{+3}:Y_2SiO_5 tek kristali için Ω_2, Ω_4, ve Ω_6 şiddet parametelerini sırasıyla $3.34x10^{-20}$ cm^2, $4.35x10^{-20}$ cm^2, $5.60x10^{-20}$ cm^2 şeklinde hesaplamışlardır. Çalışmada Ω_2, Ω_4, ve Ω_6 parametrelerinin en yüksek değerleri SYN95 numunesi için sırasıyla $2.93x10^{-20}$ cm^2, $5.01x10^{-20}$ cm^2 $4.04.x10^{-20}$ cm^2 olarak hesaplanmıştır. Böylece, Nd^{+3} iyonlarının 1.06μm dalga boyunda geçişin (lazer olayının gözlendiği geçiş) emisyon tesir kesiti üzerinde etkisi olan Ω_6 şiddet parametresi, SYN95 numunesi için Beach ve arkadaşlarının Nd^{+3}:Y_2SiO_5 tek kristali için rapor ettiği değerle hemen hemen aynı değerde olduğu söylenebilir. Judd-Ofelt şiddet parametrelerinin kullanılmasıyla Nd^{+3} iyonlarının $^4F_{3/2}$ yarı kararlı seviyesinden J çok katlısının alt seviyelerine olan elektrik dipol geçişlerinden sorumlu teorik çizgi şiddetleri Tablo IV.4'de verilen $\left\|U^{(i)}\right\|$ matris elemanlarının [80] kullanılmasıyla hesaplanabilir.

Tablo IV.4 $^4F_{3/2}$ yarı kararlı seviyesinden J çok katlısının alt seviyelerine olan geçişlerden sorumlu matris elemanları

Geçişler : $^4F_{3/2}$ →	$\lvert\langle\Vert U^{(2)}\Vert\rangle\rvert^2$	$\lvert\langle\Vert U^{(4)}\Vert\rangle\rvert^2$	$\lvert\langle\Vert U^{(6)}\Vert\rangle\rvert^2$
$^4I_{9/2}$	0	0,229	0,055
$^4I_{11/2}$	0	0,1136	0,4104
$^4I_{13/2}$	0	0	0,2085
$^4I_{15/2}$	0	0	0,0288

Bu çizgi şiddetlerinin Bölüm II'de (II.46), (II.47) ve (II.48) denklemlerinin kullanılmasıyla ışımalı geçiş oranları, ışımalı yaşam süresi ve dallanma oranları hesaplanabilir. SYN95 - SYN75 cam numunelerin $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$ ve $^4I_{9/2}$ geçişleri için hesaplanan çizgi şiddetleri, geçiş oranları ($A_{rad,}$) yaşam süreleri (τ) ve dallanma oranları (β) Tablo IV.5 de verilmiştir. Tablo IV.5 de verilen bu sonuçlarda,

Nd^{+3}'iyonun $^4F_{3/2}$ seviyesinin ışımalı yaşam süresi TEOS miktarının azalmasıyla arttığı görülmüştür.

Tablo IV.5 Judd-Ofelt şiddet parametrelerinden elde edilen spektroskopik parametreler

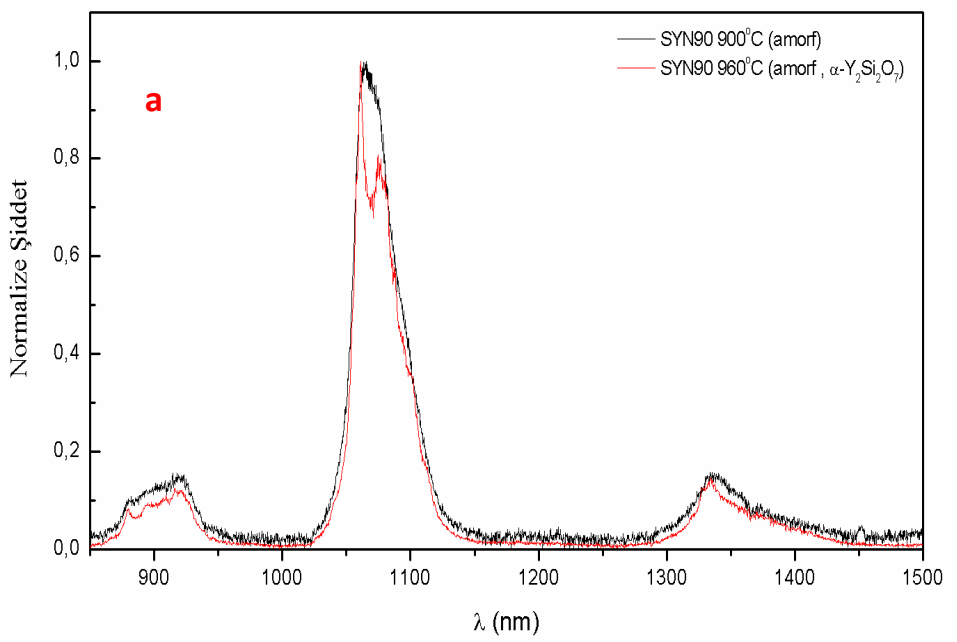
Numuneler	**Geçişler**	**S_{teo} ($10^{-20}cm^2$)**	**$A_{rad}(s^{-1})$**	**$\beta(j\rightarrow j^I)$**	**$\tau(\mu s)$**
SYN95	$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$	0.116	20.58	0.005	267
	$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$	0.842	391.34	0.104	
	$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$	2.227	1034.99	0.276	
	$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$	1.371	2300.12	0.614	
SYN90	$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$	0.1	17.76	0.006	317
	$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$	0.766	337.65	0.107	
	$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$	1.902	883.99	0.279	
	$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$	1.143	1918.92	0.607	
SYN85	$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$	0.096	17.02	0.005	320
	$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$	0.696	323.67	0.104	
	$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$	1.848	858.86	0.275	
	$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$	1.146	1922.94	0.616	
SYN80	$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$	0.0853	15.09	0.006	382
	$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$	0.618	286.99	0.109	
	$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$	1.6	743.34	0.284	
	$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$	0.937	1572.49	0.601	
SYN75	$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$	0.0808	14.29	0.006	412
	$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$	0.585	271.82	0.112	
	$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$	1.5	697.88	0.287	
	$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$	0.0861	1444.57	0.595	

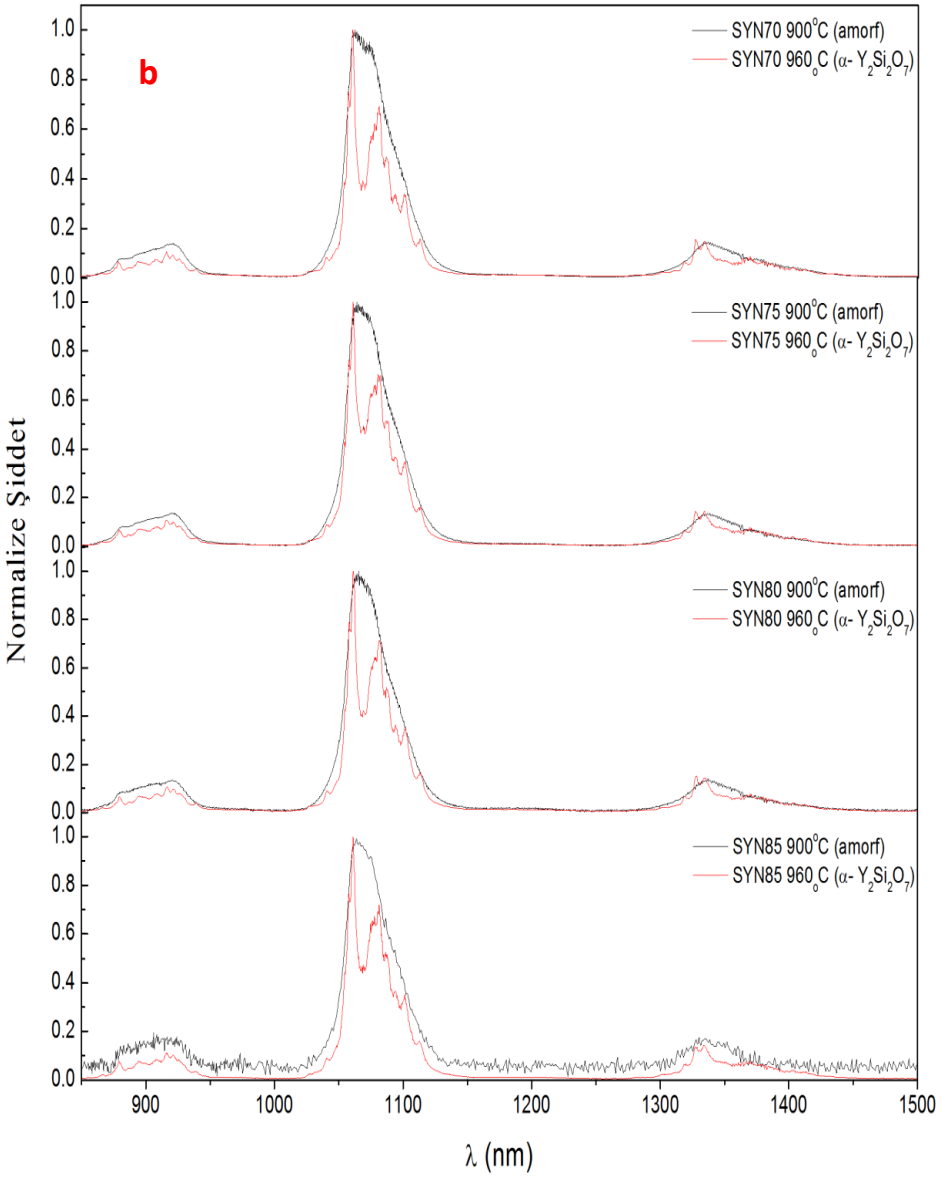
IV.2.2. Lümünesans Ölçüm Analizleri

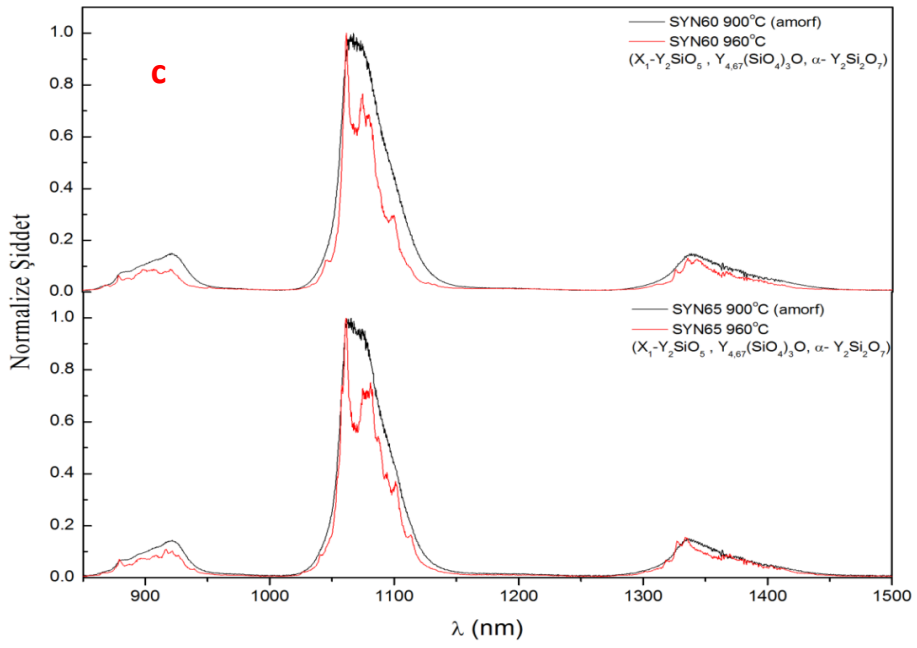
900°C ve 960°C'de tavlanan ağırlıkça %1 Nd^{+3} katkılı SYN95, SYN90, SYN85, SYN80, SYN75, SYN70, SYN65, SYN60, SYN55 ve SYN50 numunelerinin lümünesans ölçümleri uyarma kaynağı dalga boyu 805,8 nm olan diyot lazerin kullanılmasıyla oda sıcaklığında (300°K) alınmıştır.

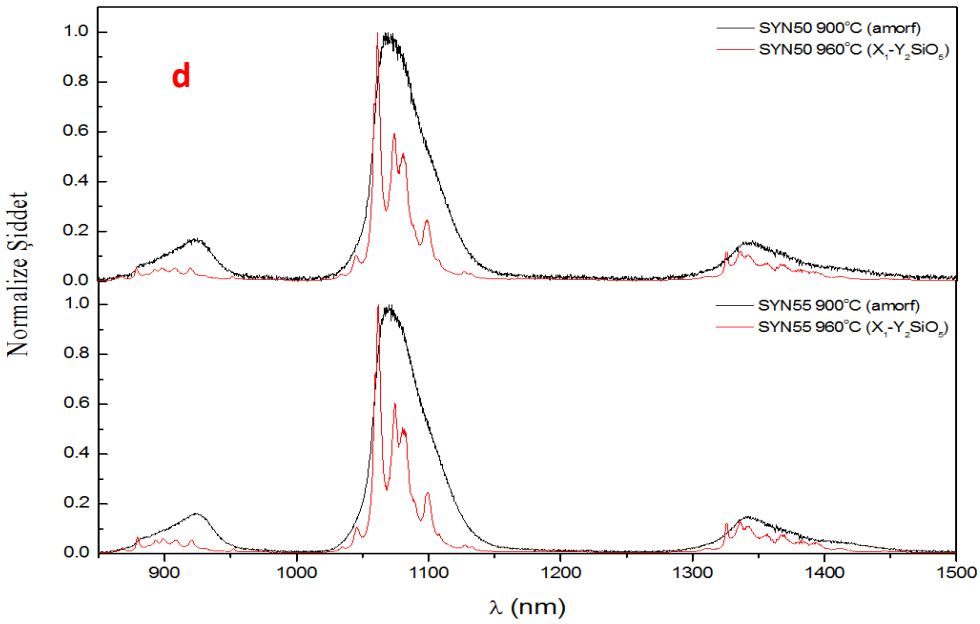
Böyle bir uyarma altında $^4F_{5/2}$+ $^2H_{9/2}$ seviyelerine uyarılan Nd^{+3} iyonları ışımasız geçişlerle yarı kararlı $^4F_{3/2}$ seviyesine geçerler. Bu seviyeden de $^4I_{9/2}$,$^4I_{11/2}$ ve $^4I_{13/2}$ alt enerji seviyelerine ışımalı geçişler yaparak taban durumuna dönerler. Bu geçişlerden $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ geçişi dalga boyunun 1.06μm mertebesine karşı gelen geçiş lazer ışığının elde edildiği geçiştir [28].

Şekil IV.16.a-d farklı iki tavlama sıcaklığı için Nd^{+3} iyonlarının $^4F_{3/2}$ seviyesinden $^4I_{9/2}$,$^4I_{11/2}$ ve $^4I_{13/2}$ seviyelerine geçişin normalize şiddetlerini dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak göstermektedir. 900°C de amorf yapısında olan numunelerin 960°C'ye tavlanması sonucunda, numunelerin α-$Y_2Si_2O_7$,$Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ ve X_1-Y_2SiO_5 fazlarına kristalleşmelerinden dolayı $^4I_{9/2}$,$^4I_{11/2}$ ve $^4I_{13/2}$ seviyelerinde yarılmalar görülmektedir. Bu yarılmalar kristal alan etkisinin bir sonucudur (Bölüm II). Bu yarılmalar 960°C tavlanan, ve bu sıcaklıkta hala amorf yapısında olan SYN95 numunesinde görülmemiştir, kısmen α-$Y_2Si_2O_7$ fazına geçen SYN90 örneğinde ise bir miktar ve α-$Y_2Si_2O_7$ fazının gözlendiği diğer numunelerde (SYN85-SYN80-SYN75-SYN70) daha belirgin bir şekilde görülmüştür. Bkz.Şekil IV.16.a-d



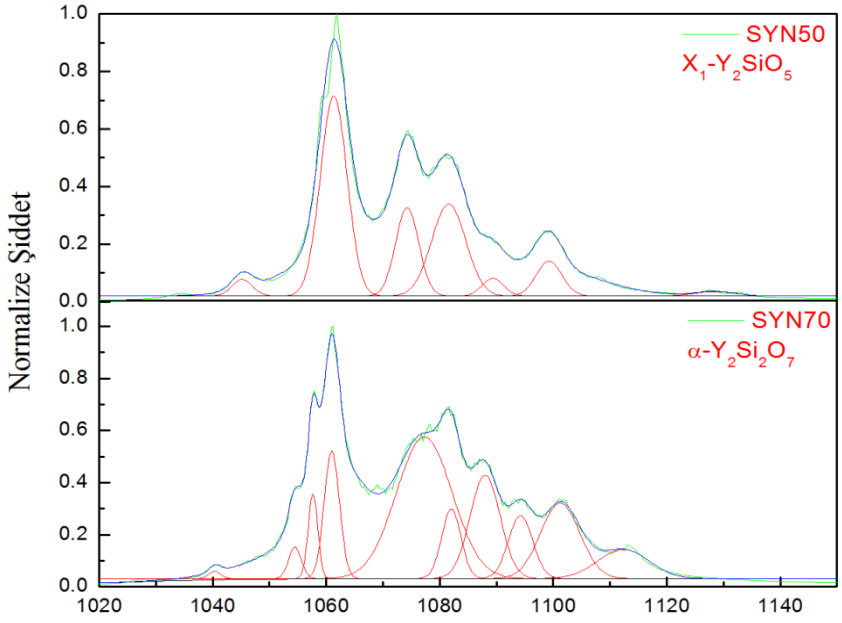

b
SYN70 900°C (amorf)
SYN70 960°C (α- Y2Si2O7)
SYN75 900°C (amorf)
SYN75 960°C (α- Y2Si2O7)
SYN80 900°C (amorf)
SYN80 960°C (α- Y2Si2O7)
SYN85 900°C (amorf)
SYN85 960°C (α- Y2Si2O7)
Normalize Şiddet
λ (nm)


c
SYN60 900°C (amorf)
SYN60 960°C
(X1-Y2SiO5 , Y4,67(SiO4)3O, α- Y2Si2O7)
SYN65 900°C (amorf)
SYN65 960°C
(X1-Y2SiO5 , Y4,67(SiO4)3O, α- Y2Si2O7)
Normalize Şiddet
λ (nm)



Şekil IV.16.(a-d) SYN90-SYN50 numunelerinde geçişlerin spektral profilleri

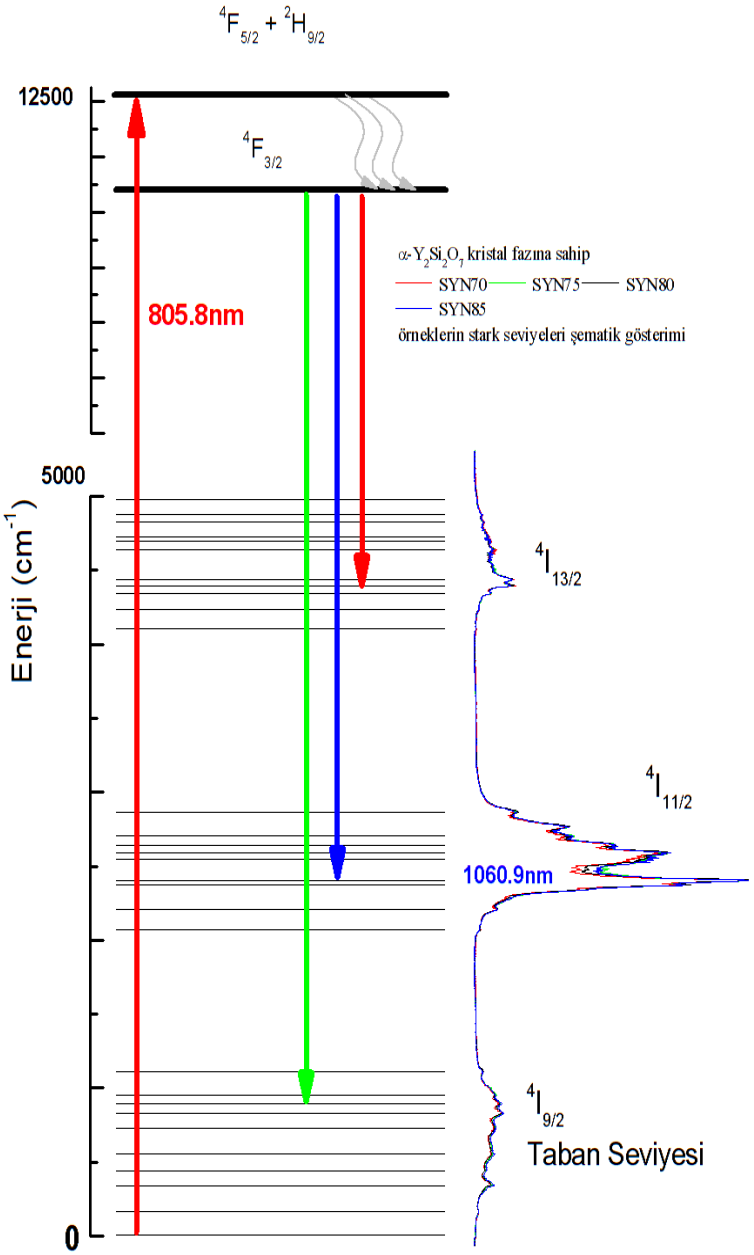
Şekil IV.17 Birbirinden farklı sadece tek bir kristal fazın görüldüğü SYN70 ve SYN50 numunelerinin $^4F_{3/2}$ seviyesinden $^4I_{11/2}$ seviyesine olan geçişlerinde görülen yarılmaların pik şiddetlerinin Gauss fit eğrilerini göstermektedir.



Şekil IV.17 Farklı kristal faza sahip numunelerin Gauss fitleri

Şekil IV.17 de SYN50 numunesinin $^4F_{3/2}$ seviyesinden $^4I_{11/2}$ seviyesine olan geçişlerde maksimum pik şiddetinin görüldüğü 1061,3 nm dalga boyuna karşı gelen çizgi genişliği 4,67 nm olarak pikin Gauss fitinden belirlenmiştir. Bu durum SYN70 numunesinde maksimum pik şiddetinin görüldüğü 1060,9 nm'de çizgi genişliği 2,67 nm olarak pikin Gauss fitinden belirlenmiştir. SYN70 numunesinde görülen pik merkezinin 0,4 nm ($36cm^{-1}$) yüksek enerji bölgesine kayması ve pikin 1nm genişlemesi bu örneklerin farklı kristal fazlarına sahip olmasından dolayı beklenen bir sonuçtur. Dolayısıyla bu durum kristal yapılardaki faklı simetri merkezlerinin bir etkisi olarak ortaya çıkmaktadır.

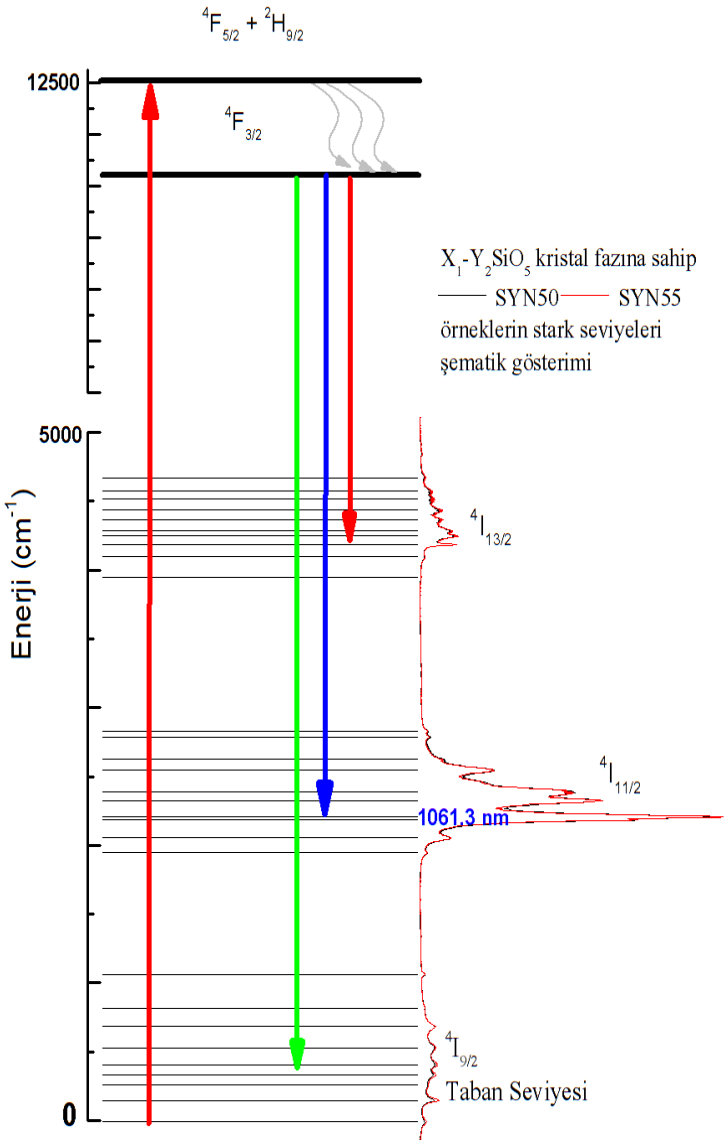
Şekil IV.18 sadece α-$Y_2Si_2O_7$ kristal fazının görüldüğü SYN85-SYN70 numunelerinin 300 K deki lümünesans ölçümlerinde görülen geçişlerin enerji seviye diyagramı şemasını temsil etmektedir. Şekil IV.18 de bu numunelerin normalize edilen lümünesanslarının spektral profilleri aynı kaldığından dolayı Nd^{+3} iyonlarını barındıran merkezlerin numunelerde yaklaşık olarak aynı yerel simetriye sahip oldukları söylenebilir. P_1^- uzay grubuna ait triklinik α-$Y_2Si_2O_7$ kristalinde Nd^{+3} iyonlarını çevreleyen ligand iyonları için simetri nokta grupları C_1 veya C_i olarak verilir. Bu simetri grupları Bölüm II. Tablo II.12 de verilen düşük simetrili aile grubunun bir üyesidir ve karakter tabloları [83] referansında verilmiştir. Böylece Tablo II.12 göz önüne alındığında, düşük simetrili bir durumda, yarı tam sayılı J değerleri için Nd^{+3}:α-$Y_2Si_2O_7$ kristalinde Nd^{+3} iyonlarının $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ ve $^4I_{13/2}$ seviyelerinde sırasıyla 5, 6 ve 7 adet Stark seviyelerine yarılması beklenir. Buna istinaden, kristal dört farklı merkez (Nd^{+3} iyonlarının işgal ettiği optikçe aktif merkezler) barındırdığı için $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ ve $^4I_{13/2}$ enerji seviyeleri için spektrumda teorik olarak sırasıyla toplam 20, 24 ve 28 adet pik görülmesi beklenir. Ancak lümünesans ölçümlerinde SYN85-SYN80-SYN75-SYN70 numunelerinin bu seviyelerinde sırasıyla 10, 10 ve 11 adet pik görülmüştür. Pik sayısındaki bu farklılık, her bir pikin farklı merkez pikleriyle kısmende olsa örtüşmesinden kaynaklanmakta olduğu söylenebilir. Buna ek olarak ölçümdeki spektral profilde numunelerin $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ ve $^4I_{13/2}$ enerji seviyelerinin ΔE yayılma aralığı sırasıyla 1047 cm^{-1}, 756 cm^{-1} ve 828 cm^{-1} oldukları da belirlenmiştir.



Şekil IV.18 α-$Y_2Si_2O_7$ kristal fazına sahip numunelerde görülen yarılmalar

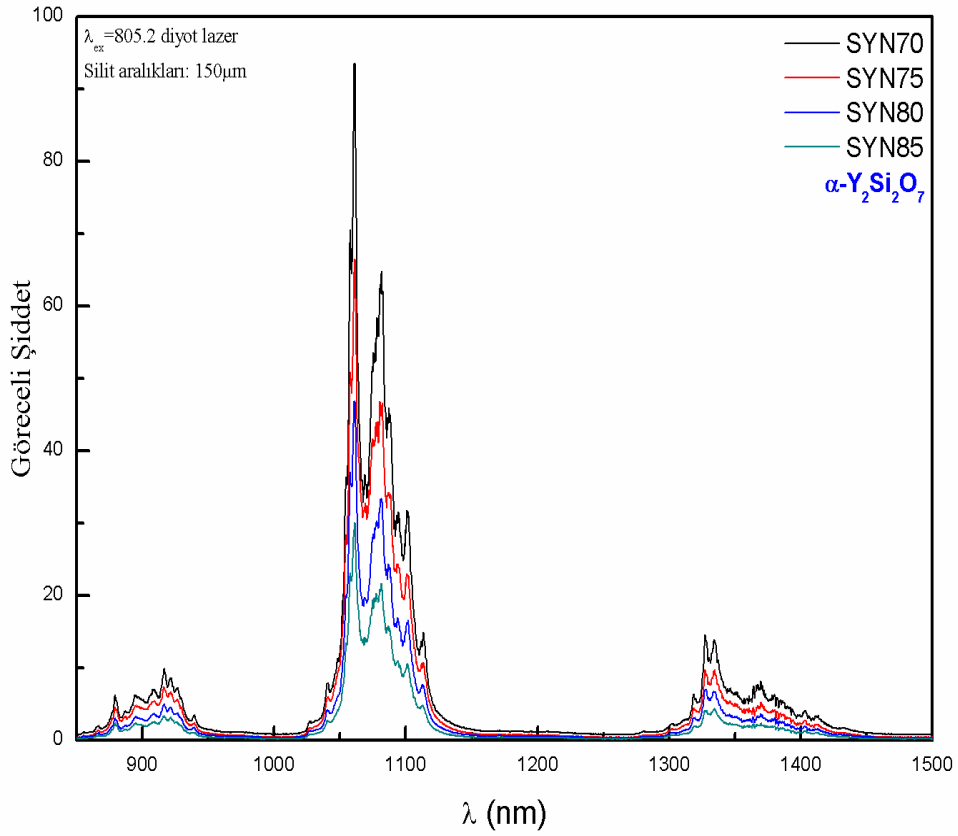
Şekil IV.19 X_1-Y_2SiO_5 kristal fazının görüldüğü SYN55-SYN50 numunelerinin enerji seviye diyagramını göstermektedir. Bu enerji diyagramına göre bu numunelerin $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ ve $^4I_{13/2}$ enerji seviyelerinin ΔE enerji yayılmaları sırasıyla yaklaşık 1015 cm^{-1}, 840 cm^{-1} ve 687 cm^{-1} değerinde oldukları belirlenmiştir. Tablo II.12 ye göre karakter tablosu [83] referansında verilen C_{2h} nokta simetrisine sahip ve uzay grubu monoklinik $P2_1/c$ olan Nd^{+3} iyonu katkılı X_1-Y_2SiO_5 kristalinde Nd^{+3}'ün

$^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ ve $^4I_{13/2}$ seviyeleri iki merkez için toplam 10, 12 ve 14 adet Stark seviyelerine yarılmaktadır. 300^{o}K de ölçümü alınan X_1-Y_2SiO_5 fazının görüldüğü SYN50-SYN55 numunelerinde $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ ve $^4I_{13/2}$ enerji seviyelerinin yarılmalarına denk gelen pik sayısı toplam iki merkez için 9, 10 ve 11 adet olarak görülmüştür. Yarılmalarda pik sayısındaki bu farklılık yapıdaki iki merkez piklerinin kısmende olsa örtüşmesinden kaynaklanmakta olduğu söylenebilir. Çalışmaya paralel olarak literatürde 77^{o}K de Nd iyonu katkılı X_2 -Y_2SiO_5 tek kristalinde (C2/c uzay grubu ve C_2 simetrisi) $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ ve $^4I_{13/2}$ enerji seviyelerinin Stark yarılmalarının sayısı toplam iki merkez için sırasıyla 10, 12 ve 8 olarak görülmüştür [55].



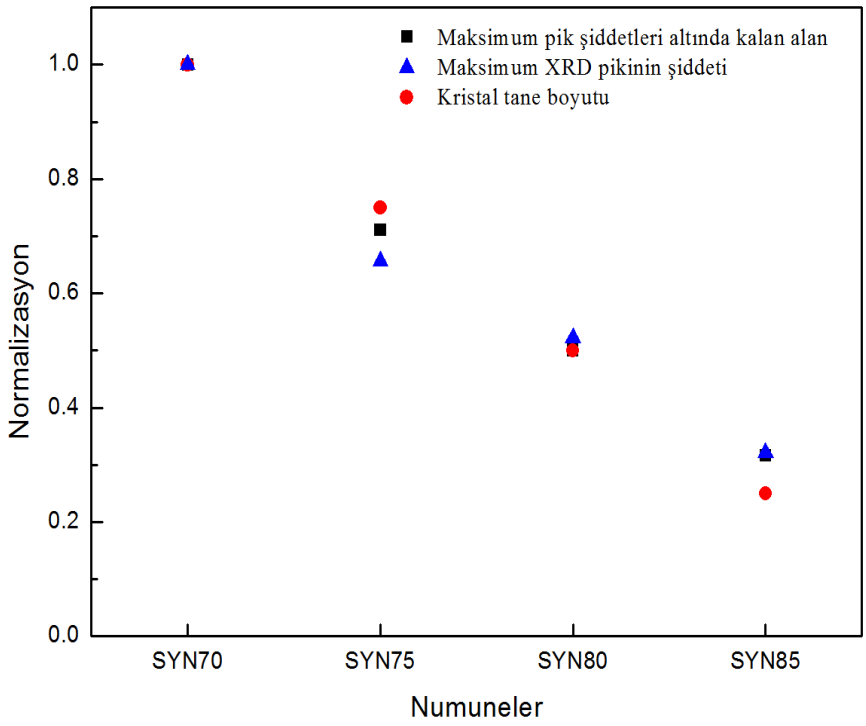
Şekil IV.19 X_1-Y_2SiO_5 kristal fazına sahip numunelerde görülen yarılmalar

Şekil IV.20 805,2 nm dalgaboyuna sahip lazer uyarması altında ve aynı ortam şartlarında ölçülen α-$Y_2Si_2O_7$ fazının gözlendiği SYN70-SYN75-SYN80-SYN85 nanokristallerinin kıyaslamalı lümünesans ölçümlerini göstermektedir. Numunelerin XRD pik şiddeti büyüklüklerinin SYN70>SYN75>SYN80>SYN85 şeklinde değiştiği görülmüştür. Bu sıralamada SYN70 numunesinin diğer numunelere göre daha iyi kristalleşmesinin bir ölçüsü olarak kabul edilebilir. Ayrıca numunelerin kristal tanecik boyut büyüklükleride SYN70>SYN75>SYN80>SYN85 şeklinde değişmektedir. Bunun yanısıra, $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ ve $^4I_{13/2}$ geçişlerine karşı gelen lümünesans pik şiddetlerinin de bu sıralamaya göre değiştiği Şekil IV.20'de görülmektedir.



Şekil IV.20 α-$Y_2Si_2O_7$ fazına sahip nanokristallerde göreli şiddetler

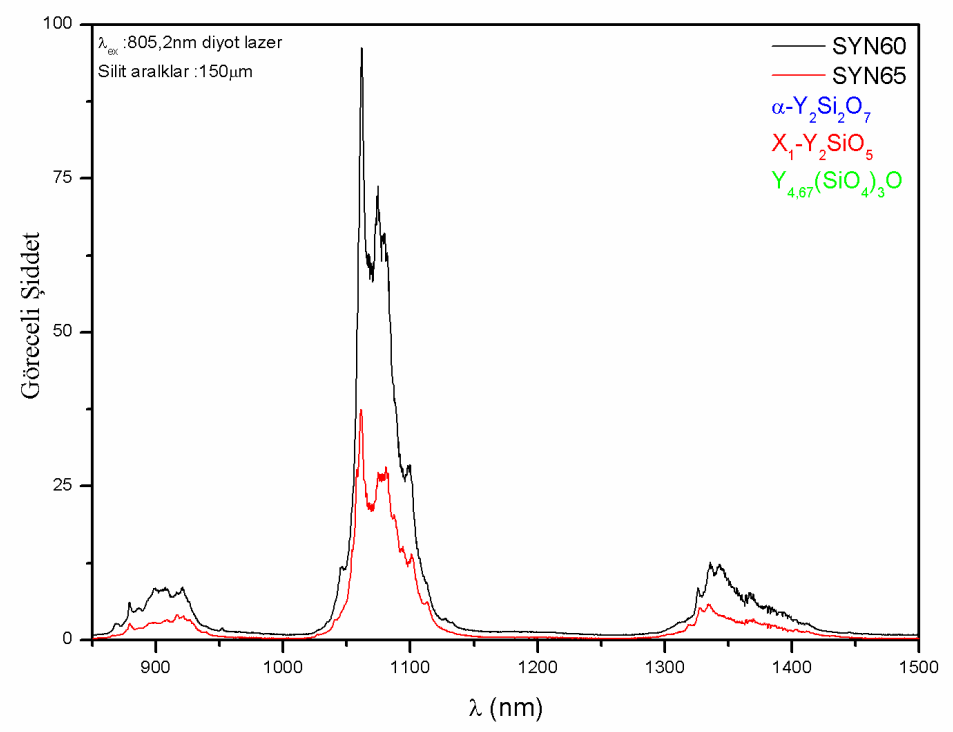
Şekil IV.21 numunelerin lümünesans ölçümlerinde görülen $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ geçişler için 1060,9 nm dalga boyun da görülen maksimum pik şiddetinin altında kalan alanın numuneler için değişimini göstermektedir.



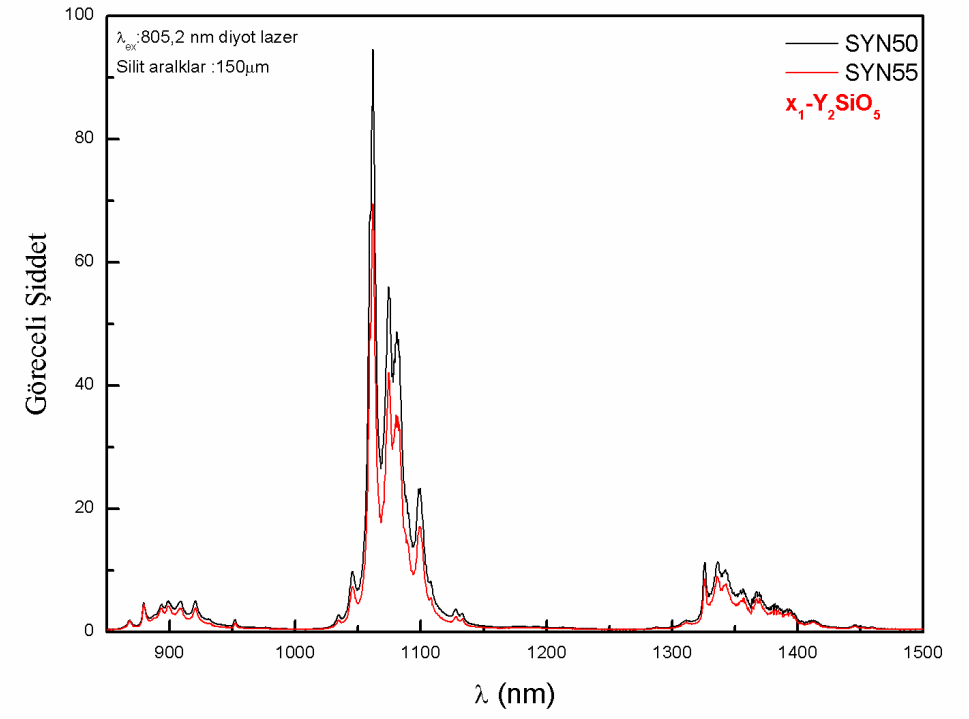
Şekil IV.21 α-$Y_2Si_2O_7$ kristal fazına sahip numunelerde emisyon alan şiddetleri ve maksimum pik şiddetleri

Şekil IV.21'de spekral profilde görülen piklerin altında kalan alan büyüklüğü Şekil IV.20' de gözlenen numunelerin maksimum pik şiddet değişimlerine paralel bir değişim gösterir. Bu durum aynı α-$Y_2Si_2O_7$ kristal fazının görüldüğü numunelerde, kristalleşmesi ve boyutu büyük olan numunenin lümünesans verimliliğinin iyi olduğunun bir göstergesidir. (Bkz. Şekil IV.21)

Şekil IV.22 X_1-Y_2SiO_5 ve $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ fazlarının görüldüğü SYN60 numunesi ve X_1-Y_2SiO_5, $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ ve α-$Y_2Si_2O_7$ kristal fazlarının görüldüğü SYN65 numunesinin 805,2 nm dalgaboyuna sahip lazer uyarması altında ve aynı ortam şartlarında ölçülen göreceli şiddetlerinin dalga boyuna bağlılıklarını göstermektedir. Şekil IV.22 de SYN60 numunesinin göreceli şiddeti SYN65 numunesine kıyasla büyük olduğu görülmektedir. Pik şiddetlerindeki bu farkedilebilir değişiklik numunelerin farklı kristal fazlara sahip olmalarından dolayı kaynaklanmaktadır.



Şekil IV.22 X_1-Y_2SiO_5, $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ ve α-$Y_2Si_2O_7$ fazlarının görüldüğü nanokristallerde göreceli şiddetler



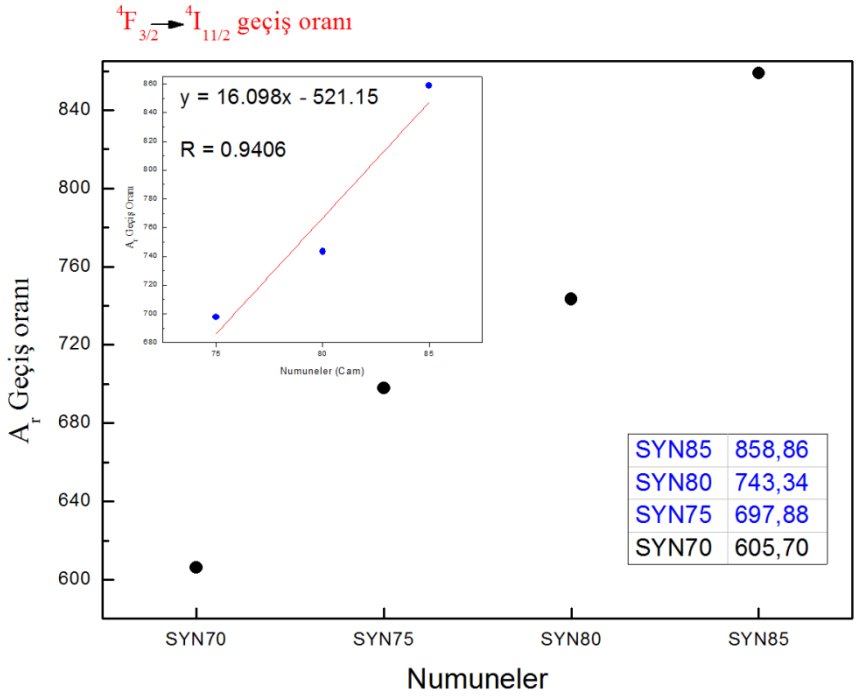
Şekil IV.23 X_1-Y_2SiO_5 fazının görüldüğü nanokristallerde göreceli şiddetler

Şekil IV.23 X_1-Y_2SiO_5 fazının görüldüğü SYN50-SYN55 numunelerinin 805,2 nm dalgaboyuna sahip lazer uyarması altındaki göreceli şiddetlerinin dalga boyuna bağlılıklarını göstermektedir. SYN50 örneğinin şiddetinin SYN55 örneğinden şiddetli olduğu görülmektedir. Bu durum SYN50 örneğinin SYN55 örneğinden XRD şiddetlerine de dayanarak SYN50 nin daha iyi kristalleşmesinin bir sonucudur. Bunun yanı sıra XRD ölçümlerinden hesaplanan boyutların (SYN55 için 23 ±0,5 nm ve SYN50 için 23±0,5 nm) birbirine yakın çıkmasından dolayı bu davranışı boyutun bir etkisine bağlamak mümkün gözükmemektedir.

Numunelerin emisyon tesir kesitleri Bölüm II de verilen (II.49) denkleminin kullanılmasıyla hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda, SYN95-SYN75 arasındaki numune camlarında Ω_2 şiddet parametresinin davranışının değişmemesinden dolayı, $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ geçişi için soğurma özelliklerinden hesaplanan ışımalı geçiş oranları kullanılmıştır. Aynı α-$Y_2Si_2O_7$ kristal yapısına sahip SYN85-SYN70 numunelerde, SYN85, SYN80 ve SYN75 numunelerin cam yapılarının soğurma özelliklerinden sağlanan geçiş oranları TEOS/Yitriyumnitrat konsantrasyon oranı arttıkça artmaktadır. SYN70 numunesinin geçiş oranı numunenin jel yapısında kalmasından dolayı belirlenememiştir.

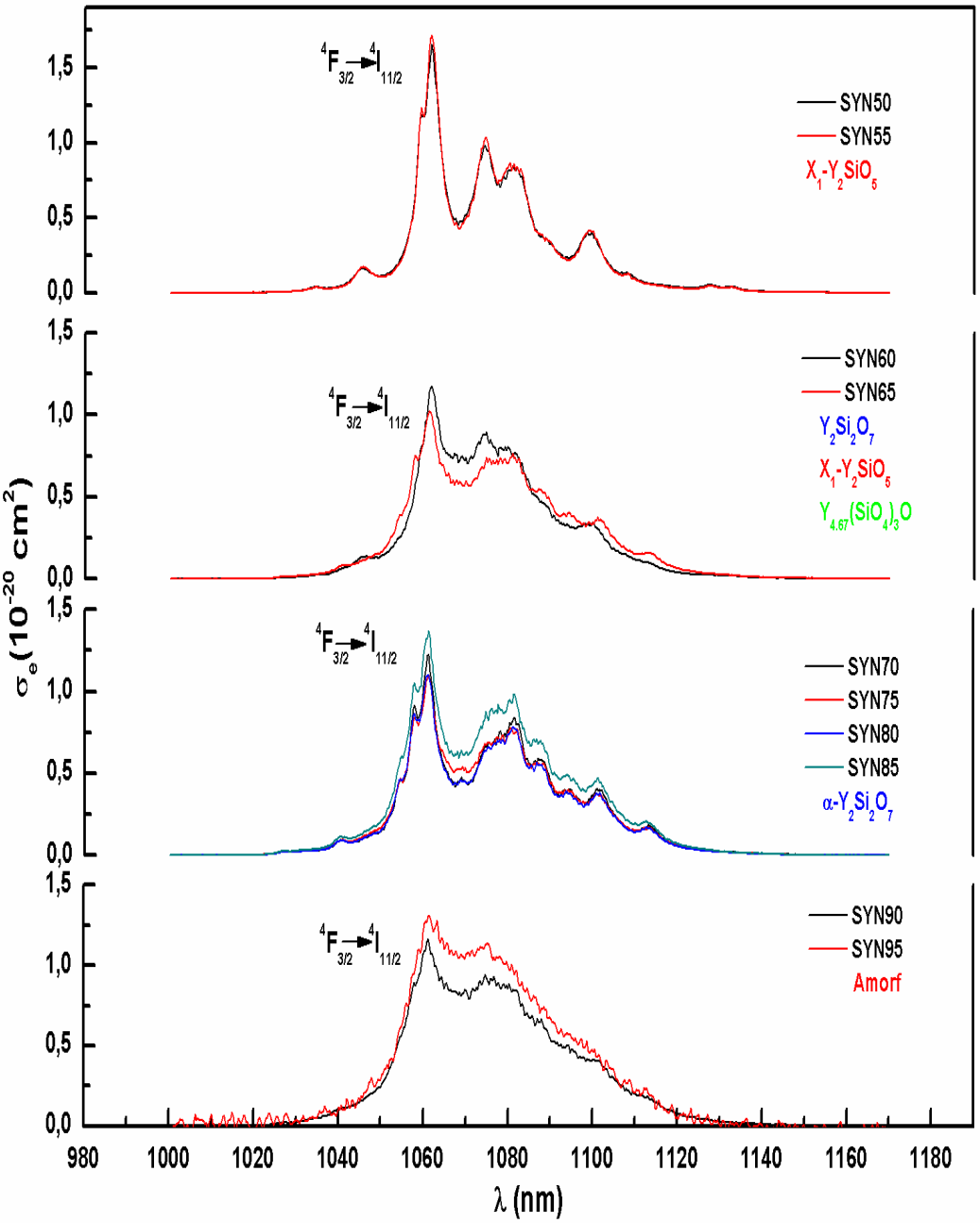
Bunun için SYN85-SYN75 arasında kalan cam numunelerin geçiş oranlarının TEOS/Yitriyumnitrat oran konsantrasyonlarına göre değişmesinden (dolayısıyla Nd iyon konsantrasyonun değişmesi) dolayı SYN70 numunesinin geçiş oranında konsantrasyon oranıyla değişebileceği düşünülmüştür. Bu numunenin geçiş oranları SYN85-SYN75 numunelerinin konsantrasyon oranlarına göre doğrusal olarak fit edilmiş ve fit denkleminden SYN70 numunesinin geçiş oranı belirlenebilmiştir. Şekil IV.24 liner fit eğrisinden bulunan SYN70 numunesinin geçiş oranını göstermektedir.

SYN65-SYN50 arasında kalan numunelerin soğurma özellikleri bu numunelerin jel yapılarından dolayı geçiş oranları doğrudan belirlenememiştir. Bu numunelerin tesir kesitlerinin hesaplanmasında çok büyük farklılık olmayacağından dolayı bu numunelerin konsantrasyon oranlarına yakın olan SYN75 numunesinin geçiş oranı kullanılmıştır.



Şekil IV.24 SYN70, SYN75, SYN80, SYN85 cam numunelerinde geçiş oranları

Şekil IV.25 Numunelerin $^4F_{3/2}$ ve $^4I_{11/2}$ seviyeler arasındaki 1,06µm dalgaboyu geçişine karşılık gelen indüklemeli emisyon tesir kesitlerinin grafiklerini göstermektedir. Şekil IV.26 da α-$Y_2Si_2O_7$ kristal fazına sahip numunelerde emisyon tesir kesitlerinin büyüklükleri SYN85 ten SYN70 numunesine doğru azalmaktadır. Bu durum X_1-Y_2SiO_5 kristalleşmesinin görüldüğü SYN50 ve SYN55 örnekleri için değişmemektedir. SYN60 ve SYN65 numunelerinin tesir kesitlerinin büyüklüklerinde ise SYN60 fazında görülen X_1-Y_2SiO_5 fazının kristalleşme oranın yüksek olmasından dolayı SYN60 numunesinin tesir kesiti SYN65 numunesinden büyük olduğu görülmektedir. Buna ilave olarak Şekil IV.25 de 960°C de tavlanan numunelerde SYN50 numunesinden SYN95 numunesine doğru gidildikçe kristal fazlarından kaynaklanan farklılıklardan dolayı $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ geçişler için spektral profilinde değiştiği şekilde görülmektedir. SYN90 ve SYN95 numuneleri amorf fazında olduklarından dolayı 960°C tavlanan bu numunelerde spektrumun geniş bir bant şeklinde olduğu açıkça görülmektedir (Şekil IV.25).

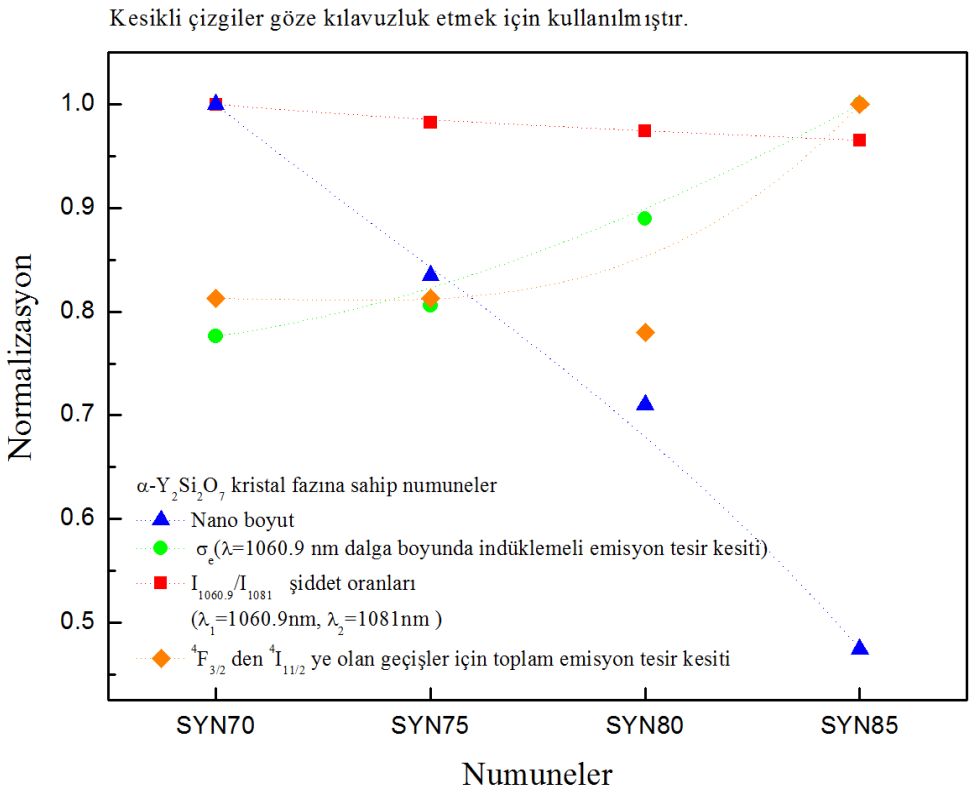


Şekil IV.25 $^4F_{3/2}$ ve $^4I_{11/2}$ seviyeler arası geçişin emisyon tesir kesitleri

Tablo IV.6 α-$Y_2Si_2O_7$ kristal fazının görüldüğü SYN70, SYN75, SYN80 ve SYN85 numunelerin kristal tane boyutlarını, emisyon tesir kesitlerini ve 1061 nm'de ki pik şiddetinin 1081 nm'de ki pik şiddetine bağıl oranının değerlerini, Şekil IV.26 ise bunların normalize edilmiş dağılımını göstermektedir.

Tablo IV.6 SYN70, SYN75, SYN80 ve SYN85 numunelerinde indüklemeli emisyon tesir kesitinin tanecik boyutuna bağlılığı

Numune	(λ= 1060,9nm) İndüklemeli emisyon tesir kesiti ($x10^{-20}cm^2$)	Boyut (±0,5nm)	$I_{1060,9}/I_{1081}$	Toplam indüklemeli emisyon tesir kesiti ($x10^{-20}cm^2$)
SYN70	1,06	30	1,44	34,28
SYN75	1,10	25	1,42	34,28
SYN80	1,22	21	1,41	32,89
SYN85	1,37	14	1,39	42,19



Şekil IV.26 SYN70, SYN75, SYN80 ve SYN85 numunelerin kristal tanecik boyutları, σ_{em} , I_{1061}/I_{1081} bağıl oranının normalize dağılımı

Şekil IV.26'da numunelerin bağıl şiddetlerinin boyut değişimi hemen hemen sabit kalmaktadır. Ayrıca bu numunelerin spektral profilleri'nin de aynı olması nedeniyle Nd^{+3} iyonlarının gördüğü ortalama kristal alanın boyuttan bağımsız olduğu söylenebilir. Bu davranış, numunelerin camlarından hesaplanan kristal alan

parametresi Ω_2'nin de bu numuneler için değişiklik göstermemesi ile tutarlıdır. (Bkz. Kısım IV.2.1., Şekil IV.15)

Şekil IV.26'da kristal tanecik boyutu küçülen numunenin 1060,9 nm'de ki emisyon tesir kesitinin büyük olduğu görülürken, toplam indüklemeli tesir kesitin ise SYN85 numunesi hariç SYN80, SYN75 ve SYN70 numuneleri için hemen hemen sabit olduğu görülmektedir. SYN85 numunesinde toplam indüklemeli tesir kesitinde görülen bu değişiklik numunenin sahip olduğu amorf yapısında bulunan merkezlerin çokluğundan kaynaklanabilir. Sonuç olarak, ortalama kristal alanın $^4F_{3/2}-{}^4I_{11/2}$ seviyesine olan tüm geçişleri komposizyondan dolayısıyla tanecik boyutundan bağımsız iken her bir stark seviyesi arası geçiş komposizyondan etkilenmiştir. Bu davranış, kristal alan etkileşme şiddetinin boyuta bağlı olarak değişmesi ve kristal taneciklerinin fonon enerjileri durum yoğunluğunun boyuta bağlı olarak modifiye olmasından kaynaklandığı yani boyut küçüldükçe bazı titreşim modlarının kaybolmasından dolayı lümünesans tesir kesitinin etkilenmiş olabilmesidir [84].

Tablo IV.7 SYN50 ve SYN55 numunelerinde indüklemeli emisyon tesir kesitinin tanecik boyutuna bağlılığını gösterir.

Tablo IV.7 SYN50 ve SYN55 numunelerinde indüklemeli emisyon tesir kesitinin tanecik boyutuna bağlılığı

Numune	İndüklemeli emisyon tesir kesiti (λ= 1061,3nm) ($x10^{-20}cm^2$)	Boyut ($\pm$0,5nm)	$I_{1061,3}/I_{1074}$	Toplam indüklemeli emisyon tesir kesiti ($x10^{-20}cm^2$)
SYN50	1,66	23	1,68	34,29
SYN55	1,72	23	1,65	34,29

X_1-Y_2SiO_5 kristal fazına sahip numunelerin tane boyutları ile indüklemeli emisyon tesir kesitleri arasında fark edilebilir bir değişimin olmamasından dolayı, X_1-Y_2SiO_5 kristalleşmesine sahip bu numuneler için emisyon tesir kesitinin boyuta bağlı olarak değişmediği görülmektedir. Bunun sonucunda bu numuneler için fonon enerjileri durum yoğunluğunun veya kristal alan etkileşme şiddetinin numuneler için değişmediği söylenebilir.

BÖLÜM V

SON DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER

V.1. SONUÇLAR

Sol jel yöntemi kullanılarak hazırlanan SYN95, SYN90, SYN85, SYN80, SYN75, SYN65, SYN60, SYN55 ve SYN50 numunelerinin yapısal ve optiksel özelliklerinin değerlendirilmesiyle aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Sol-jel yönteminde jelleşme basamağı sonrasında, SYN95-SY75 ve arasında kalan numunelerde sert camlaşma oluşumu görülürken, SYN70-SY50 ve arasında kalan numunelerin ise hala jel yapıda kaldıkları görülmüştür. Bu numunelerin 960^{o}C de tavlanmasıyla da SYN95-SY70 numunelerinin kristalleşen yapılarının saydam yapıda oldukları görülürken SYN65-SYN50 numunelerinde ise saydam yapıda olmadıkları görülmüştür. Çıplak gözle görülen bu yapısal farklılıklar numunelerin yapısal ve optiksel özelliklerinde farklılıklar göstermiştir.

- Numunelerin XRD analizlerinde, 900^{o}C de 2 saat tavlanan numunelerin amorf yapıda oldukları, 960^{o}C'de 72 saat tavlanmasıyla da TEOS/Yitriyumnitrat konsantrasyon oranlarına göre farklı kristal fazların varlığı görülmüştür. SiO_2 kaynağı olarak kullanılan TEOS'un ağırlıkça oran değişimine göre değerlendirilmesinde oranı %85-70 arasında değişen numunelerde sadece α-$Y_2Si_2O_7$ kristal fazının oluşumu görülmüştür. Konsantrasyon oranı ağırlıkça %65-60 TEOS içeren numunelerde ise α-$Y_2Si_2O_7$ fazına ilave olarak X_1-Y_2SiO_5 ve $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ kristal fazlarının oluşumu görülmüştür. SYN70 numunesine yakın olan SYN65 numunesinde ağırlıkça %5 oranlarında TEOS'un azalması ve Yitriyumnitrat'ın da artması ile SYN70 numunesinde görülen α-$Y_2Si_2O_7$ kristal fazına ilave olarak

$Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ kristal fazının oluşumu görülmüştür. SYN60 numunesinde ise SYN70 numunesine göre ağırlıkça %10 oranlarında TEOS'un azalışı ve Yitriyumnitrat artışı α-$Y_2Si_2O_7$ ve $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ ve fazlarına ilave olarak X_1-Y_2SiO_5 kristal fazının oluşumuyla sonuçlanmıştır. Konsantrasyon oranı ağırlıkça %55-50 olan TEOS içeren numunlerde ise %65-60 TEOS numunelerinde görülen α-$Y_2Si_2O_7$ ve $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ fazlar kaybolmuş ve sadece X_1-Y_2SiO_5 kristal fazı görülmüştür. Sonuç olarak, ağırlıkça konsantrasyon oran değişimleri farklı fazların oluşmasına ve fazlar arasındaki geçiş konsantrasyon oranlarının belirlenmesinde bir yararı olmuştur.

- Literatürde yüksek sıcaklıklarda (1500^{o}C-1600^{o}C) SiO_2-Y_2O_3 bileşiklerinin % mol oran konsantrasyonlarına göre oksitlerin katı hal reaksiyonlarından oluşturulan faz diyagramında, % mol oran bölgelerine göre %0-50 mol bölgesinde Y_2O_3 + Y_2SiO_5 kristal yapıları, %50-67 mol bölgesinde Y_2SiO_5 + $Y_2Si_2O_7$ + $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ kristal yapıları ve %67-100 aralığında ise SiO_2 + $Y_2Si_2O_7$ kristal yapılarının oluşumu beklenir. Bu çalışmada yukarıda belirtilen kristal yapılarından sadece Y_2SiO_5 ,$Y_2Si_2O_7$, $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ kristallerinin oluşumu, 1500^{o}C'nin altında ki 960^{o}C de, sol gel yöntemiyle hazırlanan numunelerde görülmüştür. Faz diyagramına göre kristal fazların oluşumunun 960^{o}C de düşük sıcaklıkta gözlenmesi, beklenildiği gibi sol jel tekniğinin oksitlerin katı hal reaksiyonlarına gore düşük sıcaklıklarda malzeme hazırlanmasında elverişli olduğunu göstermiştir.

- Nanokristal taneciklerinin ortalama büyüklükleri XRD pik şiddet verilerinden Scherer bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda ortalama boyut büyüklükleri α-$Y_2Si_2O_7$ kristal faza sahip SYN70-SYN85 numunelerinde TEOS/Yitriyumnitrat oran konsantrasyonun artmasıyla azalmıştır. X_1-Y_2SiO_5 kristal fazına sahip SYN50-SYN55 numunelerinde ise tanecik büyüklüğünün konsantrasyondan bağımsız olduğu görülmüştür. Farklı kristal fazlarının gözlendiği numunelerde ise tanecik büyüklüğü SYN65 > SYN60 şeklinde olduğu görülmüştür.

- Numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde sadece α-$Y_2Si_2O_7$ kristal faza sahip SYN85-SYN70 ve X_1-Y_2SiO_5 kristal faza sahip SYN55-SYN50 numunelerde farklı türde bir yapının oluşumu görülürken, X_1-Y_2SiO_5 α-$Y_2Si_2O_7$,$Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ kristal fazlarının görüldüğü SYN65-60 numunelerinde ise SYN85-SYN70 ve SYN55-SYN50 numunelerinde görülen yapılar birlikte görülmüştür. α-$Y_2Si_2O_7$ kristal fazının görüldüğü numunelerin SEM görüntülerindeki yapısal oluşumların hemen hemen küresel morfolojiye ve topaklanmaya (aglomerasyon) sahip oldukları görülmüştür. TEOS/Yitriyum nitrat konsantrasyon oranlarının değişmesi sonucunda X_1-Y_2SiO_5 kristal fazına sahip SYN55 ve SYN50 numunelerinde ise çubuksal yapı oluşumu görülmüştür.

- SYN75, SYN65 ve SYN55 numunelerin TEM analizlerinden elde edilen görüntülerde numunelerin sahip olduğu yapısal oluşumlar, SEM görüntülerinde gözlenen yapısal oluşumlarla aynıdır. SYN75, SYN65 ve SYN55 numunelerinin ortalama tanecik boyutları da 23 nm olarak belirlenmiştir. Numunelerin HRTEM analizlerinde ise, SYN75 ve SYN55 numunesinde kristal yapının örgüsü görülmüştür. Ancak SYN65 numunesinde görülen farklı kristal fazların varlığında kristal örgüleri ayırt edilememiştir. Bu numunelerin EDS analizlerinde Nd elementinin görülmesi ile Nd elementinin numunelerin kristal yapılar içinde yitriyum iyonlarıyla bir yerdeğiştirme iyonu olarak yer aldığı, numunelerin XRD ölçümlerinde farklı kristal fazların (Nd_2O_3 veya Nd_2SiO_5) görülmemesi ve kristalleşen numunelerin lümünesans ölçümlerinde de görülmesi beklenilen kristal alan yarılmaların görülmesi ile desteklenmiştir.

- Cam yapıya dönüşen numunelerin soğurma spektrumlarından, cam numunelerin Judd-Ofelt şiddet parametreleri, geçiş oranları, ışımalı yaşam süreleri gibi spektroskopik özellikler hakkında bilgi edinilmiştir. Bu bilgilerin ışığı altında, numunelerin Judd- Ofelt analizlerinden Ω_4 ve Ω_6 şiddet parametreleri nin Ω_2 şiddet parametresinden büyük olduğu gözlenmiştir. Y(Nd) - O iyonları arasında kovalentliğin ve yerel değişimlerin bir ölçüsü olan Ω_2 şiddet parametresi numunelerin TEOS/Yitriyum nitrat

konsantrasyon oranlarından hemen hemen bağımsız kalmıştır. Bu davranış numunelerde Nd iyonlarını çevreleyen yerel bölgelerin konsantrasyon oranından bağımsız kaldığını göstermiştir. Bunun yanısıra Judd-Ofelt analizlerinden cam numunelerde Nd^{+3} ün $^4F_{3/2}$ seviyesinden $^4I_{11/2}$ seviyesine olan ışımalı yaşam süresi TEOS/Yitriyumnitrat oran konsantrasyonun azalmasıyla (dolayısıyla Nd iyon konsantrasyonun azalması) artmıştır.

- Lümünesans ölçümlerinde, numunelerin amorf yapısında kristal alan yarılmaları görülmemiştir. Ancak numunelerin kristal yapılarında kristal alan yarılmaları görülmüştür. Bu durum kristal yapı içinde Y^{+3} (iyonik yarıçapı : 0.93 nm [85]) iyonlarıyla Nd^{+3} iyonlarının yerdeğiştirme iyonu olarak optikçe aktif merkezleri oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumu, XRD ölçümlerinde numunelerin kristal yapılarından başka doğrudan Nd elementinin bileşik oluşturabileceği kristalleşemelerin olmaması ve kristalleşen taneciklerin EDS spektrumlarında gözlenen Nd iyonlarının bulunması desteklemiştir.

- Numunelerde gözlenen yarılmalara karşı gelen piklerin konumları ve spektral profil numunelerin sahip oldukları kristal fazların değişmesiyle değişmiştir. Bu durum, kristal numunelerde optiksel olarak aktif merkezi oluşturan Nd^{+3} iyonlarını çevreleyen ligand iyonlarının yerel simetrisinin farklılık göstermesinden kaynaklanmaktadır.

- Aynı kristal fazın hakim olduğu SYN85-SYN75 ve SYN55 ve SYN50 numunelerde pik konumları ve spektral profil aynı kalırken, SYN65 ve SYN60 numunelerinin pik konumlarının ve spektral profilin değiştiği gözlenmiştir. Bu değişiklik bu numunelerde görülen $Y_2Si_2O_7$, Y_2SiO_5 $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ faz farklılıklarının bir etkisi olarak neticelenmiştir.

- Lümünesans ölçümlerinde, α-$Y_2Si_2O_7$ kristal fazının görüldüğü numunelerde, lümünesans şiddeti SYN85 örneğinden SYN70 örneğine gidildikçe artmıştır. Bu durum numunelerin XRD ölçümlerinden görülen kristalleşme oranı ile ilgilidir. Dolayısıyla SYN85 numunesinde kristalleşen

tanecik oranının SYN70 örneğindekine göre düşük olmasının (yani XRD pik şiddetlerinin kıyasla düşük olması) bir etkisi olarak lümünesansa yansıdığı görülmüştür.

- Lümünesans ölçümlerinde numunelerin indüklemeli emisyon tesir kesitlerinin numunelerin tanecik boyutlarıyla olan ilişkisinde, boyuta bağlı olarak artış gösterdiği görülmüştür. Bu durumun arkasında yatan temel nedenlerden birisi de fonon enerjileri durum yoğunluğunun, tanecik boyutuna gore modifiye olmasıdır [86]. Çünkü dalgaboyu parçacık boyutlarını aştığı zaman nanoparçacık içinde uzun dalgaboylu titreşimsel modlar daha uzun yayılamazlar. Bundan dolayı titreşimsel özellikler boyut küçülmesiyle önemli ölçüde değişir. Bunun anlamı da elektron-fonon etkileşmesinin baskın olduğu opitksel özellikler ve termodinamik özellikler'in her ikisinin değişmesi ile akustik fonon spektrum içinde bir boşluk oluşturması ile sonuçlanmasıdır. Parçacık boyutlarının bir fonksiyonu olarak, nanoparçacıklar üzerinde yapılan Raman saçılma deneylerinde, düşük frekanslı modların frekanslarının parçacık boyutuyla ters orantılı olarak değiştiğinin görülmesi buna örnek verilebilir [86].
- Işıma yapan iyonlarda lümünesans dinamiği fonon durum yoğunluklarına bağlıdır. Bu sebeble fonon durum yoğunluğundan etkilenen özelliklerin başında ışıma çizgi genişliği, ışıma maksimum şiddetinin oluştuğu dalga boyu, ışıma yaşam süresi, enerji transfer prosesleri ve termal denge koşulları gelmektedir [13, 14, 16, 84]. Kristal boyut etkisinin bulunmadığı durumlarda bile yukarıda tanımlı spektroskopik özellikler malzemenin fonon durum yoğunluğundan etkilenmektedir. Nano boyutun temel etkisi fonon durum yoğunluğu spektrumunun kesikli hale dönüşmesi olarak görülmektedir. Nano boyutun küçülmesi ile ise bu kesikli fonon enerjileri arasındaki fark büyümektedir [14,15,84]. Böylece çalışmada gözlenen stark seviyeleri arasında gerçekleşen geçişlerin indüklemeli emisyon tesir kesitinin tanecik boyutu ile değişmesinin altında fonon enerjileri durum yoğunluğunun tanecik boyutuna göre modifiye olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

V.2. ÖNERİLER

Numunelerin sonuçlarının değerlendirilmesiyle çalışmanın ileri boyutlara taşınması için öneriler sunulmuştur.

i. Numunelerin lümünesans ölçümlerinde yarılmalar gözlenmiş ancak bu yarılmaları karşılayan enerji seviyeleri kesin olarak belirlenememiştir. Bu yarılma enerji seviyelerinin belirlenebilmesi için numunelerde düşük sıcaklıklarda optiksel aktif merkez seçici (site-selective) lümünesans ve yaşam sürelerinin ölçülmesi ile mümkündür.

ii. α-$Y_2Si_2O_7$ ve X_1-Y_2SiO_5 kristal fazının gözlendiği numunelerde, indüklemeli emisyon tesir kesitinin tanecik boyutlarıyla olan davranışının altında yatan nedenlerden birisi de fonon enerjileri durum yoğunluğudur. Bu amaçla, nano-boyuta sahip bu kristal yapılarda fonon enerji yoğunluğunun sistematik olarak belirlenmesi nötron saçılma tekniği ve lüminesans spektroskopisinin ölçümlerinden elde edilen verilerin kıyaslanmasından sağlanabilir. Böylece lüminesans spektroskopisinin bu kristal yapıların fonon durum yoğunluklarının belirlenmesindeki hassaslığı da tespit edilmiş olunur.

iii. Çalışmada herbir numune için Nd iyon konsantrasyon oranı sabit tutulmuştur. Burdan hareketle, tek tip kristalleşmenin görüldüğü numunelerde Nd iyon konsantrasyonun değişimine göre konsantrasyon sönümlemesi çalışmaları yapılabilir. Bu çalışmalar sonucunda da naoboyuta sahip bu numuneler için optimum konsantrasyon oran aralığı belirlenebilir.

iv. Bu numunelerin yüksek güçte lazer ışığının elde edilmesine yönelik çalışmalar için numunelerin nano tozlarını kullanarak nanotanecikler içeren saydam seramiklerin üretilmesi hedeflenilerek katıhal lazer malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılıp ve fotonik malzemelerin gelişimine katkı sağlayıp sağlayamayacağı tartışılacaktır.

v. Nd^{+3} iyonlarına ilave olarak Cr^{+3} iyonlarınında katkılanmasıyla dolayısıyla Cr^{+3} iyonlarının yakın UV ve görünür bölgede ki soğurma bandlarının geniş olmasından dolayı, Cr^{+3} ile Nd^{+3} iyonları arası enerji transfer süreçlerinin araştırılması yapılarak fotonik uygulamaların gelişimine katkı sağlanacaktır [87].

KAYNAKLAR

[1] Murat Erdem,; Gönül Özen,; Cumali Tav,: "Crystallization behaviour of neodymium doped yttrium silicate nanophosphors", Journal of theEuropean Ceramic Society, *In Press*, Corrected Proof, Available online 9 March **(2011)** DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.02.013

[2] Murat Erdem,; Gönül Özen,; Cumali Tav,: "Crystallization Behaviour of Neodymium Doped Yttrium Silicate Nanophosphors",International Conference of Ceramics Processing Science, Zurich, SWITZERLAND, from 28st, August to 3rd September, **(2010)** 144 (oral presentation)

[3] Murat Erdem, Gönül Özen, Cumali Tav,: "Synthesis and characterization of nanocrystalline yittrium silicate materials doped with neodymium", NanoTR-6 Izmir TURKEY, June 15-18, **(2010)** p:43 (oral presentation)

[4] Gönül Özen,: "Temperature effect on the radiative and non-radiative processes in LLGG:Cr^{3+},Nd^{3+} ",Optics Communications, 183 **(2000)** 493-501

[5] Baldassare Di Bartolo,; Gönül Özen,; John Collins,; Ottavio Forte,: "Up-conversion at different sites in Pr-doped $Y_3Al_5O_{12}$" ,Journal of Luminescence, 122-123 **(2007)** 447-449

[6] Hamit Kalaycioglu,; Huseyin Cankaya,; Gönül Özen,; Lutfu Ovecoglu,; Alphan Sennaroglu,:"Lasing at 1065 nm in bulk Nd^{3+}-doped telluride-tungstate glass", Optics Communications, 281 **(2008)** 6056-6060

[7] Hamit Kalaycioglu,; Huseyin Cankaya,; M. Natali Cizmeciyan,; Alphan Sennaroglu,; Gönül Özen,; "Spectroscopic investigation of Tm^{3+}:TeO_2–WO_3 glass" Journal of Luminescence, 128 **(2008)** 1501-1506

[8] M.Reha Özalp,; Gönül Özen,; Alphan Sennaroglu,; Adnan Kurt,: "Stimulated and spontaneous emission probabilities of Tm^{3+} in TeO_2–$CdCl_2$ glass: the role of the local structure",Optics Communications 217 **(2003)** 281-289

[9] T.Schweizer,; T. Jensen,; E. Heumann,; G. Huber,; "Spectroscopic properties and diode pumped 1.6 μm laser performance in Yb-codoped Er: $Y_3Al_5O_{12}$ and Er:Y2SiO5",Optics Communications 118 **(1995)** 557-561

[10] C.N.R. Rao, and A.K. Cheetham,: " Science and technology of nanomaterials current status and future prospects" J. Mater. Chemistry 11 **(2001)** 2887-2894

[11] Philip Moriaty,: "Nanostructured Materials", Science and Technology, Rep. Prg. Phys. 64 **(2001)** 297-381

[12] Chang-Kui,; Duan,Min Yin,; Kuo Yan,;Michael F.Reid,: "Surface and size effects and energy transfer phenomenon on the luminescence of nanocrystalline X_1–Y_2SiO_5:Eu^{3+}", Journal of Alloys and Compounds 303-304 **(2000)** 371-375

[13] Meltzer RS,; Feofiolv SP,; Tissue B, and Yuan HB,: "Dependence of fluorescence lifetimes of Y_2O_3:Eu^{3+}nanoparticles on the surrounding medium", Phys Rev B 60 **(1999)** R14012-R14015

[14] Ho-Soon Yang,; S. P. Feofilov,; D. K. Williams,; J. C. Milora,; B. M. Tissue,; R. S. Meltzer, and W. M. Dennis,:"One phonon relaxation processes in Y_2O_3 : Eu^{3+}nanocrystals", Physica B 263-264 **(1999)** 476-478

[15] Ho-Soon Yang,; H. S. Hong,; S. P. Feofilov,; B. M. Tissue,; R. S. Meltzer, and W. M. Dennis,:"Electron–phonon interaction in rare earth doped nanocrystals", Journal of Luminescence 83-84 **(1999)** 139-145

[16] R. S. Meltzer,; W. M. Yen,; H. Zheng,; S. P. Feofilov, and M. J. Dejneka, :Relaxation between closely spaced electronic levels of rare-earth ions doped in nanocrystals embedded in glass, Phys. Rev. B 66 **(2002)** 224202-224207

[17] X. Y. Chen,; H. Z. Zhuang,; G. K. Liu,; S. Li, and R. S. Niedbala,: "Confinement on energy transfer between luminescent centers in nanocrystals", J. App. Phys. 94 **(2003)** 5559-5566

[**18]** F.Lahoz,; I.R.Martin,; U.R.R.Mendoza,; I.Iparraguirre,; J.Azkargorta,; A.Mendioroz,;R.Balda,;J.Fernandez,;V.Lavin,:"Rare earths in nanocrystalline glass ceramics", Opt.Mater 27 **(2005)** 1762-1770

[19] Li,C.,; Wyon, C.,; Moncorge, R.,; "Spectroscopic properties and fluorescence dyneamics of Er^{3+} and Yb^{3+} in Y_2SiO_5" IEEE J.Quantum Electron. 28-4 **(1992)** 1209-1221

[20] J.Shmulovich,;G.W.Berkstresser,;C.D.Brandle,;A.Valentino,: "Single-Crystal Rare-Earth-Doped Yttrium Orthosilicate Phosphors", J.Electrochem .Soc.135 **(1988)** 3141-3151

[21] C.Li,; C.Wyon,; R.Moncorge,:"Spectroscopic properties and fluorescence dynamics of Er^{3+} and Yb^{3+} in Y2Si05" IEEE J.Quantum Electron. 28 **(1992)** 1209-1221

[22] M.Jacquemet,; F.Balembois,; S.Chenais,; F.Duron,; P.Georges,; R.Gaune,; B.Ferrand,: "First diode-pumped Yb-doped solid-state laser continuously tunable between 1000 and 1010 nm", Appl.Phys. B78 **(2004)** 13-18

[23] R.Yano,; M.Mitsunaga,; N.Uesugi,: "Ultralong optical dephasing time in Eu^{3+}:Y_2SiO_5",Opt. Lett. 16(23) **(1991)** 1884-1886

[24] R.Yano,; M.Mitsunaga,; N.Uesugi,: "Nonlinear laser spectroscopy of Eu^{3+}:Y_2SiO_5 and its application to time-domain optical memory" J.Opt. Soc. of America B 9 (6) **(1992)** 992-997

[25] H.H.Busta,; Wei.Zhu,: "Field emission flat displays, in Mikroelectronics Vacuum",Wiley/Interscience, New York, **(2001)** 5-6

[26] T.E. Peters,: "Cathodoluminescent Ln_y $(SiO_2)_x$:Tb Phosphors", J.Electrochem. Soc. 116 **(1969)** 985-986

[27] X.Quoyang,; A.H.Kitai,; R.Siegele,: "Rare-earth-doped transparent yttrium silicate thin film phosphors for colour displays",Thin Solid Films 254 **(1995)** 268-272

[28] Ito J. and Johnson H, "Synthesis and study of yttrialite", Am.Miner. 53 **(1968)** 1940-1952

[29] J.Lin,; Q.Su,; S.Wang,;H.Zhang,: "Influence of crystal structure on the luminescence properties of bismuth(III), europium(III) and dysprosium(III) in Y_2SiO_5", J.Mater.Chem. 6 **(1996)** 265-269

[30] N.Taghavinia,; G.Lerondel,; H.Makino,; T.Yao,: "Europium doped yttrium silicate nanoparticles embed media porous SiO_2 matrix", NanoTechnology 15 **(2004)** 549

[31] W.Y.Ching,; Lizhi Ouyang,; Yong-Nian Xu,: "Electronic and optical properties of Y_2SiO_5 and $Y_2Si_2O_7$ with comparisons to α-SiO_2 and Y_2O_3", Physical Review B 67 **(2003)** 245108-245116

[32] Pingle Zhou,; Xibin Yu,; Liangzhun Yang,; Shiping Yang,; Wenjie Gao,: "Synthesis of $Y_2Si_2O_7$:Eu nanocrystal and its optical properties", Journal of Luminescence, 124 **(2007)** 241-244

[33] Zhiya Zhang,; Yuhua Wang,; Feng Zhang,; Haining Cao,: "Electronic structures and Eu^{3+} photoluminescence behaviors in Y2Si2O7 and $La_2Si_2O_7$", Journal of Alloys and Compounds, 509 **(2011)** 5023-5027

[34] M.Díaz,; I. Garcia-Cano,; S. Mello-Castanho,; J. S. Moya,; M. A. Rodríguez,: "Synthesis of nanocrystalline yttrium disilicate powder by a sol–gel method", Journal of Non-Crystalline Solids 289 **(2001)** 151-154

[35] Yong Li,; Xiantao Wei,; Min Yin,; Ye Tao,; "Energy transfer processes in Ce^{3+} and Tb^{3+} co-doped$Ln_2Si_2O_7$(Ln = Y,Gd)" , Optical Materials, *In Press,* Corrected Proof, Available online 8 March **(2011)**

[36] Wenqin Luo,; Yuansheng Wang,; Feng Bao,; Yao Cheng,: "Phase separation in yttrium silicate glass prepared by the sol–gel method", Journal of Non-Cyristalline Solids, 351 **(2007)** 3114-3120

[37] Y.C.Kang,; I.W. Lnggoro,; S.B. Park,; K.Okuyama,: "Y_2SiO_5:Ce Phosphor Particles 0.5–1.4 μm in Size with Spherical Morphology", J.Solid State Chem. 146 **(1999)** 168-175

[38] H.S. Kang,; Y.C.Kang,; H.D. Park,; Y.G. Shul,: "Y_2SiO_5:Tb phosphor particles prepared from colloidal and aqueous solutions by spray pyrolysis", Appl Pyhs. A 80 **(2005)** 347-351

[39] M.Q. Wang,; X.Fan,;G.Xiong,: "Luminescence of Bi^{3+} ions and energy transfer from Bi^{3+} ions to Eu^{3+} ions in silica glasses prepared by the sol-gel process", J.Phys. Chem Solids 56 **(1995)** 859-862

[40] Chih.Cheng. Lin,; K.Min. Lin,: "Sol–gel synthesis and photoluminescent characteristics of Eu^{3+}-doped Gd_2O_3 nanophosphors", Journal of Lumin. 126 **(2007)** 795-799

[41] Chambers J.J. and Parsons G.N,: "Physical and electrical characterization of ultrathin yttrium silicate insulators on silicon", Journal of Applied Physics, 90 **(2001)** 918-933

[42] XU OUYANG,; "Magnetron Sputtered Zn2Si04 and Y_2O_3-SiO_2 Thin Film Phosphors for Cathodoluminescent and Electroluminescent Displays",Phd Thesis, McMaster University, Canada **(1995)** 10-11

[43] R A. I. Becerroa,; A. Escuderoa,: "Revision of the crystallographic data of polymorphic $Y_2Si_2O_7$ and Y_2SiO_5 compounds", Phase Transitions 77 (2004) 1093–1102

[44] P.D.Rack,; A.Naman,; P.H. Holloway,; S.S.Sun,; R.T. Tuenge,:"Materials Used in Electroluminescent Displays" MRS Bull 21 (3) (1996) 49-58

[45] J. Felshe,: "Structure and Bonding" Springer, Berlin, Vol. 13 (1973) 99

[46] A.Polman,: "Erbium implanted thin film photonic materials", J. Appl. Phys. 82 (1997) 1-39

[47] J.A.Gonzales Ortega,;N.Pera,;G.A.Hirata,:"White light emission from Y_2SiO_5:Ce,Tb excited by electroluminescence", Opt.Mat. 29 **(2006)**,47-50

[48] J.Amin,; B.Dussardier,; T.Schwizer,; M.Hempstead,: "Spectroscopic analysis of Er^{3+} transitions in lithium niobate", J. Lumin. 69 **(1996)** 17-26

[49] X.Y.Chen,L.Yang,R.E. Cook,; S.Skanthakumar, D.Shi,; G.K.Liu,: "Cyristallization, phase transition and optical properties of the rare earth doped nanophosphors synthesized by chemical deposition", Nanotechnology 14 **(2003)** 670-674

[50] Guokui Liu,; Bernard Jacquier,: "Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials", Springer, China **(2005)** 1-3

[51] J. Garc´ıa Sol´e,; L.E. Baus´a and D. Jaque,: "An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids", John Wiley & Sons Ltd, **(2005)**

[52] Prof.Dr.Cemal Kaya,; Yrd.Doç. Dr. Duran Karakaş,: "Moleküler Simetri", Palme Yayıncılık, Ankara **(2010)** 281-295

[53] Baldassare Di Bartolalo,: "Optical Interactions in Solids",JohnWiley & Sons **(1968)** 193-203

[54] Baldassare Di Bartolalo, and O.Forte: "Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing", Printed in Netherland, Springer **(2006)** 403-433

[55] A.A.Kaminski,: "Crystalline Lasers :Physical Processes and Operating Scheme", CRC Press, **(1996)** 93-100

[56] Mark Fox,: "Optical Properties of Solids", U.S.A. Oxford University Press, **(2010)** 43-44

[57] B.R. Judd,: "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions", Phys. Rev 127 **(1962)** 750-761

[58] G.S. Ofelt,,: "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions**",** J.Chem Phys. 37 **(1962**) 511-520

[59] W.T.Carnall,; P.R.Fields,; K. Rajnak,: "Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr^{3+}, Nd^{3+}, Pm^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, and Tm^{3+}", J.Chem.Phys. 49 **(1968)** 4424 – 4443

[60] M. Abril,; J. Me´ndez-Ramos,; I. R. Martı´n,; U. R. Rodrı´guez-Mendoza,; V. Lavı´n,A. Delgado-Torres, and V. D. Rodrı´gueza,: "Optical properties of Nd3 ions in oxyfluoride glasses and glass ceramics comparing different preparation methods", J. Appl. Phys. 95 **(2004)** 10-15

[61] A.Brenier,; D. Jaque and J. Garcia Sole,; Z. D. Luo,:"Excited-state absorption in NdAl3.BO3.4 laser crystal", Appl. Phys. Lett. 82 **(2003)** 22

[62] J.H. Choi,; Alfred Margaryan,; Ashot Margaryan,; F.G. Shi,:" Judd Ofelt analysis of spectroscopic properties of Nd3+ doped novel fluorophosphate glass" J.Lumin. 114 **(2005)** 167-177

[63] J.Yang,;M.B.J. Diemeer,; L.T.H.Hilderink,; R.Dekker,; A.Driessen,: "Judd-Ofelt Analysis of Nd(TTA)3 Phen- doped 6FDA Epoxy Planar Waveguiedes", Proceedings Symposium IEEE/LEOS Benelux Chapter,Eindhoven **(2006)** 253-256

[64] L.R.P. Kassab,; N.D.R. Junior,; S.L.Oliveria,: "Laser Spectroscopy of Nd^{3+} doped PbO-Bi2O3-Ga2O3-BaO glasses" J.Non Cyrst. Solids. 352 **(2006)** 3224-3229

[65] F.Mougel,; G.Aka,; A.K.Harari,; H.Hubert,; J.M.Benitez,; D.Vivien,: Infrared laser performance and self-frequency doubling of Nd3+: Ca4GdO(BO3)3 (Nd:GdCOB)", Opt.Materials 8 **(1997)** 161-173

[66] W.B. Fowler and D.L.Dexter,: "Relation between Absorption and Emission Probabilities in Luminescent Centers in Ionic Solids", Phys.Rew. 128 **(1962)** 2154-2165

[67] A.A.Kaminski,: "Laser Cyristals", D.L. Springer Verlag **(1981)** 149-160

[68] Varadharajan Ranganathan,: "Sol-gel derived erbium doped yttrium silicates", Phd Thesis, The State University of New Jersey **(2006)** 16-17

[69] C.J.Brinker,; G.W.Scherer,; "Sol Gel Science: The physics and Chemistry of Sol Gel processing", Academic Press, USA **(1990)** 1-11

[70] William M.Yen, and Marvin J.Weber,: "Inorganic Phosphors", CRC press, **(2004)** 336-341

[71] Karen Rath, and Joe Satcher,: "Science and Technology Review", Lawrance Livermore Natianol Laboratuary, Solgel Chemistry Sayı 25 : May **(2005)**

[72] Doç.Dr. Mehmet Kabak,: "X ışınları Kristolografisi", Bıçaklar Yayınevi Ankara **(2004)** 14 – 15

[73] http//www.ser]amikarastirma.com.tr/tr/test_analiz/minerolojik_analiz/3021.html **(15 Mayıs 2011)**

[74] Prof.Dr. Yahya Kemal Yoğurtçu,: "Katıların Fiziği", Aktif Yayınevi Erzurum (2005) 57-58

[75] http://en.wikipedia.org/wiki/Monochromator, Diagram of the common Czerny-Turner Monochromator design **(10 Haziran 2011)**

[76] R.Krsmanoviç,; Z.Andric,; M.Marinoviç,-Cincoviç,; I.Zekoviç,; M.D.Dramicanin,: "Optical and Thermal Investigation of Sol-Gel Derived Eu^{3+}:Y_2SiO_5 Nanoparticles

[77] J. S. Moya,; M.Díaz,; J.Serna and S. Mello-Castanho,: " Formation of nanocrystalline yttrium disilicate powder by an Oxalate Gel method", Journal of the European Ceramic Soc. 18 **(1998)** 1381-1384

[78] Carla Cannas,; Marina Mainas,; Anna Musinu,; Giorgio Piccaluga,; Adolfo Speghini,; Marco Bettinelli,: "Nanocrystalline luminescent Eu^{3+} dopedY_2SiO_5 prepared by sol–gel technique" ,Optical Materials 27 **(2005)** 1506-1510

[79] R.Beach,; M.D.Shinn,; L.Davis,; R.W. Solarz,; W.F.Krupke,: "Optical Absorbtion and Stimulated Emission of Neodmiyum in Yttrium Orthosilicate", IEEE J.Quant.Elect. 26 **(1990)** 1405-1412

[80] A.A.Kaminski,: "Crystalline Lasers :Physical Processes and Operating Scheme", CRC Press, **(1996)** 245-265

[81] i).Wolfgang Demtröder,: "Laser Spectroscopy- Basic Principles- Vol:1", Springer **(2008)** 104-108

ii). http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/epda/000216/, Kapitel 3.pdf Experimentelles, **(2002)** 12-14 (**15 Haziran 2011**)

[82] [B.Comaskey,; G.F. Albrecht,; R.J. Beach,; B.D. Moran,; and R.W.Solarz,:Flash-lamp-pumped laser operation of Nd^{3+}:Y_2SiO_5 at 1.074μm", Optics Letters 18 **(1993)** 2029-2031].

[83] George, F.Koster,; John. O.Dimmock,; Robert .G. Wheeler,; Hermann Statz,: "Properties of the Thirty-Two point groups" M.I.T. Press, Cambridge,Massachuesetts, U.S.A. **(1963)** 31-35

[84] Guokui Liu,; Bernard Jacquier,: "Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials", Springer, China **(2005)** 251-256

[85] E.J.Bosze, ;G.A.Hirata,; L.E. Shea Rohwer, ;J.McKittrick,: "Improving the efficiency of a blue emitting phosphor by an energy transfer from Gd^{3+} to Ce 3+", Journal of Lum.104 **(2003)** 47-54

[86] K.S.Hong,; R.S.Meltzer,; B.Bihari,; D.K.Williams,; B.M.Tissue,: "Spectral hole burning in Eu2O3 and Y_2O_3:Eu^{3+} nanoparticles",

[87] Kana Fujioka,; Taku Saiki,; Shinji Motokoshi,; Yasushi Fujimoto ,; Hisanori Fujita and Masahiro Nakatsuka,: "Luminescence properties of highly Cr co-doped Nd:YAG powder produced by sol–gel method", Journal of Lum. 130 **(2010)** 455-459

ÖZGEÇMİŞ

29 Ekim 1979'da İstanbul'da doğdum. İlk ve Orta Öğrenimimi doğduğum yerde tamamladım. Lisans öğrenimimi Marmara Üniversitesi Fizik Bölümünden 2001 senesinde dereceye girerek birincilikle tamamladım. Aynı yılın Kasım ayında Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde Araştırma görevlisi olarak göreve başladım. Yüksek Lisans öğrenimimi Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalından 2004 senesinde dereceye girerek üçüncülükle tamamladım. Aynı yıl içinde Fizik Anabilim dalında Doktora programına kayıt oldum.

Yüksek lisans ve Doktora süresincede;

i) FEN-C-DRP-090409-0079, "Neodiyum katklı Yitriyumsilikatların optiksel ve yapısal özellikleri"(2008-2011),

ii) TÜBİTAK-TBAG-105T458 "Magnetik Yarıiletken Filmlerin CBD Metoduyla Hazırlanması ve Karakterizasyonu" (2006-2008)

iii) FEN-KPSS Yüksek Lisans Projesi Marmara Üniversitesi BAPKO-Bilimsel Araştırma ve Geliştirme Projesi "Lutesyum Fitolasiyaninlerin Yapısal ve Elektriksel Karakterizasyonu''(2002-2005)

başlıklı projelerde çalıştım ve bu çalışmaları ulusal ve uluslararası konferanslarda sözlü ve poster olarak sundum.

2001 senesinde girdiğim Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde halen Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktayım.