T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZrO_2 NANO PARÇACIKLARIN ÜRETİMİ, DİELEKTRİK VE IŞIMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Ayşe Banu BİRLİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI

DANIŞMAN
I.Doç. Dr. Ahmet ALTINDAL
II.Yrd. Doç. Dr. Fatih DUMLUDAĞ

İSTANBUL 2011

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZrO_2 NANO PARÇACIKLARIN ÜRETİMİ, DİELEKTRİK VE IŞIMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Ayşe Banu BİRLİK
(141101420070181)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI

DANIŞMAN
I.Doç. Dr. Ahmet ALTINDAL
II.Yrd. Doç. Dr. Fatih DUMLUDAĞ

İSTANBUL 2011

TEŞEKKÜR

Tez hazırlama sürecimde, sabrını, bilgisini ve birikimini benden esirgemeyen değerli tez danışmanım Doç. Dr. Ahmet ALTINDAL'a,

Tez çalışmamda yaptığı katkılardan dolayı değerli Yrd. Doç. Dr. Fatih DUMLUDAĞ'a,

Destek ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen dostlarıma ve AİLEME,

Teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

TEŞEKKÜR ..... **i**

İÇİNDEKİLER ..... **ii**

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

SEMBOLLER ..... **vi**

KISALTMALAR ..... **viii**

ŞEKİLLER ..... **ix**

TABLOLAR ..... **xi**

BÖLÜM I. GİRİŞ **1**

BÖLÜM II **4**

II.1. ZrO_2' İN TEMEL ÖZELLİKLERİ **4**

II.1.1. ZrO_2'nin Kristal Yapıları 4

II.1.2. ZrO_2'nin Faz Dönüşümleri 5

II.2. SOL-JEL METODU **6**

II.3. DİELEKTRİK **7**

II.3.1. Dielektrik 7

II.3.2. Dipolar Dağılım 10

II.4. MADDELERİN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ **11**

II.4.1. Bir Malzemenin Uyarılma Enerjisinin Soğrulması ve Yayınlanması 11

II.4.2. Bantlar Arası Geçişler 12

II.5. LÜMİNESANS VE ÇEŞİTLERİ **13**

II.5.1. Yayınlanma Ömürlerine Göre Lüminesans (Floresans ve Fosforesans) 13

II.5.2. Uyarılma Türlerine Göre Lüminesans 14

II.6. FLORESANS ÖLÇERLER (FLOROMETRE) **14**

II.7. ATOMİK SPEKTRUM **14**

BÖLÜM III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 17

III.1. KATKILI VE KATKISIZ ZrO_2 NANO PARÇACIKLARININ HAZIRLANMASI 17

III.1.1. Elde Edilen Nano Parçacıkların Tablet Haline Getirilmesi 18

III.1.2. Metal Kaplama İşlemi 19

III.2. NANO PARÇACIKLARININ DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ 19

III.2.1. Dielektrik Karakterizasyon 19

III.2.2. Dielektrik Sabitinin Hesaplanması 20

III.3. OPTİK ÖLÇÜMLER 21

BÖLÜM IV. SONUÇLAR 23

IV.1. YAPISAL KARAKTERİZASYON 23

IV.1.1 ZrO_2 Nano Parçacıkların XRD Analizleri 23

IV.1.2 SnO_2 Nano Parçacıkların XRD Analizleri 25

IV.1.3. CuO Nano Parçacıkların XRD Analizleri 26

IV.2. DİELEKTRİK ÖLÇÜMLERİNDEN ELDE EDİLEN BULGULAR 26

IV.2.1. ZrO_2 Nano Parçacıkların Dielektrik Özellikleri 26

IV.2.2. SnO_2 Nano Parçacıkların Dielektrik Özellikleri 32

IV.2.2. CuO Nano Parçacıkların Dielektrik Özellikleri 38

IV.3. OPTİK ÖLÇÜMLERİNDEN ELDE EDİLEN BULGULAR 42

IV.3.1. Katkılı ve Katkısız ZrO_2 Nano Parçacıkların Işıma Özellikleri 42

BÖLÜM V 44

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME 44

KAYNAKLAR 46

ÖZGEÇMİŞ 49

ÖZET

ZrO_2 NANO PARÇACIKLARIN ÜRETİMİ, DİELEKTRİK VE IŞIMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Işıldayan materyallerin önemli sınıflarından biri olarak, nadir toprak iyonları içeren metal oksitler bazı optik özellikler sergilerler. Bunlar arasında; uzun floresans yaşam süresi, tek renkliden çok renkliye lazer ışıma, ana malzemenin yüksek foto kimyasal kararlılıkları ile efektif parlama sayılabilir. Nadir toprak elementleri (rare earth-RE-) arasında, Evropiyum (Eu), ana emisyon bandı 611 nm de merkezlendiği için parlaklık açısından özellikle ilginçtir. Zirkonyum oksit (ZrO_2), direkt geniş bant aralığına ve düşük fonon frekanslarına sahiptir. Bu özellikler, bu bileşeni RE iyonları için uygun malzeme konumuna sokar. Bundan dolayı, yapısı, yüzey özellikleri ve parçacık boyutu kontrol edilebilen Eu^{+3} katkılı ZrO_2 nano parçacıkların yapımı teknolojik olarak temel bir öneme sahiptir.

Bu tezde, katkısız ve farklı oranlarda, Evropiyum oksit (Eu_2O_3) içeren çözeltiden 3 ml, 5 ml ve 7 ml, Zirkonyum (Zr) içeren çözeltiye eklenerek katkılı Zirkonyum oksit (ZrO_2), Kalay oksit (SnO_2) ve Bakır oksit (CuO) nano tozlar sol-gel metoduyla sentezlenerek bu tozların, kristal yapıları, dielektrik özellikleri ve parıldama özellikleri incelenmiştir. X-ışını difraksiyonu sonuçları (XRD), katkılı ve katkısız ZrO_2, CuO nano parçacıklarının kristal yapılarının monoklinik, SnO_2 nano parçacıklarının tetragonal yapıda olduğunu göstermiştir. Örneklerin dielektrik özellikleri frekansa bağlı olarak (40 – 100 kHz), 303 K – 560 K sıcaklık aralığında karanlıkta ve vakum ortamında ($\sim 10^{-3}$ mbar) incelenmiştir. Dielektrik ölçüm sonuçları, hazırlanan malzemelerin dielektrik sabitinin (ε_r) frekans ve sıcaklığa kuvvetli bir şekilde bağlı olduğunu göstermektedir. Işıma özellikleri ölçüm sonuçları, emisyon şiddetinin Eu katkı oranına bağlı olduğunu göstermektedir.

Aralık, 2010 **Ayşe Banu BİRLİK**

ABSTRACT

SYNTHESIS and INVESTIGATION of DIELECTRIC and LUMINESCENCE PROPERTIES of ZrO_2 NANOPARTICLES

As one of the important classes of luminescent materials, rare earth ions hosted by metal oxides exhibit unique optical properties such as long fluorescence lifetime, single to multicolor lasing and good luminescence efficiency combined with high photochemical stability of the hosts. Among the rare earth elements (RE), Eu^{3+} is particularly interesting for the luminescence because the main emission band is centered at 611 nm. Zirconium oxide has a direct wide band gap and low phonon frequencies: these properties make this compound a suitable host for RE ions. Therefore, the synthesis of Eu^{+3} doped zirconia nanoparticles with controlled size, structure and surface properties is thus of technological and fundamental importance.

In this thesis, undoped and Eu doped zirconium oxide (ZrO_2), tin oxide (SnO_2) and copper oxide (CuO) nano particles with 3 ml, 5 ml and 7 ml Eu_2O_3 concentrations were synthesised by the sol–gel method. The crystalline structure, dielectric and luminescence properties of the nanocrystals were studied. The X-ray results showed that the crystalline structure of doped and undoped ZrO_2, CuO nanopowders are monoclinic, the structure of SnO_2 nanopowders is tetragonal. The dielectric properties of samples were investigated in a wide frequency range (40 Hz – 100 kHz) at different temperatures in the temperatures range of 303 – 560 K in dark and vacuum ambient ($\sim 10^{-3}$ mbar). The dielectric measurements results show that the dielectric constants ε_r of materials are strongly dependent on frequency and temperature. Luminescence measurements results show that emission intensity of Eu doped rate.

December, 2010 **Ayşe Banu BİRLİK**

SEMBOLLER

E_{1-2}	:	enerji seviyeleri
ΔE	:	enerji farkı
h	:	Planck sabiti
υ	:	frekans
λ	:	dalga boyu
$\vec{p}$	:	dipol moment
d	:	kalınlık
q	:	elektriksel yük
E_d	:	dipolin oluşturduğu elektrik alan
E_0	:	dış elektrik alan
k	:	Boltzman sabiti
r	:	uzaklık
τ	:	tork
U	:	dipolün potansiyel enerji
N	:	birim hacimdeki molekül sayısı
P	:	polarizasyon
D	:	elektrik yer değiştirme vektörü
ε^*	:	kompleks dieelektrik fonksiyonu
ε^{I}	:	kompleks dielektrik fonksiyonu gerçek bileşeni
ε^{II}	:	kompleks dielektrik fonksiyonu sanal bileşeni
ε_s	:	ε'un düşük frekans değerleri
ε_∞	:	ε'un yüksek frekans değerleri
τ	:	durulma zamanı
f	:	frekans
ω	:	açısal frekans
ε_r	:	dielektrik sabiti
s	:	tabletlerin yüzey alanı
Z	:	empedans
R	:	empedansın gerçek bileşeni

X	**:**	empedansın sanal bileşeni
α_e	**:**	elektronik kutuplanma
α_a	**:**	atomik kutuplanma
α_o	**:**	dipol kutuplanma
$\boldsymbol{\alpha_s}$	**:**	yüzey yük kutuplanması
$\boldsymbol{\alpha}$	**:**	dielektriğin toplam kutuplanması
n	**:**	baş kuantum sayısı
ℓ	**:**	açısal kuantum sayısı
J	**:**	toplam açısal kuantum sayısı

KISALTMALAR

XRD	**:**	X-Işını Kırınımı
FÇT	**:**	Fotoçoğaltıcı tüp
RE	**:**	Rare earth (Nadir toprak elementi)
Zr	**:**	Zirkonyum
Eu	**:**	Evropiyum
Er	**:**	Erbiyum
Pr	**:**	Proseodyum
Sm	**:**	Samaryum
Tm	**:**	Tuliyum
Xe	**:**	Ksenon
SnO_2	**:**	Kalay dioksit
TiO_2	**:**	Titanyum dioksit
ZnO	**:**	Çinko oksit
Eu_2O_3	**:**	Evropiyum oksit
CaO	**:**	Kalsiyum oksit
MgO	**:**	Magnezyum oksit
Y_2O_3	**:**	Yitriyum oksit
CaF_2	**:**	Kalsiyum florür
ZrO_2	**:**	Zirkonyum oksit
CuO	**:**	Bakır dioksit
$ZrCl_4$	**:**	Zirkonyum (IV) klorür
$SnCl_4$	**:**	Kalay (IV) klorür
$CuCl_2$	**:**	Bakır (II) klorür

ŞEKİLLER

SAYFA NO

Şekil II.1 ZrO_2'nin oksit fazlarının şematik gösterimi 5

Şekil II. 2 Dış elektrik alan uygulandığında dipollerin yönelimleri 9

Şekil II. 3 Gelen fotonun soğurulması ve yayınlanmasının şematik gösterimi 11

Şekil II. 4 Dolu olan daha aşağıda bulunan E_1 enerjili ilk seviye ve boş olan daha üstteki E_2 enerjili son seviye arasındaki bant arası optiksel soğurma. İki bant arasındaki enerji farkı E_g'dir. 12

Şekil III. 1 Dielektrik Ölçümlerde Kullanılan Deneysel Düzenek 20

Şekil III. 2 Perkin Elmer LS 50 Florometresi 22

Şekil IV.1 Katkılı ve Katkısız ZrO_2'nin XRD Spektrumları. 24

Şekil IV.2 Katkılı ve Katkısız SnO_2'nin XRD Spektrumları. 25

Şekil IV.3 Katkılı ve Katkısız CuO'nin XRD Spektrumları 26

Şekil IV.4 Katkısız ZrO_2'in Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitinin Frekansa Bağlılığı 27

Şekil IV.5 D_1 Örneğinin Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitinin Frekansa Bağlılığı 28

Şekil IV.6 C_1 Örneğinin Farklı Sıcaklıklarda Ölçülen Dielektrik Sabitin Frekansa Bağlılığı 29

Şekil IV.7 B_1 Örneğinin Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitin Frekansa Bağlılığı 29

Şekil IV.8 Katkı Oranının ZrO_2'in 505 K'deki Dielektrik Özelliklerine Etkisi 31

Şekil IV.9 Katkılı ve Katkısız ZrO_2'in Sabit 5 kHz.deki Dielektrik Sabitlerinin Sıcaklıkla Değişimi 32

Şekil IV.10 Katkısız SnO_2'in Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitinin Frekansa Bağlılığı 33

Şekil IV.11 D_2 Örneğinin Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitin Frekansa Bağlılığı 34

Şekil IV.12 C_2 Örneğinin Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitin Frekansa Bağlılığı 35

Şekil IV.13 B_2 Örneğinin Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitin Frekansa Bağlılığı 35
Şekil IV.14 Katkı Oranının SnO_2'in 523 K'deki Dielektrik Özelliklerine Etkisi 36
Şekil IV.15 Katkılı ve Katkısız SnO_2'in Sabit 5 kHz.deki Dielektrik Sabitlerinin Sıcaklıkla Değişimi 37
Şekil IV.16 Katkısız CuO'in Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitinin Frekansa Bağlılığı 38
Şekil IV.17 D_3 Örneğinin Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitin Frekansa Bağlılığı 39
Şekil IV.18 C_3 Örneğinin Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitin Frekansa Bağlılığı 40
Şekil IV.19 B_3 Örneğinin Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitin Frekansa Bağlılığı 40
Şekil IV.20 Katkı Oranının CuO'in 424 K'deki Dielektrik Özelliklerine Etkisi 41
Şekil IV.21 Katkılı ve Katkısız CuO'in Sabit 5 kHz.deki Dielektrik Sabitlerinin Sıcaklıkla Değişimi 42
Şekil IV.22 Katkısız ve Farklı Oranlarda Eu Katkılanmış ZrO_2 nanoparçacıkların 307 nm Uyarıma Karşılık Emisyon Spektrumu. 43
Şekil V. 1 Enerji Seviye Diyagramı: Eu3+ 45

TABLOLAR

SAYFA NO

Tablo II.1 ZrO_2'nin fazları yoğunlukları ve geçiş sıcaklıkları 4

Tablo II.2 Monoklinik, tetragonal ve kübik ZrO_2'nin kafes parametreleri ve yoğunluk değerleri 5

Tablo II.3 Hazırlanan katkılı ve katkısız nano parçacıklarının isimleri. 18

Tablo II.4 Hazırlanan tabletlerin kalınlıkları 21

Tablo III.1 Hazırlanan katkılı ve katkısız nano parçacıklarının isimleri. 18

Tablo III.2 Hazırlanan tabletlerin kalınlıkları 21

BÖLÜM I

GİRİŞ

Teknolojideki gelişmelere paralel olarak ortaya çıkan, alışılmışın dışında elektriksel, manyetik ve optik özelliklere sahip malzemelere olan gereksinim metal-oksit nano parçacıkları çalışmaların odağına taşımıştır. Özellikle, nadir toprak elementleri ile katkılanmış metal oksit nano parçacıklar uzun fluoresans ömürleri, yüksek lüminesans verimleri, tek renk ya da farklı renklerde ışıma yapabilmeleri, yüksek foto-kimyasal kararlıkları gibi kendilerine özgü özelliklerinden dolayı son yıllarda en yoğun çalışılan malzeme grubudur [1]. Gerek metal oksit yarıiletken malzemelerinin gerekse katkı malzemelerinin seçimi kullanım alanına göre farklılıklar göstermektedir. Işıma tabanlı aygıtların üretiminde genelde kullanılan metal oksitler, titanyum dioksit (TiO_2) [2], çinko oksit (ZnO) [3], SnO_2 [4] ve ZrO_2 [5-8] dir. Işıma tabanlı aygıt üretiminde kullanılacak malzeme seçiminde en belirleyici özellik fonon enerjisidir. Bu tür aygıtların geliştirilmesinde kullanılacak malzemelerde fonon enerjisinin mümkün olduğu kadar küçük olması istenir. Çünkü, büyük fonon enerjisi ışımasız geçişlere neden olur [9]. ZrO_2 düşük fonon enerjisi, geniş band aralığı, yüksek genleşme katsayısı, mükemmel dielektrik ve mekanik özellikleri, görünür bölgeden yakın infrarede kadar oldukça iyi olan geçirgenliği gibi nedenlerden dolayı başta ışıma tabanlı aygıtların geliştirilmesinde en çok çalışılan metal oksit yarıiletkenlerindendir. ZrO_2'nin bu özelliklerini ışıma tabanlı aygıtların geliştirilmesi dışında nem ve CO gibi gazların algılanmasından [10] oksijen ayırıcı membran ve yakıt hücrelerine [11], optik filtreler ve lazer aynalarına [12] kadar oldukça geniş bir alanda uygulama sağlamaktadır. Işıma tabanlı aygıtların geliştirilmesinde diğer önemli bir parametre, katkı malzemesinin seçimidir. Işıma aygıtlarında katkı malzemesi olarak da yaygın olarak toprak alkali elementleri kullanılır. Bu elementler arasında Eu'nun temel emisyon bandının 611 nm de olması nedeniyle, bu üç temel renkten birisidir ve en çok kullanılan katkı malzemesidir. Literatürde erbiyum (Er) [13], proseodyum (Pr) [14], samaryum (Sm) [15] ve tuliyum (Tm) [16] katkılanmış ZrO_2 nano parçacıklarının hazırlanması ve

karakterizasyonları ile ilgili sınırlı sayıda çalışma olmasına karşın Eu katkılanmış ZrO_2 nano parçacıklarıyla ilgili çok sayıda çalışmaya rastlamak mümkündür [17-20].

Eu katkılanmış ZrO_2 nano parçacıkları, fluoresans lambalar, projeksiyon, televizyon tüpleri ve alan emisyon displayler gibi birçok günlük uygulamalarda kullanılmakta ve sintilatör, dalga kılavuzları ve katı hal lazerleri gibi alanlarda büyük ümitler vermektedir [21]. Dolayısıyla parçacık boyutları yapısı ve yüzey özellikleri kontrol edilebilen Eu katkılanmış ZrO_2 nano parçacıklarının üretimi teknolojik bir öneme sahiptir.

ZrO_2 nano parçacıklarının elde edilmesinde ısıl dekompozisyon, kimyasal buharlaştırma, sol-jel ve hidrotermal gibi yöntemler kullanılmaktadır [22]. ZrO_2 monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç farklı yapısal fazda bulunur. Bu fazların temel infrared frekansları monoklinik, tetragonal ve kübik faz için sırasıyla 270 cm^{-1}, 435 cm^{-1} ve 480 cm^{-1} dir [23]. Bu da göstermektedir ki, ZrO_2'nin fonon enerjisi kristal fazına bağlı olarak değişmektedir. Bu fazlardan sadece monoklinik faz oda sıcaklığında kararlı iken tetragonal ve kübik faz oda sıcaklığında kararlı değildir.

Yukarıda kısaca literatür özeti verilen Eu katkılanmış ZrO_2 nano parçacıkları üzerindeki çalışmaların hemen tamamına yakınını bu malzemenin optik özelliklerinin belirlenmesine yöneliktir. Başta ışıma özellikleri olmak üzere Eu katkılanmış ZrO_2 nano parçacıklarının optik özelliklerini ayrıntılı bir şekilde incelenmiş olmasına rağmen bu malzemelerin dielektrik özelliklerinin incelendiği çalışma sayısı yok denecek kadar azdır.

Bu çalışmada, başlangıç maddeleri olarak zirkonyum (IV) klorür ($ZrCl_4$), kalay (IV) klorür ($SnCl_4$) ve bakır (II) klorür ($CuCl_2$) kullanılarak katkılı ve katkısız ZrO_2, SnO_2 ve CuO nano parçacıkları hazırlandı. Katkı maddesi için Eu_2O_3 çözeltisi hazırlandıktan sonra farklı hacimlerde standart çözeltilere katılarak katkılı nano parçacıklar elde edildi. Çözeltilerin hazırlanmasında sol-jel tekniği kullanıldı. Hazırlanan ZrO_2, SnO_2 ve CuO nano parçacıkları Eu katkı miktarına bağlı olarak yapısal, sıcaklığa ve frekansa bağlı olarak dielektirik özellikleri, Eu katkılı ZrO_2 nano parçacıklarının ise ışıma özellikleri incelendi. Nano parçacıkların yapısal özellikleri X-Işınları Kırınımı (XRD) yöntemiyle belirlendi. Dielektrik özellikleri, 40 Hz ile 100 kHz aralığında, 303-560 K sıcaklık aralığında empedans parametresinin frekansa bağlı ölçümleri sonucunda hesaplanan dielektrik sabiti ile belirlendi. Daha sonra bu ölçümlerin analizlerinin yapılmasıyla, dielektrik sabitin sıcaklığa ve frekansa bağlı

olarak değişim gösterdiği görüldü. Işıma özelliklerinin belirlenmesi için katkılı ve katkısız ZrO_2 nano parçacıkların uyarma ve emisyon dalga boyları Perkin Elmer LS 50 florometresi ile ölçülerek lüminesans spektrumları elde edildi. Dielektrik ölçüm sonuçları, hazırlanan malzemelerin dielektrik sabitinin (ε_r) frekans ve sıcaklığa kuvvetli bir şekilde bağlı olduğunu gösterdi. Işıma özellikleri ölçüm sonuçları, emisyon şiddetinin Eu katkı oranına bağlı olduğunu gösterdi ve emisyonun maksimum olduğu dalgaboyu 616 nm olarak belirlendi.

Bu çalışmada, Bölüm II.'de teorik bilgiler verildi. Bu bölümde ZrO_2'nin temel özellikleri, sol-jel metodu, maddenin optiksel ve dielektirik özelliklerine yer verildi. Bölüm III.'te ise nano parçacıkların elde edilmesindeki işlemler, dielektrik ölçümler ve dielektirik özelliklerinin belirmesinde kullanılan dielektrik sabitinin hesaplanması, optiksel özelliklerin araştırılması için yapılan deneysel işlemler anlatıldı. Bölüm IV.'te yapılan ölçümler sonucunda elde edilen bulguların grafiksel analizleri yapıldı. Bölüm V.'te çalışmanın sonucuyla ilgili yorumlar ve tartışmalar yer verildi.

BÖLÜM II

II.1. ZrO_2' İN TEMEL ÖZELLİKLERİ

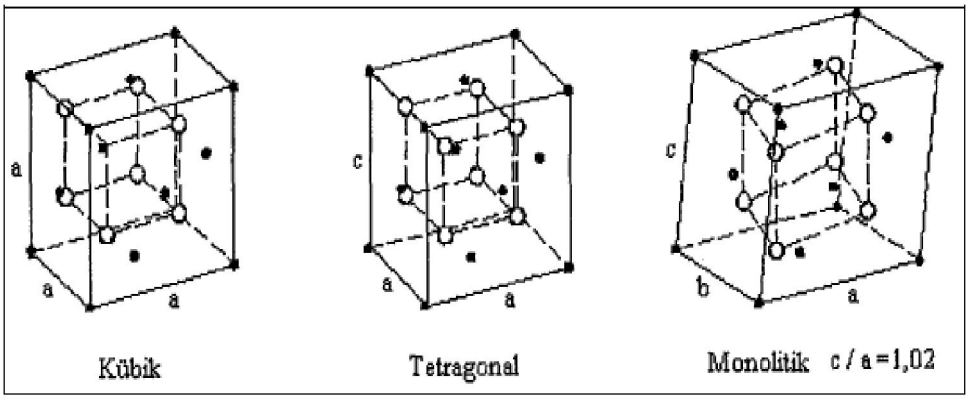
ZrO_2, 1727 °C nin altındaki sıcaklıklarında Zr'nin kimyasal olarak kararlı olan tek oksitidir. Daha yüksek sıcaklıklarda ZrO_2'nin bir kısmı ZrO'ya dönüşür ve oksijen açığa çıkar. ZrO_2 yüksek ergime noktası (2710 ± 35 °C), yüksek kırılma indisine, düşük termal iletkenliğe, yüksek elektrik dirence ve yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olan bir bileşiktir. ZrO_2, monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç farklı kristal formunda bulunur. Tablo II.1 de ZrO_2'nin fazları, yoğunlukları ve faz geçiş sıcaklıkları verilmektedir. ZrO_2'nın oda sıcaklığındaki tabii formu monokliniktir ve 1170 °C ye kadar kararlıdır. 2370 °C ye kadar tetragonal faz kararlıdır, bu sıcaklıkta kübik yapıya dönüşüm gözlenir ve ergime sıcaklığı olan 2680 °C a kadar kübik fazda kalır. [24-25]

Tablo II.1 ZrO_2'nin fazları yoğunlukları ve geçiş sıcaklıkları

Kristal Form	Yoğunluk (gr/cm^3)	Geçiş Sıcaklığı (°C)
Monoklinik	5,83	<1170
Tetragonal	6,10	1170-2370
Kübik	6,09	2370-2680

II.1.1. ZrO_2'nin Kristal Yapıları

ZrO_2'nin üç farklı kristal yapısı vardır. Bunlar; Monoklinik, Tetragonal ve Kübik yapılardır. Monoklinik yapı 1170 °C nin altındaki tüm sıcaklıklarda kararlıdır. Tetragonal yapı 1170-2370 °C sıcaklıkları arasında kararlıdır. t-ZrO_2 basit olarak, değişime uğrayan florit (CaF_2) yapısı şeklinde tanımlanabilir. Kübik yapı, 2370°C den ergime noktası 2860 °C ye kadar kararlı olan bir fazdır. Bu faz her bir Z^{+2} ye eşit uzaklıktaki sekiz oksijen ile koordine olan CaF_2 gibi kübik bir kristal yapıya sahiptir ve burada ki her oksijen dört zirkonyumla tetrahedral olarak koordine olur.



Şekil II.1 ZrO_2'nin oksit fazlarının şematik gösterimi

Monoklinik yapıdan tetragonal yapıya geçiş % 3-5 mertebesinde hacim değişikliği içerdiğinden teknolojik uygulamalarda sorun olmaktadır. Tablo II.2'deki değerlerden anlaşıldığı gibi kafes hacmi giderek azalmaktadır. Bu durumu önlemek ve yapıyı oda sıcaklığında kararlı kılmak amacıyla ZrO_2'ye kalsiyum oksit (CaO), magnezyum oksit (MgO), yitriyum oksit (Y_2O_3) gibi toprak alkali ve nadir elementlerin oksitleri katılır.

Tablo II.2 Monoklinik, tetragonal ve kübik ZrO_2'nin kafes parametreleri ve yoğunluk değerleri

Monoklinik	Tetragonal	Kübik
a= 5,156 Å	a= 5,904 Å	a= 5,124 Å
b= 5,119 Å	b= 5,177 Å	
c= 5,304 Å		
β= 98,9 Å		
d= 5,830 gr/cm^3	d= 6,10 gr/cm^3	d= 6,09 gr/cm^3

II.1.2. ZrO_2'nin Faz Dönüşümleri

Monoklinik - Tetragonal faz dönüşümü; ilk olarak, yüksek sıcaklık XRD'si kullanarak 1929 yılında Ruff ve Ebert tarafından keşfedilmiştir [34]. Bu tarihten sonra ve özellikle son 35 yıl içersinde, bu önemli dönüşümün teorisini anlamak ve faz değişimiyle birlikte meydana gelen hacim değişikliğinin pratik önemi yüzünden

bu konu üzerinde birçok teknik kullanılarak (DTA, X ışını ve elektron kırınımı, optik ve elektron mikroskobu, elektriksel direnç, spektroskopi gibi) yoğun bir şekilde çalışılmıştır.

II.2. SOL-JEL METODU

Sol, koloidal katı parçacıklarının, sıvı içerisinde dağılmasıyla oluşan kararlı ortama denilmektedir. Ayrıca, tanecik boyutlarının sabit kaldığı ve taneciklerin çökmediği koloidal sistemler olarak da adlandırılır. Katı parçacıklar, sıvının sardığı moleküllerden daha yoğundur fakat sıvı içersinde yayılmayı sağlayan kuvvetlerden daha küçük kuvvette olmalıdır. Eğer tanecikler küçükse, moleküllerin çözelti içerisinde kalması daha kesindir. Kolloidal sol içindeki parçacıklar 1 nm ile 1000 nm arasında olmalıdır.

Jel ise gözenekli, 3 boyutlu, içten bağlanmış katı ağları içeren yapılara denilmektedir. Eğer sıvı bağları kolloidal sol parçacıklardan yapılmışsa jele koloidal denilmektedir. Jel, sıvı bağlarıyla sıvı ortamının birleşmesiyle oluşan akıcı olmayan ortamdır.

Jeldeki sıvı, su ile karıştırılırsa bu sulu fazdan uygun jelden büyük oranda bulunur. Böyle yapıya ise hidrojel (aquajel) denir.

Sol-jel teknolojisi, kimyasal reaksiyonların kinetik ve doğasını kontrol ederek malzemelerin temel yapısını etkileme özelliğine sahiptir. Sol-jel prosesi, düşük sıcaklıklarda ve çözelti ortamında kimyasal tepkime yoluyla anorganik yapıların sentezlenmesidir. Bu tepkimenin en önemli özelliği sıvı halden (çözelti veya kolloid çözelti) katı hale (iki veya çok fazlı jel) geçiş imkanı vermesidir.

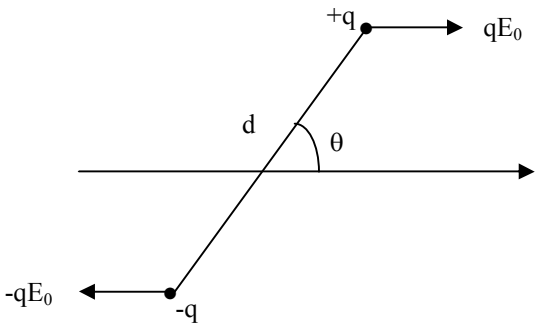
Sol-jel yönteminde, atomik boyutta homojen yapıya sahip multikomponent oksitler kullanılmaktadır. Bu tanımda yüksek sıcaklıkta homojen olma özelliğine sahip kolloidal yapıdaki hidroksit ve oksihidratları içermemektedir. Genellikle, alkoksitlerden elde edilen jeller kullanılmaktadır. Sol-jel yönteminde alkositlerin kullanılmasının nedeni ise öncellikle bu inorganik monomerlerin birçok solventte çözünmesidir.

Sol-jel yöntemi kullanılarak, toz üretimi dışında, kaplama, monolitik cam ve seramik, cam veya seramik fiber üretimleri mümkün olmaktadır.

II.3. DİELEKTRİK

II.3.1. Dielektrik

Katıların dielektrik özelliklerinin tartışılmasında en önemli kavramlardan birisi elektrik dipol ve dipol momentidir. Bir elektrik dipol, aralarında d kadar uzaklık bulunan eşit ve zıt işaretli iki yükten oluşur.



Bu diplün dipol momenti **p**, yönü negatif yükten pozitif yüke doğru olan bir vektördür ve

$$\mathbf{p} = q \cdot \mathbf{d} \tag{II.1}$$

şeklinde tanımlanır. Bilindiği gibi, bir elektrik dipol kendisinden r kadar uzaklıktaki bir noktada bir elektrik alan oluşturur. r >> d (bu koşul atom ve moleküllerde sağlanır) olması koşuluyla bir dipolün oluşturduğu elektrik alan E_d

$$E_d = k \cdot \frac{3(p \cdot r) - r^2 p}{r^5} \tag{II.2}$$

ile verilir.

Bir elektrik dipol bir dış E_o elektrik alanı içersine yerleştirildiğinde,

$$\tau = p \times E_0 \tag{II.3}$$

ile verilen bir torkun etkisinde kalır. Dipole etkiyen torkun doğrultusu, dipolü dış elektrik alan ile aynı doğrultuya getirecek yöndedir. Dipolün dış elektrik alan ile etkileşimini ifade etmenin bir diğer yolu da potansiyel enerjidir. Dış alan içerisine yerleştirilmiş bir dipolün potansiyel enerjisi U,

$$U = -p \cdot E_0 = -p \cdot E_o \cdot \cos\theta \tag{II.4}$$

ile tanımlanır. Denklem (II.4) den açıkça görülmektedir ki, dipolün potansiyel enerjisi θ bağlı olarak $-p\cdot E_0$ ile $p\cdot E_0$ arasında değişir. Potansiyel enerjisi $-p\cdot E_0$ değeri dipolün tam olarak dış alan ile aynı doğrultuya geldiği durumu (Çünkü bu durumda dipolün potansiyel enerjisi en küçüktür. Dolayısıyla bu en olası durumdur. Yani dipol dış alan ile aynı doğrultuya gelme eğilimindedir.) $p\cdot E_0$ değeri de dipolün dış alan ile zıt doğrultuya geldiği durumu gösterir.

Dielektrik malzemeler söz konusu olduğunda daha çok polarizasyondan (kutuplanma) bahsederiz. N, dielektrik maddenin birim hacmindeki moleküllerinin sayısı, **p** de her bir molekülün dipol momenti olmak üzere polarizasyon **P**,

$$\mathbf{P} = N\mathbf{p} \qquad \text{(II.5)}$$

olarak tanımlanır. Bir madde polarize olduğu zaman onun tüm elektriksel özellikleri değişir. Ortamın özelliklerindeki değişim, elektrik yer değiştirme vektörü **D** ile,

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0\cdot E + \mathbf{P} \qquad \text{(II.6)}$$

burada, **D** elektrik yer değiştirme vektörünü, **E** ise ortamdaki elektrik alanı göstermektedir.

Dış alandaki E_o ve dielektrik arasındaki ilişki,

$$\mathbf{D}=\varepsilon_0\cdot E_o \text{ 'dır.} \qquad \text{(II.7)}$$

(II.6) daki ifadeyle karşılaştırısak,

$$E = E_0 - \frac{1}{\varepsilon_0}\mathbf{P} \qquad \text{(II.8)}$$

(2.6) ifadesi çoğunlukla,

$$\mathbf{D} = \varepsilon\cdot E = \varepsilon_0\varepsilon_r E \qquad \text{(II.9)}$$

şeklinde yazılır. Burada göreli dielektrik sabiti,

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \qquad \text{(II.10)}$$

ortamın dielektrik özelliklerini ifade eder.

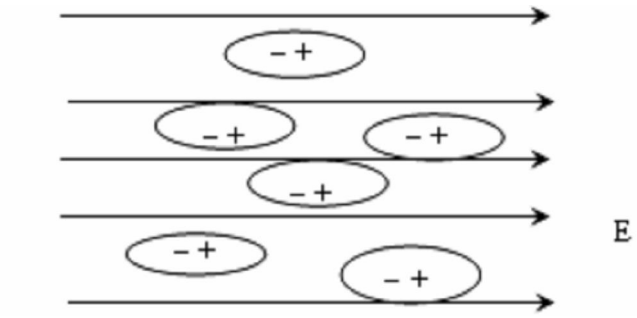
II.3.1.1. Dielektrik Kutuplanma

Bir dielektrik madde elektrik alan içine yerleştirildiği zaman, bir yük hareketi olmamakla beraber, elektronlar ait oldukları atomun çekirdeğine çok küçük bir yer değiştirme yaparlar. Böylece atomlar çok küçük (atomik) dipolar haline geçerler ve dielektrik malzeme kutuplanır. Böylece dipolar hale geçen molekül dipol momenti elektrik alana paralel olacak şekilde yönelir. Elektrik alan kaldırıldığı zaman atomlar

tekrar normal hallerine dönerler ve dipoller kaybolur. Kutuplu (polar) olmayan molekül kutuplandığı zaman yer değiştiren yükleri geri çağıran kuvvetler oluşur. Dış alan tarafından yüklere etkiyen kuvvet, geri çağırıcı kuvvetlere eşit oluncaya kadar yükler birbirinden ayrılırlar. Geri çağırıcı kuvvetler, molekülden moleküle değişir, bu nedenle verilen bir alan için yüklerin yer değiştirmesi yani kutuplanma farklı olur. Moleküller sabit bir uyarım içinde bulunduklarından tam bir yöneliş olmaz. Fakat uygulanan elektrik alan şiddeti arttıkça ve sıcaklık azaldıkça yönelme derecesi artar.

Bir dielektrik polar moleküllerden (daimi dipollerden) meydana gelmiş ise bir dış alan mevcut olmadığı zaman dipoller rasgele doğrultularda yönelirler. Bir dış alanın etkisi altında bulundukları zaman P dipol momentleri Sekil II.2'deki gibi alana paralel olacak şekilde yönelirler.

Kısmen yönelen bu dipoller, dış elektrik alana karsı koyan zıt yönlü bir iç elektrik alan oluştururlar. Dielektriğin molekülleri daimi dipol momentine sahip değilse, bu durumda dış elektrik alan bir miktar yük ayrışmasına sebep olur. Bu da dış elektrik alanın bir miktar azalmasına neden olur.



Şekil II. 2 Dış elektrik alan uygulandığında dipollerin yönelimleri

II.3.1.2. Kutuplanma Çeşitleri

Dielektrikler polar ve polar olmayan malzemeler olarak genelde iki kısma ayrılırlar. Polar maddeler içerdikleri moleküllerindeki atomların konumlarından kaynaklanan pozitif ve negatif iyonların yük merkezleri bir noktada çakışmadıklarından kalıcı elektrik dipol momentlerine sahiptirler. Bu elektrik dipol momentleri çoğu zaman çift-kutup momentleridir ve bunlara çift kutuplu maddeler denir.

Kutuplaşma, elektronik, atomik, dipol ve serbest yük kutuplaşması olarak dörde ayrılır. **Elektronik kutuplaşmada**, elektriksel olarak nötr bir maddeye dış bir elektrik alan uygulandığında, elektronların çekirdeğe göre yer değiştirir ve böylece

dipol momentinde bir artış gözlenir. **Atomik kutuplanmada**, malzemeye dışarıdan bir elektrik alan uygulandığında yüklerin denge pozisyonları değişmesi ve bundan dolayı dipol momentinin artışı (atomlar arasındaki bağ bir yaya benzetilirse, yayın esneme ve sıkışma durumlarında dipol moment değişecektir) söz konusudur. **Dipol (Yönelme) Kutuplanması,** doğal olarak dipol içeren malzemelere bir dış alan uygulanmasa bile molekülün sürekli bir dipol momentine sahip olmasından kaynaklanan kutuplanma çeşididir. **Yüzey (Serbest) Yük Kutuplanması ise,** hareketli yüklerden kaynaklanan bir kutuplanmadır. Malzeme bir elektrik alan içine yerleştirildiğinde yük yüzeyde hareket edebilir. Dielektriğin moleküllerine ve atomlarına bağlı olan yük veya yük taşıyıcıları, bazen dielektriğin içinde kendi kendilerine yer değiştirebilirler; fakat nötralize olamazlar. Bu kutuplanmaya, yüzey yük kutuplanması denir.

Yukarıda verilen dört kutuplanma, elektronik kutuplanma (α_e), atomik kutuplanma (α_a), dipol kutuplanma (α_o), yüzey yük kutuplanması (α_s) ile gösterilirse, şu şekilde ifade edilebilir; bir dielektriğin toplam kutuplanması (polarizebilitesi): $\alpha = \alpha_{e+} \alpha_{a+} \alpha_{o+} \alpha_s$ şeklinde verilmektedir.

II.3.2. Dipolar Dağılım

Bir elektrik alan belli bir frekansla titreştiğinde (ac sinyal), sistemdeki dipoller, alan her döngüde yönünü değiştirdikçe ileri geri salınarak alanı takip etme eğilimi gösterir. Bir dipol, sistemdeki diğer moleküllerle çarpışması nedeniyle, sürtünmeye maruz kalır. Bu enerjinin bir kısmının alandan emildiği anlamına gelir ve burada *dielektrik kaybından* bahsetmek gerekir. Bu enerji en sonunda, ısı biçiminde ortaya çıkar ve bu ısı da maddenin sıcaklığını artırır.

Frekansa bağlı kompleks dielektrik fonksiyonu,

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon'_r(\omega) + i\varepsilon''_r(\omega) \qquad \text{(II.11)}$$

şeklinde verilir.

Dielektrik sabitinin sanal kısmı $\varepsilon''_r(\omega)$ frekansa bağlı olarak absorplanan enerjiyi, yani dielektrik içindeki enerji kaybını verir. Reel kısmı $\varepsilon'_r(\omega)$ ise depolanan enerjiyi ifade eder. Kompleks dielektrik fonksiyonun sanal ve reel kısmı,

$$\varepsilon_r'(\omega) = n^2 + \frac{\varepsilon_r(0) - n^2}{1+\omega^2 t^2} \qquad \text{(II.12)}$$

ve

$$\varepsilon_r''(\omega) = \frac{\varepsilon_e(0) - n^2}{1+\omega^2 t^2}\omega t \qquad \text{(II.13)}$$

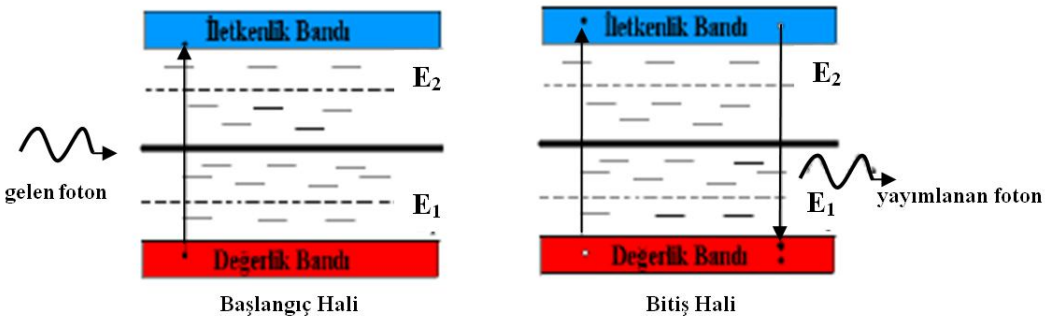
denklemleriyle ifade edilir. Bu denklemler, *Debye denklemi* olarak bilinir.

II.4. MADDELERİN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ

Maddeye gelen ışık çok farklı yollarla madde ile etkileşir. Bu etkileşimde madde gelen ışığı ya geçirir, ya soğurur ya da yansıtır. Işığın madde ile etkileşiminde bu özelliklerinden faydalanılarak maddenin birçok özelliği belirlenebilir. Malzemenin soğurma özellikleri onun karakteristik enerji bant aralığının belirlenmesinde önemli rol oynar. Bir madde yansıttığı ışığın renginde görünür.

II.4.1. Bir Malzemenin Uyarılma Enerjisinin Soğrulması ve Yayınlanması

Atomdaki bir elektron iki enerji seviyesi veya hali arasında geçiş yaparsa, ya bir foton soğurur ya da $\Delta E / h = \nu$ frekanslı bir foton yayınlanır. (ΔE seviyeler arasındaki enerji farkını gösterir.)



Şekil II. 3 Gelen fotonun soğurulması ve yayınlanmasının şematik gösterimi

Şimdi Şekil II.3'te gösterildiği gibi eğer elektron E_2 enerji seviyesine göre daha düşük E_1 enerji seviyesindeyse bu durumda (E_2-E_1) lik enerjiye sahip bir foton soğurarak E_2 üst seviyesine geçebilir. Elektron E_2 seviyesindeyken, bir foton yayınlayarak taban seviyesine inebilir. Bu yayınlanma işlemi iki farklı yol ile olabilir. Bunlar,

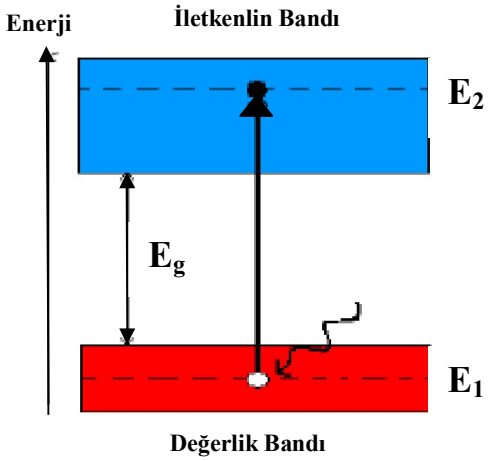
(a) Elektronun tamamen rastgele yolla düşük seviyeye inmesi işlemi olan kendiliğinden yayınlanma,

(b) Elektronun (E_2-E_1) enerjili gelen foton uyarılmasıyla, E_2 den E_1 e foton yayınlayarak geçiş yapması. Bu durumda uyarılan elektron er veya geç bu işlemi rastgele yapar.

Herhangi bir foton kendiliğinden rastgele foton yayınlaması yapacağından, çok sayıda atomun kendiliğinden foton yayınlamasının, açıkça ahenkli olmayacağını söyleyebiliriz.

II.4.2. Bantlar Arası Geçişler

İzole edilmiş atomların farklı enerji seviyeleri arasındaki optik geçişler, soğurulan veya yayınlanan fotonların spektrumunda keskin çizgilere neden olur. Şekil II.4'te bir katıdaki iletkenlik ve valans bantlarının birbirlerine göre temel enerji diyagramı görülmektedir. Bantlar arasındaki enerji aralığına E_g yasak bant aralığı denir. Bantlar arası, optiksel geçişler sırasında, elektron bir foton soğurarak daha düşük enerjili banttan daha yüksek enerjili banda geçer. Pauli sınırlama ilkesine göre, gönderilen bir foton dolu değerlik bandından boş iletkenlik bandına bir elektronu uyarabilmesi için iletkenlik bandındaki durumun boş olması gerekir.



Şekil II. 4 Dolu olan daha aşağıda bulunan E_1 enerjili ilk seviye ve boş olan daha üstteki E_2 enerjili son seviye arasındaki bant arası optiksel soğurma. İki bant arasındaki enerji farkı E_g'dir.

Enerji korunumu kanunu uygulanırsa bant arası geçişi için,

$$E_2 = E_1 + h\nu \qquad \text{(II.14)}$$

yazılabilir. Burada E_1 daha aşağıda bulunan banttaki elektronun enerjisi, E_2 daha yukarıda bulunan son durumun enerjisi ve hν elektrona gelen foton enerjisidir.

(E_2-E_2)'nin minimum değerinin E_g olduğu Şekil II.4'te görülmektedir. Bu durum, soğurmanın bir eşik enerjisiyle başladığını gösterir. Bant arası geçişler $h\nu \geq E_g$ olmadıkça mümkün olmayacaktır. Bu nedenle bant arası geçişler E_g'deki düşük enerji eşiğinden bantların en yüksek limitindeki daha yüksek değerlere uzanan sürekli bir soğurma spektrumuna neden olur.

II.5. LÜMİNESANS VE ÇEŞİTLERİ

Lüminesans olayı, bir elektronun uyarılmış durumdan daha düşük enerjili bir duruma geçerken ışık yayması sonucu meydana gelir. Elektron veya ışın demeti malzemenin üzerine geldiğinde, bir kısım enerjisi soğurulabilir ve bu soğurulan enerji ışık olarak yayınlanır. Bu işlem fotolüminesans (fotonla ışıma) olarak bilinir.

Lüminesans geniş bir terimdir, atomlarım uyarıldığı metotlara ve yayınlanma ömürlerine göre gruplandırılabilir.

II.5.1.Yayınlanma Ömürlerine Göre Lüminesans (Floresans ve Fosforesans)

Lüminesans, atomun uyarılmasının ardından yayımlanma ömrü olarak bilinen bir τ_c karakteristik zaman aralığında meydana gelir. Lüminesans, çoğu zaman iki alt sınıfa ayrılabilir. $\tau_c < 10^{-8}$ s ise 'floresans' ve $\tau_c >$ s 10^{-8} s ise 'fosforesans' olur. Floresans, yayıcı maddenin sıcaklığından bağımsız iken, fosforesans güçlü bir şekilde sıcaklığa bağlıdır.

Katı maddelerin X-ışını, ultraviyole veya katot ışınları etkisinde kaldıktan sonra ışın yayma özelliğine 'floresans' adı verilir. Olayı meydana getiren etki ortadan kalktıktan sonra bir süre daha katı madde ışık yaymaya devam ediyorsa bu olaya da 'fosforesans' denir. Floresans ile fosforesans arasında çok kesin sınırlar yoktur. Yalnız floresans özelliği gösteren maddelerin, ışık yaymayı sağlayan etkini ortadan kalkmasından sonra, kısa bir süre daha ışık yaymaya devam ettikleri bilinmektedir.

Floresans, kısa süreli lüminesans olarak tanımlanır ve tipik olarak uyarılma kaynağı kapatıldıktan sonra 10^{-8} saniye daha ışık yayımı devam eder. Emisyon daha uzun bir periyotta ederse, (bu bazen bir saate kadar uzayabilir), o zaman oluşan fosforesanstır. Fosforesansda, madde içinde uyarılın bir elektron bir orta seviyeye geri döner. Böylelikle ışıma meydana gelir. Bu orta seviyeden taban seviyesine geçişe izin verilmez. Bu sistem elektronun tekrar uyarılma seviyesine ulaşması için gerekli enerji verilmezse değişmez. Eğer bu enerji verilirse elektron uyarılır ve böylelikle taban seviyesine dönme olasılığı olabilir.

II.5.2. Uyarılma Türlerine Göre Lüminesans

Malzemenin, X-ışınları gibi yüksek enerjili ışınlar ile uyarılmasıyla elde edilen ışıma şekline *radyolüminesans* denir. *Katadolüminesans;* lüminesans olayının elektronlarla gerçekleşmesiyle meydana gelir. *Fotolüminesans,* optik veya mor ötesi ışık ile uyarılmayla elde edilen ışıma şeklidir. *Elektrolüminesans* ise malzemeye elektrik alanın uygulanmasıyla meydana gelir.

II.6. FLORESANS ÖLÇERLER (FLOROMETRE)

Şu anda en çok kullanılan ışık kaynakları yüksek basınçlı ksenon (Xe) ark lambalarıdır. Bu lambalar, 270-700 nm arasında, 450 nm civarındaki keskin çizgiler dışında göreli olarak daha sürekli ışık çıktısı sağlarlar.

Birçok spektroflorometrede kullanılan monokromatörler genellikle kırınım ağlarından yapılmıştır. Kırınım ağı kullanan monokromatörlerin önemli özelliği, ışık geçirme verimlerinin dalgaboyuna bağımlılığıdır. Genellikle uyarım monokromatörü mor ötesi bölgede, yayınım monokromatörü de görünür bölgede verimli çalışan kırınım ağları seçilerek bu sorun kısmen halledilebilir.

Ayrıca kırınım ağı kullanan monokromatörlerin ışığın kutupluğuna bağlı olarak verimlerinin değiştiğini de belirtmek gerekir. Bu nedenle gözlenen floresans şiddetleri yayınımın kutupluluğuna bağımlı olabilir. [26].

Yaklaşık bütün florometrelerde algılayıcı olarak fotoçoğaltıcı tüpler (FÇT) kullanır. FÇT ışık şiddetine bağlı olarak elektrik akımı üreten bir aygıttır.

II.7. ATOMİK SPEKTRUM

Elektron, orbital ve seviyelerin gösterilme ve adlandırılmalarında kullanılan dile, yani kodlamaya atomik spektral dil denmektedir.

n (baş kuantum sayısı) ; enerji düzeylerini, baş kuantum sayısı olan n tayin eder. (n = 1,2,3,….,∞)

ℓ (açısal kuantum sayısı) ; elektronun orbital açısal momentumunun bir ölçüsüdür. ℓ, açısal kuantum sayısı $0 \le \ell \le (n-1)$ aralığında tamsayı olan değerlerine karşılık gelir. ℓ 'nin değerleri orbital tıplerini belirler.

ℓ =0 ise S (Sharp)

ℓ =1 ise P (Principle)

ℓ =2 ise D (Diffuse)

ℓ =2 ise F (Fundamental)

⋮

ℓ değerleri 0,1,2,…, (n-1) ve s (spin kuantum sayısı) değerleri de +1/2 ve -1/2 ye eşittir. Dolayısıyla her bir ℓ ($\ell = \sum m_\ell$) değeri için J'nin (toplam açısal momentum) 2s+1 tane değeri olacaktır. Bu değer enerji seviyelerinin çok katlılığını gösterir. s'nin ($s = \sum s$) bazı değerleri için ortaya çıkan çok katlılık, yani spektroskopideki çizgi sayısı,

s=0 için 2s+1=1 , Singlet

s=1 için 2s+1=2 , Doublet

s=1 için 2s+1=3 ,Triplet

⋮

şeklindedir. Spektroskopide oluşan çizgi sayısı aynı zamanda $(\ell + s) \ge j \ge (\ell - s)$ ile belirli elektronun toplam açısal kuantum sayısı olan J sayısı demektir.

Bir atomun elektronik durumunu ya da spektral teriminin tam karakteristiğini vermek için H.N.Russel ve F.A.Saunder'in (1925) notasyon sisteminden faydalanılır. Harfle (S=0, P=1, D=2, F=3…) atomun ℓ açısal kuantum sayısı gösterilir. Bundan sonra spektrum çizgisinin çok katlılığını gösteren değer (2s+1), açısal kuantum sayısının sol yukarısına konur. Son olarak toplam açısal kuantum sayısı (J) da açısal kuantum sayısının sağ altına yazılır.

Örneğin , $^2S_{1/2}$ terimi, açısal kuantum sayısı ℓ =0, toplam kuantum sayısı J=1/2 ve terimin çok katlılığı 2s+1=2 'dir. (yani basit çizgiler bir çift çizgiden oluşur.)

Çok elektronlu atomlarda enerji n ve ℓ'ye bağlı olduğundan, atomlarda enerji seviyelerinin sıralanışı Hund kuralı ile açıklanır. Hund kuralları bir atomda enerji seviyelerinin s,l,j kuantum sayılarına bağlı olarak nasıl sıralandığını spektroskopik bir bakış açısı ile açıklar. Bu kurallar şöyledir, 1) Terimler, spin kuantum sayısı s'nin değerlerine göre sıralanır. Büyük s değerine sahip olan terim daha kararlıdır. 2) Verilen s değeri için çeşitli ℓ değerleri söz konusu olduğundan ℓ'si en büyük olan seviye en kararlıdır. 3) Verilen bir s ve ℓ çifti için, elektron alt kabuğu yarıdan az dolu ise j'si en küçük seviye en kararlı olup, alt kabuk yarı ya da yarıdan fazla dolu ise j'si en büyük olan seviye en kararlıdır. (Her bir s,p,d,f yörüngelerinde belirli sayıda elektron bulunabilir. s yörüngesinde 2 elektron, p yörüngesinde 6 elektron, d yörüngesinde 10 elektron ve f yörüngesinde 14 elektron bulunabilir.)

Özellikle elektron sıralamasındaki karışma durumunda olmak üzere bazen hund kuralının uymadığı durumlar söz konusudur. Hund kurallarındaki $\ell = \sum m_\ell$ ve $s = \sum$ s kuantum sayıları toplamıdır.

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu kısımda katkılı ve katkısız ZrO_2, SnO_2 ve CuO nano parçacıkların yapımı, elektriksel ve optik ölçümlere hazır hale getirilmesi için yapılan deneysel çalışmalar, deney düzenekleri ve dielektrik sabiti v.b. büyüklüklerin hesaplanma yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir.

III.1. KATKILI VE KATKISIZ ZrO_2 NANO PARÇACIKLARININ HAZIRLANMASI

Katkılı ve katkısız ZrO_2 nano parçacıklar sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu amaçla önce çözelti (Sol) hazırlandı. Bu çözeltilerin hazırlanmasındaki işlem basamakları aşağıda verilmiştir.

Çözeltilerin hazırlanacağı cam kaplar, Sonorex Super 10P model ultrasonik temizleyici yardımıyla, sırasıyla, aseton, isopropil alkol ile yıkanıp deiyonize su ile durulanmıştır. 0,2 M ve 20 ml hacminde ZrO_2 çözeltisinin hazırlanmasında $ZrCl_4$, başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Bu amaçla 0,93 gram $ZrCl_4$ temizlenen cam kap içine konarak 20 ml metanol ilave edildi. Bu çözelti 2 saat süreyle manyetik karıştırıcıda (Heidoplh MR 3001 K model) karıştırıldı. Bu sürenin sonunda şeffaf bir çözelti elde edildi. (Farklı hacimlerde yapılacak olan katkılamalardan dolayı 4 ayrı ZrO_2 çözeltisi hazırlandı.)

Katkılı nano parçacıklar hazırlanmak için katkılanacak malzemenin çözeltisinin hazırlanması için 15 ml (0.1 M) Eu_2O_3 çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaçla 0,54 gram Eu_2O_3 temizlenen kap içersine konarak 9 ml metanol ve 6 ml nitrik asit ilave edildi. Bu çözelti 2 saat süreyle karıştıktan sonra hazırlanan ZrO_2 çözeltisinin içersine farklı hacimlerde ilave edildi. Bu karışım 2 saat boyunca karıştıktan sonra şeffaf bir çözelti elde edildi. Elde edilen Eu_2O_3 çözeltisi daha önce hazırlanan ZrO_2 çözeltilerinin içerisine 3 ml, 5 ml ve 7 ml oranlarında ilave edildi. Katkı malzemesi ilave edildikten sonra çözeltiler 2 süreyle karıştırıldılar ve şeffaf çözeltiler elde edildi. Katkısız ve katkılanmış çözeltilere amonyak ilave ederek 2 saat daha karıştırıldılar. Katkısız ZrO_2 ve katkılı ZrO_2 çözeltileri santrifüj tüplerine kondu

ve 60 dk santrifüjde döndürülerek çözeltideki parçacıkların çökelmesi sağlandı. Santrifüj tüplerinin üst kısmındaki parçacıklarından arınmış çözelti döküldükten sonra tüp metanol ile doldurularak tekrar santrifüje yerleştirildi. Böylece parçacıkların yıkanması amaçlandı. Yıkama işlemi tamamlanan parçacıklar, seramik kayıklara alınarak ~ 700°C sıcaklıkta 3 saat süreyle tavlandı. Böylece nano metre boyutlarındaki parçacıklar elde edilmiş oldu.

Katkılı ve katkısız SnO_2 ve CuO nano parçacıkları

- CuO çözeltisi; 0,8 gram $CuCl_2$ 20 ml deiyonize suda çözmek suretiyle,
- SnO_2 çözeltisi; 2,1 gram $SnCl_4$ 20 ml deiyonize suda çözmek suretiyle,

yukarıda anlatılan yöntemlerle, ~ 450°C sıcaklıkta 3 saat süreyle tavlanarak hazırlandı.

Hazırlanan ZrO_2, SnO2, CuO nano parçacıklarının kolay ifade edilmesi amacıyla katkılı ve katkısız türlerine göre isimlendirme yapıldı.

Tablo III. 1 Hazırlanan katkılı ve katkısız nano parçacıklarının isimleri.

Örnek Adı	
A_1	**Katkısız ZrO_2**
B_1	Eu_2O_3 çözeltisinden ***3 ml*** alınarak, 20 ml lik ZrO_2 çözeltisine eklendi.
C_1	Eu_2O_3 çözeltisinden ***5 ml*** alınarak, 20 ml lik ZrO_2 çözeltisine eklendi.
D_1	Eu_2O_3 çözeltisinden ***7 ml*** alınarak, 20 ml lik ZrO_2 çözeltisine eklendi.
A_2	**Katkısız SnO_2**
B_2	Eu_2O_3 çözeltisinden ***3 ml*** alınarak, 20 ml lik SnO_2 çözeltisine eklendi.
C_2	Eu_2O_3 çözeltisinden ***5 ml*** alınarak, 20 ml lik SnO_2 çözeltisine eklendi.
D_2	Eu_2O_3 çözeltisinden ***7 ml*** alınarak, 20 ml lik SnO_2 çözeltisine eklendi.
A_3	**Katkısız CuO**
B_3	Eu_2O_3 çözeltisinden ***3 ml*** alınarak, 20 ml lik CuOçözeltisine eklendi.
C_3	Eu_2O_3 çözeltisinden ***5 ml*** alınarak, 20 ml lik CuOçözeltisine eklendi.
D_3	Eu_2O_3 çözeltisinden ***7 ml*** alınarak, 20 ml lik CuO çözeltisine eklendi.

III.1.1. Elde Edilen Nano Parçacıkların Tablet Haline Getirilmesi

Elde edilen katkılı ve katkısız parçacıklar bir agat havan içersinde öğütüldükten sonra hidrolik preste metal kalıp aracılığıyla 100 bar basınç uygulanarak 10 mm çapında 2-2,5 mm kalınlığında dairesel disk biçiminde tabletler hazırlanmıştır ve bu tabletlerin iki tabanına termal kaplama sisteminde dairesel geometride metal kaplanmıştır.

III.1.2. Metal Kaplama İşlemi

Elektriksel kontak sağlanması amacıyla, dairesel disk biçimindeki tabletlerin iki tabanına metal kaplaması, işlemi ısıl buharlaştırma metoduyla EDWARDS Model 500 kaplama sistemi kullanılarak yapıldı. Tabletler, bir yüzeyi kaplanacak şekilde vakum hücresindeki örnek tutucuya yerleştirildi. Daha sonra, Tungsten potaya %99.9 saflıkta gümüş metali yerleştirilerek sistem vakuma alındı. Vakum seviyesi 10^{-6} mbar'a ulaştıktan sonra disk yüzeyine gümüş metali kaplandı. Aynı işlemler diskin diğer yüzü için de yapıldı.

III.2. NANO PARÇACIKLARININ DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Tabletlerin dielektrik özelliklerinin belirlenmesinde alüminyumdan yapılmış, vakum yapılabilir, kontrollü olarak ısıtılabilen ve sıcaklığı ölçmek için bir termo çift bulunan bir ölçüm hücresi kullanılmıştır.

Örnek ve ölçüm hücresi arasındaki elektriksel kontaklar gümüş pasta kullanılarak yapıldı. Her iki yüzeyden, ince tellerle, gümüş pasta kullanılarak kontaklar alındı ve tabletler bir yüzü gümüş kaplı yaklaşık 4 cm^2 boyutunda cam altlık üzerine yapıştırıldı.

III.2.1. Dielektrik Karakterizasyon

Tabletlerin dielektrik özellikleri bilgisayar kontrollü LCZ-Metre (Keithley3330 model) yardımıyla farklı sıcaklıklarda frekansa bağlı olarak belirlendi.

Ölçümlerde tabletlere 40 Hz -100 kHz frekans aralığında 100 mV genlikli bir sinüs sinyali uygulanıp empedansın reel ve sanal kısımları frekansa bağlı olarak 300 K - 560 K sıcaklık aralığında ölçüldü.

Tabletlerin tüm elektriksel ölçümleri $\sim 10^{-3}$ mbar vakumda ve karanlık ortamda yapıldı. Tabletlerin dielektrik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan deneysel düzenek Şekil III.1'de gösterilmiştir. Ölçümler sonucunda dielektrik sabiti hesaplanarak, frekans ve sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlendi.



Şekil III. 1 Dielektrik Ölçümlerde Kullanılan Deneysel Düzenek

III.2.2. Dielektrik Sabitinin Hesaplanması

Dielektrik sabitleri, 300 K – 560 K sıcaklık aralığında farklı sıcaklıklarda, frekansa bağlı empedansın sanal bileşeni değerleri ile denklem (III.5) kullanılarak hesaplandı.

$$\varepsilon_r = \left| \left(i\omega\varepsilon_0 \frac{s}{d} Z \right)^{-1} \right| \qquad \text{(III.1)}$$

$$\varepsilon_r = \left| \frac{1}{i\omega\varepsilon_0 \frac{s}{d} Z} \right| \qquad \text{(III.2)}$$

Denklem (III.2) 'de Z ifadesi yerine R + iX yazılırsa,

$$\varepsilon_r = \left| \frac{1}{i\omega\varepsilon_0 \frac{s}{d}(R + iX)} \right| = \left| \frac{1}{i\omega\varepsilon_0 \frac{s}{d} R + \left(i^2\omega\varepsilon_0 \frac{s}{d} X \right)} \right| \qquad \text{(III.3)}$$

elde edildi.

$$\varepsilon_r = \left| \frac{1}{i^2 \omega \varepsilon_0 \frac{s}{d} X} \right| = \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \frac{s}{d} X} \qquad \text{(III.4)}$$

Denklem (III.4) 'de $\omega = 2\pi f$ ve $s = \pi r^2$ yazılırsa,

$$\varepsilon_r = \frac{d}{(2\pi f) \cdot \varepsilon_0 \cdot (\pi r^2) \cdot X} \qquad \text{(III.5)}$$

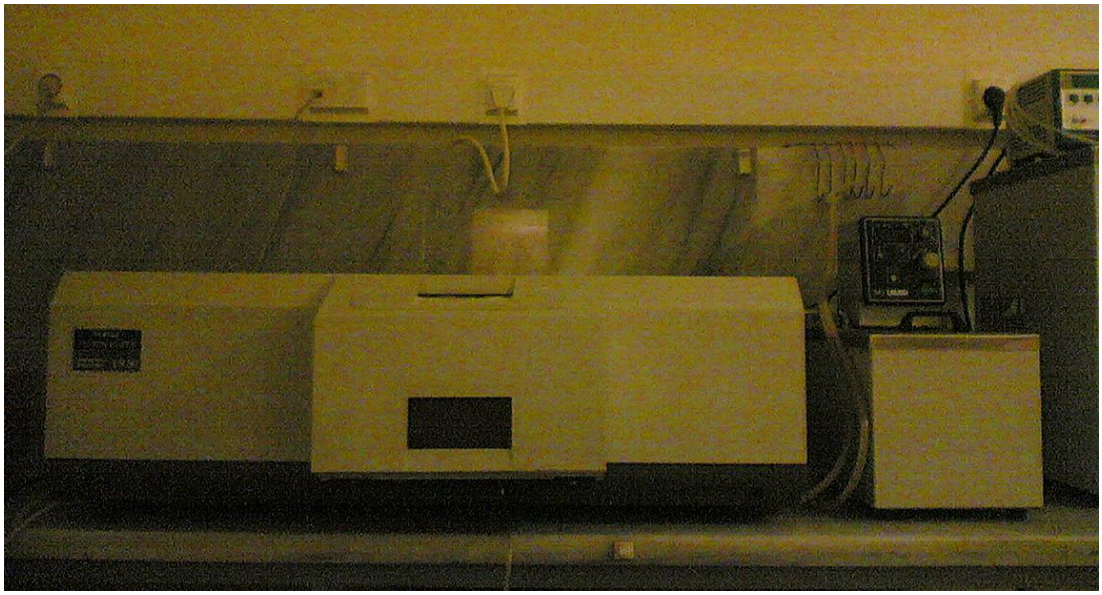
dielektrik katsayılarının hesaplandığı denklem (III.5) elde edildi. Bu denklemdeki 'd' elde edilen tabletlerinin kalınlığını, 'r' ise tabletler üzerine kaplanan metalin yarı çapını göstermektedir. Bu çalışmada hazırladığımız tabletlerin yarıçapı r=3 mm dir. Tablo III.2.'de tabletlerin kalınlıkları verilmiştir.

Tablo III. 2 Hazırlanan tabletlerin kalınlıkları

Örnek Adı	**d (mm)**	**Örnek Adı**	**d (mm)**	**Örnek Adı**	**d (mm)**
A_1	0,98	A_2	1,80	A_3	0,90
B_1	1,24	B_2	1,42	B_3	1,42
C_1	1,19	C_2	1,42	C_3	0,58
D_1	1,80	D_2	1,40	D_3	0,90

III.3. OPTİK ÖLÇÜMLER

Bu deneysel çalışmada (Şekil III.2) Perkin Elmer LS 50 florometresi kullanarak lüminesans ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Işıma deneyleri spektrometreye yerleştirilen bir 1x1 cm kuvars tüp içerisinde yapıldı. Nanometre boyutundaki tozlar kuvars tüpün içersine yerleştirildi ve nano boyutundaki tozlar 307 nm dalgaboylu ışığa maruz bırakıldı.



Şekil III. 2 Perkin Elmer LS 50 Florometresi

Eu katkılı ve katkısız ZrO_2 nano parçacıklarının optik özellikleri sabit bir uyarım dalga boyunda (307 nm) emisyon spektrumlarının ölçülmesiyle incelendi. Elde edilen emisyon spektrumundan, maksimum emisyon dalga boyuna karşılık gelen geçişler belirlendi.

BÖLÜM IV

SONUÇLAR

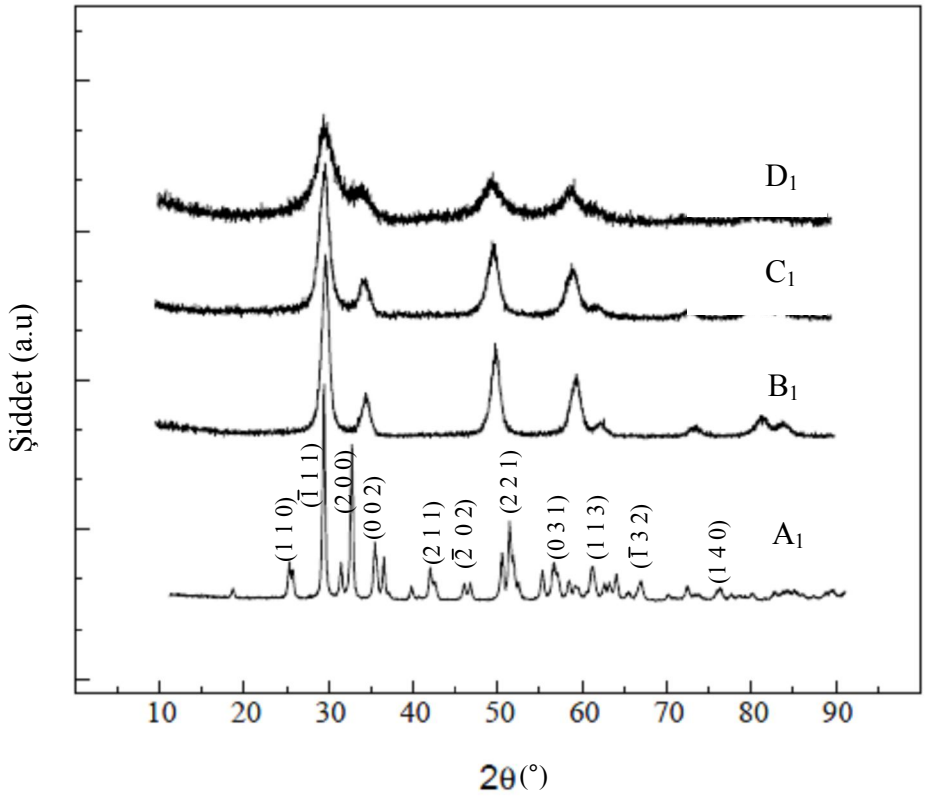
Bu bölüm, Bölüm III'te bahsedilen işlem basamaklarından geçirilerek hazırlanan $A_{1,2,3}$, $B_{1,2,3}$ ve $C_{1,2,3}$ örnekleri farklı sıcaklıklarda frekansa bağlı dielektrik özellikleri ile emisyon spektrumları ölçümlerinden elde edilen bulgulara ayrıldı. Bu çalışmalardan elde edilen bulgular grafikler ve tablolar halinde aşağıdaki bölümlerde verilmektedir.

IV.1. YAPISAL KARAKTERİZASYON

Üretilen gerek katkılı gerekse katkısız nano parçacıkların yapısal analizleri X-ışınları kırınımı yöntemiyle (XRD) yapıldı. Bu bölümde katkılı ve katkısız örneklerde 2θ'nın 10° ile 90° arasındaki değerlerinde 0.02° aralıklarla gerçekleştirilen XRD analizlerinden elde edilen bulgular verilmektedir.

IV.1.1 ZrO_2 Nano Parçacıkların XRD Analizleri

A_1, B_1, C_1 ve D_1 örnekleri 700^oC'de 3 saat süreyle sinterlendikten sonra XRD incelemesi yapıldı. Şekil IV.1'de A_1, B_1, C_1 ve D_1 örneklerinin XRD sonuçları gösterilmektedir.

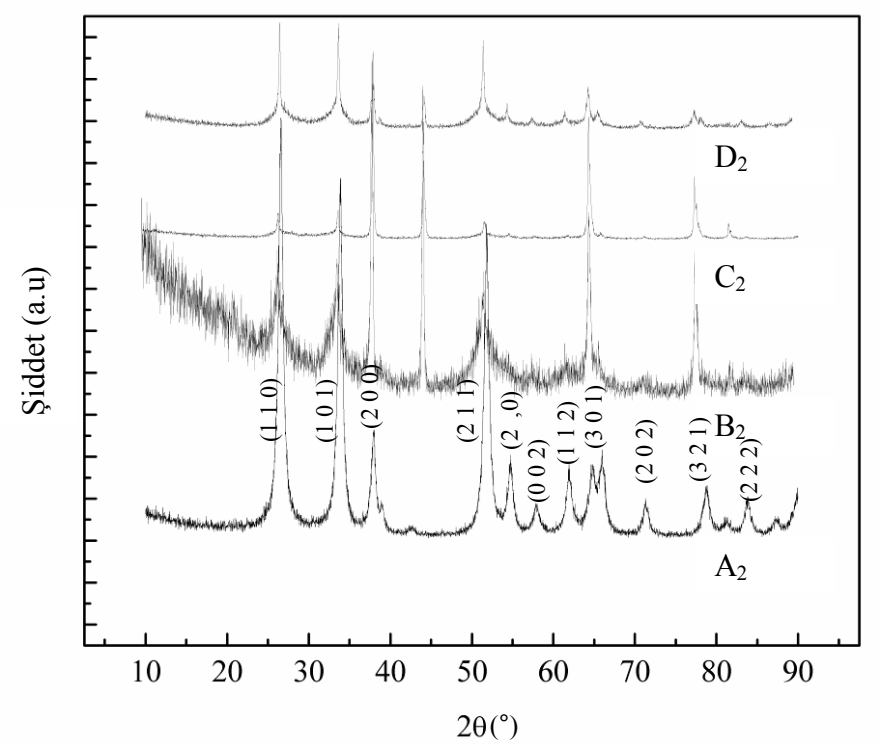


Şekil IV.1 Katkılı ve Katkısız ZrO_2'nin XRD Spektrumları.

Eu katkılı ve katkısız ZrO_2'nin yapısal analizleri sonucunda nano parçacıkların monoklinik (JCPDS: 37-1484) yapıda oldukları görülmüştür. XRD spektrumlarından, artan katkı oranıyla şiddetin belirgin bir şekilde azaldığı ve 7 ml katkılanmış numunede 24,12°, 35,38°, 44,92°,45,62°,55,94°, 75,19° deki piklerin kaybolduğu gözlemlendi.

IV.1.2 SnO_2 Nano Parçacıkların XRD Analizleri

A_2, B_2, C_2 ve D_2 örneklerinin XRD sonuçları Şekil IV. 2'de gösterilmektedir.

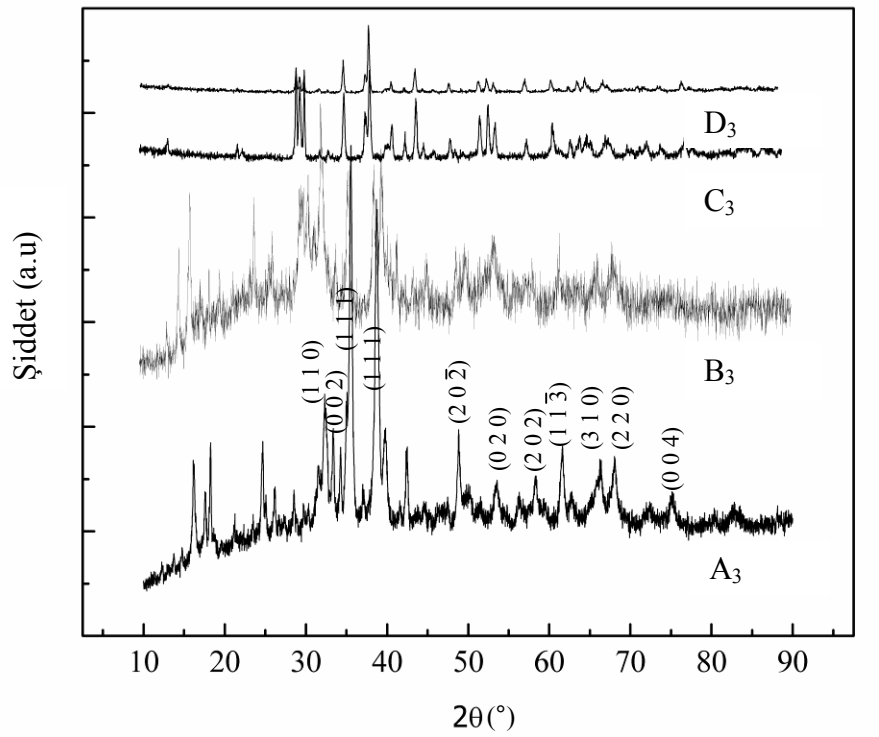


Şekil IV.2 Katkılı ve Katkısız SnO_2'nin XRD Spektrumları.

Eu katkılı ve katkısız SnO_2'nin yapısal analizleri sonucunda nano parçacıkların tetragonal (JCPDS: 41-1445) yapıda oldukları görülmüştür. Katkı oranı arttıkça, 26,60°,33,96° ve 51,78° deki piklerin şiddetleri belirgin şekilde azaldığı gözlemlendi. Ayrıca katkılı örneklerde 44,46°de yeni bir pik oluştuğu görüldü.

IV.1.3. CuO Nano Parçacıkların XRD Analizleri

A_3, B_3, C_3 ve D_3 örneklerinin XRD sonuçları Şekil IV. 3'te gösterilmektedir.



Şekil IV.3 Katkılı ve Katkısız CuO'nin XRD Spektrumları

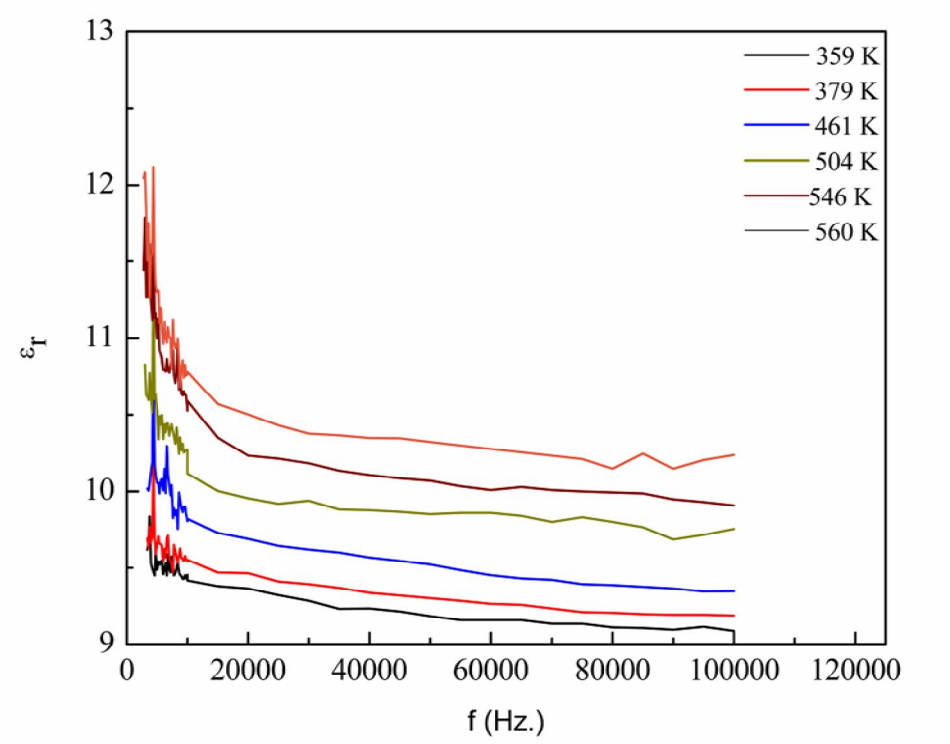
Eu katkılı ve katkısız CuO'nin yapısal analizleri sonucunda nano parçacıkların monoklinik (JCPDS: 48-1548) yapıda oldukları görülmüştür. XRD spektrumlarından, artan katkı oranıyla; 35,6°, 38,7°, 48,8°, 68,0°, 75,0° deki piklerin şiddetlerinin belirgin bir şekilde azaldığı gözlemlendi.

IV.2. DİELEKTRİK ÖLÇÜMLERİNDEN ELDE EDİLEN BULGULAR

Bu bölümde katkılı ve katkısız ZrO_2, CuO ve SnO_2 nano parçacıkların dielektrik özelliklerinin farklı sıcaklıklarda frekansa bağlılığının incelenmesinden elde edilen bulgular verilmektedir.

IV.2.1. ZrO_2 Nano Parçacıkların Dielektrik Özellikleri

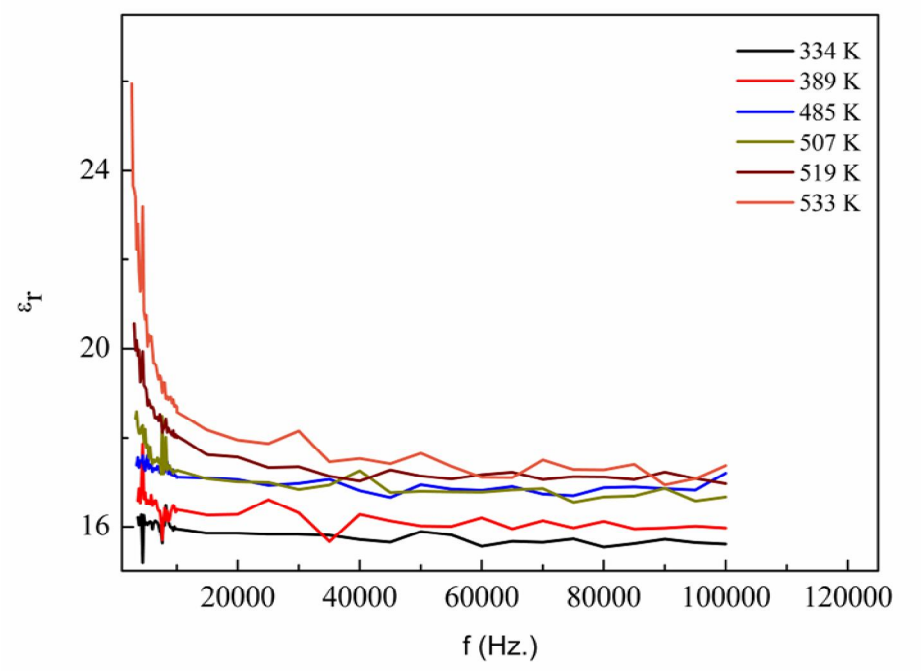
Katkılı ve katkısız ZrO_2 nano parçacıkların dielektrik özellikleri 303 K – 560 K sıcaklık aralığında, farklı sıcaklıklarda frekansın (40 Hz-100 kHz) fonksiyonu olarak incelendi. Şekil IV.4'te katkısız ZrO_2'in farklı sıcaklıklarda hesaplanan dielektrik sabitinin frekansa bağlılığı gösterilmektedir.



Şekil IV.4 Katkısız ZrO_2'in Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitinin Frekansa Bağlılığı

Şekil IV.4'ten de görüleceği üzere, dielektrik sabiti tüm sıcaklık değerleri için, artan frekans ile önce hızlı bir şekilde azalmakta daha sonra neredeyse frekanstan bağımsız hale gelmektedir. Dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlılığının incelenmesinde ise, her frekans değeri için dielektrik sabitinin artan sıcaklıkla arttığı görüldü.

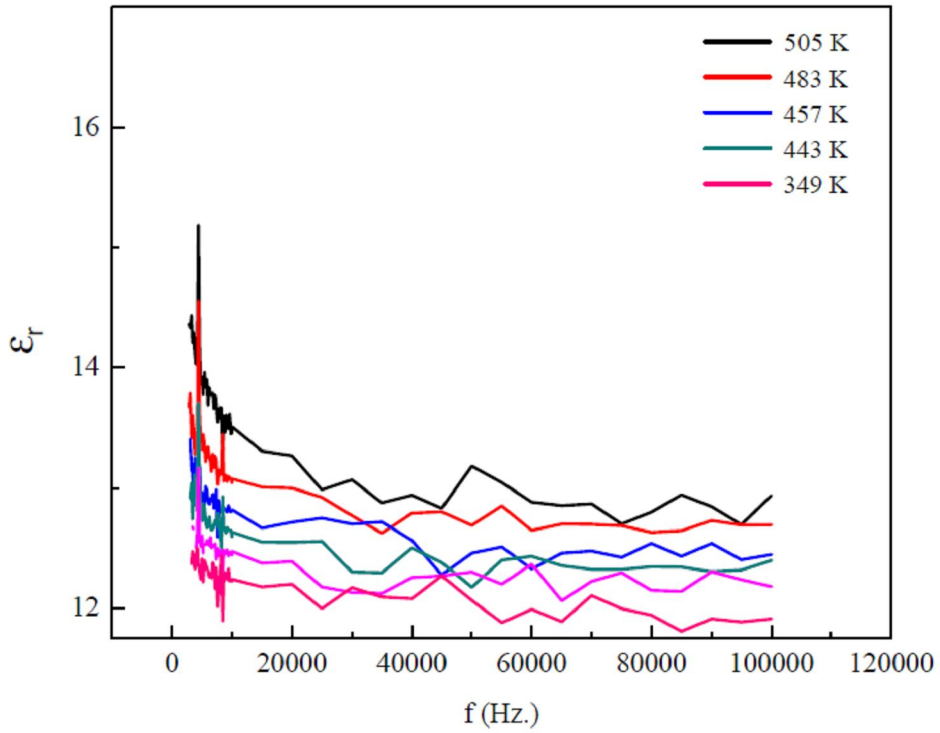
ZrO_2 nano parçacıklarına yapılan katkının, dielektrik sabitinin büyüklüğü ve frekansa bağlılığına etkisini göstermek amacıyla Şekil IV.5'te D_1 örneği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan dielektrik sabitinin frekans ile değişimi gösterilmektedir. Şekil IV.5'ten de görüleceği üzere, ZrO_2 nano parçacıklarına yapılan katkının, dielektrik sabitinin büyüklüğünde bir artışa neden olurken dielektrik sabiti-frekans (ε_r-f) davranışını etkilememektedir.



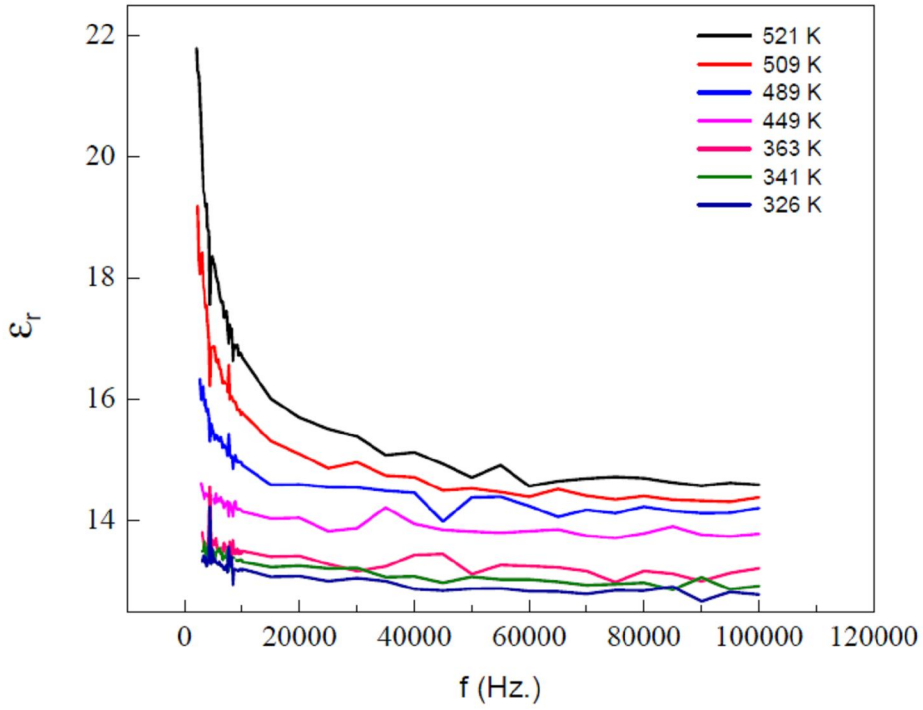
Şekil IV.5 D_1 Örneğinin Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitinin Frekansa Bağlılığı

Şekil IV.5'ten de görüleceği üzere, katkısız ZrO_2'de olduğu gibi, 7 ml oranında katkılanan ZrO_2'nin, dielektrik sabiti de düşük frekans bölgesinde artan frekans ile hızla azalırken, artan frekans ile neredeyse frekanstan bağımsız hale gelmektedir. Katkılı ZrO_2'de de dielektrik sabitinin artan sıcaklık ile arttığı görüldü. Bu ölçümlerde dielektrik sabitinin, düşük frekans bölgesinde artan sıcaklıkla hızlı bir şekilde artarken yüksek frekans bölgesinde sıcaklığa bağlılığın azaldığı görüldü. Benzer sıcaklığa bağlılık, C_1 (Şekil.IV.6) ve B_1 (Şekil.IV.7) örneklerinde gözlemlendi.

Katkılı ve katkısız ZrO_2 örneklerinin dielektirik sabitlerinin büyüklüklüleri oda sıcaklığında ve yüksek frekans bölgesinde incelendiğinde, C_1 örneğinin dielektirik sabitinin değeri, A_1 örneğine göre daha fazla olduğu görüldü. D_1 örneğinin ise A_1 ve C_1 örneklerine göre en büyük değeri aldığı ve B_1 örneği ile hemen hemen aynı büyüklükte olduğu görüldü.



Şekil IV.6 C_1 Örneğinin Farklı Sıcaklıklarda Ölçülen Dielektrik Sabitin Frekansa Bağlılığı



Şekil IV.7 B_1 Örneğinin Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitin Frekansa Bağlılığı

Gerek katkılı gerekse katkısız ZrO_2 nano parçacıklarda dielektrik sabitinin frekansa bağlılığı Debye bağıntısıyla açıklanabilir. Debye bağıntısı, zamanla değişen bir alan etkisinde kompleks dielektrik fonksiyonu ile osilasyon yapan serbest dipoller arasındaki ilişkiyi ifade eder ve,

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)}{1 + j\omega\tau} \tag{IV.1}$$

ile verilir. Kompleks dielektrik fonksiyonu ε*'ın gerçek bileşeni olan ε′,

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{IV.2}$$

ifadesi ile sanal kısmı ola ε′′ de,

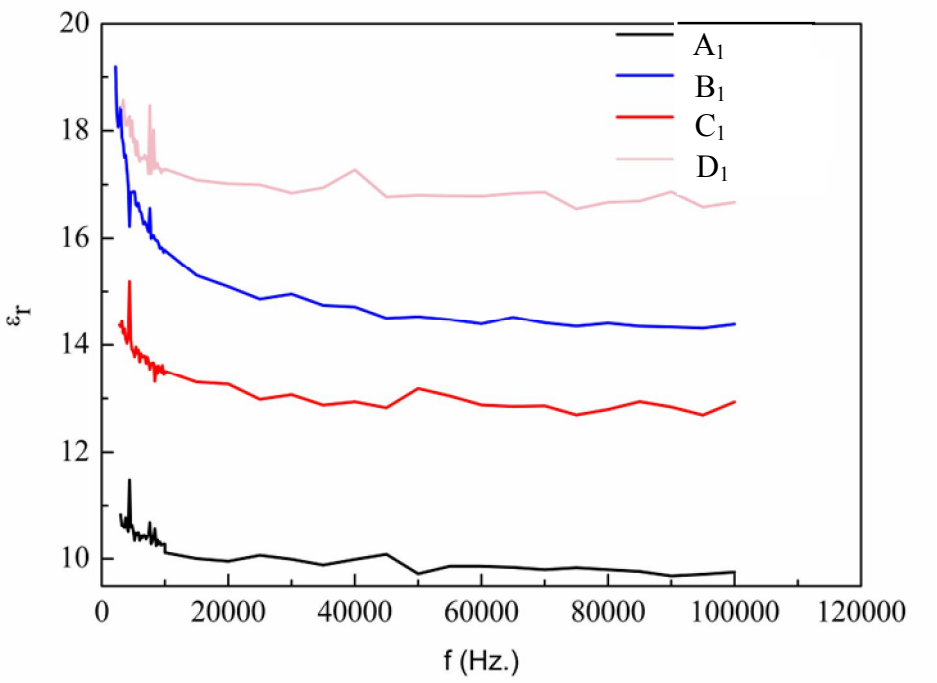
$$\varepsilon'' = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \cdot \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{IV.3}$$

ifadesi ile verilir. Burada, ε_s ve ε_∞ sırasıyla ε′nün düşük frekans ve yüksek frekans değerleri, τ ise durulma zamanıdır. Çok düşük frekanslarda ($\omega << 1/\tau$), dipoller uygulanan alandaki değişimi takip edebilir ve bu durumda $\varepsilon' \approx \varepsilon_s$ dir. Artan frekans ile ($\omega < 1/\tau$), dipoller alandaki değişimin gerisinde kalmaya başlar ve dolayısıyla ε′ azalır. Uygulanan alanın frekansı yüksek değerlere ulaştığında ($\omega >> 1/\tau$), dipoller artık alandaki değişimi takip edemezler ve $\varepsilon' \approx \varepsilon_\infty$ olur. Bu, ZrO_2 nano parçacıkların dielektrik sabitlerinin frekansa bağlılığını tam olarak açıklar ve dolayısıyla Şekil IV.4 ve Şekil IV.5'te gözlemlenen durumla tam bir uyum içindedir.

Dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlılığı ise şöyle açıklanabilir. Sıcaklığın dielektrik sabitine etkisi birinci derecede polarizasyonun kaynağına bağlıdır. Elektronik polarizasyon sıcaklığa fazlaca bağlı değildir dolayısıyla elektronik polarizasyon durumunda sıcaklığın, dielektrik sabiti üzerinde çok az etkisi vardır. Diğer taraftan iyonik veya atomik polarizasyon, yük taşıyıcıların ve iyonik hareketliliğin artmasından dolayı, artan sıcaklıkla artma eğilimindedir.

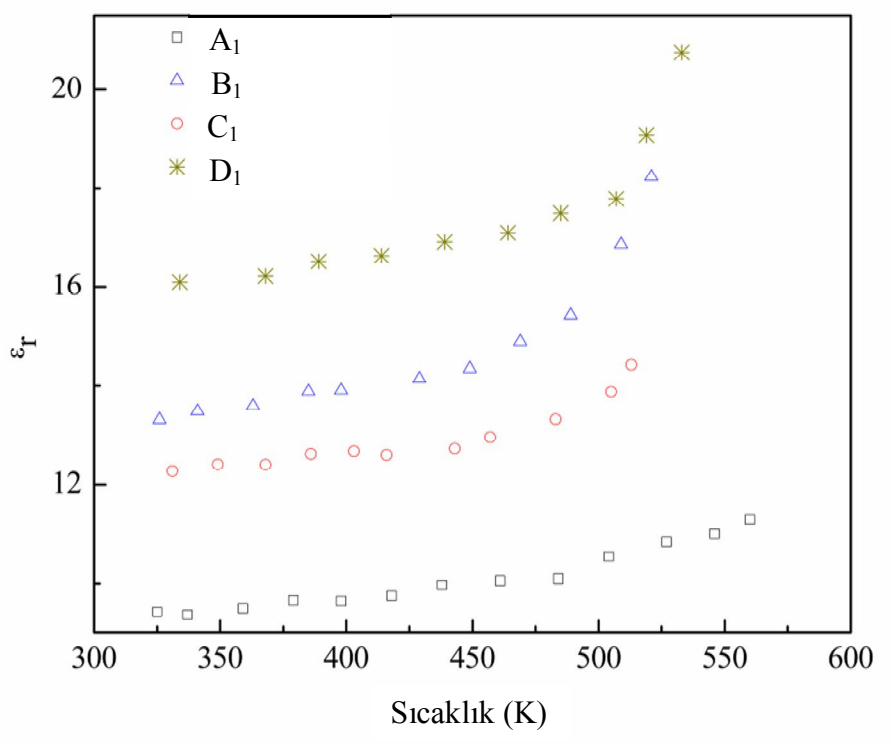
ZrO_2 nano parçacıklarına yapılan katkının, dielektrik özelliklerine etkisini daha açık bir şekilde görebilmek amacıyla katkılı ve katkısız ZrO_2'in 505 K'de hesaplanan dielektrik sabitinin frekans ile değişimi Şekil IV.8'de gösterilmektedir.

Şekil IV.8'den de görüleceği üzere, 3 ml oranında katkılanan ZrO_2'in tüm frekanslardaki dielektrik sabiti büyük bir artış göstermekte, katkı oranının 5 ml yapılmasıyla ise yine tüm frekans değerlerindeki dielektrik sabitlerinin bu kez bir miktar azalarak 3 ml katkı oranındaki değerlerinin altına düştüğü gözlemlendi. Katkı oranının 7 ml'ye çıkarılmasıyla dielektrik sabitinin tekrar artarak en büyük değerine ulaştığı görüldü.



Şekil IV.8 Katkı Oranının ZrO_2'in 505 K'deki Dielektrik Özelliklerine Etkisi

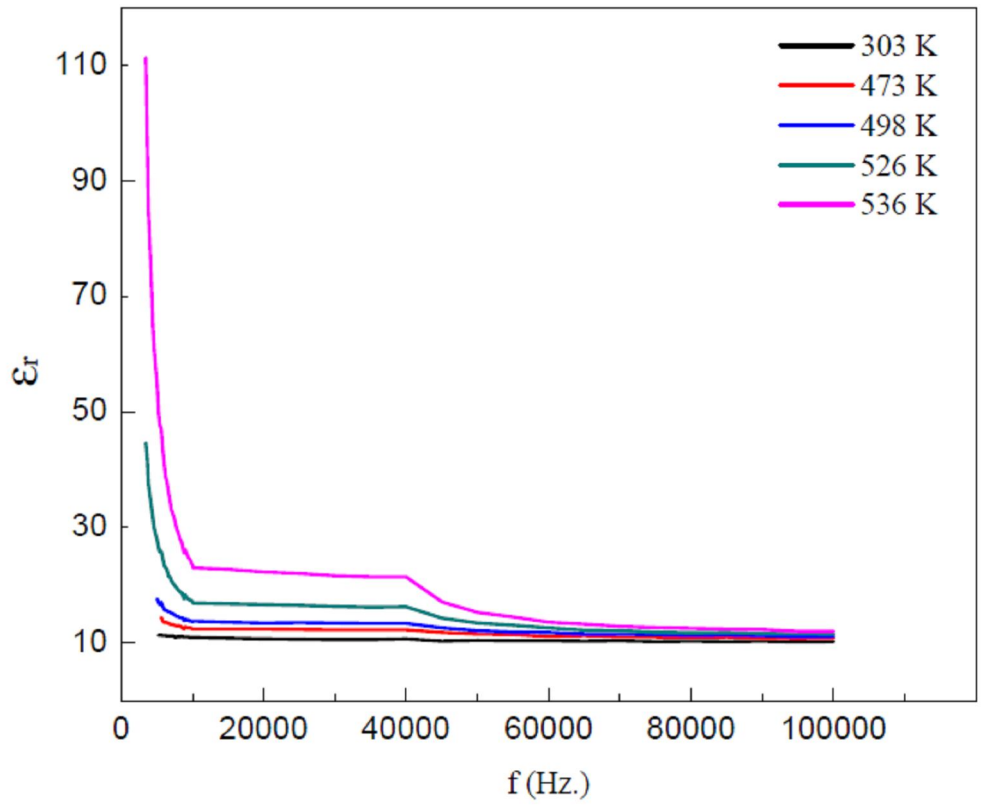
Şekil IV.9, katkılı ve katkısız ZrO_2 nano parçacıkların sabit 5 kHz. frekans değerinde hesaplanan dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekil IV.9'dan da görüleceği üzere, gerek katkılı gerekse katkısız ZrO_2 nano parçacıkların dilektrik sabitlerinin sıcaklığa bağlılığı farklı eğimlere sahip iki doğrusal bölgeden oluşmaktadır. Düşük sıcaklıklardan itibaren belirli bir sıcaklığa kadar dielektrik sabiti yavaş bir şekilde artarken yine belirli bir sıcaklıktan sonra artan sıcaklıkla çok daha hızlı bir şekilde artmaktadır. Aynı şekilden, dielektrik sabitinin sıcaklıkla hızlı artmaya başladığı kritik sıcaklık değerinin, artan katkı oranıyla yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı görüldü.



Şekil IV.9 Katkılı ve Katkısız ZrO_2'in Sabit 5 kHz.deki Dielektrik Sabitlerinin Sıcaklıkla Değişimi

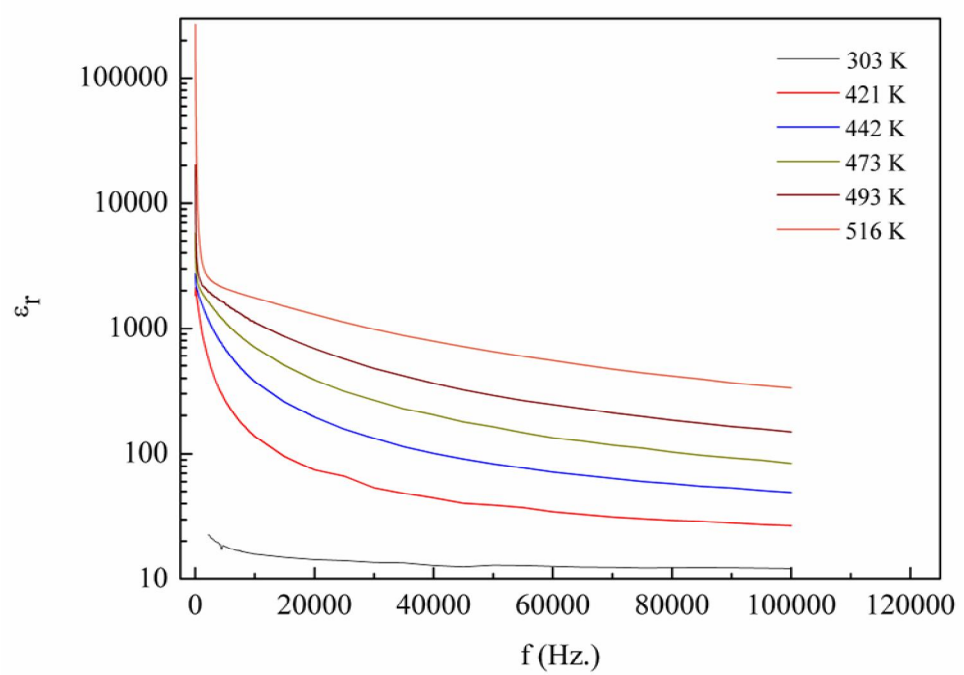
IV.2.2. SnO_2 Nano Parçacıkların Dielektrik Özellikleri

Katkılı ve katkısız SnO_2 nano parçacıkların dielektrik özellikleri 300 K – 560 K sıcaklık aralığında, farklı sıcaklıklarda frekansın (40 Hz-100 kHz) fonksiyonu olarak incelendi. Şekil IV.10'da katkısız SnO_2'in farklı sıcaklıklarda hesaplanan dielektrik sabitinin frekansa bağlılığı gösterilmektedir.



Şekil IV.10 Katkısız SnO_2'in Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitinin Frekansa Bağlılığı

Şekil IV.10'dan da görüleceği üzere dielektrik sabiti tüm sıcaklık değerleri için, artan frekans ile önce hızlı bir şekilde azalmakta daha sonra neredeyse frekanstan bağımsız hale gelmektedir. Dielektrik sabitinin frekanstan bağımsız hale geldiği frekans değeri (48 kHz) neredeyse sıcaklıktan bağımsızdır. Dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlılığının incelenmesinde ise, her frekans değeri için dielektrik sabitinin artan sıcaklıkla arttığı görüldü. (Şekil IV.10).

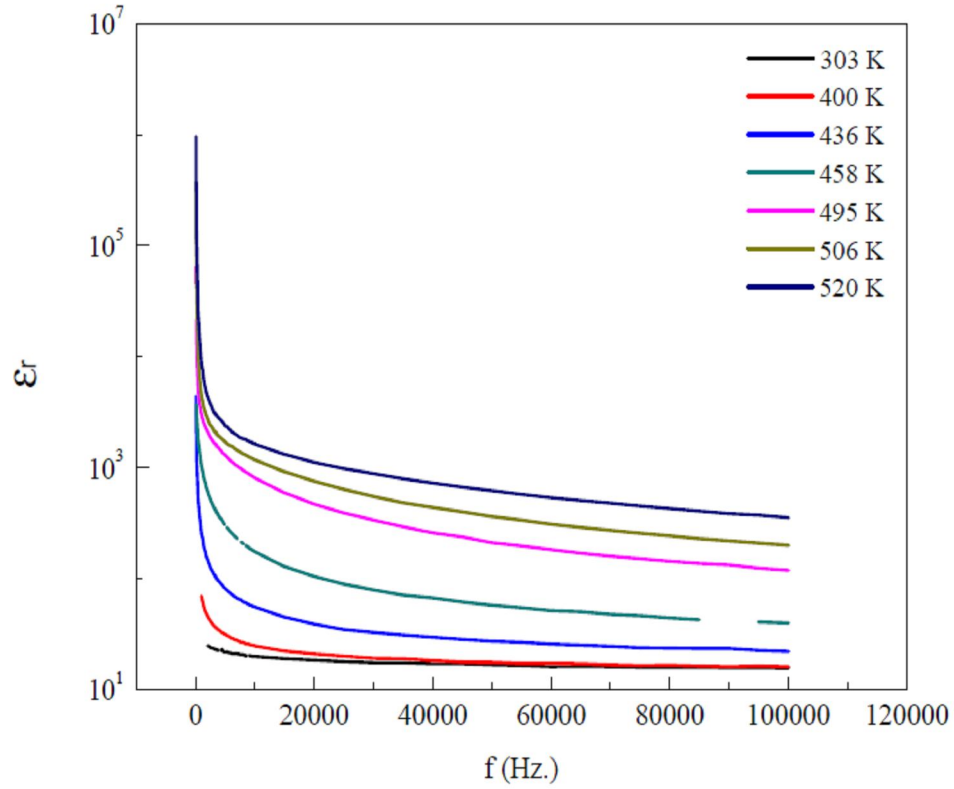


Şekil IV.11 D_2 Örneğinin Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitin Frekansa Bağlılığı

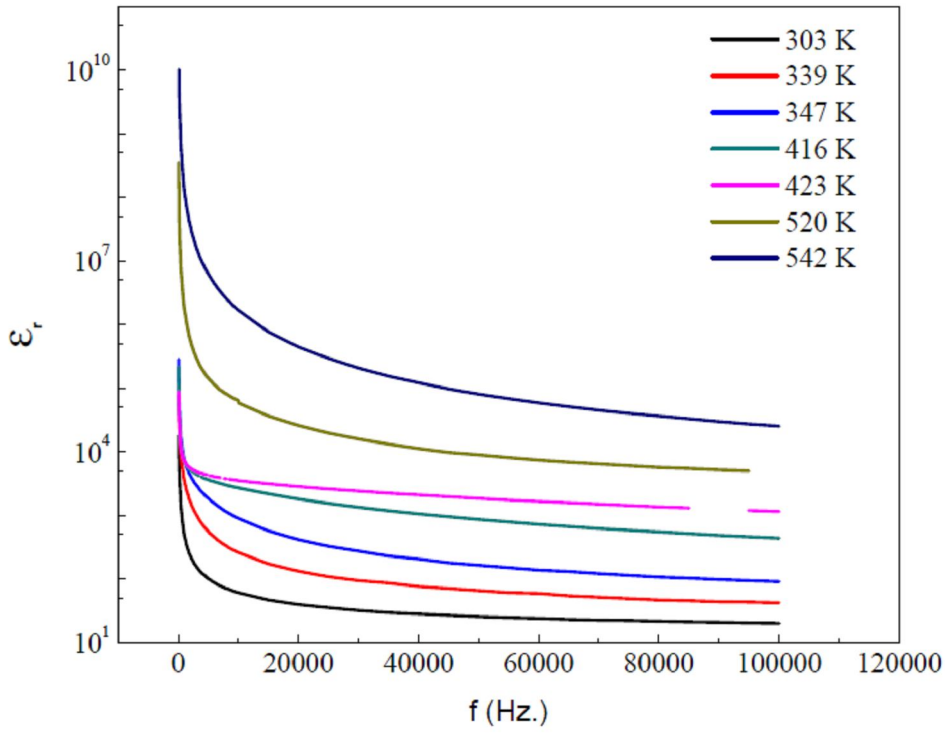
SnO_2 nano parçacıklarına yapılan katkının, dielektrik sabitinin büyüklüğü ve frekansa bağlılığına etkisini göstermek amacıyla Şekil IV.11'de D_2 örneğinin farklı sıcaklıklarda hesaplanan dielektrik sabitinin frekans ile değişimi gösterilmektedir.

Şekil IV.11'den de görüleceği üzere, SnO_2 nano parçacıklarına yapılan katkı, dielektrik sabitinin büyüklüğünde bir artışa neden olurken dielektrik sabiti-frekans (ε_r-f) karakteristiğini etkilememektedir. Katkısız SnO_2'de olduğu gibi, dielektrik sabit, düşük frekans bölgesinde hızla azalırken artan frekans ile frekansa daha az bağımlı hale gelmektedir. Katkılı SnO_2'de de dielektrik sabitinin artan sıcaklık ile arttığı görüldü. Bu ölçümlerde dielektrik sabitinin, düşük frekans bölgesinde artan sıcaklıkla hızlı bir şekilde artarken yüksek frekans bölgesinde sıcaklığa bağlılığın azaldığı görüldü. Benzer sıcaklığa bağlılık C_2 (Şekil IV.12) ve B_2 (Şekil IV.13) örneklerinde gözlemlendi.

Katkılı ve katkısız SnO_2 örneklerinin dielektirik sabitlerinin büyüklüklüleri oda sıcaklığında ve yüksek frekans bölgesinde incelendiğinde, örneklerin dielektirik sabitleri değerlerinin sırasıyla büyüktün küçüğe doğru; B_2, C_2, D_2 ve A_2 olduğu görüldü.

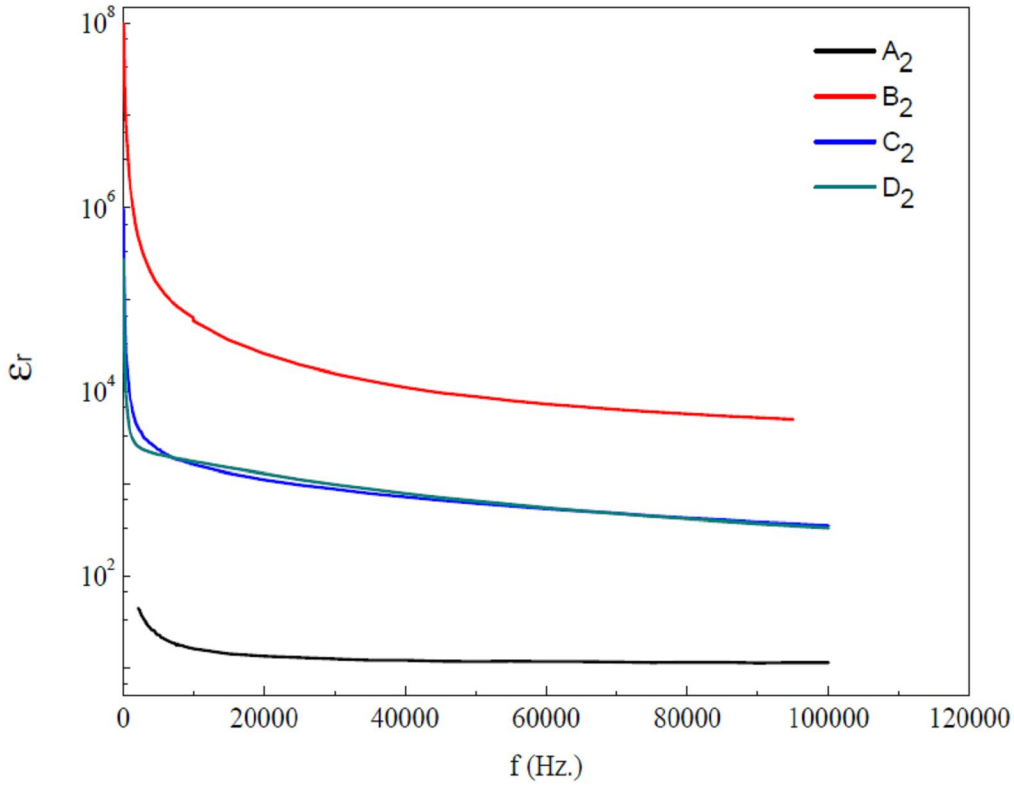


Şekil IV.12 C_2 Örneğinin Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitin Frekansa Bağlılığı



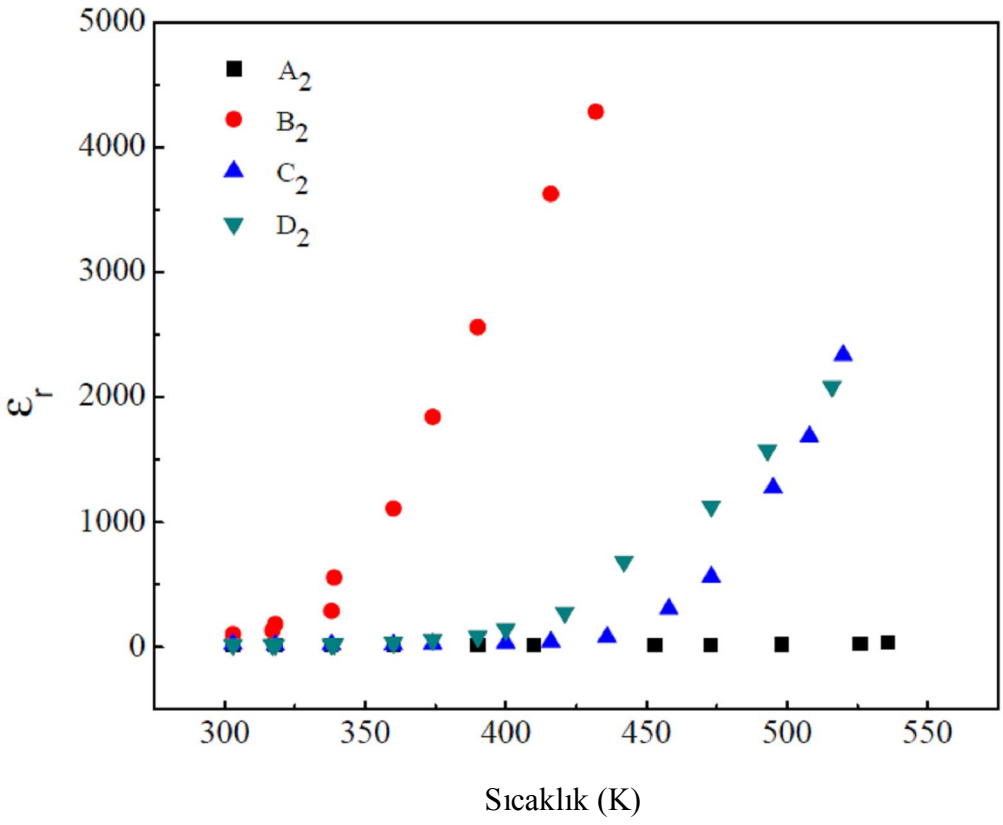
Şekil IV.13 B_2 Örneğinin Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitin Frekansa Bağlılığı

SnO_2 nano parçacıklarına yapılan katkının, dielektrik özelliklerine etkisini daha açık bir şekilde görebilmek amacıyla katkılı ve katkısız SnO_2'in 523 K'de hesaplanan dielektrik sabitinin frekans ile değişimi Şekil IV.14'te gösterilmektedir. Şekil IV.14'ten de görüleceği üzere, 3 ml oranında katkılananan SnO_2'nin tüm frekanslardaki dielektrik sabiti büyük bir artış göstermekte, katkı oranının 5 ml yapılmasıyla ise yine tüm frekans değerlerindeki dielektrik sabitlerinin bu kez bir miktar azalarak 3 ml katkı oranındaki değerlerinin altına düştüğü gözlemlendi. Katkı oranının 7 ml'ye çıkarılmasıyla, katkı oranı 5 ml'in dielektrik sabitinin davranışı ile hemen hemen aynı olduğu gözlemlendi.



Şekil IV.14 Katkı Oranının SnO_2'in 523 K'deki Dielektrik Özelliklerine Etkisi

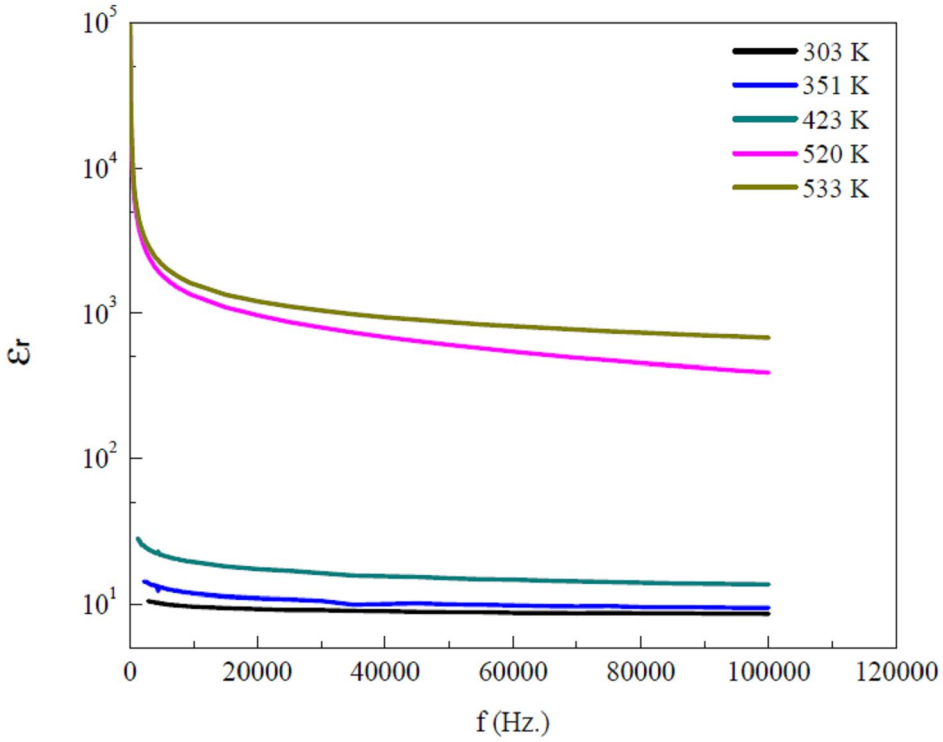
Şekil IV.15, katkılı ve katkısız SnO_2 nano parçacıkların sabit 5 kHz. frekans değerinde hesaplanan dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekil IV.15'ten de görüleceği üzere, 3 ml katkılı SnO_2'nin 350 K'den itibaren artan sıcaklıkla ile birlikte dielektrik sabiti hızla artış göstermektedir. Dielektirik sabiti, 7 ml ve 5ml katkılı SnO_2'de 420 K'den itibaren artan sıcaklıkla artmakta ancak 3 ml katkı oranına göre daha düşük değerlerde olduğu görüldü. Katkısız SnO_2'nin tüm sıcaklık değerlerinde dielektrik sabiti için gözlenen artışın çok küçük değerlerde olduğu görüldü.



Şekil IV.15 Katkılı ve Katkısız SnO_2'in Sabit 5 kHz.deki Dielektrik Sabitlerinin Sıcaklıkla Değişimi

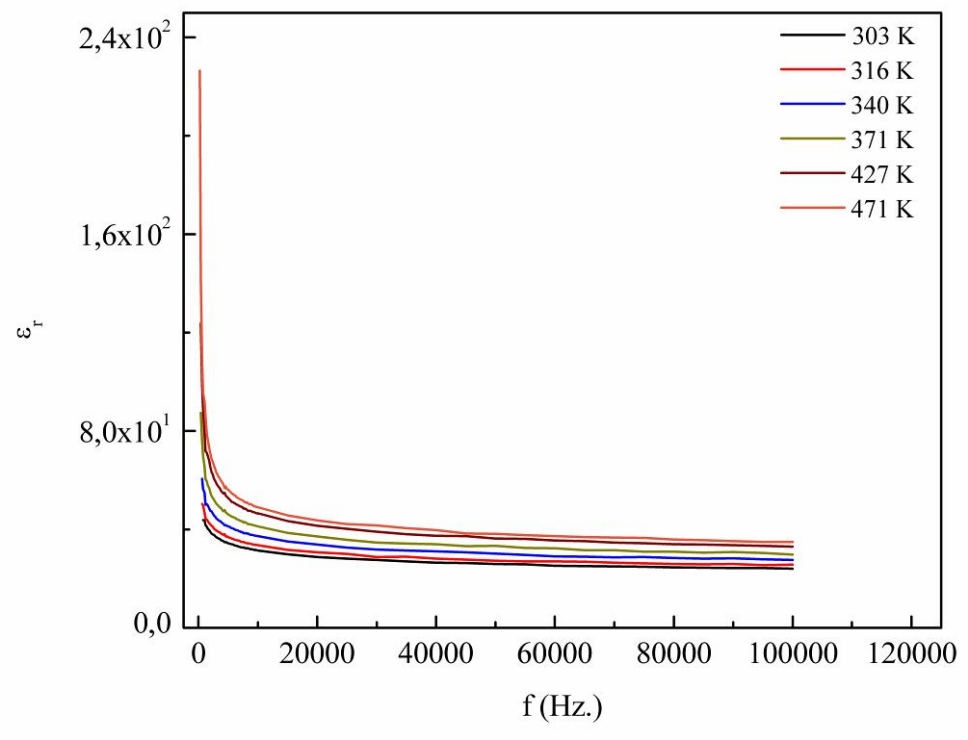
IV.2.2. CuO Nano Parçacıkların Dielektrik Özellikleri

Şekil IV.16'da katkısız CuO'in farklı sıcaklıklarda hesaplanan dielektrik sabitinin frekansa bağlılığı gösterilmektedir.



Şekil IV.16 Katkısız CuO'in Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitinin Frekansa Bağlılığı

Şekil IV.16'dan da görüleceği üzere, dielektrik sabiti tüm sıcaklık değerleri için, artan frekans ile önce hızlı bir şekilde azalmakta daha sonra neredeyse frekanstan bağımsız hale gelmektedir. Dielektrik sabitinin frekanstan bağımsız hale geldiği frekans değeri (27 kHz) neredeyse sıcaklıktan bağımsızdır. Dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlılığının incelenmesinde ise, her frekans değeri için dielektrik sabitinin artan sıcaklıkla arttığı görüldü.

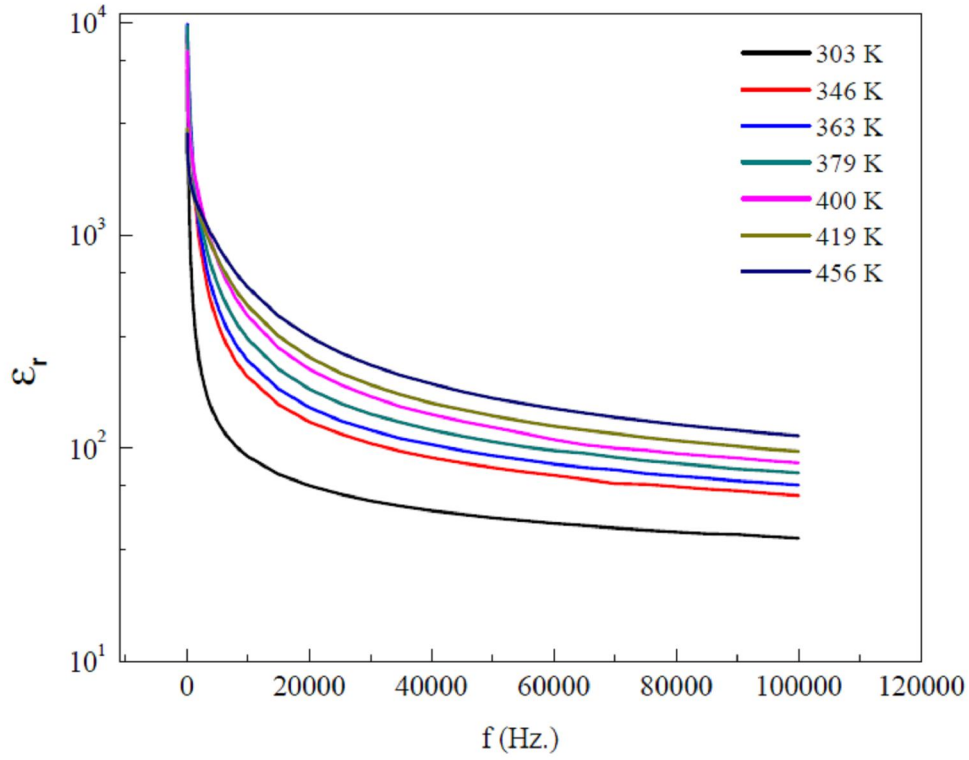


Şekil IV.17 D_3 Örneğinin Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitin Frekansa Bağlılığı

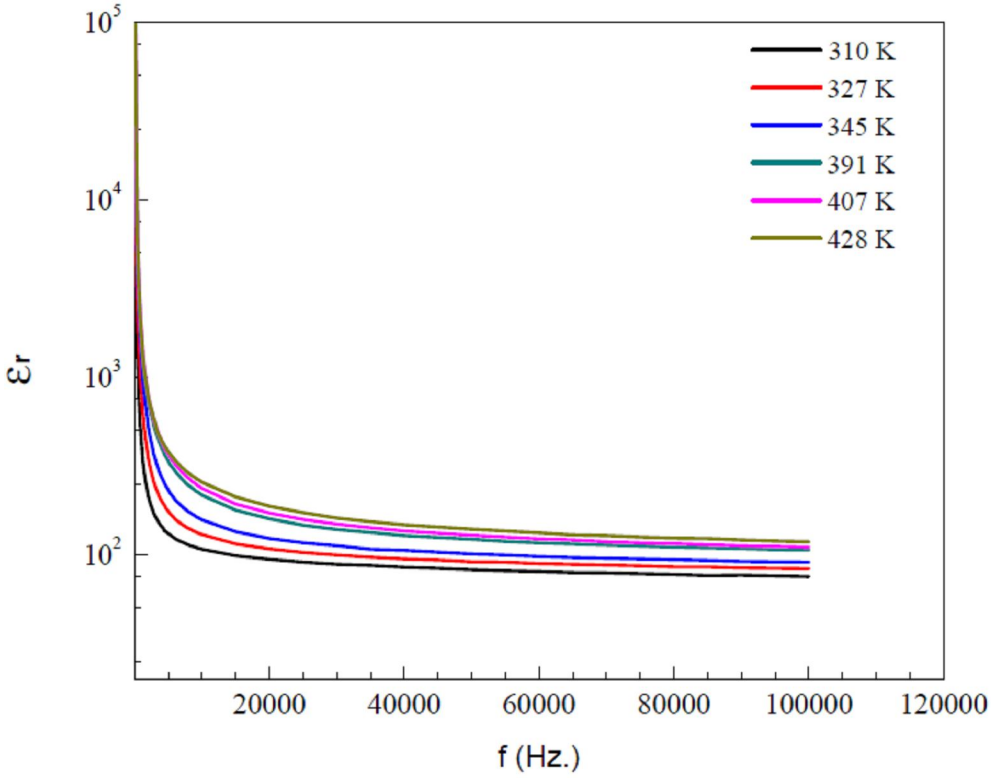
CuO nano parçacıklarına yapılan katkının, dielektrik sabitinin büyüklüğü ve frekansa bağlılığına etkisini göstermek amacıyla Şekil IV.17'de 7 ml oranında katkılanan CuO'in farklı sıcaklıklarda hesaplanan dielektrik sabitinin frekans ile değişimi gösterilmektedir. Şekil IV.17'den de görüleceği gibi, 7 ml oranında yapılan katkı CuO'in dielektrik sabitinin büyüklüğünde bir azalmaya neden olurken dielektrik sabiti-frekans (ε_r-f) davranışını etkilememektedir. Katkılı CuO örneklerinin dielektrik sabiti de, katkısız CuO'de olduğu gibi, düşük frekans artan frekans ile hızla azalırken artan frekans ile neredeyse frekanstan bağımsız hale gelmektedir. Katkılı CuO'de de dielektrik sabitinin artan sıcaklık ile arttığı görüldü. Bu ölçümlerde dielektrik sabitinin, düşük frekans bölgesinde artan sıcaklıkla hızlı bir şekilde artarken yüksek frekans bölgesinde sıcaklığa bağlılığın azaldığı görüldü. Benzer sıcaklığa bağlılık C_3 (Şekil IV.18) ve B_3 (Şekil IV.19) örneklerinde gözlemlendi.

Katkılı ve katkısız CuO örneklerinin dielektirik sabitlerinin büyüklüklüleri oda sıcaklığında ve yüksek frekans bölgesinde incelendiğinde, B_3 örneğinin dielektirik sabitinin değeri, C_3 örneğine göre daha fazla olduğu görüldü. D_3 örneğinin ise B_3 ve

C_3 örneklerine göre en büyük değeri aldığı ve A_3 örneği ile hemen hemen aynı büyüklükte olduğu görüldü.

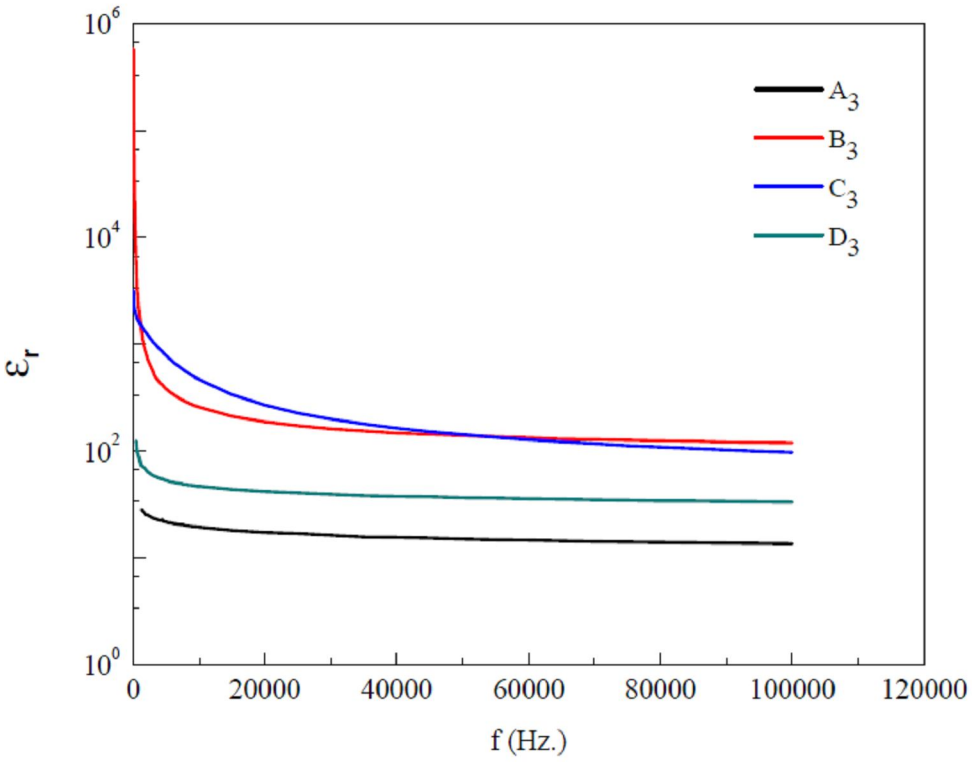


Şekil IV.18 C_3 Örneğinin Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitin Frekansa Bağlılığı



Şekil IV.19 B_3 Örneğinin Farklı Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitin Frekansa Bağlılığı

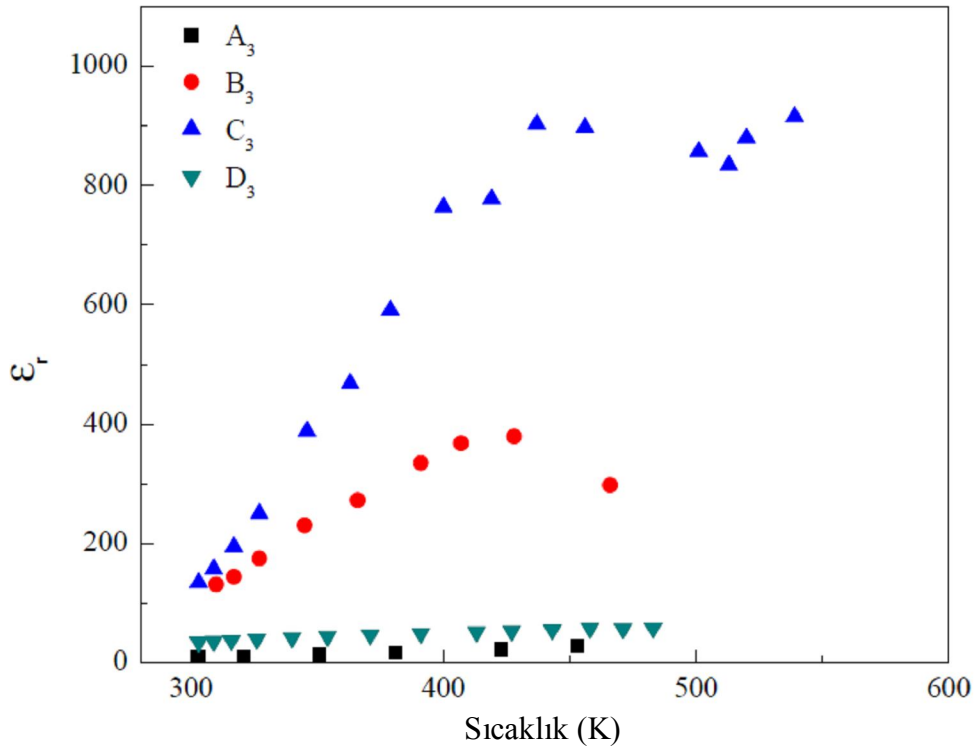
CuO nano parçacıklarına yapılan katkının dielektrik özelliklerine etkisini daha açık bir şekilde görebilmek amacıyla katkılı ve katkısız CuO'in 424 K'de hesaplanan dielektrik sabitinin frekans ile değişimi Şekil IV.20'de gösterilmektedir. Şekil IV.20'den de görüleceği üzere, 3 ml oranında yapılan katkılamayla tüm frekanslardaki dielektrik sabiti büyük bir artış göstermekte, katkı oranının 5 ml yapılmasıyla düşük frekans değerleri için dielektrik sabiti artarken, yüksek frekans bölgesinde 3 ml katkı oranındaki değerler ile çok yakın olduğu gözlemlendi. Katkı oranının 7 ml'ye çıkarılmasıyla dielektrik sabitinin büyüklüğünün gözle görülebilir derecede azaldığı, 3 ml ve 5 ml katkı oranlarına göre dielektrik sabitinin en küçük değeri aldığı görüldü.



Şekil IV.20 Katkı Oranının CuO'in 424 K'deki Dielektrik Özelliklerine Etkisi

Şekil IV.21, katkılı ve katkısız CuO nano parçacıkların sabit 5 kHz. frekans değerinde hesaplanan dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekil IV.21'den de görüleceği üzere, B_3 örneği için dielektirik sabitinin büyüklüğü, 303 K sıcaklığından 407 K sıcaklığına kadar artmakta, 466 K sıcaklığına kadar da azalmaktadır. C_3 örneğinde dielektirik sabitinin büyüklüğü 303 K sıcaklığından 437 K sıcaklığına kadar artmakta, daha sonra azalmakta ve 520 K sıcaklığından sonra

tekrar artmaktadır. A_3 ve D_3 örneklerinde ise dielektrik sabiti, 303 K sıcaklığından 458 K sıcaklığına kadar yavaş bir şekilde artmaktadır.



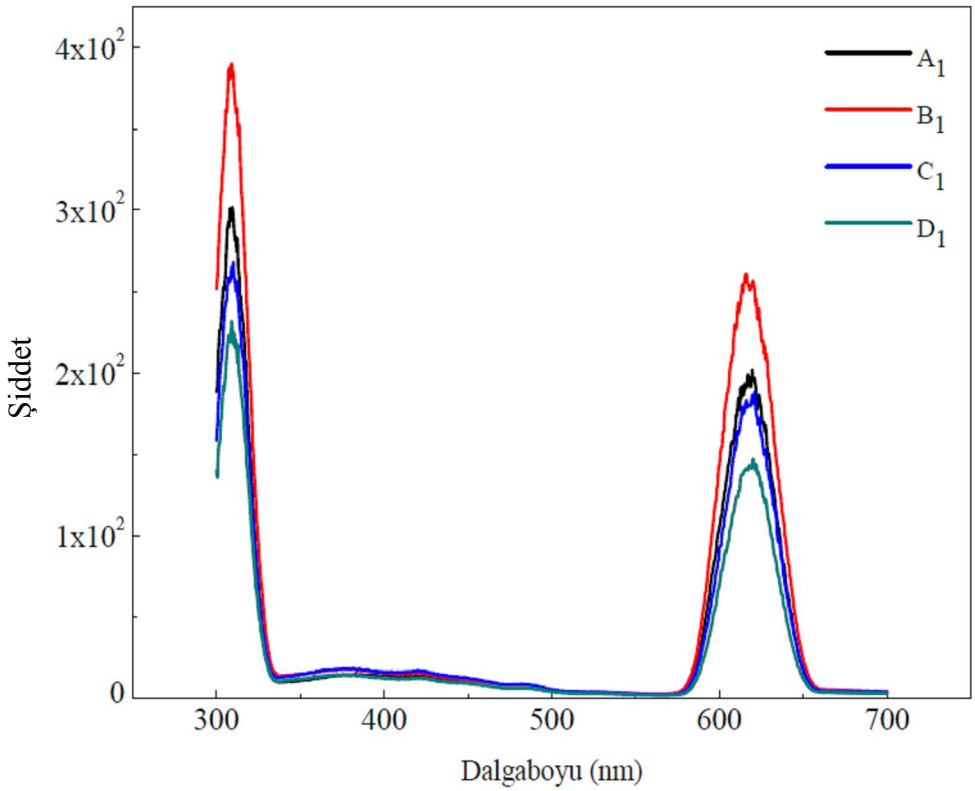
Şekil IV.21 Katkılı ve Katkısız CuO'in Sabit 5 kHz.deki Dielektrik Sabitlerinin Sıcaklıkla Değişimi

IV.3. OPTİK ÖLÇÜMLERİNDEN ELDE EDİLEN BULGULAR

Bu bölümde, Eu katkısının ZrO_2 nano parçacıkların optik özelliklerine etkisinin incelenmesinden elde edilen bulgular verilecektir. Nanoparçacıkların optik özellikleri sabit bir uyarım dalgaboyunda emisyon spektrumlarının ölçülmesi suretiyle incelenmiştir. Tüm malzemelerde en uygun uyarım dalgaboyunun 307 nm olduğu bulunmuştur. Hazırlanan nano parçacıkların emisyon özellikleri oda sıcaklığı ve ortam koşullarında incelenmiştir.

IV.3.1. Katkılı ve Katkısız ZrO_2 Nano Parçacıkların Işıma Özellikleri

ZrO_2 nano parçacıkların optik özellikleri (Emisyon spektrumları) Eu katkı oranına bağlı olarak incelenmiştir. Şekil IV.22 'de katkısız ve farklı oranlarda Eu katkılanmış ZrO_2 nano parçacıkların 307 nm uyarıma karşılık emisyon spektrumları gösterilmiştir.



Şekil IV.22 Katkısız ve Farklı Oranlarda Eu Katkılanmış ZrO_2 nanoparçacıkların 307 nm Uyarıma Karşılık Emisyon Spektrumu.

Şekil IV.22'den görüleceği gibi ZrO_2 nanoparçacıkların, 307 nm dagaboylu ışık ile uyarılması durumunda yaklaşık olarak 590 nm ile 650 nm arasında bir emisyon bandı gözlemlenmiştir. Gerek katkılı gerekse katkısız örneklerde emisyonun maksimum olduğu dalgaboyu 616 nm olarak belirlenmiştir. Eu katkılı nano parçacıklarda 616 nm'de gözlemlenen emisyon pikinin [27-32] literatürle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Yine Şekil IV.22'den açıkca görüleceği gibi 616 nm'de gözlemlenen emisyon şiddetinin önce, Eu katkısı ile arttığı ve daha sonra artan Eu katkı oranı ile azaldığı görülmüştür. En şiddetli emisyon 260 birim olarak 3 ml Eu katkılanmış ZrO_2 nanoparçacıklarda gözlemlenirken, 5 ml Eu katkılanmış ZrO_2 nanoparçacıklarda emisyon şiddetinin 183 birime düştüğü ve artan Eu oranıyla (7 ml Eu katkılanmış ZrO_2 nanoparçacıklarda) şiddetin bir miktar daha azalarak 143 birime düştüğü gözlemlenmiştir.

BÖLÜM V

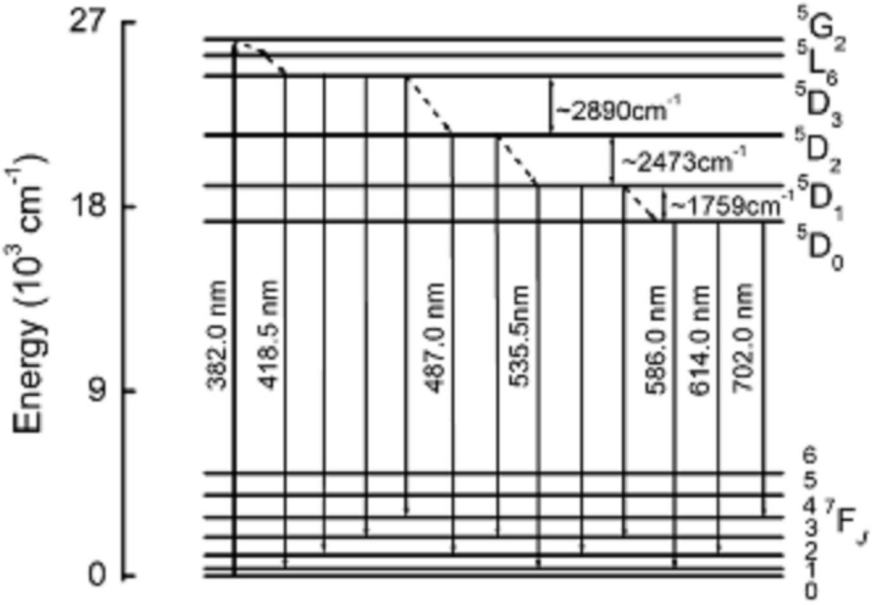
TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Sol-jel metoduyla hazırlanan katkılı ve katkısız ZrO_2, CuO ve SnO_2 nanoparçacıkların yapısal, dielektrik, katkılı ve katkısız ZrO_2 nanoparçacıkların optik ölçümlerinden elde edilen bulguların değerlendirilmesiyle aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- Yapısal analizi sonucu ZrO_2 ve CuO nano parçacıkların monoklinik, SnO_2 nano parçacıkların ise tetragonal yapıda oldukları görülmüştür.
- Katkısız ZrO_2, SnO_2 ve CuO nano parçacıkların farklı sıcaklıklarda hesaplanan dielektrik sabitinin frekansa bağlılığı incelendiğinde, dielektrik sabiti tüm sıcaklık değerleri için, artan frekans ile önce hızlı bir şekilde azalmakta daha sonra neredeyse frekanstan bağımsız hale gelmektedir. Dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlılığının incelenmesinde ise, her frekans değeri için dielektrik sabitinin artan sıcaklıkla arttığı görülmüştür.
- 7 ml, 5 ml ve 3 ml Eu katkılı ZrO_2, SnO_2 ve CuO nano parçacıkların farklı sıcaklıklarda hesaplanan dielektrik sabitinin frekans ile değişimi incelendiğinde, Eu katkısı, dielektrik sabiti-frekans (ε_r-f) karakteristiğini etkilememektedir.
- Katkılı ve katkısız ZrO_2, SnO_2 ve CuO nano parçacıklarının dielektrik sabitlerinin frekansa bağlı (ε_r-f) davranışı, Debye bağıntısıyla açıklanabilen dielektrik sabitinin frekansa bağlılığı ile uyum içersindedir.
- Eu katkısının ZrO_2, SnO_2 ve CuO nano parçacıklarının dielektrik özelliklerine etkisini daha açık bir şekilde görebilmek amacıyla katkılı ve katkısız ZrO_2'in 505 K, SnO_2'in 523 K ve CuO'in 424 K sıcaklıklarında hesaplanan dielektrik sabitlerinin frekans ile değişimi incelendiğinde,

dielektrik sabitinin büyüklüğündeki artışın katkı oranlarına göre orantılı şekilde değişmediği görüldü.

- Eu katkısının ZrO_2 nano parçacıkların emisyon özelliklerine etkisinin incelenmesinde; Eu katkı oranın maksimum emisyonun gözlemlendiği dalga boyunu etkilemezken emisyon şiddetini ciddi anlamda etkilediği görülmüştür. Eu katkı oranının küçük değerleri için emisyon şiddetinin arttığı ancak artan Eu katkı oranıyla emisyon şiddetinin azalmaya başladığı gözlemlenmiştir. Artan katkı oranı ile emisyon şiddetindeki azalma, katkılanan Eu'nun çözünürlük sınırları dışında kalmasına bağlanmıştır.
- Farklı oranlarda Eu katkılanan ZrO_2 nano parçacıkların hepsinde maksimum emisyon 616 nm'de gözlemlenmiştir. 616 nm'de gözlemlenen bu emisyon maksimumlarının $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ geçişlerine karşılık geldiği bulunmuştur (Bkz. Şekil V.1) [33] .



Şekil V. 1 Enerji Seviye Diyagramı: Eu3+

KAYNAKLAR

[1] Blasse, G.; Grabmaier, B.C.: "Luminescent Materials", *Springer-Verlag*,Berlin,Germany, **(1994)**

[2] Am, J.; Claus, R.O.; Liu, Y.J.: *Chem.Soc.,* 119 (997,5273)

[3] Chang, Y.-S.; Chen, K.-J.; Fang, T.H.; Fang, C.-F.; Fang, C.-N.; Ji, L.W.; Prior, S.D.; Shen, S.-T.; Water, W.: *Journal of Physics and Chemistry of Solid*, 70 **(2009)** 1015-1018

[4] Ningthoujom, R.S.; Reshtha, S.K.**;** Sudarsan, V.: *Journal of Luminescence*, 127 **(2007)** 746-756

[5] Fidelus, J.D.; Grigorjeva, L.; Lojkowski, W.; Millers, D.; Oplalinska, A.; Sarakovskis, D.A.; Smits, K.: *Optical Materials,* 32 **(2010)** 827-831

[6] Mason, T.D.; Perry, N.H.: *Solid State Ionics*, 181 **(2010)** 276-284

[7] Iirvekülg K.Utt, S.Lange, M.,H. Mandar,P.Kanarjov,I.Sildas, *Optical Materials,* 32 **(2010)** 823-826

[8] Chen, S.-G.; Liu, H.-Q.; Wang, L.-L.; Zou, B.-S.: *Journal of Allays and Compounds,* 448 **(2008)** 336-339

[9] Deki, S.; Kajinami, A.; Kuratani, K.; Mizuhata, M.: *Journal of Allays and Compounds,* 408-412 **(2006)** 711-716

[10] Bartolomeo, E.D.; Grilli, M.L.: *J.Eur.Ceram.Sec.,* 25 **(2005)** 2959-2964

[11] Biswans, K.: *Ceramics International,* 35 **(2009)** 2047-2051

[12] Bouzazuoui, M.; Capoen, B.; Ehrhart, G.; Ferrieıro, V.; Mahiou, R.; Robbe, O.: *Optical Materials,* 29 **(2007)** 1723-1730

[13] Guo, F.Y.; Li, A.; Lu, P.; Sun, L.; Zhao, L.C.: *J.Phys. Chum.C.,* 111 **(2008)** 2836

[14] Gonzalez, R.; Munoz Santiuste, J.E.; Savoini, B.: *Phys.Rev*., 56 **(1997)** 5856

[15] Barbosa-Garcia, O.; Dela Rosa-Cruz, E.; Draz-Torres, L.A.; Hernander, J.M.; Kumaur, G.A.; Meneses, M.A.; Mesino, J.F.; Rodriguez, R.A.; Salas, P.;, *J.Appl.Phys.,* 94 **(2003)** 5856

[16] Fu, X.; Niu, S.; Xin, Q.; Zhang, H.: *I.Non-Cryst.Solids*, 354 **(2005)** 1559

[17] Ghosh, R.; Patra A.: *langmur* 22 **(2006)** 6321

[18] Mandal, A.; Ram, S.: *J.Am:Ceram.Soc.,* 91 **(2005)** 361-364

[19] Fu, X.; Niu, S.; Sun, G.; Xin, Q.; Zang, H.: *Materials Chemistry and Physics,* 91 **(2005)** 361-364

[20] Ananios, D.; Carlos, L.D.; Ferreira, A.; Lin, Z.; Rainho, J.P.; Rocha, J.: *Journal of Allays and Compounds*, 374 **(2004)** 185-189

[21] Börger, A.; Garnweitner, G.; Goldenberg, L.M.; Ninjbadger, T.; Salchno, O.V.; Stumpe, J.: *Adv.Funat.Mater*, 19 **(2009)** 1819-1825

[22] Gorelik, T.; Gorgishvili, L.; Li, J.; Kolb, U.; Nasdala, L.; Tahir, M.N.; Tremeli W.: *Solid State Science,* 9 **(2007)** 1105-1109

[23] Chai, H.; Jeans, J.H.; Kim, J.H.; Kim, P.S.; Kim, C.S.; Kwan, I.M.; Moon, B.K.; Yi, S.S.: *Journal of Luminescence*, 122-123 **(2007)** 855-857

[24] Benedict, M.; Pigford, T.H.; Levi, H.W.: "Nuclear Chemical Engineering", *Mc Graw Hill Book Company*, Inc., USA **(1981)** 318-351

[25] Othmer, K.: "Zirconium and Zirconium Compounds", *Encylopedia of Chemical Techonology*, Wiley, J. and Sons, Inc., 24 **(1987)** 867-902

[26] Lakowicz, J. R.: "Principles of Fluorescence Spectroscopy", *Plenum Press*, New York, **(1983)**

[27] Andric, Z.; Dramicanin, M.D.; Jokanovic, V.: "Nanodesigning of SiO_2:Eu^{3+} Particles by Spray Method and Their Luminescence Properties", *Acta Chim. Slov.,* 53 **(2006**) 23-28

[28] Chang, Y.; Chen, K.; Fang, T.; Ji, W.L.; Prior, S.D.; Shen, S.: "Photoluminescence Characteristic of ZnO Doped with Eu^{3+} Powders", *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* 70 **(2009)** 1015-1018

[29] Aneesh, P.M.; Jayaraj, M.K.: "Red Luminescence from Hydrothermally Synthesized Eu-Doped ZnO Nanoparticles under Visible Excitation", *Bull. Mater. Sci.,* 33 **(2010)** 227-231

[30] Chen, W.J.; Sun, X.L.; Tang, G.Q.; Zhang, G.L.: "The Site Symmetry of Eu^{3+} in ZnS:Eu Nanoparticle", *Chinese Chemical Letters,* 10 **(1999)** 807-810

[31] Antonio, M.R.; Chen X.; Li, R.; Liu, G.; Luo, W.: "Evidence of Trivalent Europium Incorporated in Anatase TiO_2 Nanocrystal with Multiple Sites", *J. Phys. Chem.,* 112 **(2008)** 10370-10377

[32] Gillies, R.J.; Handl, H.L.: "Lanthanide-Based Luminescent Assays for Ligand-Receptor Interactions", *Life Sciences,* 77 **(2005)** 361-371

[33] Chen, B.C.; Lin, H.; Pun, E.Y.B.: "Photoluminescence and Spectral of Eu^{3+} in sodium-aluminum-tellurite Ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, 479 **(2009)** 352-356

[34] Kondos, K.G.: "X-Ray Difraction and Electron Microscope Studies of Yitria Stabilized Zirconia (YSZ) Ceramic Coating Exposed to Vanadia", *Master's Thesis,* NPS, Monterey, CA, USA, **(1992)** 2-3

ÖZGEÇMİŞ

08 Haziran 1985 Şanlıurfa doğumluyum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Şanlıurfa'da tamamladım. Yüksek öğrenimime 2003 senesinde Uludağ Üniversitesi Fizik bölümünü kazanarak başladım ve 2007 senesinde mezun oldum. Yüksek lisans öğrenimime 2007 yılında Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik anabilim dalında başladım.