

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ho³⁺ KATKILI CsCdCl₃ KRİSTALİNDE YÜKSEK ENERJİYE DÖNÜŞÜM
MEKANİZMASININ ARAŞTIRILMASI**

SİNAN İNGİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. RIZA DEMİRBİLEK**

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ho³⁺ KATKILI CsCdCl₃ KRİSTALİNDE YÜKSEK ENERJİYE DÖNÜŞÜM
MEKANİZMASININ ARAŞTIRILMASI

Sinan İNGİN tarafından hazırlanan tez çalışması 15.05.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Rıza DEMİRBİLEK

Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Öğr. Gör. Dr. Murat ÇALIŞKAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Merih SERİN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayşe EROL

İstanbul Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Ercüment AKAT

Yeditepe Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2015-01-01-YL01 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tez, Bridgman-Stockbarger metoduyla büyütülmüş Holmiyum iyonu katkılı CsCdCl₃ kristalinin düşük sıcaklıklardaki uyarı ve emisyon spektrumlarının alınması ve bu spektrumlardan hareketle yüksek enerjiye dönüşüm mekanizmasının incelenmesini konu edinerek oluşturulmuştur.

Ho³⁺ katkılı CsCdCl₃ kristalleri Bridgman-Stockbarker metoduyla büyütülmüş, optik spektrum ölçüm setinde düşük sıcaklıkta emisyon ve uyarı spektrumları alınmıştır. Elde edilen sonuçlar grup teori (simetri yasaları) dikkate alınarak incelenmiş ve deneysel imkânlarımızın elverdiği ölçüde, bu kristalde Ho³⁺ iyonuna ait enerji seviyeleri belirlenmiş, enerji transfer ve yüksek enerjiye dönüşümün gözlenip gözlenmeyeceğinin araştırılması için çalışmalar yapılmıştır.

Çalışmalarımın her aşamasında yanımda olan, yardımlarını esirgemeyen ve zamanının önemli kısmını çalıştığım konu hakkında bilgiler vermeye odaklanmış olan, değerli hocam Doç. Dr. Rıza DEMİRBİLEK'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarıma sağladığı önemli katkılarından dolayı eş danışmanım değerli hocam Öğr. Gör. Dr. Murat ÇALIŞKAN' a teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca, tercihlerimin, özgüvenimin bir ürünü olduğunu ve özgüvenimin benim en özgür kullanabileceğim varlığım olduğunu görmemi mümkün kılan babam, annem ve ablama sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

Tezimi yazarken bana manevi desteklerinden dolayı değerli arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım...

Mayıs, 2015

Sinan İNGİN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xiv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİLER	5
2.1 CsCdCl ₃ Kristali Hakkında Genel Bilgiler	5
2.2 Kristallerde Optik Aktif Merkezler	6
2.2.1 Giriş	6
2.2.2 Bir Merkezin Merkezi İyonu ile Ligandları Arasındaki Statik Etkileşim	7
2.2.2.1 Kristal Alan Teorisi	8
2.2.2.2 Moleküler Orbital Teori	9
2.2.3 Enerji Durumları ve Optik Spektroskopi (Renkserim)	12
2.2.3.1 Absorpsiyon Olasılığı	12
2.2.3.2 İzinli Geçişler ve Geçiş Kuralları	13
2.2.3.3 Polarize Geçişler	14
2.2.3.4 Kendiliğinden Emisyon Olasılığı	15
2.2.3.5 Geçiş Olasılıklarında Kristal Etkisi	16

BÖLÜM 3

NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ İYONLARI ve SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ	18
3.1 Nadir Toprak Elementleri (Lantanit) İyonları	18
3.2 Işımasız Geçişler	21
3.3 Judd Ofelt Formalizmi	24

BÖLÜM 4

GRUP TEORİ ve SPEKTROSKOPİ	27
4.1 Giriş	27
4.2 Simetri İşlemleri ve Sınıflar	28
4.3 Karakter Tabloları	31
4.4 Simetride İndirgeme ve Enerji Seviye Yarılması	34
4.5 CsCdCl ₃ İçerisindeki Ho ³⁺ İyonunun Grup Teori Açısından Değerlendirilmesi ..	34

BÖLÜM 5

YÜKSEK ENERJİYE DÖNÜŞÜM MEKANİZMASI	39
---	----

BÖLÜM 6

DENEYSEL YÖNTEM ve MATERYALLER	46
6.1 Kristal Büyütme Çalışmaları	46
6.2 X-Işınları Kırınım Difraktometresi (XRD)	48
6.3 Taramalı Elektron Mikroskopi ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (SEM-EDX)	48
6.4 UV-Vis Spektrofotometre ile Absorpsiyon Spektrumu Analizi	49
6.5 Optik Spektroskopi Ölçüm Setinde Uyarı ve Emisyon Spektrumu Analizi	51
6.5.1 Optik Spektroskopi Ölçüm Seti Temel Yapısı	51
6.5.2 Temel Ölçüm İşleyişi ve Genel Terimler	53

BÖLÜM 7

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	55
7.1 X-Işını Kırınım Difraktometresi Analiz Sonuçları	55
7.2 Taramalı Elektron Mikroskopik Analiz Sonuçları	56
7.3 UV-Vis Spektrofotometre Analiz Sonuçları	57
7.4 Optik Spektrum Setinde Yapılan Ölçüm Sonuçları	57
7.4.1 Zero-Order Ölçümleri	58
7.4.2 Emisyon Spektrumları	59
7.4.3 Uyarı (Excitation) Spektrumları	62

BÖLÜM 8

SONUÇ ve ÖNERİLER	66
-------------------------	----

KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	76

SİMGE LİSTESİ

t	Tolerans faktörü
μ	Oktahedrik faktör
r_x	X iyonunun yarıçapı
H	Hamiltonyen
P	Olasılık
p	Elektrik dipol momentı
E	Elektrik alan vektörü
μ_{if}	Kompleks vektör
B	Manyetik alan vektörü
λ	Dalgaboyu
S	Toplam spin değeri
J	Toplam açısal momentum değeri
A	Kendiliğinden emisyon olasılığı
ω_0	Dikkate alınan geçiş için temel frekans
f	Osilatör şiddeti
Γ	Gama fonksiyonu
$g(E)$	Çizgi-şekil fonksiyonu
τ	Uyarılmış durumların yaşam (bozunma) süresi

KISALTMA LİSTESİ

AMX ₃	A alkali, M metal, X halojen bileşiğı
EA	Enerji aktarımı
HID	Hızlı ışımasız durulma
<i>ID</i>	İyoniklik derecesi
IR	İnfrared (Kızıl ötesi)
MTA	Monokromatör tarama adım
NTE	Nadir toprak elementi
PMT	Photomultiplier Tube (fotoçoğaltıcı tüp)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
UV	Ultraviyole
Vis	Görünür (visible)
XRD	X-ışınları kırınım difraktometresi (X-ray diffraction)
YED	Yüksek enerjiye dönüşüm (upconversion)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 CsCdCl ₃ kristalinin yapısı	5
Şekil 2.2 AB ₆ optik merkezin gösterimi	7
Şekil 2.3 Bir oktahedral AB ₆ merkezinin moleküler orbital teorideki şematik enerji-seviye diyagramı [10]	10
Şekil 2.4 [CsCl ₆] ⁴⁻ oktahedrası için kurulan molekül orbital diyagramı [23].....	11
Şekil 3.1 LaCl ₃ içerisindeki (NT) ³⁺ iyonları için bir enerji-seviye diyagramı [32]	20
Şekil 3.2 Işımalı geçiş (a), Işımasız geçiş (b) süreci [10]	21
Şekil 3.3 Enerji boşluğuna göre, ışımasız oranın ölçülmüş değerleri	23
Şekil 3.4 LiNbO ₃ içerisindeki Nd ³⁺ iyonlarının oda sıcaklığındaki absorpsiyon spektrumu ve absorpsiyon spektrumuna karşılık gelen Dieke diyagramı ...	25
Şekil 3.5 Kristal içerisindeki üç değerlikli bir iyonun tipik absorpsiyon spektrumu, geçiş ve ortalama frekans dahil	26
Şekil 4.1 AB ₆ merkezinin z eksenini etrafında döndürülmesi	28
Şekil 4.2 Trigonal C ₃ eksenini etrafında AB ₆ merkezinin simetri elemanları	29
Şekil 4.3 C ₂ eksenini etrafındaki merkezin simetri elemanları	30
Şekil 4.4 C ₄ (001) simetri işleminin <i>p</i> orbitalleri üzerindeki etkisi (saat yönü)	32
Şekil 5.1 1966 yılından önce düşünülmüş olan iki iyon arasındaki çeşitli temel enerji transfer olayları. (a) rezonant ışımalı transfer, (b) rezonant ışımasız transfer, (c) fonon-destekli ışımasız transfer, (d) ışımasız transferin özel bir durumu olan karşı-durulma	39
Şekil 5.2 Yüksek enerjiye dönüşüm mekanizması için örnek özet şekil	40
Şekil 5.3 Uyarılmış durum absorpsiyonu YED'i	40
Şekil 5.4 Foton çıkışının şematik diyagramı	41
Şekil 5.5 Işımasız enerji transferi süreci için sıralı aşamalar	42
Şekil 5.6 Rezonant enerji transferi için verici D ve alıcı A merkezlerine ait enerji seviye gösterimi	42
Şekil 5.7 Fonon-destekli enerji transferi için verici D ve alıcı A merkezlerine ait enerji seviye gösterimi	43
Şekil 6.1 Üç sıcaklık bölmeli kristal büyütme fırını	46
Şekil 6.2 Adım motoru	47
Şekil 6.3 Büyütülen kristalin tüp içerisindeki görüntüsü	48
Şekil 6.4 Klasik karakteristik X-Işını oluşumu	48
Şekil 6.5 Işığın, madde ile etkileşime girdikten sonra şiddeti değişmesi (<i>I</i> ₀ gelen ışığın şiddeti ve <i>I</i> geçen ışığın şiddetidir)	49

Şekil 6.6	İzotropik dielektrik bir malzemenin ışık ile etkileşimi örnek grafiği	50
Şekil 6.7	Optik spektrum ölçüm seti	51
Şekil 6.8	Çalışmalarımızda kullandığımız optik spektrum ölçüm seti	53
Şekil 7.1	CsCdCl ₃ :Ho ³⁺ kristali için yapılan XRD analizlerinin sonucu	55
Şekil 7.2	Kristalin BSE görüntüsü, x-ışını enerji dağılım spektrumu ve elementlerin ağırlıkça % miktarı	56
Şekil 7.3	CsCdCl ₃ : Ho ³⁺ kristali için absorpsiyon spektrumu	57
Şekil 7.4	CsCdCl ₃ : Ho ³⁺ kristalinin Zero-Order spektrumu	58
Şekil 7.5	CsCdCl ₃ : Ho ³⁺ kristalinin bazı uyarılar altındaki emisyon grafikleri	59
Şekil 7.6	CsCdCl ₃ :Ho ³⁺ kristalinin 27541 cm ⁻¹ uyarısında 0.2 nm monokromatör tarama adım değerindeki emisyon spektrumu	60
Şekil 7.7	CsCdCl ₃ :Ho ³⁺ kristalinin 22167 cm ⁻¹ uyarısında 1 nm monokromatör tarama adım değerindeki emisyon spektrumu	61
Şekil 7.8	CsCdCl ₃ :Ho ³⁺ kristalinin 22167 cm ⁻¹ uyarısında 0.2 nm monokromatör tarama adım değerindeki emisyon spektrumu	61
Şekil 7.9	CsCdCl ₃ : Ho ³⁺ (% 1) kristalinin farklı dedeksiyonlar altındaki uyarı spektrumları	63
Şekil 7.10	CsCdCl ₃ : Ho ³⁺ (% 1) kristalinin farklı dedeksiyonlar altındaki uyarı spektrumlarının 20000-25000 cm ⁻¹ bölgesinin yakınlaştırılmış hali	63
Şekil 7.11	CsCdCl ₃ : Ho ³⁺ (% 0.9) kristalinin farklı dedeksiyonlar altındaki uyarı spektrumları	64
Şekil 8.1	CsCdCl ₃ : Ho ³⁺ kristalinin Zero-Order spektrumu ve geçişler	67
Şekil 8.2	Sinyallere karşılık gelen geçiş diyagramı (zero-order)	68
Şekil 8.3	CsCdCl ₃ : Ho ³⁺ kristalinin yaklaşık 27541 cm ⁻¹ uyarısı altındaki emisyon spektrumu	69
Şekil 8.4	CsCdCl ₃ : Ho ³⁺ kristalinin yaklaşık 17020 cm ⁻¹ dedeksiyonu altındaki uyarı spektrumu	69
Şekil 8.5	CsCdCl ₃ kristalindeki Ho ³⁺ iyonlarının enerji seviyeleri	71

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 CsCdCl_3 kristalinin kristal yapısı ve optik özellikleri [23]	6
Çizelge 4.1 Kristallerdeki nokta simetri grupları	30
Çizelge 4.2 Moleküllere uygulanan simetri elemanları ve simetri işlemleri [23]	31
Çizelge 4.3 (4.3) eşitliğinin simetri dönüşümünün orbitallere etkisi	33
Çizelge 4.4 O_h grubu için bir karakter tablosu	33
Çizelge 4.5 C_{3v} simetri grubu karakter tablosu	35
Çizelge 4.6 D_{3d} simetri grubu karakter tablosu	35
Çizelge 4.7 C_{3v} simetri grubu D_j dönüşümlü karakter tablosu (saat yönü)	36
Çizelge 4.8 D_{3d} simetri grubu D_j dönüşümlü karakter tablosu (saat yönü)	36
Çizelge 4.9 C_{3v} simetri grubu için D_j temsil değerleri	37
Çizelge 4.10 D_{3d} simetri grubu için D_j temsil değerleri	37
Çizelge 4.11 C_{3v} simetri grubu elektrik dipol dönüşümlü karakter tablosu	38
Çizelge 4.12 D_{3d} simetri grubu elektrik dipol dönüşümlü karakter tablosu	38
Çizelge 8.1 Zero-Order Uyarı ölçümünde elde edilen sinyaller ve karşılık gelen geçişler	67
Çizelge 8.2 Elektronik enerji seviyeleri ve geçişlerinin tablo gösterimi	70

**Ho³⁺ KATKILI CsCdCl₃ KRİSTALİNDE YÜKSEK ENERJİYE DÖNÜŞÜM
MEKANİZMASININ ARAŞTIRILMASI**

Sinan İNGİN

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Rıza DEMİRBİLEK

Eş Danışman: Öğr. Gör. Dr. Murat ÇALIŞKAN

C_{3v} ile D_{3d} simetrilerini birlikte barındıran AMX₃ yapısındaki CsCdCl₃ kristali, bağlaşım yapısı bakımından katkı iyonu ile barındırıcı kristal örgüsü etkileşimini inceleme konusunda, gerek enerji transferi gerekse yüksek enerjiye dönüşüm mekanizmasının araştırılması için kullanılabilir bir kristaldir.

Bu çalışmada, Ho³⁺ katkılı CsCdCl₃ kristalleri Bridgman-Stockbarker metoduyla büyütülmüş, optik spektrum ölçüm setinde düşük sıcaklıkta emisyon ve uyarı spektrumları alınmıştır. Elde edilen sonuçlar grup teori (simetri yasaları) dikkate alınarak incelenmiş ve deneysel imkânlarımızın elverdiği ölçüde, bu kristalde Ho³⁺ iyonuna ait enerji seviyeleri belirlenmiş, enerji transfer ve yüksek enerjiye dönüşümün varlığı hakkında bazı testler yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda CsCdCl₃ kristalinde Ho³⁺ iyonunun kabaca enerji seviyeleri belirlenmiştir, ancak teknik imkânlar dâhilinde her bir merkezi birbirinden ayıracak hassasiyette seviyelerin belirlenmesi mümkün olmamıştır. Diğer taraftan bir enerji seviyesi için kristal örgü ile Ho³⁺ iyonu arasında enerji transferi olduğuna dair net bir sinyal gözlemlenirken Xe-Lamba ve power LED'ler kullanılarak yapılan denemelerde herhangi bir yüksek enerjiye dönüşüm sinyali gözlenememiştir.

Anahtar Kelimeler: AMX₃ kristalleri, CsCdCl₃, Ho³⁺, emisyon ve uyarı spektrumu, elektronik enerji seviyeleri, enerji transferi, yüksek enerjiye dönüşüm.

**INVESTIGATION OF UPCONVERSION MECHANISM IN
Ho³⁺ DOPED CsCdCl₃ CRYSTAL**

Sinan İNGİN

Department of Physics

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Rıza DEMİRBİLEK

Co-Adviser: Lecturer Dr. Murat ÇALIŞKAN

CsCdCl₃ crystal belongs to the perovskite type AMX₃ family, has got a suitable array structure in terms of investigation for both energy transfer and upconversion processes in subject of the interactions between dopant ion and host crystal lattice and this crystal contains both C_{3v} and D_{3d} symmetry properties together.

In this study, Ho³⁺ doped CsCdCl₃ crystal has been grown by Bridgman-Stockbarger method, and its emission and excitation spectrums are taken on the optical spectroscopy measurement setup in our laboratory. The results obtained from our measurements are analyzed by using group theory, and as long as our opportunities permit, electronic energy levels of Ho³⁺ ions in this crystal are determined. Some tests are performed in terms of investigation energy transfer and upconversion mechanism. Hereby, energy levels of the Ho³⁺ in CsCdCl₃ crystal are determined roughly, but a separation of the energy levels of every center was not possible within our experimental possibilities. On the other hand, is a clear signal between the electronic energy levels of the crystal lattice and an energy level of the Ho³⁺ ion identified which proves an energy transfer; but no signal is detected about an upconversion process.

Keywords: AMX₃ crystals, CsCdCl₃, Ho³⁺, emission and excitation spectrum, electronic energy levels, energy transfer, upconversion.

1.1 Literatür Özeti

[MX₆] oktahedraları kenar bağlaşımlı, köşe bağlaşımlı, yüzey bağlaşımlı ya da hem yüzey hem de köşe bağlaşımlı dizilimler sonucu AMX₃ (A: Alkali, M: Metal, X: Halojen) (A=Cs, Rb; M= Cd, Mg, Ni ... ve X= Cl, Br, I) yapısında bir kristal oluşturabilir. Bu oktahedraların köşe bağlaşımlı dizilmeleri sonucu oluşan yapıya perovskit yapı denir. AMX₃ türü kristaller kübik perovskit (CaTiO₃), hegzagonal Perovskit (CsNiCl₃) ve triclorocadmat (NH₄CdCl₃) olmak üzere üç yapı ailesinden oluşur ve bunların çeşitli varyantları da mevcuttur [1-4].

Tek boyutlu (hemen hemen) yapıya sahip olmaları nedeniyle, bazı AMX₃ kristalleri bir iyon ile katkılanması durumunda, host kristal ile katkı iyonu arasındaki etkileşimleri incelemek için iyi bir örnek oluşturur. Örneğin zincirvari yapısı nedeniyle CsCdBr₃ kristali böyle bir kristal olup, nadir toprak element-iyonlarının iyon - iyon etkileşimi, katkı iyon – barındırıcı (host) kristal etkileşimi, enerji aktarım ve yüksek enerjiye dönüşüm (up-conversion) süreçlerinin açıklanmasında örnek teşkil etmiştir [5-8]. Merdivenimsi sütunlar halinde dizilim gösteren CsCdCl₃ kristali de CsCdBr₃ ile akraba olduklarından dolayı yukarıda değinilen konular için araştırmaya değer bir kristaldir. Bu araştırma CsCdCl₃ kristali için yeni bilgiler üretebilir, var olan literatür bilgilerini teyid edebilir ya da onları zenginleştirebilir olmasının yanında bu iki kristal arasında bir bilgi bağı oluşturmaları açısından da önemli görünmektedir.

Üç değerlikli Nadir Toprak Elementlerinin (NT³⁺ elementleri) 5p kabuklarının dolu olması nedeniyle 4f kabuklarının perdelenmesi, bu elementlerin keskin elektronik geçişler göstermesini sağlar. Bu iyonlar maddelere katkıldığında, sözü edilen perdelenme

nedeniyle hemen hemen serbest iyonmuş gibi geçişler gösterir. Geçişlerde temel bir kural olan parite şartı, aynı kabuk içinde geçişlerin olmayacağını öngörür. Ancak; bu iyonlarda $5d-4f$ durumlarının karışımı sonucu olarak bu kuralın geçerlilik şartları bir miktar bozulur ve geçişler mümkün olur [9-12].

Lazer kristalleri ve doğrusal olmayan optik kristaller gibi katı malzemeler için önemli olan özelliklerden biri, katkılanmış iyonların (nadir toprak elementleri, geçiş elementleri) birbirleriyle ve bu iyonların içinde bulundukları barındırıcı yapı ile etkileşimleridir. Bu etkileşimler; optik soğurma (absorpsiyon), optik ışıma (emisyon), yüksek enerjiye dönüşüm (up-conversion), hızlı ışımsız durulmalar (nonradiative relaxations) ve enerji aktarımı (energy transfer) süreçlerini doğururlar [9]. Bunun, yüksek enerjiye dönüşüm (up-conversion) lazerleri [13,14], daha etkin güneş pili malzemesi gibi pek çok uygulama alanı vardır [15-19].

Enerji transferi (enerji aktarımı – EA) genel olarak, uyarılmış bir merkezin, sahip olduğu enerjisini komşuluğunda bulunan diğer bir merkeze (iyona ya da barındırıcı örgüye) aktararak temel duruma geri dönmesi olayıdır.

Herhangi bir enerjiye sahip fotonu soğuran bir kristal, soğurduğu fotonların enerjisinden daha yüksek bir enerjide foton yayımlayabilir. Yüksek enerjiye dönüşüm (upconversion - YED) olarak bilinen bu olay genel olarak kristalin gelen ışığı daha yüksek enerjili (daha kısa dalga boyunda) ışığa çevirmesi olarak tanımlanır. Bu durumda kristal içerisine katkılanmış iyonun uyarılmış bir enerji seviyesinden daha yüksek enerjiye sahip bir elektronik seviyeden ışıma gerçekleşir [10,20]. Bunun yanında hızlı ışımsız durulma (HID), bir katkı iyonunun uyarılmış bir elektronik seviyeden, fononlarla köprülenemeyen daha düşük enerjili bir seviyeye çok hızlı ($<\mu s$) geçiş olarak ele alınmaktadır. Örneğin nadir toprak elementleri için fononlarla köprüleme en fazla 5-7 fononla mümkün olmaktadır. Oysaki HID daha büyük enerji aralıklarını kapsar bu ise ancak kristal örgü elektronik enerji seviyelerinin devreye girmesi ile mümkün olur [21,22].

$CsCdCl_3$ kristali ile katkılı olduğu iyon ile etkileşimini incelemek için yapılan çalışmalar mevcuttur. $CsCdCl_3$ kristalinin elektronik enerji seviyeleri belirlenmiş ve katkı iyonları ile olası örgü etkileşimleri hakkında öngörülebilir bilgiler kazanılmıştır [3,9,23]. Holmium iyonu, değinilen etkileşimi incelemek için iyi bir örnek olabilir, çünkü $4f$ enerji

seviyelerinin güçlü emisyonları sayesinde benzer kristal olan CsCdBr₃ kristalinde iyi sonuç vermiştir [24,25].

Jana ve arkadaşları tarafından Pr³⁺, Eu³⁺, Nd³⁺ katkılı CsCdCl₃ kristalleri büyütülmüş ve spektroskopik ölçümleri yapılarak bu katkı iyonlarının barındırıcı kristal içerisindeki aldıkları yerler ve kristal alan değişkenleri belirlenmiştir. Fakat bu çalışmada emisyon ve uyarı spektrumları ayrıntılı olarak incelenmemiştir [26,28].

Sobczyk ve arkadaşlarının CsCdCl₃ kristaline U³⁺ katkılayarak yaptıkları çalışmada, IR (infrared) bölgesinde yoğun U³⁺ emisyonu gözlemlemişler ve böylece uranyum katkılanmış CsCdCl₃ kristalinin iyi bir lazer aktif malzemesi olabileceğini göstermişlerdir [29].

Pelle ve arkadaşları Pr³⁺ katkılı CsCdCl₃ kristalini incelemiş ve kristaldeki katkı iyonlarının oluşturduğu birkaç farklı optik merkez tespit etmişlerdir. Bunun yanında turuncu ışıkla incelenen yüksek enerjiye dönüşüm mekanizması sonucunda, etkin bir yüksek enerjiye dönüşüm gözlemleyememişlerdir [30].

1.2 Tezin Amacı

NT³⁺ elementi katkılı AMX₃ yapılı kristalin büyütülerek, optik spektroskopik incelemeleri yapıldığında gelecekte kristal üretimi ve malzeme içeriği bilgisi bakımından faydalı olabilecek sonuçlar elde edilebilir. Bu tür araştırmalar ile bahsedilen kristal için, düşük sıcaklıklarda absorpsiyon, emisyon, uyarı spektrumları elde edilir ve bunlardan hareketle, elektronik enerji seviyeleri, enerji aktarımı ve yüksek enerjiye dönüşüm mekanizmasının belirlenmesi gibi bir çok konu aydınlatılabilir.

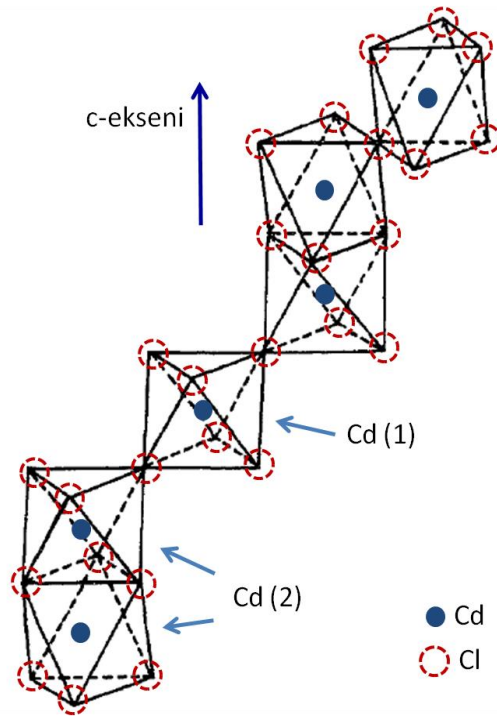
Bu doğrultuda tezin amacı, Ho³⁺ iyonu katkılı CsCdCl₃ kristalleri büyütülerek, üzerinde düşük sıcaklıkta (yaklaşık 5 K) optik spektroskopik yöntemlerle inceleme yaparak, Ho³⁺ iyonunun bu kristalde sahip olduğu elektronik enerji seviyelerinin kabaca belirlenmesi ve bu doğrultuda enerji transfer ve yüksek enerjiye dönüşüm olaylarının gözlenip gözlenmeyeceğinin öğrenilmesi amaçlanmaktadır.

1.3 Hipotez

Literatür bilgisi dâhilinde, CsCdCl_3 kristalinin geniş band uyarı spektrumunda yaklaşık $27000\text{-}40000\text{ cm}^{-1}$ değerleri arasındaki bölgede bir geniş band dedeksiyonu görülmüştür. Uyarılan iyon çiftlerinin toplam enerjisi, barındırıcı kristalin de-lokale seviyelerine denk geliyorsa; enerji, hareket eden elektronlar aracılığı ile yapının elektronik enerji bandı içinde dağılır ve katkı iyonlarına aktarılmaz. Bunun sonucu olarak YED emisyonu ya çok zayıf gözlenir ya da hiç gözlenmez [4]. Bu bilgiler doğrultusunda, $^5\text{I}_6$ ve $^5\text{I}_5$ seviyeleri arasındaki enerji değerlerinde dedeksiyonlar yapılarak, CsCdCl_3 kristalinin de-lokale seviyeleri dışındaki bölgede bir YED emisyonu gözlemlenebileceği düşünülmektedir.

2.1 CsCdCl₃ Kristali Hakkında Genel Bilgiler

CsCdCl₃ kristali, P6₃/mmc uzay grubuna dâhildir ve hegzagonal bir örgüye sahiptir. Bu kristaldeki Cd²⁺ iyonları, iki farklı yerde konumlanırlar. Birinci konum için D_{3d} nokta simetri grubu ve ikinci konum için C_{3v} nokta simetri grubu geçerlidir. İki kısımda da Cd²⁺ iyonları, Cl⁻ iyonları tarafından çevrelenir. Şekil 2.1' de CsCdCl₃ kristalinin yapısı görülmektedir.



Şekil 2.1 CsCdCl₃ kristalinin yapısı

CsCdCl_3 kristali, hegzagonal perovskit AMX_3 (A: Alkali; M: Metal; X: Halojen) kristal yapısındadır. Bu yapıdaki kristaller, tek boyutlu zincirvari bir yapıya sahiptir. Öyleki, metal ve halojen iyonlarından oluşan oktahedrarlar zincirleri, aralarında alkali iyonları olmak üzere sütun gibi yan yana dizilerek oluşabilecekleri gibi; bu sütunlar merdivene benzer yapıda da oluşabilir [4,9]. Şekil 2.1' de görüldüğü gibi CsCdCl_3 son değinilen yapıdadır.

Çizelge 2.1 CsCdCl_3 kristalinin kristal yapısı ve optik özellikleri [23]

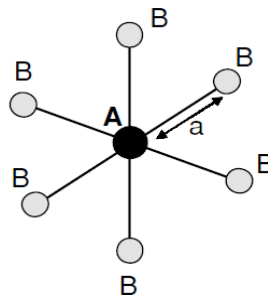
Birim hücredeki molekül sayısı	6 molekül
Lokal simetrisi	$D_{6h}^4 (P6_3/mmc)$ D_{3d}, C_{3v}
Örgü sabitleri	$a=b=7.418 \text{ \AA}$, $c=18.39 \text{ \AA}$
Birim hücre hacmi	1011.94
Doluluk oranı	0.58
Erime sıcaklığı	(CsCl : 645°C , CsCl_2 : 568°C), $\approx 680^\circ\text{C}$

2.2 Kristallerde Optik Aktif Merkezler

2.2.1 Giriş

İnorganik malzemelerin birçok optik özelliği ve uygulaması, optik aktif merkezlerin varlığına dayanır. Bu merkezler, büyütülen kristalin içerisine dâhil edilmiş bir katkı iyonundan ya da çeşitli metotlarla oluşturulmuş örgü kusurlarından (renk merkezleri) meydana gelir.

Bir merkezin optik özellikleri, katkı iyonunun tipine bağlı olmasının yanında, bu iyonun katkılандığı yerin örgüsüne de bağlıdır. Örneğin, Al_2O_3 (ruby lazer) kristallerin içerisindeki Cr^{3+} iyonu, 694.3 nm ve 692.8 nm 'de keskin emisyon çizgilerine sahipken, aynı iyon BeAl_2O_4 (aleksandrit lazer) kristallerine katkılандığında 700 nm etrafında merkezli geniş bir emisyon bandı oluşturur.



Şekil 2.2 AB_6 optik merkezin gösterimi

Şekil 2.2' de örnek bir merkez gösterilmiştir. Merkez, katkı iyonu A ve etrafına a kadar uzaklıkla düzenli dizilmiş B örgü iyonlarından (ligand iyon), AB₆ olarak bir yalancı-molekül (pseudo-molecule) oluşturmuştur ve oktahedral dizilime sahiptir. Burada;

A: Katkı iyonu (merkez iyon) ve

B: merkez iyonunda a mesafe uzaklıkta düzenli sıralanmış olan örgü iyonu (ligand iyon) olarak verilmiştir. B örgü iyonları, şekilde görüldüğü gibi bir oktahedralin köşelerine yerleşmiştir.

2.2.2 Bir Merkezin Merkezi İyonu ile Ligandları Arasındaki Statik Etkileşim

AB₆ merkezinin optik absorpsiyon ve emisyon bandlarını hesaplamak için, öncelikle Schrödinger denklemini çözüp E_i enerji seviyelerini belirlemek gerekir.

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (2.1)$$

Burada H , merkezdeki valans elektronlarının farklı etkileşimlerini kapsayan Hamiltonyen'i ve Ψ_i , merkezin özfonksiyonlarını temsil etmektedir. Böyle bir merkezin kendine özgü tipine bağlı olarak, Schrödinger denklemini çözmek için iki farklı metot kullanılır; kristal alan teorisi ve moleküler orbital teori.

2.2.2.1 Kristal Alan Teorisi

Kristal alan teorisinde, A merkez iyonuna ait valans elektronlarının ve örgü etkisinin, B iyonları tarafından oluşturulan elektrostatik alan etkisi altındaki durumu düşünülür.

Bu durumda Hamiltonyen;

$$H = H_{FI} + H_{CF} \quad (2.2)$$

olarak yazılır. Burada, H_{FI} A serbest iyonuna ait Hamiltonyen'i, H_{CF} ise A iyonunun valans elektronları ile B iyonlarının oluşturduğu elektrostatik kristal alan etkileşimine ait Hamiltonyen'i temsil eder.

Kristal alan Hamiltonyen'i şu biçimde yazılabilir:

$$H_{CF} = \sum_{i=1}^N eV(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (2.3)$$

Burada eV , A iyonunun i. valans elektronunun $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ altı adet B iyonu tarafından oluşturulan küresel koordinatlardaki potansiyel enerjisini, N ise tüm valans elektronların sayısını ifade eder.

(2.2) eşitliğindeki terimleri ayrı ayrı incelersek:

$$H_{FI} = H_0 + H_{ee} + H_{SO} \quad (2.4)$$

olarak yazılır. Burada H_0 ; merkezi alan Hamiltonyeni (valans elektronları üzerinde etkili olan çekirdek kaynaklı elektrik alan etkisi ile oluşan), H_{ee} ; valans elektronları arasındaki Coulomb etkileşiminden dolayı oluşan etkileşim Hamiltonyeni, H_{SO} ; tüm valans elektronları üzerinden toplanan spin-orbital etkileşim Hamiltonyeni ifade eder.

Kristallerde, kristal alanı ile iyon etkileşimini ifade eden H_{CF} 'nin büyüklüğüne göre, (2.1) denkleminin çözümü için farklı yaklaşımlar kullanılabilir:

Zayıf kristal alan: $H_{CF} \ll H_{SO}, H_{ee}, H_0$. Bu durumda, A serbest iyonunun enerji seviyeleri, kristal alan tarafından hafifçe pertürbe olur. H_{CF} , $^{2S+1}L_J$ durumları üzerinden pertürbasyon Hamiltonyen'i olur. Bu yaklaşım genelde, atom numarası 58 (Ce) -70 (Yb) arasında değişen üç değerlikli nadir toprak iyonlarında $4f$ valans elektronları, $5s^2 5p^6$ dış elektronları tarafından perdelendiğinden dolayı, bu iyonların enerji seviyelerini belirlemede, dolmamış kabuğu $5f - 6d$ olan ve atom numarası 90 (Th) dan büyük olan aktinitlerde kullanılır.

Orta dereceli kristal alan: $H_{SO} \ll H_{CF} < H_{ee}$. Bu durumda, kristal alan, spin-orbital etkileşiminden büyüktür fakat valans elektronları arasındaki etkileşimden de küçüktür. Burada kristal alan, ^{2S+1}L terimleri üzerinde bir pertürbasyona neden olur. Bu durumda kristal alan LS kutuplarını ortadan kaldırır. Dolmamış kabuğu $3d$ olan ve atom numarası 21 (Sc) – 29 (Cu) olan demir grubuna ait atomlar, bu yaklaşım altında ele alınırlar.

Kuvvetli kristal alan: $H_{SO} < H_{ee} < H_{CF}$. Bu durumda, kristal alan terimi, spin-orbital ve elektron-elektron etkileşiminden daha büyüktür. Bu sebeple, kristal alan bireysel elektronların açıl momentum çiftlerini ortadan kaldırır. Bu durumda, kristal alan pertürbasyonun matris elemanlarını değerlendirmek için özfonksiyonların determinantı kullanılabilir. Dolmamış kabuğu $4d$ olan ve atom numarası 40 (Zr) – 47 (Ag) arasında olan Palladyum grubu ve dolmamış kabuğu $5d$ olan, atom numarası 72 (Hf) – 79 (Au) arasında olan Platinyum grubu, bu yaklaşımda ele alınır [10,41,42].

2.2.2.2 Moleküler Orbital Teori

Moleküler orbital teori, valans elektronun belirli bir iyonu ait olmadığı düşünölen durumlardaki optik merkezin enerji seviye yapısını yorumlama amaçlı uygulanan yarı deneysel bir yöntemdir. Kovalent bağla oluşın moleküllerin molekül orbitalleri şematik olarak belirlenebilir. Buna göre, AB₆ iyonundaki valans elektronları A ve B iyonları tarafından paylaşılır. Bu yaklaşım, AB₆ yalancı-molekülün (pseudo-molecule) Ψ_A ve Ψ_B bireysel atomik orbitallerin çeşitli kombinasyonlarından, Ψ_{MO} moleküler orbitallerinin hesaplanmasına dayanır.

AB₆ merkezinin moleküler orbitalleri; Ψ_{MO} , kolaylıkla şu şekilde yazılabilir:

$$\Psi_{MO} = N(\Psi_A + \lambda\Psi_B) \quad (2.5)$$

Burada N; normalizasyon ve λ ; karmalık (mixing) katsayısıdır. Bu MO (moleküler orbital) fonksiyonları, (2.1) Schrödinger eşitliğinin yaklaşık çözümüdür ve gözlemlenebilir niceliklerle hesaplanıp, deneysel sonuçlarla karşılaştırılabilir.

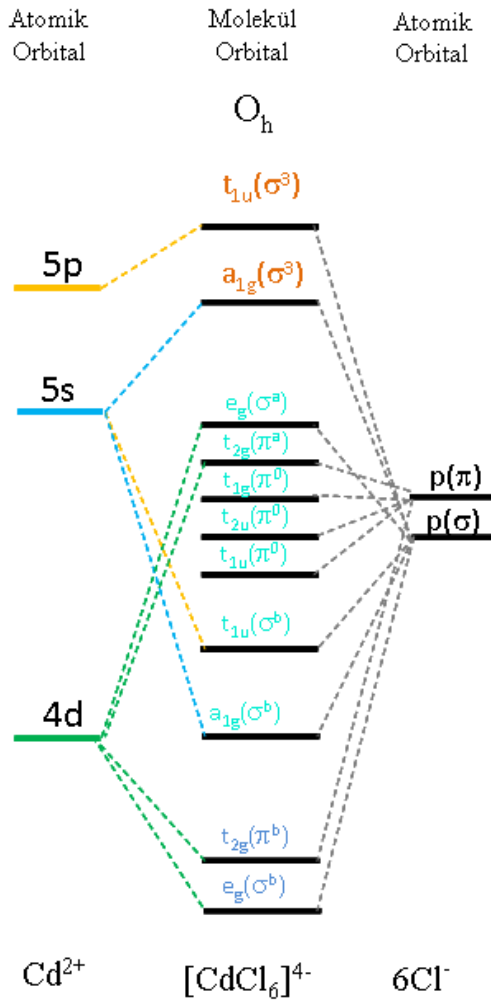
Şekil 2.3' de AB₆ oktahedral merkezi için bir MO enerji seviye gösterimi verilmiştir. Burada, bir geçiş metali olan A, katyonik iyon ve B, anyonik iyondur. Molekülün farklı MO ve enerji seviyeleri, A iyonlarının 3d, 4s, 4p dış atomik orbitalleri (sol kısımdaki) ve B iyonlarının p,s atomik orbitalleri (sağ kısımdaki) ile belirlenir.

atomik orbitallerin enerji seviyelerinden daha yüksek enerjiye sahip olanlarına anti bağ denir ve σ^* , π^* ile gösterilirler.

Molekül orbital modelinin uygulanabilmesi ancak kovalent bağ yapısına sahip sistemlerde mümkündür. Bunun için kristallerde bu modelin uygunluğu söz konusu merkezi oluşturan iyonların kurdukları bağın iyoniklik derecesi önemli bir parametredir.

Literatür bilgilerinde görüldüğü üzere [23], CsCdCl_3 için iyonlar arası iyoniklik derecesi Cs-Cl için 0.754 ve Cd-Cl için 0.417 hesaplanmıştır. Bu değerlerle CdCl_6 oktahedraların kovalent karakterde bağ yaptıkları söylenebilir ve bundan ötürü molekül orbital modeli uygulanabilir.

Bu düşünce ile CsCdCl_3 kristalinde $[\text{CdCl}_6]^{4-}$ oktahedraları için oluşturulmuş molekül orbital diagramı Şekil 2.4' de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 $[\text{CdCl}_6]^{4-}$ oktahedrası için kurulan molekül orbital diyagramı [23]

2.2.3 Enerji Durumları ve Optik Spektroskopi (Renkserim)

Katı malzemelerde optik spektrum, optik aktif merkezlerin enerji seviyeleri arasındaki geçişlerin gözlemlenmesi ve bunların kaydı ile elde edilir.

2.2.3.1 Absorpsiyon Olasılığı

Bir sistemde bir ilk i durumundan, bir son f durumuna olan optik geçiş olasılığı P_{if} , $|\langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle|^2$ ile orantılıdır. Burada, matris elemanları olan Ψ_i ve Ψ_f , temel ve uyarılmış enerji durumlarının özfonksiyonlarını ve H , gelen ışık ile sistem (merkezin valans elektronları) arasındaki etkileşim Hamiltonyen'ini temsil eder. Optik geçişlerde söz konusu ışık olduğundan genelde, H , gelen dalga'nın sahip olduğu ω frekansı ile zamanın sinüzoidal bir fonksiyonu olarak kabul edilir.

$$H = H^0 \sin \omega t \quad (2.6)$$

Bu etkileşim Hamiltonyen'i zamanın bir fonksiyonu olduğundan söz konusu geçiş olasılığının hesaplanması için bundan sonraki aşama, zamanla değişen etkileşime maruz bırakılan basit iki-seviyeli merkez için zamana bağlı pertürbasyon uygulamaktır. Bu hesabın sonucunda P_{if} geçiş olasılığı;

$$P_{if} = \frac{\pi}{2\hbar^2} |H_{if}^0|^2 \delta(\Delta\omega) \quad (2.7)$$

olarak bulunur. Burada, $H_{if}^0 = \langle \Psi_f | H^0 | \Psi_i \rangle$ ve $\delta(\Delta\omega) = \delta(\omega - \omega_0)$, $\omega = \omega_0$ uygun frekansın gelen monokromatik ışınması için mümkün olan geçişleri gösterir.

Eğer geçiş bir elektrik dipol ortamında değerlendirilirse; etkileşim Hamiltonyen'i $H = \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$ şeklinde yazılabilir. Burada; $\mathbf{p}$, elektrik dipol momenti ve $\mathbf{E}$, ışınmanın elektrik alanıdır. Elektrik dipol moment, $\mathbf{p} = \sum_i e \mathbf{r}_i$ ile ifade edilir. Burada, $\mathbf{r}_i$, i . valans elektronun pozisyonudur.

Elektromanyetik dalga'nın dalgaboyu, atomik hacim içindeki elektrik alan değişmeyecek ve $\mathbf{E}(0, t) = \mathbf{E}_0 \sin \omega t$ olacaktır. Bu durumda, $\mathbf{E}_0$ ilgili iyon veya atomun konumundaki değer olmak üzere;

$$H_{if}^0 = \mathbf{E}_0 \cdot \boldsymbol{\mu}_{if} \quad (2.8)$$

yazılabilir. Buradan;

$$\mu_{if} = \langle \Psi_f | e\mathbf{r} | \Psi_i \rangle = e \int \Psi_f^* \mathbf{r} \Psi_i dV \quad (2.9)$$

elektrik dipol momentin matris elemanı elde edilir.

Eğer, $\mathbf{E}_0$ ve μ_{if} arasındaki açıya θ dersek, (2.7) eşitliğinin kare matris elemanı;

$$|H_{if}^0|^2 = E_0^2 |\mu_{if}|^2 \cos^2 \theta \quad (2.10)$$

elde edilir. Burada, μ_{if} kompleks vektör olmak üzere, $|\mu_{if}|^2 = \mu_{if}^* \cdot \mu_{if}$ dir.

Gelen dalganın, μ_{if} vektörleri $\mathbf{E}_0$ a göre rastgele yönelim göstermiş olan merkezler ile etkileştiğini varsayarsak; (2.10) eşitliğinin olası yönelimler üzerinden ortalamasını alabiliriz. $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ olduğunu hesaba katarsak; $\langle |H_{if}^0|^2 \rangle = \frac{1}{3} E_0^2 |\mu_{if}|^2$ ifadesini elde ederiz. Sonuç olarak, (2.7) eşitliği, iki-seviyeli merkezin absorpsiyon olasılığına ait ayrıntı ifadelerini de ekleyerek yeniden yazabilir:

$$P_{if} = \frac{\pi}{3n\varepsilon_0 c_0 \hbar^2} I |\mu_{if}|^2 \delta(\Delta w) \quad (2.11)$$

Burada; $I = \frac{1}{2} n\varepsilon_0 c_0 E_0^2$ gelen ışının şiddeti, c_0 ışığın boşluktaki hızı, n ortamın kırılma indisi ve ε_0 boşluğun dielektrik sabitidir.

(2.11) eşitliği, absorpsiyon olasılığının, gelen ışının şiddetine ve μ_{if} matris elemanına bağlı olduğunu gösterir. $|\mu_{if}| = |\mu_{fi}| = |\mu|$ olduğu açıkça görülebilir ve böylece i ve f olmak üzere belirlenmiş iki enerji seviyesi arasındaki absorpsiyon olasılığının, f ve i seviyeleri arasındaki uyarılmış emisyonların olasılığına eşit olduğu sonucuna varılmaktadır [10]:

$$P_{if} = P_{fi} = P \quad (2.12)$$

2.2.3.2 İzinli Geçişler ve Geçiş Kuralları

(2.11) ve (2.12) eşitliklerinden anlaşılaçağı üzere; özel geçiş olasılıkları, elektrik dipol matris elemanı μ 'ye bağlıdır ((2.9) eşitliği). Elektrik dipol elemanı ile gelen ışının elektrik alanı arasındaki etkileşimin ortaya çıkardığı bu geçişler, elektrik dipol geçişleri olarak adlandırılır. Elektrik dipol geçişleri, $\mu \neq 0$ durumunda söz konusudur.

$\mu \neq 0$ durumunda, (2.9) eşitliğindeki r terimi tek pariteye sahiptir. Bu sebeple, Ψ_i ve Ψ_f aynı pariteli olduğunda, μ matris elemanı sıfıra eşittir. Aslında (2.9)'daki integral eşitliği, r ve $-r$ noktalarındaki iki katkının toplamı olarak yazılabilir. Aynı pariteye sahip dalga fonksiyonları için bu katkılar eşit fakat zıt olduğundan $\mu = 0$ olur. Sonuç olarak elektrik dipol geçişleri, ilk ve son konumların zıt pariteli olduğu durumlarda izinli, eşit pariteli olduğu durumlarda ise yasaktır.

Elektrik dipol geçişlerinin yasaklı olduğu durumlarda da, manyetik dipol geçişi vasıtasıyla absorpsiyon ve emisyon bantları görülme imkanı bulunmaktadır. Bu durum, ilgili optik merkez ile gelen ışının manyetik alanı arasındaki etkileşimi nedeniyle oluşmaktadır. Etkileşim Hamiltonyeni artık $H = \mathbf{u}_m \cdot \mathbf{B}$ olarak yazılabilir. Burada $\mathbf{u}_m$, gelen ışının manyetik dipol momenti ve $\mathbf{B}$ manyetik alanıdır.

Manyetik dipol geçişleri, elektrik dipol geçişlerinden çok daha zayıftır (yaklaşık 10^{-6} katı). Yine de ışımalı geçişler, elektrik dipol süreci tarafından yasaklı olduğu durumlarda manyetik dipol etkileşimi aracılığı ile gerçekleşebilir. Aslında manyetik dipol moment, çift pariteli bir fonksiyondur böylece manyetik dipol geçişleri, farklı pariteli durumlar dışında aynı pariteli durumlar için izinlidir. Örneğin, Ti^{3+} iyonunun $3d \rightarrow 3d$ geçişleri, elektrik dipol bakımından yasaklıdır fakat $\ell=2$ durumundaki aynı pariteye sahip durumlar için manyetik dipol süreci etkisinde, geçiş mümkün olur. Benzer durum nadir toprak elementleri için de geçerlidir.

Bu konudan özetle, serbest iyonların elektronik konfigürasyonları (s,p,d,f,...) arasındaki geçiş kuralarını açıklamak gerekirse:

- ^{2S+1}L kısımları (toplam spin S , toplam orbital açısal momentumu L) için geçişli izinler: $\Delta S=0$ ve $\Delta L \neq 0$.
- $^{2S+1}L_J$ durumları ($J=L+S$) için geçiş kuralı $\Delta J=\pm 1,0$, fakat $J=0$ yasaklı.

2.2.3.3 Polarize Geçişler

Polarize geçişler için, gelen ya da yayılan ışığın polarize olduğundaki absorpsiyon ya da emisyon süreci düşünülür, yani elektrik vektörü $\mathbf{E}$ belirli bir doğrultuda titreştiği durumdur. Bu doğrultunun, geçişlerin dikkate alındığı merkezin ana simetri eksenine (örneğin x eksenine) paralel olduğunu varsayalım. Elektrik dipol geçişinin izinli olduğunu

düşünürsek, ışık ve merkez arasındaki Hamiltonyen, $H = \mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = p_x E$ olarak yazılır. Bundan dolayı matris elemmanı (2.9), $\langle \Psi_f | ex | \Psi_i \rangle$ olarak yazılmalıdır. Elektronik durumların doğası gereği bu durum olabilir, örneğin, $\langle \Psi_f | ey | \Psi_i \rangle$ matris elemmanı sıfır değilken, $\langle \Psi_f | ex | \Psi_i \rangle$ sıfırdır. Bu demek oluyor ki $|\Psi_i\rangle$ ve $|\Psi_f\rangle$ durumları arasındaki optik bir geçişte, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{y}$ polarize ışık absorbe olurken, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{x}$ ışığı absorbe olmayacaktır. Aslında eşitlik (2.11) de verilmiş olan tüm absorpsiyon ya da emisyon olasılığı P_{if} , tüm izinli polarizasyonların toplamını içerir.

$$P_{if} = (P_{if})_x + (P_{if})_y + (P_{if})_z \quad (2.13)$$

Burada $(P_{if})_x$, $(P_{if})_y$ ve $(P_{if})_z$ terimleri absorpsiyon ya da emisyon olasılıklarıdır ve merkezin sırasıyla x,y ve z eksenleri boyunca olan elektrik alanı ile birliktedir. Kristaldeki merkezler için bu olasılıklarının değerlendirilmesi karmaşıktır.

2.2.3.4 Kendiliğinden Emisyon Olasılığı

(2.11) eşitliğinde verilen absorpsiyon olasılığı P_{if} , basit iki seviyeli sistem için kullanılabilir. (2.12) eşitliği ise kendiliğinden emisyon olasılığını (P_{fi}) verir. Buna ek olarak biliyoruz ki sistem bir kere uyarıldığında, iki enerji seviyesinin arasındaki aralığa karşılık gelen enerji ile birlikte bir foton yayımlayarak, temel duruma kendiliğinden geçebilir. Bu durum için saniye başına olasılık ifadesi ya da ışıma oranı (A) tanımlanmıştır. Bu olasılık pertürbasyon teorisi ya da Einstein'ın yorumundan oluşan termodinamik hesaplamalar ile bulunabilir. Einstein yaklaşımında, iki seviyeli sistemin, duvarlarının sıcaklığı sabit bir karacisim ışıma kutusunda olduğu varsayılır. Sonrasında, Einstein katsayıları vasıtasıyla, kendiliğinden emisyon ile absorpsiyon olasılığı arasında bir ilişki kurulur. Bir elektrik dipol süreci için kendiliğinden emisyon olasılığı:

$$A = \frac{n\omega_0^3}{3\pi\hbar\epsilon_0 c_0^3} |\mu|^2 \quad (2.14)$$

ile verilir. Burada, ω_0 sistemin geçiş frekansıdır.

(2.14) eşitliğinden, kendiliğinden emisyonun, $|\mu|^2$ ile orantılı olduğu anlaşılıyor. Böylece kendiliğinden emisyon izinlerini önceden tahmin edebilmek için, absorpsiyon ve uyarılmış emisyon için kurulmuş olan daha önceki geçiş kurallarının aynısı kullanılabilir.

Buna ek olarak, A 'nın ω_0^3 ile orantılı olduğu görülmektedir. Bu durum sayesinde, sistemimizin iki enerji seviyesi arasındaki enerji aralığı için ışımalı emisyon derecesi, A da küçük bir değere sahip olmalıdır. Bu durumda, A_{nr} ile tanımlanan ışımasız süreçler (daha sonra bahsedilecek) baskın olabilir ve böylece hiç emisyon gözlenmez.

2.2.3.5 Geçiş Olasılıklarında Kristal Etkisi

Eşitlik (2.11) ve (2.14) verilen absorpsiyon ve emisyon olasılıkları daha çok seyreltik bir malzeme içerisindeki bir merkez içindir. Kristaller gibi yoğun ortamlarda, absorpsiyon merkezinin valans elektronları üzerinde etki eden $\mathbf{E}_{loc}$ asıl yerel elektrik alanı hesaba katılmalıdır. Bu elektrik alan, eşitlik (2.8) de düşünülen, madde içindeki ortalama elektrik alan $\mathbf{E}_0$ ile farklılık gösterebilir. Bu durumu da hesaba katmak için, (2.11) ve (2.14) eşitliklerinde verilen geçiş olasılıklarındaki $|\mu|^2$ ile $(\mathbf{E}_{loc}/\mathbf{E}_0)^2 |\mu|^2$ faktörü yer değiştirmelidir. Bu etki de hesaba katıldığında, kendiliğinden emisyon olasılığı formülü (2.14) şu şekilde yazılabilir:

$$A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4n\omega_0^3}{3\hbar c^3} \left(\frac{\mathbf{E}_{loc}}{\mathbf{E}_0} \right)^2 |\mu|^2 \quad (2.15)$$

Kristaller içinde optik merkezler için düşünülmesi gereken ikinci bir etki, μ matris elemanı ile değerlendiren Ψ_i temel ve Ψ_f uyarılmış durum özfonksiyonlarının artık serbest iyon değil de kristalin iyonuna ait olmasıdır. Bu nedenle, bu geçiş kuralları modifiye edilmek zorundadır.

Geçiş kurallarının grup teori düşüncesiyle oluşturulabiliyor olması çok büyük bir avantajdır. Yine de güçlü bir şekilde etkilenme gösteren *Laporte* kuralının, şekil 2.2' deki AB_6 merkezi de dikkate alınarak, terslenebilir (inversion) simetri ile yerel ortamlar tarafından uygulanabilirliğinden söz etmek mümkündür. Çünkü bu simetride özfonksiyonlar, serbest iyon özfonksiyonlarının parite karakterini korumaya devam eder. Bunun yanında, terslenemez (noninversion) simetrik merkezlerdeki bazı kristal alan Hamiltonyen terimleri, farklı elektronik konfigürasyonlara ait durumların karışımını ortaya çıkarır. Yani özfonksiyonlar iyi tanımlanmış bir pariteye sahip olmaz ve *Laporte* kuralı geçerliliğini kaybeder.

Bu etkiyi daha iyi anlayabilmek için, Ti^{3+} iyonunun Al_2O_3 içerisindeki durumunu örnek olarak ele alalım.

$d(t_{2g}) \rightarrow d(e_g)$ geçişleri sebebiyle oluşan 500 nm civarındaki optik absorpsiyon bandı, terslenme (inversion) simetrisi ile düzenli oktahedral ortamda yasaklanmış olmalıdır. Bunun yanında, Al_2O_3 içerisindeki Ti^{3+} iyonlarının çevresindeki O^{2-} ligand iyonlarının asıl düzeni, Şekil 2.2' deki düzenli oktahedral düzenine karşılık gelmez. Bundan ziyade, oksijen iyonları Şekil 2.2' de gösterilen AB_6 merkezinin ligand pozisyonlarına göre yerleşir ve trigonal simetrinin yerel bir ortamını oluşturur. Bu, terslenemez (noninversion) bir simetridir. Sonuç olarak 4s, 4p yüksek elektronik konfigürasyonlar ile 3d elektronik konfigürasyonların bir karışımına karşılık gelen t_{2g} ve e_g durumlarındaki gibi, $d(t_{2g}) \rightarrow d(e_g)$ absorpsiyonu, elektrik dipol derecesinde izinlidir. Bu tip geçişler, *elektronik dipol zorlamalı geçişler* olarak adlandırılır [10].

NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ İYONLARI ve SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ

Kristallerin optik aktif merkezleri belirli sayıda elementlerle oluşur. Geçiş metalleri ve nadir toprak elementleri, kristallere iyon olarak katkılanabilirler. Kristali bozmayacak kadar seyreltik olarak katkıldıklarında optik aktif merkezler içinde optik aktif iyonları oluştururlar.

Geçiş metal iyonları, doldurulmamış optik aktif $3d$ dış kabuklara sahip iken, nadir toprak elementleri dış dolu kabuklar tarafından perdelenmiş olan doldurulmamış optik aktif $4f$ elektronlara sahiptir. Doldurulmamış kabuklara sahip olan bu iyonlar paramanyetik iyonlar olarak adlandırılır.

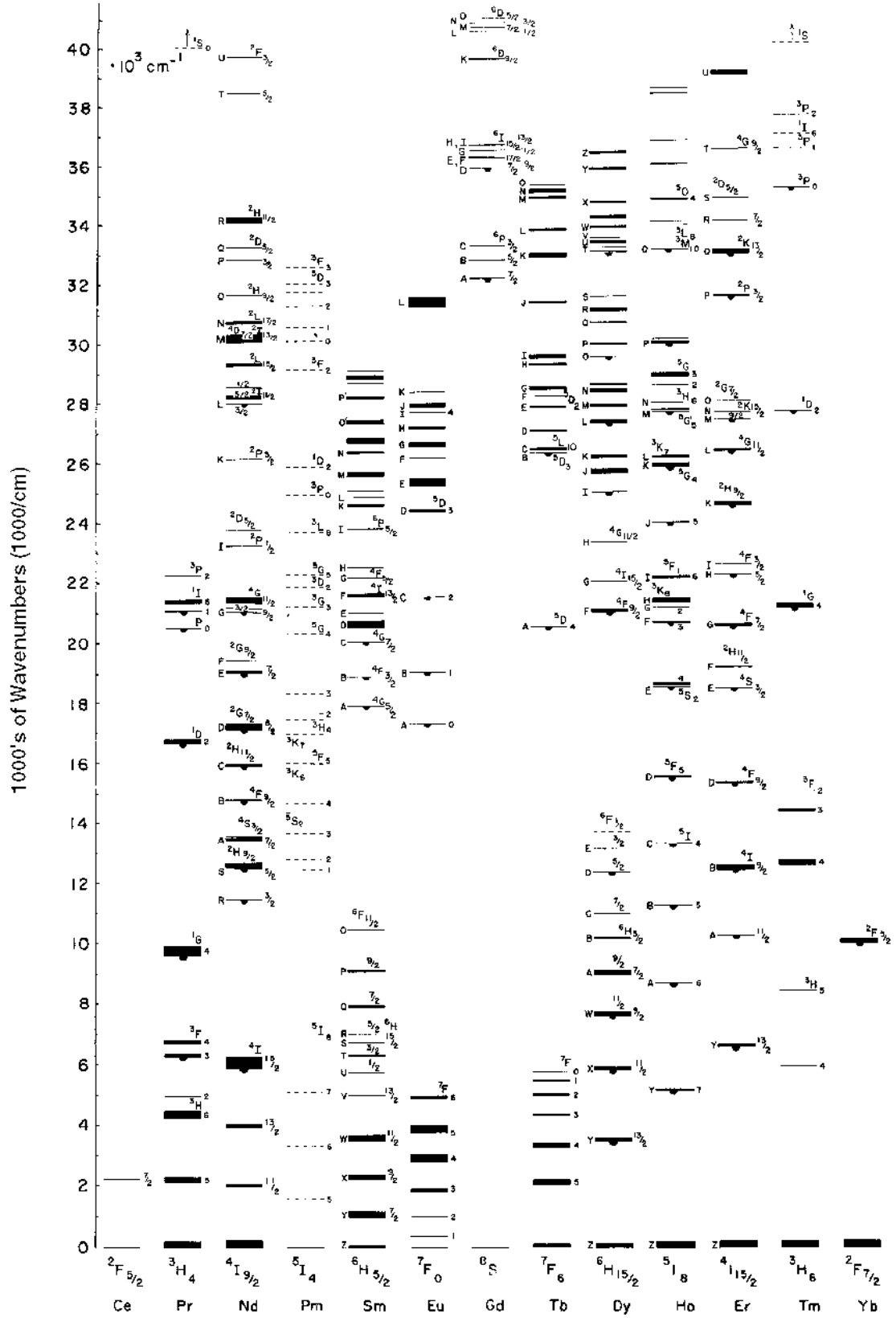
3.1 Nadir Toprak Elementleri (Lantanit) İyonları

Üç değerlikli lantanit iyonları $5s^2 5p^6 4f^n$ dış elektronik konfigürasyona sahiptir. $4f^n$ elektronları, optik geçişlerden sorumlu olan valans elektronlarıdır. Bu valans elektronlar, $5s$ ve $5p$ dış elektronları tarafından perdelenir. Bu perdeleme etkisi sebebiyle, üç değerlikli lantanit iyonların valans elektronları, kristaldeki ligand (örgü) iyonları tarafından zayıf olarak etkilenir ve bu durum daha önce de bahsettiğimiz zayıf kristal alan etkisini gösterir. Sonuç olarak, spin-orbital etkileşim terimi, kristal alan Hamiltonyen teriminden daha baskın olur. Böylece $(NT)^{3+}$ iyonlarının $^{2S+1}L_J$ durumlarında, hafif bir pertürbasyon oluşur. Kristal alan etkisi ile bu durumların enerjilerinde hafif değişimler; yarıma ve kaymalar meydana gelir.

$LaCl_3$ içindeki $(NT)^{3+}$ iyonları için enerjinin $^{2S+1}L_J$ durumlarının gösteren spektrum 1968 yılında Dieke ve çalışma arkadaşları tarafından hazırlanmıştır [10,23]. Bu spektrum

diyagramı kristallere katkılanan üç değerlikli lantanit iyonlarının davranışı hakkında önemli ölçüde rehberlik yapmaktadır (Şekil 3.1).

İki değerlikli nadir toprak iyonlarının elektronik konfigürasyonu, $4f^n$ seviyesinde üç değerlikli iyonlara göre bir tane daha elektron bulundurur. Buna rağmen, iki değerlikli iyonların $4f^{(n-1)}5d$ uyarılmış konfigürasyonu $4f^n$ temel konfigürasyonundan çok farklı değildir.



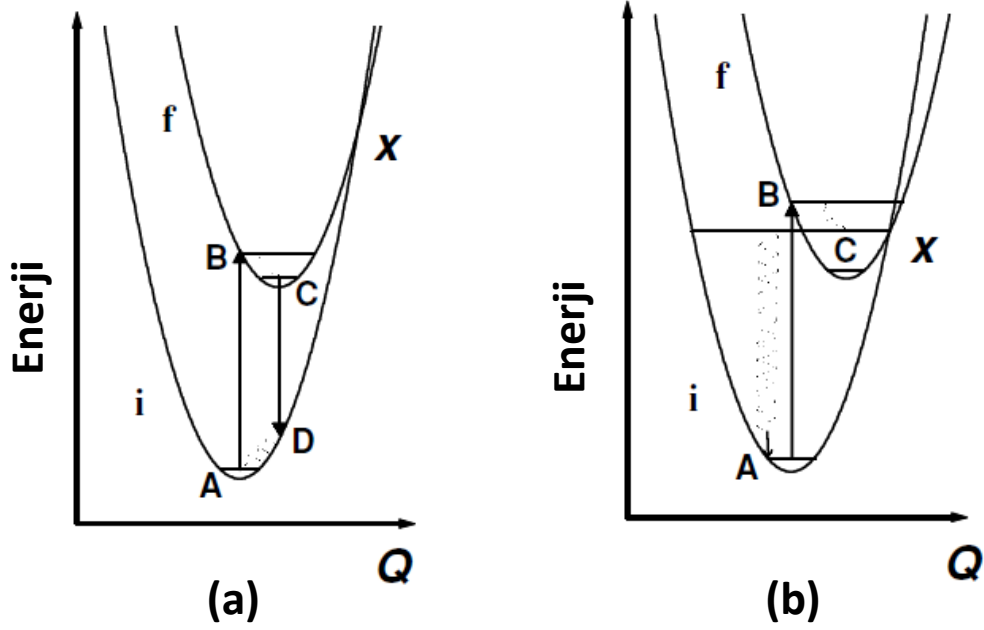
Şekil 3.1 LaCl₃ içerisindeki (NT)³⁺ iyonları için bir enerji-seviye diyagramı [32]

Sonuç olarak, iki değerlikli nadir toprak iyonları için olası $4f^n \rightarrow 4f^{(n-1)}5d$ geçişleri, optik kısımda oluşur denilebilir ve bu geçişler şiddetli absorpsiyon ve emisyon çizgileri olarak görülür.

3.2 Işımasız Geçişler

Uyarılmış bir seviyeden temel seviye dâhil, herhangi bir daha düşük enerjili seviyeye ışımalı geçişe ek olarak, ışımasız geçiş olasılığı da mümkündür.

Şekil 3.2' de konfigürasyonel koordinat diyagramı kullanılarak multifonon de-excitation süreci açıklanmaktadır. Her iki diyagramda da güçlü elektron-örgü bağlaşımına karşılık gelen durum gösterilmiştir [23].



Şekil 3.2 Işımalı geçiş (a), ışımasız geçiş (b) süreci [10]

Titreşim dalga fonksiyonlarının üst üste geldiği maksimum absorpsiyon spektrumu, Şekil 3.2 (a)'daki AB çizgisine karşılık gelir. Bu geçiş, B noktasına karşılık gelen titreşim seviyesinde sona erer ve buradan emisyonun başladığı C noktasına dek multifonon emisyonu ile durulma süreci bu absorpsiyonu takip eder.

Şekil 3.2 (b)'deki iki seviyenin kesişiminde bulunan X noktası, B noktasına göre daha düşük enerjiye sahiptir. Parabolün hem temel hem de uyarılmış durumlarına ait olan bu enerji, dolayısıyla dejeneredir. Ayrıca, parabolün *i* kısmındaki fonon durumları arasındaki

de-excitation gerçekleşme olasılığı, parabolün f kısmındaki fonon durumları arasındaki olasılıktan daha fazladır. Bu sebeple merkez, X kesişim noktasına karşılık gelen titreşim durumunda ışımasız olarak temel duruma düşer. Yani bir titreşim seviyesinden temel duruma geçiş olasılığı, uyarılmış duruma geçiş olasılığından daha büyüktür ve böylece, C noktasına karşılık gelen titreşim seviyesinde bir depolanma (yükseltilmiş nüfus yoğunluğu-populated) oluşmaz; dolayısıyla herhangi bir ışıma gözlenmez ve ışımasız geçiş gerçekleşmiş olur. Sistem, parabolün i kısmı içinde ışımasız multifonon relaksasyonu süreci ile temel duruma (A noktası) geri döner.

Üç değerlikli nadir toprak iyonlarının spektrumlarını yorumlamak için kullanılan Dieke diyagramına bakıldığında, bazı seviye çizgilerinin altında yarım daireler olduğu görülür. Bu yarım daire ile işaretlenmiş olan seviyeler, ışıma yapan seviyeleri belirtmektedir. Diğer taraftan altında yarım daire simgesi bulunmayan seviyelerde ise direk olarak bir emisyon gözlenmez, fakat ışımasız geçişler meydana gelebilir. Böylece, emisyon spektrumunun maksimumu, Şekil 3.2' de CD çizgisine denk gelen enerjide olur. Son olarak, D noktasından A noktasına diğer bir multifonon emisyonu eşliğinde durulma süreci gerçekleşebilir.

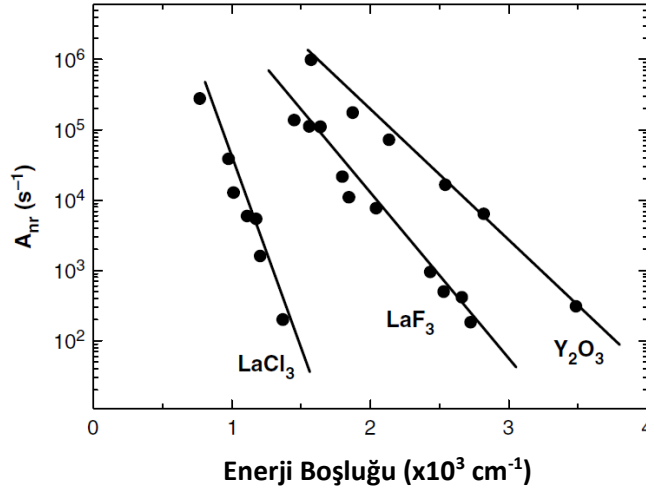
Direk olarak uyarılmış bir seviyeden gelen ışımalı emisyon olasılığı, bu seviye ile altındaki seviye arasındaki enerji aralığı ile yakından ilgilidir. Bu enerji aralığı; enerji boşluğu (energy gap) olarak bilinir. Dieke diyagramından yola çıkarak, düşük enerji aralığına sahip olan seviyelerinde oluşan de-excitation, çoğunlukla ışımasız olarak gerçekleşirken; büyük enerji boşluğuna sahip olan seviyelerdeki geçişlerde ışıma gözlemlenir. Eşitlik (2.14) dikkate alınarak söylenebilir ki, iki enerji seviyesi arasındaki ışıma oranı A , ω_0^3 e bağlı olarak değişir.

İşımasız oran için yazılan A_{nr} , büyük ölçüde enerji boşluğuna bağlıdır ve şu şekilde ifade edilebilir:

$$A_{nr} = A_{nr}(0)e^{-\alpha\Delta E} \quad (3.1)$$

Burada $A_{nr}(0)$ ve α barındırıcı kristale (materyale) bağlı katsayılar ve ΔE ışımasız geçişlerin olabileceği düşünülen seviyeler arasındaki enerji boşluğudur. Bu eşitlik, deneysel bir durumun ortaya koyduğu bir ifadedir ve *enerji boşluğu yasası* olarak bilinir. Enerji boşluğu yasası, deneysel olarak A_{nr} değerinin farklı enerji seviyeleri için

belirlenmiş hali ile birlikte Şekil 3.3' de gösterilmiştir. Buradaki A_{nr} değerleri, LaCl_3 , LaF_3 ve Y_2O_3 içerisindeki enerji boşluk değerine karşılık gelen fonksiyonları cinsinden değerlendirilmiştir.



Şekil 3.3 Enerji boşluğuna göre, ışımasız oranın ölçülmüş değerleri

Sistematik çalışmalar gösteriyor ki, farklı barındırıcı kristallerdeki farklı üç değerlikli nadir toprak iyonlarının multifonon emisyon oranları, enerji boşluğuna bağlı olarak eksponansiyel (üstel) bir azalma davranışını sergiliyor (Eşitlik (3.1)). Burada, $(\text{NT})^{3+}$ iyonlarının hangisi olduğundan daha çok enerji aralığının önemli olduğunu vurgulamak gerekir. Barındırıcı kristalin sahip olduğu enerji aralığı, bu üstel azalmadaki oranda etkili olmasına rağmen, Dieke diyagramı, barındırıcı kristalin özelliklerinden belirli ölçülerde bağımsız olarak değerlendirilebilir.

(3.1) eşitliğinde verilen artan enerji boşluğu ile multifonon emisyon oranındaki eksponansiyel azalma, enerji boşluğunun artmasına bağlı olarak yayılan fonon sayısının da artmasından dolayı gerçekleşir. Aslında, geniş enerji boşluğunun köprülenmesi, daha fazla sayıda fonon gerektir ve bu durumun betimlemesi yüksek dereceden pertürbasyon uygulanmasını öngörür. Aynı zamanda yüksek dereceli pertürbasyon, multifonon emisyonları sebebiyle, de-excitation olasılığının da küçük olmasına yol açar. Aynı sebepten dolayı, ışımasız de-excitation sürecine katılması beklenen fononlar da, farkedilebilir durum yoğunluklarına sahip yüksek enerjili fononlardır. Işımasız de-excitation durumundan sorumlu olan bu aktif fononlar genellikle *etkin fononlar* olarak

bilinir. Böylece, etkin fononların sayısı, $p = \frac{\Delta E}{\hbar\Omega}$ olarak yazılabilir. Bu, bize (3.1) eşitliğini yeniden yazabilme şansını doğurur [10]:

$$A_{nr} = A_{nr}(0) \times e^{-(\alpha\hbar\Omega)p} \quad (3.2)$$

Hızlı ışımsız durulma, bir katkı iyonunun uyarılmış bir elektronik seviyeden, fononlarla köprülenemeyen daha düşük enerjili bir seviyeye çok hızlı ($<\mu s$) geçiş olarak ele alınmaktadır. Örneğin nadir toprak elementleri için fononlarla köprüleme en fazla 5-7 fononla mümkün olmaktadır [21]. Oysa hızlı ışımsız durulma, daha büyük enerji aralıklarını kapsar bu ise ancak kristal örgü elektronik enerji seviyelerinin devreye girmesi ile mümkün olabilir [22].

NT^{3+} için köprülemeleri için yaklaşık 7 fonon gerektiren aralıklardan daha büyük aralıklarda fonon destekli ışımsız geçişler mümkün değildir [21].

3.3 Judd Ofelt Formalizmi

Judd Ofelt formalizmi, üç değerlikli nadir toprak iyonlarının bir kristal içerisine katkılандığı durumdaki, gerçekleşen ışımalı geçişlerin olasılıklarını betimlemek için kullanılan yarı deneysel bir yöntemdir. Bu yöntem, $(NT)^{3+}$ iyonlarının aydınlatma ya da lazer olarak kullanımına ilişkin verimliliği belirlemede çok kullanışlıdır.

Üç değerlikli nadir toprak iyonlarının absorpsiyon spektrumlarının, $4f^n$ elektronik konfigürasyon içindeki $2s+1L_J$ durumlarının Stark alt seviyeleri arasındaki geçişlere karşılık gelen birkaç çizgi gruplarından oluştuğunu biliyoruz. Kristal içerisindeki $(NT)^{3+}$ iyonunun tipik absorpsiyon spektrumu Şekil 3.4' deki gibidir. Farklı $J \rightarrow J'$ geçişlerine karşılık gelen geçiş grupları, temel olarak, sadece manyetik dipol derecesinde izinlidir. Fakat, $f \rightarrow f'$ geçişleri temelde Laporte parite kuralı gereği yasaklı olmasına rağmen, çoğu $(NT)^{3+}$ iyonlarının geçişleri elektrik dipol (ED) derecesinde gerçekleşir. Bu elektrik dipol izni, terslenme simetrisinin eksikliğinin bir sonucu olarak, uyarılmış zıt pariteli $4f^{n-1}5d$ durumları ile birlikte $4f^n$ durumlarının karışımından kaynaklanır [10].

İki enerji seviyeli merkezi göz önüne alırsak, absorpsiyon spektrumunun altında kalan alan $\int \alpha(\omega)d\omega$ ifadesinin, hem $|\mu|^2$ hem de soğurma merkez yoğunluğu N ile orantılı

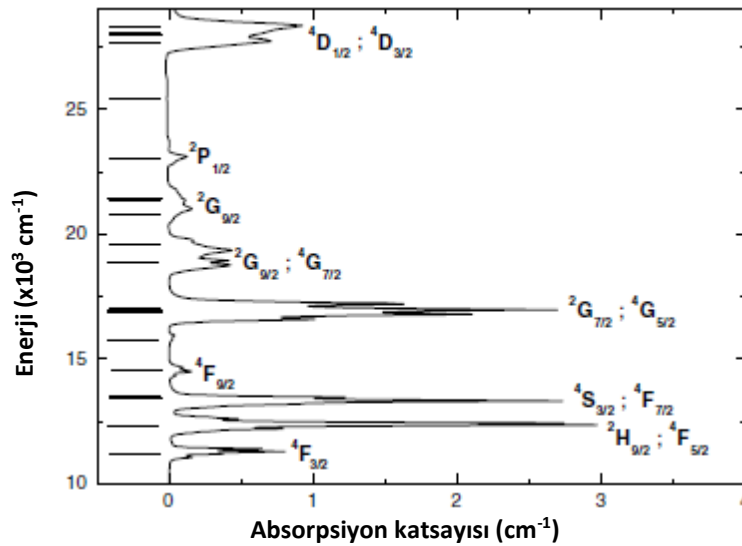
olduğu görülür. Bu oransal ilişkiyi ifade etmek için, f ile gösterilen osilatör şiddeti eşitliği kullanılır:

$$f = \frac{2m\omega_0}{3\hbar e^2} \times |\mu|^2 \quad (3.3)$$

Burada m , elektronun kütlesi ve ω_0 , absorpsiyon pikindeki frekanstır. (3.3) eşitliği, yukarıda az önce bahsedilmiş bilgilerden dolayı yeniden düzenlenirse, osilatör şiddeti f , $J \rightarrow J'$ absorpsiyon bantları için şu şekilde yazılabilir:

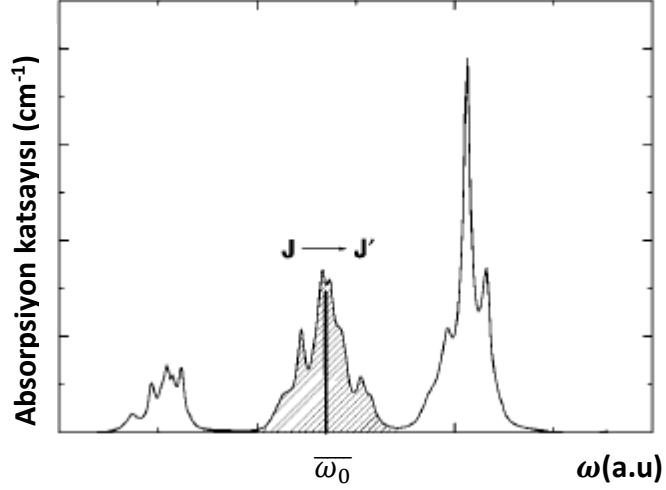
$$f = \frac{2m\bar{\omega}_0}{3\hbar e^2(2J+1)} \times |\mu|^2 \quad (3.4)$$

Burada, $(2J+1)$ terimini başlangıç durumunun dejenere olmasından eklenmiştir ve $\bar{\omega}_0$, $J \rightarrow J'$ geçişine karşılık gelen ortalama frekansı temsil etmektedir (Şekil 3.5).



Şekil 3.4 LiNbO₃ içerisindeki Nd³⁺ iyonlarının oda sıcaklığındaki absorpsiyon spektrumu ve absorpsiyon spektrumuna karşılık gelen Dieke diyagramı

Judd and Ofelt (1962), $f \rightarrow f'$ elektrik dipol geçişleri için belirli yaklaşımları altında matris eleman mutlak karesinin şu şekilde yazılabileceğini göstermişlerdir ((3.5) eşitliği):



Şekil 3.5 Kristal içerisindeki üç değerlikli bir iyonun tipik absorpsiyon spektrumu, geçiş ve ortalama frekans dâhil

$$|\mu|^2 = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \times |\langle \alpha J \| U^{(t)} \| \alpha' J' \rangle|^2 \quad (3.5)$$

Burada, Ω_t ($t=2,4,6$) Judd-Ofelt yeğlilik parametresi ve $|\langle \alpha J \| U^{(t)} \| \alpha' J' \rangle|^2$, tensor elemanlarının indirgenmiş matris elemanıdır. Judd-Ofelt Ω_t parametresi, $(NT)^{3+}$ iyonuna göre hareket eden tek pariteli kristal alanın doğasını ve dayanımını karakterize eder. (3.5) eşitliğindeki indirgenmiş matris elemanı genelde barındırıcı kristalden bağımsız olarak yayınlanmış verilerden hesaplanır. Herhangi bir absorpsiyon ya da emisyon geçişi için, Ω_t parametresi bilindiği takdirde (3.5) eşitliği kullanılarak osilatör dayanımı hesaplanabilir. Özetle, Judd-Ofelt formalizmin temel avantajı, Ω_t bilindiği takdirde, temel durumlarını kapsamasa bile her hangi bir J durum çifti arasındaki absorpsiyon ya da emisyon geçişi için osilatör dayanımı f nin hesaplanmasını sağlamasıdır (Ω_t değerleri Carnall *et. al.*, 1968 den elde edilebilir).

Judd-Ofelt teorisinden, kristal içerisindeki $(NT)^{3+}$ iyonlarının $4f^n$ durumları arasındaki elektrik dipol geçişleri için türetilmiş şu kurallar geçerlidir:

- $\Delta J \leq 6$; $\Delta S = 0$ ve $\Delta L \leq 6$.
- Çift sayılı elektronlu iyonlar için
 - i. $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$ ise geçiş yasaktır.
 - ii. $J = 0 \leftrightarrow \text{tek } J' \text{ değerleri}$ ise zayıf geçişler mevcuttur.
 - iii. $J = 0 \leftrightarrow J' = 2,4,6$ ise geçişler şiddetli olmalıdır [10,39].

GRUP TEORİ ve SPEKTROSKOPİ

4.1 Giriş

Aktif merkezlerin çoğu optik özelliği, elektronik enerji seviyelerinin ve özfonksiyonlarının belirlenmesi ile anlaşılabilir. Fakat bunu gerçekleştirmek, karmaşık bir durumdur. Geçiş oranlarına ve bant şiddetlerine ait bilgilerin edinilmesi gerektiğinde, daha fazla bilginin gerektiği açıktır.

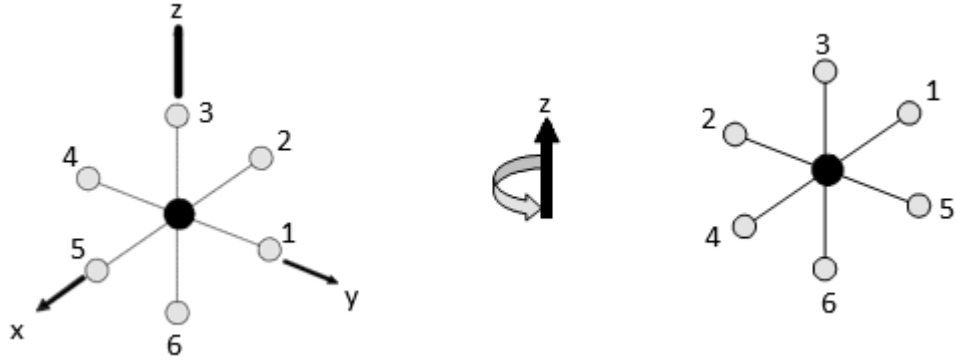
Grup teorisinin kullanılması, kristallerdeki katkılı iyonların optik spektrumlarını yorumlayabilmek için karmaşıklığı oldukça azaltır. Aslında, aktif merkezin simetri özellikleri, ona karşılık gelen Hamiltonyen'in simetri özellikleridir.

Simetrinin kullanılması, aşağıda verilen bir takım problemler için son derece kullanışlıdır:

- Belirli bir aktif merkezin enerji seviye sayısını belirlemek
- Elektronik enerji seviyelerini etiketlendirmek (kodlamak) ve dejenerelik durumlarını belirlemek
- Enerji seviyelerinin yarılmalarını öngörmek
- Optik geçişler için geçiş kuralları oluşturulması ve polarizasyon karakterlerinin belirlenmesi
- Aktif merkez özfonksiyonlarının simetri özelliklerinin belirlenmesi
- İncelenecek merkezin titreşim mekanizmasının analizi

4.2 Simetri İşlemleri ve Sınıflar

Önceki kesimlerde (bölüm 2 bkz.) hahsedilen AB_6 merkezindeki B ligand iyonlarını 1 den 6 ya kadar numaralandırılmış hali Şekil 4.1' de yeniden gösterilmiştir.



Şekil 4.1 AB_6 merkezinin z eksenini etrafında döndürülmesi

Eğer merkeze, z eksenini etrafında 90° lik bir döndürme uygularsak, tabii ki merkezin fiziksel olarak yapısı ve görünüşü değişmeyecek ve sistemin Hamiltonyen'i de sabit kalacaktır. Bu dönme, $C_4(001)$ simetri işlemi olarak adlandırılır. Burada (001) dönme eksenlerini, 4 rakamı ise $2\pi/4$ açıda bir döndürme işlemi uygulandığını belirtir. Bu işlem AB_6 merkezi için O_h (oktahedral) nokta simetri grubuna ait olan 48 olası simetri işleminden sadece bir tanesini temsil etmektedir.

Simetri işlemlerinin oluşturduğu gruba, simetri grubu ya da nokta grubu adı verilir. Aktif merkezlerin geniş ölçüde çeşitliliğe sahip olmasına rağmen, doğada sadece 32 adet noktasal simetri grubu bulunmaktadır. Bu 32 simetri grubu (Schönflies Sembolleri), Çizelge 4.1' de verilmiştir, ayrıca grup derecesi, sınıf numarası ve yedi adet kristal sistemi için veriler mevcuttur.

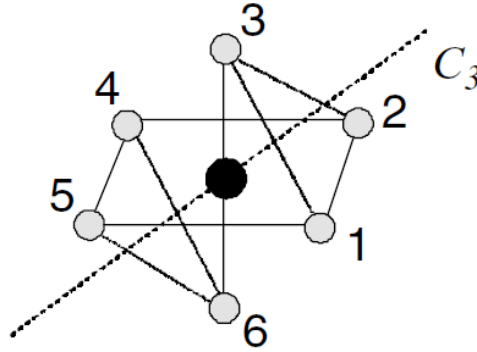
Sınıf numarası, var olan grupların her bir alt grubunu temsilen verilir. Grubun elemanları A, B ve C olmak üzere, $A=C^{-1}BC$ şeklinde bir ilişki söz konusuysa, bu elemanlar bir sınıf oluşturur.

AB_6 merkezi için farklı simetri işlemleri altındaki yeni sınıflarına dikkati çekmek amacıyla, döndürme işlemleri uygularsak: Şekil 4.2' de görülen merkezini trigonal C_3 eksenini etrafında saat yönünde 120° derece yani $2\pi/3$ kadar döndürdüğümüzde ligand pozisyonları şu şekilde olur:

$$1 \rightarrow 3, \quad 3 \rightarrow 2, \quad 2 \rightarrow 1, \quad 4 \rightarrow 6, \quad 6 \rightarrow 5, \quad 5 \rightarrow 4$$

Fakat aynı sistemi saat yönünün tersi yönünde döndürdüğümüzde, ligand pozisyonları şu şekilde olur:

$$1 \rightarrow 2, \quad 2 \rightarrow 3, \quad 3 \rightarrow 1, \quad 4 \rightarrow 5, \quad 5 \rightarrow 6, \quad 6 \rightarrow 4$$



Şekil 4.2 Trigonal C_3 eksenini etrafında AB_6 merkezinin simetri elemanları

Bu iki simetri işlemi, dönme yönü bakımından farklı olmasına rağmen, ikisi de aynı sınıfa dâhildir. Ayrıca, trigonal C_3 eksenini dört ayrı yüzeyden geçebilir olduğundan dolayı, bu sınıfa ait sekiz adet işlem mevcuttur ve bu işlem $8C_3$ olarak yazılır.

Şekil 4.3' de görülen merkezi C_2 eksenini etrafında saat yönünde döndürdüğümüzde, bu işlemi takip eden örgü iyonları pozisyonları:

$$1 \rightarrow 2, \quad 2 \rightarrow 1, \quad 4 \rightarrow 5, \quad 5 \rightarrow 6, \quad 6 \rightarrow 3, \quad 3 \rightarrow 6$$

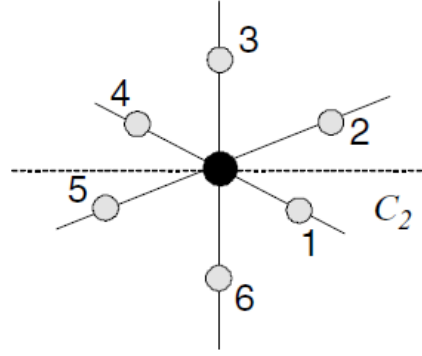
ya da saat yönünün tersine döndürdüğümüzde,

$$1 \leftrightarrow 2, \quad 4 \leftrightarrow 5, \quad 6 \leftrightarrow 3$$

şeklinde olur. Buradaki $\leftrightarrow$ simgesi örgü iyonlarının rotasyonel durumdan bağımız olduğunu belirtir. Altı adet C_2 eksenini var olma imkânı olduğundan dolayı da bu işlem $6C_2$ olarak gösterilir. Bu şekilde işlemlere devam edilip bütün simetri operatörleri incelenebilir.

Özetle, O_h grubu, aşağıdaki on farklı simetri sınıfını izleyen 8 simetri işlem elemanı içerir:

$$E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2', i, 6S_4, 8S_6, 3S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$$



Şekil 4.3 C_2 eksenini etrafındaki merkezin simetri elemanları

Çizelge 4.1 Kristallerdeki nokta simetri grupları

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

Çizelge 4.2 Moleküllere uygulanan simetri elemanları ve simetri işlemleri [23]

Sembol	Simetri İşlemi	Simetri Elemanı
E	Özdeşlik İşlemi	Özdeşlik
C_n	$2\pi/n$	n katlı dönme
σ	Yansıma	Ayna düzlemi
I	Tersinme	Tersinme simetrisi merkezi
S_n	Yansıma ile takip edilen $2\pi/n$ kadarlık dönme	Dönme yansıma simetrisinin n katlı eksen
$\bar{\sigma}$	Öteleme ve sonrasında yansıma	Öteleme-yansıma düzlemi
$\bar{C}_n$	Vida işlemi (öteleme ve sonrasında $2\pi/n$ kadarlık dönme)	Vida eksen

4.3 Karakter Tabloları

Şekil 4.1' de gösterilen AB_6 merkezinin döngüsel (rotasyonel) işleme uğradığı durumu göz önüne alırsak, (x, y, z) koordinatlarının $(y, -x, z)$ koordinatlarına dönüştüğünü görürüz. Bu dönüşüm, şu şekilde bir matris eşitliği olarak yazılabilir:

$$(y - x \ z) = (x \ y \ z) \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

Artık, az önce bahsedilen simetri işlemi, 3x3 lük bir matris ile temsil edilebilir. Yani her bir belirli R simetri işlemini, (x,y,z) vektörünün x, y, z temel fonksiyonlarına göre hareket eden bir M matrisi ile ilişkilendirebiliriz. Böylece, O_h grubundaki 48 simetri işleminin, (x, y, z) fonksiyonları üzerindeki etkisini, 48 matris ile temsil edebilme imkânımız olur. Bu 48 adet matris bir “*temsil*” oluşturur ve x, y, z fonksiyonları da “*temel fonksiyon*” olarak adlandırılır. Bu durumda her bir ortonormal temel fonksiyon φ_i , bir Γ temsili oluşturur ve böylece Eşitlik (4.1) şu şekilde tekrar yazılabilir:

$$R\varphi_i = \sum_j \varphi_j \Gamma^{ji}(R) \quad (4.2)$$

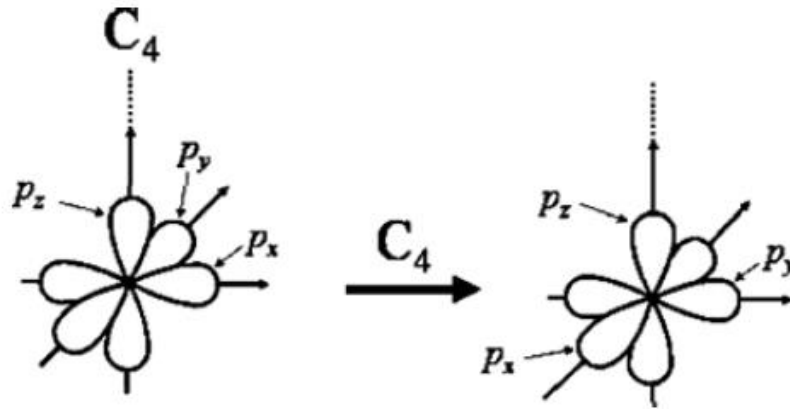
Burada R, simetri işlemini ve $\Gamma^{ji}(R)$, matrisin elemanlarını temsil eder.

Bu dönüşüm matrislerinin temsilleri daha küçük boyutlu matrisler, dolayısıyla temsiller cinsinden ifade edilebilirler. Alt boyut matris içeren temsile, “*indirgenabilir temsil*”

olarak adlandırılır. Daha alt boyuta indirgenemeyen temsile ise “*indirgenemez temsil*” denir. Her hangi bir Γ temsili, kendisinin Γ_i indirgenemez temsili aracılığı ile yazılabilir. Yani; grup teorisinde, indirgenebilir temsil Γ , kendisinin Γ_i indirgenemez temsiline indirgenmiş olarak yazılabilir. $\Gamma = \sum a_i \Gamma_i$ şeklinde yazılan bu ifadede, a_i terimi indirgemede kaç kere Γ_i olduğunu göstermektedir. İndirgeme işlemi, grup teorisini spektroskopiye uygulamanın anahtar noktasıdır. İndirgemeyi gerçekleştirebilmek için, karakter tablosu kullanılmaktadır.

Örnek olarak Şekil 4.4’ de p_x , p_y ve p_z orbitalleri üzerindeki $C_4(001)$ simetri işlemi etkisi görülmektedir. Bu işlem, p_x orbitalini p_y orbitaline ve p_y orbitalini de $-p_x$ orbitaline dönüştürmekte iken bu sırada p_z orbitali dönüşüme uğramamıştır:

$$(p_y \ -p_x \ p_z) = (p_x \ p_y \ p_z) \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.3)$$



Şekil 4.4 $C_4(001)$ simetri işleminin p orbitalleri üzerindeki etkisi (saat yönü)

Eğer geri kalan 47 simetri işlemini de düşünersek, O_h grubu için p orbitalleri üzerinde etkili olan 48 matrisin tamamını elde etmeliyiz. Bu matrisleri yazmak yerine, izlerini inceleyip fiziksel anlamlarını yorumlayabiliriz. Bu izler, grup teorisinde *karakter* olarak adlandırılır. Örneğin (4.3) eşitliğindeki 3x3 lük matrisin karakteri 1’ e eşittir. Bu matristeki sıfır elemanı görmezden gelirsek; ± 1 elemanları, orbitallerin temel ve son pozisyonlarını belirtir. Çizelge 4.3, (4.3) eşitliğinin simetri dönüşümünü ifade etmektedir.

Çizelge 4.3’ de mevcut olan +1 karakterinin fiziksel anlamı, bu durumdayken p_z orbitalinin dönüşüme uğramadığını belirtmesidir. Bu demek oluyor ki, her hangi bir

simetri işleminden sonra değişmeyen bir orbital var ise bu durum matristeki karakterlerden anlaşılabilir.

Çizelge 4.3 (4.3) eşitliğinin simetri dönüşümünün orbitallere etkisi

Son Poz\İlk Poz.	p_x	p_y	p_z
p_x	-1		
p_y	+1		
p_z			+1

Bunun yanı sıra, bazı karakterlerin de negatif olduğunu görüyoruz ki bu durum terslenme simetri i işlemine uğramış durumlarda da karşımıza çıkar. Negatif karakterler, dönüşüm işlemi ile orbitallerin orijinal pozisyonlarını değiştirmediklerini fakat dalga fonksiyonlarının işaretlerinde orijinaline göre bir zıtlık oluştuğunu gösterir. Bu durumda, karakter $\chi = -1$ olur.

Bu durumları analiz ettikçe, tüm matrisi yazmak zorunda olmadığımızı görürüz. Bunun yerine bir karakter tablosu oluşturmak, grup teoriiyi spektroskopide kullanabilmek için yeterlidir.

Çizelge 4.4 O_h grubu için bir karakter tablosu

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$	I	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	s
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(d_{xz}, d_{yz}, d_{xy})
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	f_{xyz}
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	2	0	1	2	0	$(p_x, p_y, p_z)(f_{x^3}, f_{y^3}, f_{z^3})$
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	3	-1	0	1	1	$(f_{x(y^2-z^2)}, f_{y(z^2-x^2)}, f_{z(x^2-y^2)})$
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	3	1	0	1	-1	

Bu tablodan hareketle:

- Sınıfların sayısı, indirgenemez temsillerin sayısına eşittir.
- Karakter setleri (karakterler) özgündür.
- Her bir indirgenemez temsilin boyutu, E sınıfına karşılık gelen karakter ile verilebileceğini söyleyebiliriz.

4.4 Simetride İndirgeme ve Enerji Seviye Yarılması

Karakter tablosunda dayanarak, elde edilen bilgileri spektroskopide kullanabiliriz. Basit bir durum düşünelim; optik bir merkezin simetrisi bir takım yollar ile indirgensin, örneğin eksensel bir basınç uygulanmış olabilir. Bilmeliyiz ki genelde, simetri indirgenmesi durumundaki olaya, enerji seviyelerindeki bir yarıma eşlik eder. Grup teori, bu yarımları (yarılma hakkında temel bilgiler edinmek) ve dejenere durumları ön görmede çok kullanışlıdır.

Öncelikle, verilen bir Γ temsilinin nasıl indirgenemez Γ_i temiline dönüştürüldüğünü bilmek gerekiyor. Diğer bir deyişle, $\Gamma = \sum a_i \Gamma_i$ ifadesindeki a_i teriminin belirlenmesi gerekiyor:

$$a_i = \frac{1}{g} \sum n_R \chi(R) \chi_{\Gamma_i}(R) \quad (4.4)$$

Burada, g grup derecesini $\chi(R)$ ve $\chi_{\Gamma_i}(R)$ R işlemi için kullanılan Γ ve Γ_i lerin karakterlerini, n_R ise R işleminin ait olduğu sınıftaki işlemlerin sayısını temsil eder.

Aktif merkezimizin simetri grubunu G olarak kabul edersek;

Hamiltonyenin özfonksiyonları, G simetri grubunun Γ_n indirgenemez temsillerinden birine ait olan bir E_n enerji seviyesi ile ilgilidir. G grubunun diğer Γ_m indirgenemez temsillerin özfonksiyonları ise, diğer bir E_m enerji seviyesi ile ilgilidir.

Bu önemli bilgi gösteriyor ki, bir aktif merkezin enerji seviyelerini, G simetri grubunun indirgenemez temsilleri ile etiketleyebiliriz (simgeleyebiliriz-isimlendirebiliriz). G grubu genellikle, *Hamiltonyen Simetri Grubu* olarak adlandırılır.

4.5 CsCdCl₃ İçerisindeki Ho³⁺ İyonunun Grup Teori Açısından Değerlendirilmesi

Yukarıda, grup teori hakkında temel bilgiler verilmiş ve basit hesaplamaların hangi ifadeler ile belirlendiği özetlenmiştir. Bu ve buna ek olarak oluşturulmuş bilgiler doğrultusunda önceden yapılmış çalışmalarda [38], bütün simetri grupları hakkında ayrıntılı bilgiler bulunmaktadır.

Çalışmalarımızda ele aldığımız Ho³⁺ katkılı CsCdCl₃ kristalinde, holmiyum iyonları Cd²⁺ iyonları yerine geçeceklerinden, sahip olacakları simetri kaba haliyle C_{3v} ve D_{3d} simetrisi

olur [33]. Gerçekte yük dengesi nedeniyle her iki Ho^{3+} iyonuna birer boşluk eşlik edeceğinden bu simetriler büyük oranda sağlanmamış olur ve karmaşıklık arz eder. Bu durum, Pr ve Eu katkılı CsCdCl_3 ile yapılmış bazı çalışmalarda gözlemlenmiştir. Jana [26,27], Pelle ve çalışma arkadaşlarının [30] çalışmalarında çok sayıda merkezleri olduğu rapor edilmiştir.

Ancak, en kaba haliyle Cd iyonlarının sahip oldukları simetri için bir analiz ele alınabilir. Hassas ölçümlerin mümkün olması durumunda sonuçların değerlendirilmesi ile iyonların sahip olabilecekleri simetriler belirlenebilir. Bu maalesef elimizdeki imkânlarla mümkün olamamaktadır.

Bu tür çalışmaların gereği olan temel yöntemin bütünlüğü açısından başlangıç olarak sözü edilen Cd iyonlarının sahip olduğu simetriler için analizlerin bu çalışmada yapılması uygun bulunmuştur. Bunlar için oluşturulmuş C_{3v} ve D_{3d} karakter tabloları aşağıda verilmiştir. Bu tablolar pek çok spektroskopi ve kimya kitaplarında, ilgili tezlerde ve branş kitaplarında mevcuttur [33,34].

Çizelge 4.5 C_{3v} simetri grubu karakter tablosu

C_{3v}	E	$2C_3$	3σ
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	0

Çizelge 4.6 D_{3d} simetri grubu karakter tablosu

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2'$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	1	1	-1
Γ_3	1	1	1	-1	-1	-1
Γ_4	1	1	-1	-1	-1	1
Γ_5	2	-1	0	-1	-1	0
Γ_6	2	-1	0	1	1	0

Bu simetri gruplarının D_j simetri dönüşümündeki gösterimine ulaşmak için:

$$\chi_j(\alpha) = \frac{\sin\left(\frac{2J+1}{2}\alpha\right)}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (4.5)$$

$$\chi_j(\sigma) = \chi_j(C_2) \cdot \chi_j(i) = \chi_j(\pi) \cdot \chi_j(i) = (-1)^j \quad (4.6)$$

ifadeleri kullanılır [33]. Burada α , daha önce de bahsettiğimiz dönme açısını gösterir.

D_j dönüşüm hesaplaması C_{3v} simetrisi için basit olsa da D_{3d} simetrisi için yapıldığı zaman biraz daha karmaşık durum söz konusu olur. Bunun sebebi D_{3d} simetrisinin C_{3v} simetrisine göre $3C_2'$, i ve $2S_6$ simetri işlemlerini de barındırmasıdır.

$S_{\pm n}$ değerleri için σ ve C dönüşümü gerçekleştirmek gereklidir [34]:

$$S_3 = \sigma_h \cdot C_3 = i \cdot C_6' , \quad S_4 = \sigma_h \cdot C_4 = i \cdot C_4' , \quad S_6 = \sigma_h \cdot C_6 = i \cdot C_3' \quad (\text{biz } S_6 \text{ ifadesi kullanıldı})$$

Bu işlemlerin tek tek yapılması sonucu ortaya çıkan Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8' de her iki simetri için elde edilen D_j değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.7 C_{3v} simetri grubu D_j dönüşümlü karakter tablosu (saat yönü)

D_j	E	$2C_3$	$3\sigma_1$
D_0	1	1	1
D_1	3	0	-1
D_2	5	-1	1
D_3	7	1	-1
D_4	9	0	1
D_5	11	-1	-1
D_6	13	1	1

Çizelge 4.8 D_{3d} simetri grubu D_j dönüşümlü karakter tablosu (saat yönü)

D_j	E	$2C_3$	$3C_2'$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$
D_0	1	1	1	1	1	1
D_1	3	0	-1	3	0	-1
D_2	5	-1	1	5	-1	1
D_3	7	1	-1	7	1	-1
D_4	9	0	1	9	0	1
D_5	11	-1	-1	11	-1	-1
D_6	13	1	1	13	1	1

Yaptığımız spektroskopik ölçümler neticesinde elde ettiğimiz spektrumlardaki yarılmalardan elektronik geçişlerin belirlenebilmesi açısından, simetri gruplarının

indirgenemez temsillerine ait D_j temsillerinin ve elektrik dipol simetri özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir.

D_j temsillerinin hesaplanması için,

$$D_j(R) = \sum_i c_{ji} \Gamma_i \quad (4.7)$$

$$c_{ji} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{D_j}(R) \chi_i(R) \quad (4.8)$$

ifadeleri kullanılabilir.

Bu ifadeleri kullanarak bütün hesaplamalar yapılabilir. D_j temsilleri yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen değerler Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10' da gösterilmiştir.

Çizelge 4.9 C_{3v} simetri grubu için D_j temsil değerleri

J	Γ_1	Γ_2	Γ_3
0	1	0	0
1	0	1	1
2	1	0	2
3	1	2	2
4	2	1	3
5	1	2	4
6	3	2	4

Çizelge 4.10 D_{3d} simetri grubu için D_j temsil değerleri

J	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6
0	1	0	0	0	0	0
1	0	1	0	0	1	0
2	1	0	0	0	2	0
3	1	2	0	0	2	0
4	2	1	0	0	3	0
5	1	2	0	0	4	0
6	3	2	0	0	4	0

Elektrik dipol dönüşümü için:

$$R(C_\theta)\mathbf{r} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

matris ifadesi temsil olarak gösterilebilir. Elektrik dipol dönüşümünü gerçekleştirmek için; (4.9) eşitliğinin dönüşüm matrisinin izini – temsil matrisinin karakteri- kullanılır:

$$1 + 2 \cos \theta \quad (4.10)$$

Her bir simetri işlemi için tek tek hesaplama yapıp elektrik dipol karakter tabloları oluşturuldu.

Çizelge 4.11 C_{3v} simetri grubu elektrik dipol dönüşümlü karakter tablosu

C_{3v}	E	$2C_3$	3σ
E.D.	3	0	1

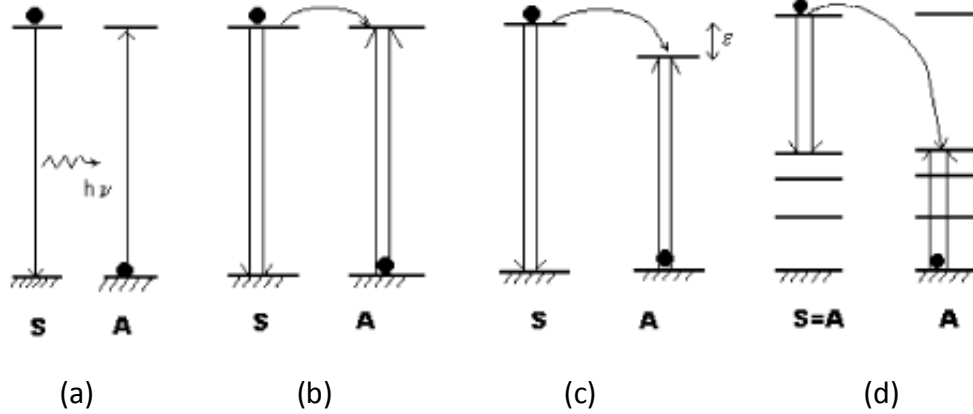
Çizelge 4.12 D_{3d} simetri grubu elektrik dipol dönüşümlü karakter tablosu

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2'$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$
E.D.	3	0	1	3	0	1

Bu bilgiler kullanılarak, kristal içerisindeki holmiyum iyonunun elektronik enerji seviyeleri hakkında inceleme yapılabilir. Yapılan incelemeler, Sonuç ve Öneriler bölümünde bulunmaktadır.

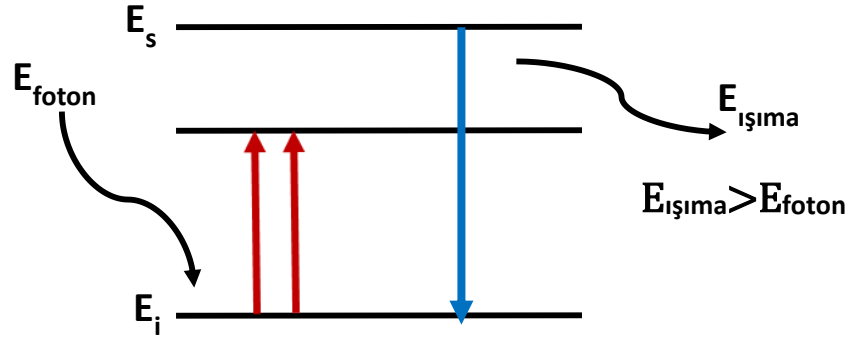
YÜKSEK ENERJİYE DÖNÜŞÜM MEKANİZMASI

Herhangi bir enerjiye sahip fotonu soğuran bir kristal, soğurduğu fotonun enerjisinden daha yüksek bir enerjide foton yayımlayabilir. Bu durum yüksek enerjiye dönüşüm olarak bilinir. 1966 yılına kadar, nadir toprak iyonları arasındaki enerji tranferleri Şekil 5.1’ de gösterildiği gibi özetlenmiştir. Burada aktivatör olarak tanımlanmış A iyonu (alıcı), yanındaki duyarlayıcı olarak tanımlanmış (verici) S iyonundan enerji almaktadır. A aktivatörlerin hali hazırda bir uyarılmış durumda olduğunu düşünmek avantajlı olmaktadır.



Şekil 5.1 1966 yılından önce düşünülmüş olan iki iyon arasındaki çeşitli temel enerji transfer olayları. (a) rezonant ışımalı transfer, (b) rezonant ışımasız transfer, (c) fonon destekli ışımasız transfer, (d) ışımasız transferin özel bir durumu olan karşı-durulma

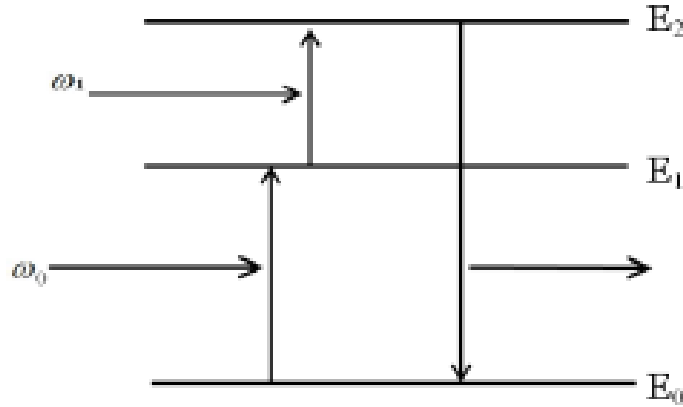
Yüksek enerjiye dönüşüm mekanizmasını daha iyi yorumlayabilmek için aşağıdaki özet şekle bakılabilir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2 Yüksek enerjiye dönüşüm mekanizması için örnek özet şekil

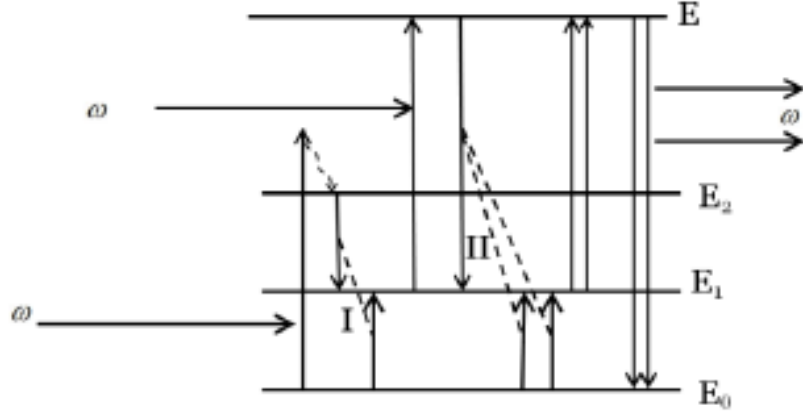
Yüksek enerjiye dönüşümün üç temel mekanizması vardır. Bunlar uyarılmış durum absorpsiyonu, foton çığı ve enerji transferi temelinde oluşan yüksek enerjiye dönüşüm mekanizmalarıdır.

Uyarılmış durum absorpsiyonu durumunda gözlenmekte olan yüksek enerjiye dönüşüm, temel durumdan iki ya da daha fazla fotonun aşamalı absorpsiyonu ile uyarılmış duruma geçmesi durumunda oluşmaktadır. Bu durum Şekil 5.3 dikkate alınarak anlatılırsa; E_0 durumundaki bir iyon ya da elektron, bir fotonu absorbe eder ve uyarılmış E_1 durumuna gelir. Sonrasında, ikinci bir fotonu absorbe eder ve E_2 uyarılmış durumuna geçer. Tekrar temel duruma geri dönmesi ile yüksek enerjili fotonlar yayılır. Böylece yüksek enerjiye dönüşüm gerçekleşmiş olur.



Şekil 5.3 Uyarılmış durum absorpsiyonu YED'i

Foton çığı süreci, daha karmaşık bir süreçtir. Temel olarak lineer olmayan davranışlarla karakterize edilebilmektedir (transmitans ve emisyon gibi).



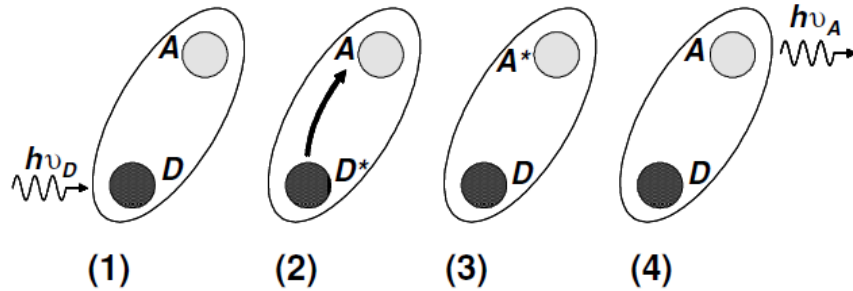
Şekil 5.4 Foton çığının şematik diyagramı

Bir elektron ya da iyon uyarılma ışınımını absorbe ettiğinde, uyarılmış duruma geçer. Şekil 5.4 üzerinden hareketle anlatılırsa; uyarılma ışınımı genellikle temel durumdan ortalama duruma olan absorpsiyon geçişi ile rezonant değildir ama enerjisi E_2' den fazladır. E_2 durumuna durulma gösterdikten sonra, E_2 durumundaki elektron ile E_0 durumundaki elektron arasında bir enerji transferi gerçekleşmesiyle iki elektron E_1 durumunda yer bulur. Bunlardan biri uyarılma ışınımını absorbe ettiğinde E durumuna uyarılmış olur ve II ile gösterilen enerji transferi sağlanır. Tüm bu aşama kendisini tekrarladığında, E durumundaki elektronlar önemli ölçüde azalma gösterir. Elektronlar E_0 durumuna geri döndüklerinde yüksek enerjili fotonlar yayımlarlar.

Enerji transferi, absorpsiyon ve emisyon olaylarının aynı merkez içinde yer almaması durumunda ortaya çıkar ve her hangi bir yüklenme olmaksızın gerçekleşebilir. Herhangi bir enerji transfer olayı, ışımalı ve ışımasız durum arasında, rezonant durumda ve fonon-destekli enerji transferi olarak gerçekleşebilir. Teorik yaklaşımlar, bir numunedeki tüm merkezler üzerinden ortalama alınarak elde edilmiş bir makroskopik sonuca, mikroskopik açıdan bakmayla başlar.

Uyarılmış bir merkez, temel duruma ışımasız enerji transferi ile geri dönebilir. Böylesi bir enerji transfer sürecinin sonucunda, Şekil 5.5' de görüldüğü gibi; donör D merkezi (donor: donör-verici) gelen $h\nu_D$ uyarılmış ışığını absorbe eder ve D^* uyarılmış durumuna geçer. Sonrasında bu donör merkez uyarılma enerjisini ikinci merkez A'ya (acceptor: alıcı) transfer ederek temel duruma döner. Bu A merkezi de *alıcı* olarak adlandırılır. Son olarak, bu alıcı merkez kendi karakteristik $h\nu_A$ ışınımını yayarak temel duruma döner.

Bu sırada D donör iyonu tarafından hiçbir fotonun yayınlanmaz. Böylesi bir süreç, bazen *dâhili ışıma* (internal luminescence), bazen de *ışıma enerji transferi* olarak adlandırılır.

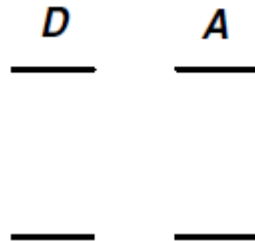


Şekil 5.5 Işımasız enerji transferi süreci için sıralı aşamalar

Enerji transferine izin vermek için, uyarılmış donör D^* ile alıcı A arasında bir etkileşim mekanizması olması gereklidir. Donör merkezden alıcı merkeze olan enerji transfer olasılığı şu şekilde yazılabilir:

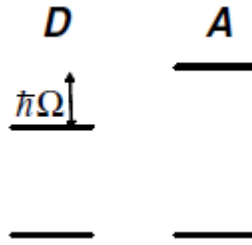
$$P_t = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_D \psi_{A^*} | H_{etk} | \psi_{D^*} \psi_A \rangle|^2 \int g_D(E) g_A(E) dE \quad (5.1)$$

Burada ψ_D ve ψ_{D^*} temel ve uyarılmış durumlar için donör merkezin dalgafonksiyonunu, ψ_A ve ψ_{A^*} ise temel ve uyarılmış durumlar için alıcı merkezin dalgafonksiyonlarını ve H_{etk} D-A etkileşim Hamiltonyen'ini temsil etmektedir. (5.1) eşitliğindeki integral ifadesi, normalize donör emisyon çizgi-şekil fonksiyonu $g_D(E)$ ile normalize alıcı absorpsiyon çizgi-şekil fonksiyonu $g_A(E)$ 'lerin üst üste gelmesi durumunu temsil etmektedir. Bu terim enerji korunumu için gereklidir. D ve A merkezlerinin rastgele enerji seviyelerinin maksimum olduğunda *rezonant enerji transfer* durumu söz konusudur (Şekil 5.6).



Şekil 5.6 Rezonant enerji transferi için verici D ve alıcı A merkezlerine ait enerji-seviye gösterimi

D ve A farklı merkezler olduğu zaman, donör ve alıcı iyonların geçişleri arasında bir enerji uyumsuzluğu oluşur (Şekil 5.7). Bu durumda enerji transferinin gerçekleşebilmesi için *fonon-destekli enerji transferi* olarak bilinen, enerji transferinin uygun enerjiye ait örgü fononları tarafından desteklenmesine ihtiyaç duyulur. Bu tür enerji transfer süreci, elektron-fonon bağdaşımı da hesaba katılarak, transferden sorumlu etkileşim mekanizması ile birlikte değerlendirilmelidir.



Şekil 5.7 Fonon-destekli enerji transferi için verici D ve alıcı A merkezlerine ait enerji seviye gösterimi

(5.1) eşitliğinde görülen etkileşim Hamiltonyen'i, farklı tip etkileşim içerebilir; multipolar (elektrik ya da manyetik) etkileşim ya da kuantum mekanik değiş-tokuş etkileşimi. Baskın etkileşim alıcı ve verici iyonlar arasındaki aralığa ve iyonların dalga fonksiyonları doğasına güçlü bir şekilde bağlıdır.

Elektrik multipolar etkileşim için, enerji transfer mekanizması donör (D) ve alıcı (A) merkezlerinin geçişlerinin karakterine göre birkaç tipte incelenebilir. Elektrik dipol-dipol (d-d) etkileşimi, hem D hem de A geçişlerinin elektrik dipol karakterinde olduğu zaman gerçekleşir. Bu süreçler genelde $1/R^6$ ile orantılı olarak değişen enerji transfer olasılığına sahiptir. Burada R, D ve A arasındaki aralığı temsil eder. Diğer elektrik multipolar etkileşimleri, sadece kısa mesafeler için geçerlidir; dipol-kuadropol (d-q) etkileşimi. Örneğin bu etkileşim $1/R^8$ ile orantılı değişirken, kuadropol-kuadropol etkileşimi ise $1/R^{10}$ ile değişir.

Elektrik multipolar etkileşimi sebebiyle oluşan transfer olasılığının R ye olan bağılılığı şu şekilde yazılabilir:

$$P_t(R) = \frac{\alpha_{dd}}{R^6} + \frac{\alpha_{dq}}{R^8} + \frac{\alpha_{qq}}{R^{10}} + \dots \quad (5.2)$$

Buradaki α_{dd} , α_{dq} ve α_{qq} faktörleri, (6.1) eşitliğindeki üstüste binme faktörlerini de içine alan, D ve A merkezlerinin farklı spektroskopik büyüklüklerine bağlı olan farklı etkileşimlerin ağırlığını temsil etmektedir. Eğer elektrik dipol geçişleri D ve A merkezlerinin ikisi için de izinli ise; $\alpha_{dd} > \alpha_{dq} > \alpha_{qq}$ olur ve böylece dipol-dipol etkileşimi baskın olarak ortaya çıkar. Bunun yanı sıra, elektrik dipol geçişleri tamamen izinli değilse, büyük olasılıkla yüksek dereceden etkileşim sürecini oluşturan d-q ya da q-q durumları kısa mesafede geniş tranfer olasılıkları gösterir.

Multipolar manyetik etkileşimler sebebiyle oluşan enerji transfer olasılıkları az önce bahsedilen multipolar elektrik etkileşimi ile aynı şekilde davranış gösterir. Bu yüzden, bir manyetik dipol-dipol etkileşimi için transfer olasılığı $1/R^6$ ile orantılı olarak değişir ve yüksek dereceli manyetik etkileşimler sadece kısa mesafede geçerlidir. Herhangi bir durumda, multipolar manyetik etkileşimler, elektrik olanlarındaki daima daha az önem arz eder.

Değiş-tokuş etkileşimleri sadece donör ve alıcı iyonların elektronik dalgafonksiyonlarının direk olarak üst üste gelebilmesi için yeterince yakın olması durumunda ortaya çıkar. Sonuç olarak, D ve A arasındaki kuantum mekanik değiş-tokuş etkileşimleri sebebiyle oluşan enerji transferi sadece çok kısa mesafelerde etkilidir. Aslında, transfer olasılığı dalgafonksiyonlarının üst üste gelmesine benzer olarak $P_t \propto e^{-2R/L}$ ile ifade edilebilir. Burada L, D* ve A iyonlarının yarıçaplarının bir ortalama değerini temsil eder ($L \approx 10^{-10}m$).

Herhangi bir duruma özgü belirli bir enerji transfer mekanizması için, floresans yaşam süresi açısından şu şekilde bir ifade yazılabilir:

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{(\tau_D)_0} + A_{nr} + P_t \quad (5.3)$$

Burada $(\tau_D)_0$ verici iyonun ışıma yaşam süresini, A_{nr} multifonon durulmasından dolayı hesaplanan ışımasız geçiş oranı ve P_t enerji transferi için transfer oranını temsil eder. Çoğu gerçek durumda, donör iyon için emisyon şiddeti azalması $I(t)$ eksponansiyel değildir. Bu durum, D-A mesafesinin gerçek sistemdeki hem D hem de A iyonunun istatistiksel dağılım göstermesi sebebiyle ortaya çıkar. Sonuç olarak, transfer oranı homejen bir özellik göstermez.

Verici merkezlerin $I(t)$ eğrisinin şekli, etkileşim sürecinin doğası hakkında kullanışlı bilgiler içerir. Elektrik multipolar etkileşim için $I(t)$ eğrisinin şekli şu şekilde verilebilir:

$$I(t) = I(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau_D} - \Gamma(1 - \frac{3}{s}) \frac{C}{C_0} \left(\frac{t}{\tau_D} \right)^{3/s} \right] \quad (5.4)$$

Burada $\Gamma()$ gama fonksiyonunu, C ; A alıcı merkezin konsantrasyonunu, C_0 ; transfer olasılığındaki durum için A alıcı merkezin kritik konsantrasyonunu, P_t ; verici D emisyon olasılığı eşitini, $\frac{1}{\tau_D}$ ve s ($s=6,8,10$); d-d enerji transferi için 6'lı, d-q enerji transferi için 8'li ve q-q enerji transferi için 10' lu değer faktörünü temsil eder. Böylece, (5.4) eşitliğine karşılık gelen deneysel azalma-zaman eğrisinin şeklini düzenleyerek, baskın etkileşim mekanizması belirlenebilir.

D donör merkezlerindeki uyarı altında bulunan alıcı A merkezlerinin azalma-zaman eğrisi eksponansiyel değildir.

Verici (D-D) ya da alıcı (A-A) merkezler arasındaki enerji transferi önem arz eden bir konudur. Aynı tip merkezler arasındaki enerji transferi sık olarak *enerji göçü* olarak söylenir. Burada uyarılma enerjisi birkaç iyon arasında göçer. Enerji göçünü düşündüğümüzde, D-A enerji transfer sürecine ek olarak, sıralı enerji transferin bir sonucu olarak, problemin de karmaşıklığı artmaktadır [4,5,10,20,23,43].

DENEYSEL YÖNTEM ve MATERYALLER

6.1 Kristal Büyütme Çalışmaları

Kristal büyütme teknikleri hali hazırda incelenmiş ve birçok büyütme modeli geliştirilmiştir. Çalışmalarımızda kullandığımız $\text{CsCdCl}_3\text{:Ho}^{3+}$ kristalleri, Bridgman-Stockbarger metodu kullanılarak büyütülmüştür.

Bu yöntemde, öncelikle kristali yapılmak istenilen malzemeler belirlenir ve karışım oranları hesaplanır. Örneğin çalışmalarımızda kullandığımız $\text{CsCdCl}_3\text{:Ho}^{3+}$ kristali için CsCl , CdCl_2 ve HoCl_3 malzemelerin oranları, hesaplanarak belirlenmiştir. Malzemeleri birbirleri ile uygun koşullarda ve dış ortamla etkileşimin en aza indirgendiği bir ortamda karıştırmak gereklidir. Bundan dolayı, malzemelerin karıştırılması yanı sıra birçok işlem için de içerisine Azot (N_2) gazı doldurulmuş bir glow-box kullanılmıştır.

Büyütülmesi kararlaştırılan kristalin ham malzemeleri, ucu sivri kuvars bir tüpün içerisine konulur. Ham malzeme ile dolu tüp, olası nemi uzaklaştırmak için yaklaşık bir gün süre ile vakum altında ısıtılır (yaklaşık $210\text{ }^\circ\text{C}$ de), daha sonra vakum altında kapatılır. Kapatılan tüp artık dış ortamdan bağımsız olarak işlem altına alınabilir. Bu aşamada, kristalin oluşabilmesi için bir fırına ihtiyaç duyulur. Bu fırın sayesinde tüp içerisindeki ham malzemeler birbirleri ile eriyik olarak karışıp, tüpün sivri ucunda bir çekirdek oluşumundan sonra devam eden kristal büyüme gerçekleşir.

Bu aşamada, $\text{CsCdCl}_3\text{:Ho}^{3+}$ kristal büyütme çalışmamız için üç bölge ısıtmalı bir fırın kullanılmıştır (Şekil 6.1).



Şekil 6.1 Üç sıcaklık bölmeli kristal büyütme fırını

Kapatılan tüp, sıcaklık değerleri test edilip belirlenmiş fırının içerisine uygun şekilde asılır. Bu düzenek düşey olarak üç bölge ısıtmalı bir fırının yanı sıra, sıcaklık kontrollü bir güç kaynağı ve tüpün fırın içerisindeki aşağı yönde hareketini sağlayan bir adım motorundan (step motor) (Şekil 6.2) oluşmaktadır.



Şekil 6.2 Adım motoru

Fırının içerisindeki tüp, belirlenen bir sıcaklık gradiyenti dâhilinde belirli bir hızda hareket eder. Çalışmalarımızda kullandığımız kristal için büyüme süresi yaklaşık üç hafta olmaktadır. Tüp hareketini tamamladıktan sonra içerisindeki malzemelerin kristal olmuş hali ile fırından çıkarılır (Şekil 6.3).



Şekil 6.3 Büyütülen kristalin tüp içerisindeki görüntüsü

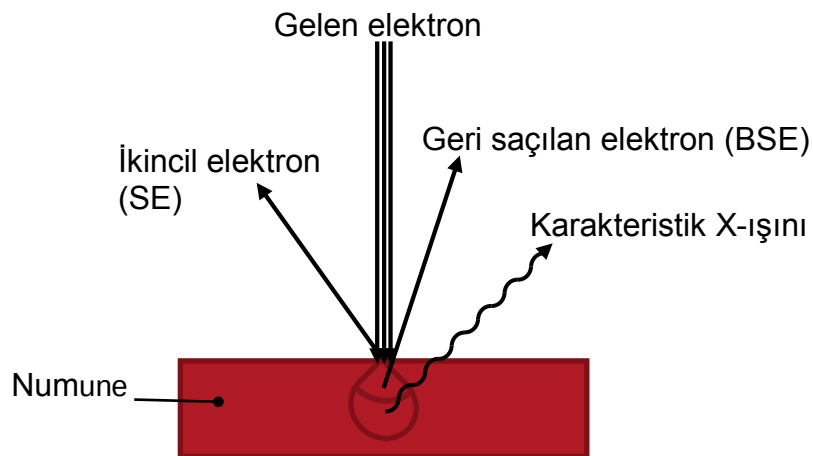
6.2 X-Işınları Kırınım Difraktometresi (XRD)

Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik dizilime sahiptir. Bu nedenle, katıların kristal yapısı, yapıda bulunan atom gruplarının ya da moleküllerin katı malzemeye özgü olacak şekilde geometrik düzende bir araya gelmesi ile oluşur [35].

XRD analizinde temel prensip, numunenin üzerinde x-ışınları gönderip, kırınım deseninin incelenmesidir. Kristal yapıların özgün kırınım deseni oluşturması sebebiyle, yapının hangi kristal özelliği gösterdiği belirlenir. Böylece, kesin bilgi olarak malzemenin kristal kimliği belirlenmiş olur.

6.3 Taramalı Elektron Mikroskopi ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (SEM-EDX)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM-Scanning Electron Microscope), yüksek enerjili elektronlar ile numune yüzeyinin taranması prensibiyle çalışır. Cihaz; optik kolon, numune haznesi, görüntüleme sistemi ve enerji dağılım spektrometre (EDX-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) bağlantısı olmak üzere dört temel kısımdan oluşur.



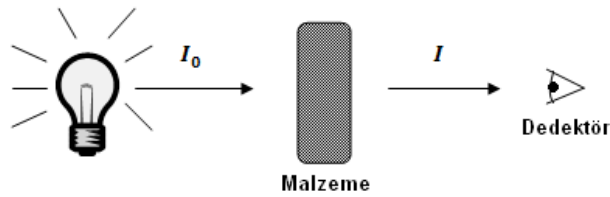
Şekil 6.4 Klasik karakteristik X-Işını oluşumu

Optik kolon kısmında; elektron tabancası, elektron demetini numune yüzeyine odaklayan çeşitli mercekler ve tarama aparatları bulunur. Bu kısımda üretilen yüksek enerjili elektronlar numune haznesine (150x150x65 mm) girerek, malzeme yüzeyini tarar. Hazne içerisinde, numunenin yerleştirilmesi için paletler, dedektörler, CCD kamera ve vakum yolları bulunur. Yüksek enerjili elektronların numune yüzeyine teması sonucu ortaya çıkan geri saçılım elektronları (BSE-Back Scatter Electron), ikincil elektronlar (SE-Secondary Electron) ve karakteristik x-ışınları, dedektörler tarafından algılanarak görüntüleme ve EDX analizi gerçekleştirilir [37].

6.4 UV-Vis Spektrofotometre ile Absorpsiyon Spektrumu Analizi

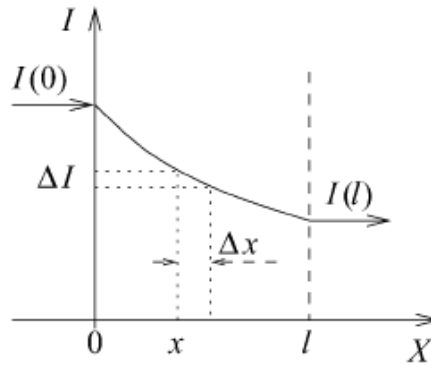
Işınlar madde üzerine gönderildiğinde, birbirleri ile olan etkileşimler neticesinde absorbe olabilir, içerisinden geçebilir veya geri yansıyabilir.

Atom, enerji seviyesini değiştirirken bir foton yayımlar ya da soğurur. Bu esnada ışın madde tarafından emilir ve atom düşük enerji seviyesinden yüksek enerji seviyesine çıkar. Enerji korunum yasasına uygun olarak gerçekleşen bu olay ışığın absorpsiyonu olarak tanımlanır.



Şekil 6.5 Işık, madde ile etkileşime girdikten sonra şiddeti değişmesi (I_0 gelen ışığın şiddeti ve I geçen ışığın şiddetidir)

Bir madde ile etkileşime giren ve soğrulma gerçekleştiren ışık için örnek grafik Şekil 6.6' da görülmektedir.



Şekil 6.6 İzotropik dielektrik bir malzemenin ışık ile etkileşimi örnek grafiği.

I_0 şiddeti gelen ışık, x kalınlığındaki bir setin içinden geçtiğinde, şiddetinde eksponansiyel bir azalma olur. Bu ifade, Lambert –Beer yasası olarak bilinen bu ifade (6.1) eşitliğinde verilmiştir.

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (6.1)$$

Burada I_0 gelen ışığın şiddeti ve I geçen ışığın şiddetidir. α ise, absorpsiyon (soğrulma) katsayısıdır.

Geçen ve gelen ışığın şiddetleri oranının hesaplanması, transmittans değerini vermektedir (eşitlik (6.2)).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (6.2)$$

Ayrıca bu geçiş olayı (transmittans), soğrulma katsayısı α kullanılarak ve maddenin l uzunluğuna kadar olan etkileşimini dikkate alarak;

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l} \quad (6.3)$$

şeklinde yazılabilir. α ise,

$$\alpha = \frac{\Delta I}{I_0} = \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - \frac{I}{I_0} = 1 - T = 1 - e^{-\alpha l} \quad (6.4)$$

olarak ifade edilebilir [10].

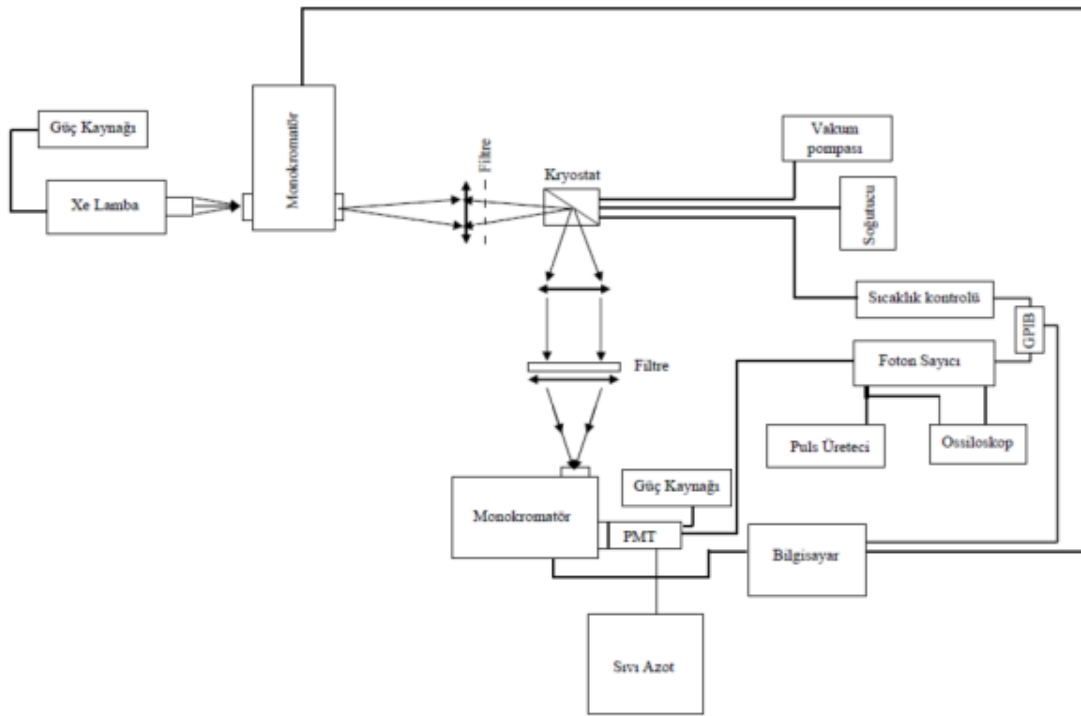
Yukarıda bahsedilen etkileşimlerin hesaplanması için kullanılan cihazlardan biri UV-Vis Spektrometre cihazıdır. UV-Vis Spektrometre cihazları, madde üzerine düşürülen

ultraviyole ve görünür bölge arasındaki ışınların, madde ile etkileşiminden sonra sahip olduğu özelliklerindeki değişimini analiz eden ve bu bağlamda, malzemenin absorpsiyon, reflektans veya transmitans değerlerini belirleyen bir ileri analiz yöntemidir [37].

6.5 Optik Spektroskopi Ölçüm Setinde Uyarı ve Emisyon Spektrumu Analizi

6.5.1 Optik Spektroskopi Ölçüm Seti Temel Yapısı

CsCdCl₃:Ho³⁺ kristalinin emisyon ve uyarı spektrumlarını elde etmek amacıyla kullanılan ölçüm seti, Uv-Vis (Ultraviyole-Görülür) bölgede malzemelerin tüm uyarı ve emisyon spektrumlarını alabilecek donanıma sahiptir (Şekil 6.7).



Şekil 6.7 Optik spektrum ölçüm seti

İncelenmesi planlanan kristal, iki bakır levha arasında kryostata konulur. Ölçüm setimiz dâhilinde, kristal üzerinde 4,5-300 K arasındaki sıcaklık değerlerine ölçüm yapabilmeyi mümkün kılan Janis marka kriyostat bulunmaktadır. Düşük sıcaklık, pek çok fiziksel olayın saf bir şekilde anlaşılması için termal etkilerin uzaklaşması için çok önemlidir. Optik analizi gerçekleştirilecek olan kristal, mümkün oldukça şekilde havada bulunan gazlar ile temas etmemelidir.

Gönderilen ışık, kristalin üzerine düşmeden önce, bir monokromatörden geçirilerek istenilen dalgaboyuna ayarlanır. Bu monokromatörden çıkan ışık kriyostat içerisindeki kristalin üzerine düşer ve bu sayede ışık ile kristal etkileşim haline geçer. Bu esnada ortaya çıkan emisyon ışığı, deney düzeneğinin geometrik yapısı bazında hesaplanarak belirlenmiş odaklara sahip mercekler ve filtreler yardımıyla diğer bir monokromatöre gelir. Bu monokromatörden sonra fotoçoğaltıcı tüp aracılığı ile elektrik sinyaline dönüştürülür ve yükseltilir. Yükseltelen sinyal, bir sayaç tarafından sayılarak bilgisayara iletilir. Bilgisayarda bulunan spektroskopik ölçüm programı yardımıyla, gelen fotonlar spektrum ve veri halinde bilgisayarda kaydedilir.

Ölçüm setinde incelediğimiz kristal, kriyostat içerisinde Helyum soğutucusu tarafından, fotoçoğaltıcı tüp (PMT) ise sıvı azot tarafından soğutulur.

Genel olarak ölçüm seti düzeneği Şekil 6.7' de de görülebileceği gibi, ışık kaynağı, iki adet monokromatör, yüksek vakum pompası, Helyum soğutucu, sıvı Azot soğutucu, fotoçoğaltıcı tüp (PMT), foton sayacı, puls üretici, osiloskop, bilgisayar, bir çok mercek ve filtrelerden oluşmaktadır.

Çalışmalarımız esnasında, 450 W Xenon lamba, Hamamatsu E2762-506 model fotoçoğaltıcı tüp (pmt), SRS-SR400 model iki kanal girişli foton sayacı kullanılmıştır. Bazı durumlarda Xe lamba yerine çeşitli dalga boylarında LED ışık kaynakları ve lazerler kullanılmıştır:

i. 735 nm, 310 mW LED

ii. 880 nm, 350 mW LED

iii. 463 nm, 1 W LED

iv. 463 nm, 3 W LED

Bu koşullarda gerçekleştirilen ölçümler sonucunda $\text{CsCdCl}_3:\text{Ho}^{3+}$ kristaline ait Uv-Vis bölgesindeki tüm uyarı ve emisyon spektrumları elde edilmiş, yüksek enerjiye dönüşüm mekanizması araştırılmıştır.

Kullandığımız optik spektrum ölçüm setinin fotoğrafı Şekil 6.8' de görülmektedir.



Şekil 6.8 Çalışmalarımızda kullandığımız optik spektrum ölçüm seti

6.5.2 Temel Ölçüm İşleyişi ve Genel Terimler

Spektroskopik ölçümlere, genel bir uyarı spektrumu alınarak başlanabilir. Bu, bir anlamda kısmi bir soğurma (absorpsiyon) spektrumunu oluşturacaktır. Bu bağlamda, incelediğimiz Ho^{3+} absorpsiyonları, UV-Vis spektrometre cihazında ölçülmüştür. Bu ölçüm, Ho^{3+} seviyelerini belirlemek için birinci derecede gerekli olmasa da diğer analizler için bir yol gösterici olacak ve “zero-order” uyarı spektrumlarını daha verimli yorumlamamızı sağlayacaktır.

Zero-Order uyarı (excitation) spektrumu alınması için, numuneye gelen uyarı ışığı, kısmi geçirgen olmayan bir kenar filtre aracılığı ile bloke edilerek, uyarmalar sonucu ortaya çıkan tüm emisyon ışığının (bizim numunemizde genel görünür bölge) dedektöre düşmesini sağlayan monokromatör pozisyonu oluşturulması gerekir. Bunun için dedeksiyon kısmındaki monokromatörün dispersiyon elemanı (Grating), ayna pozisyonona getirilir. Başka bir deyişle, dalgaboyu 0 olarak seçilirken, uyarı ışığını gönderen monokromatör dalgaboyu filtrenin geçirgenliğinin başlayacağı dalga boyuna kadar taranır. Bu şekilde alınan uyarı spektrumlarına “Zero-order” uyarı spektrumu denir.

Zero order ölçümü, kristalin hangi dalgaboylarında (spektral aralıkta) uyarıldığını gösterir. Bununla, absorpsiyon eşdeğeri -en geniş tarama aralığında- uyarılma durumları genel hatları ile ortaya çıkar.

Sözü edilen bu uyarı spektrumlarından belirlenecek olan dalgalıboylarının her biri için ayrı ayrı emisyon spektrumu alınarak, geniş bir dalgalıboyu tarama aralığında Ho^{3+} emisyon dalgalıboyları tespit edilmiştir.

Emisyon spektrumu alınması ile yapılmak istenen; numune ($\text{CsCdCl}_3:\text{Ho}^{3+}$), üzerine düşürülen ışıık ile herhangi bir enerji seviyesine uyarıldığında, o seviyeden veya daha düşük enerjili seviyelerden çıkan ışıımaların belirlenmesidir. Başka bir deyişle, söz konusu iyonun bir uyarı düzeyi, ışıık ile uyarılır ve buradan doğan tüm emisyonlar taranır. Böylece incelenen kristaldeki uyarılmış bir enerji seviyesinden, hangi enerji seviyelerine enerjinin geçtiği gözlemlenmiş olur.

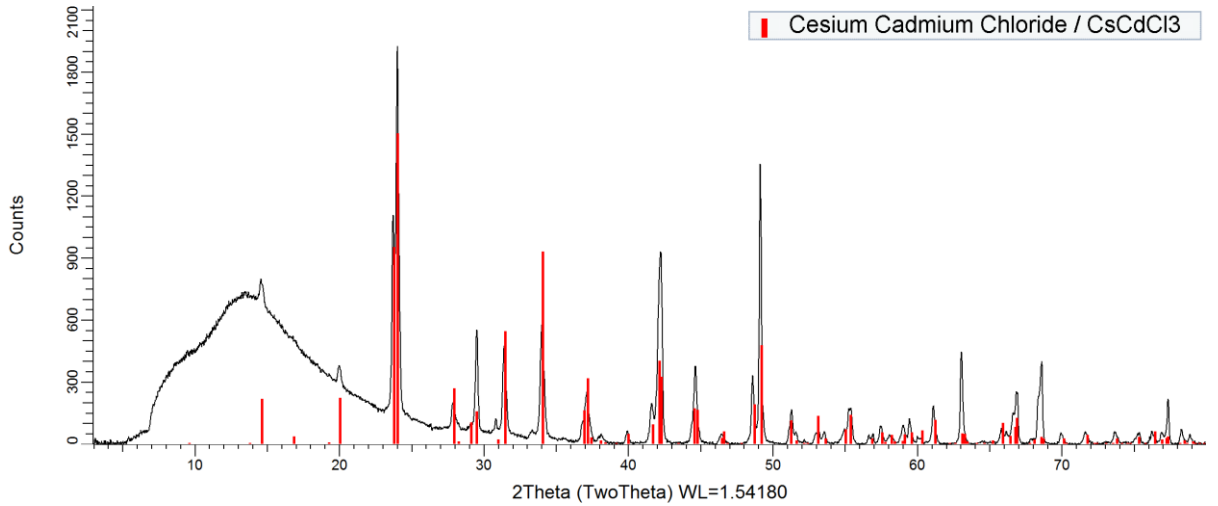
CsCdCl_3 kristali içerisindeki Ho^{3+} iyonunun enerji seviyeleri ve geçişlerinin, çalışılan spektrum aralığında mümkün olduğunca tümünün doğru belirlenebilmesi için emisyon spektrumlarından belirlenen dalgalıboylarına bağılı uyarı spektrumları da alınmıştır. Yani, alınan emisyonların tam olarak hangi uyarıdan kaynaklandığından emin olmak için, emisyon spektrumları tek başına yeterli değildir. Farklı uyarılar altında aynı emisyon çizgileri görülebilir. Bunu anlamak için, söz konusu iyonun emisyon çizgilerinin bulunduğı enerjilere karşılık gelen dalgalıboylarında dedeksiyon yapılarak her bir emisyonu veren tüm uyarı çizgileri/bantları, uyarı ışıığının ilgili spektral aralıkta taranması ile belirlenebilir. Bu işlemler sonucunda elde edilen spektruma, “uyarı spektrumu” denir.

Pratik açıdan, numuneden çıkan ışıığı ayırıştırıp foto çoğaltıcı tüpe gönderecek olan monokromatör, bir emisyon dalgalıboyu için çıkan ışıığı ayırıştırarak şekilde ayarlanıp, bu halde iken numuneye uyarı amacıyla düşürülecek ışıık diğeri monokromatörde taranmıştır. Bu esnada ölçülen sinyaller kaydedilmiş ve böylece uyarı spektrumu alınmıştır. Bu esnada ölçülen sinyaller kaydedilmiş ve böylece uyarı spektrumu alınmıştır. Yapılan bu ölçümler deneysel amaç açısından yaklaşık 5 K sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Fakat sıcaklık değişiminin spektrumlarda ne gibi değişiklikler oluşturduğunu gözlemlmek için bazı ölçümlerde aşamalı olarak belirli sıcaklık değerlerinde (50-100-150-200 K) değiştirmeler yapılmış ve kabaca yorumlar yapılmıştır. Sıcaklığa bağılı ölçümlerin sonuçları, çalışmanın temel noktası olmadığından dolayı, burada yorumlanmamıştır. Elde edilen sonuçlar ve değerlendirmeler açısından yapılan çalışmalar, ilerleyen bölümlerde verilmiştir.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 X-Işını Kırınım Difraktometresi Analiz Sonuçları

CsCdCl:Ho³⁺ kristali için yapmış olduğumuz XDR analizlerinde, Bruker D8 Discover markalı cihaz kullanılmıştır. Sonuçlar Şekil 7.1’ de verilmiştir.

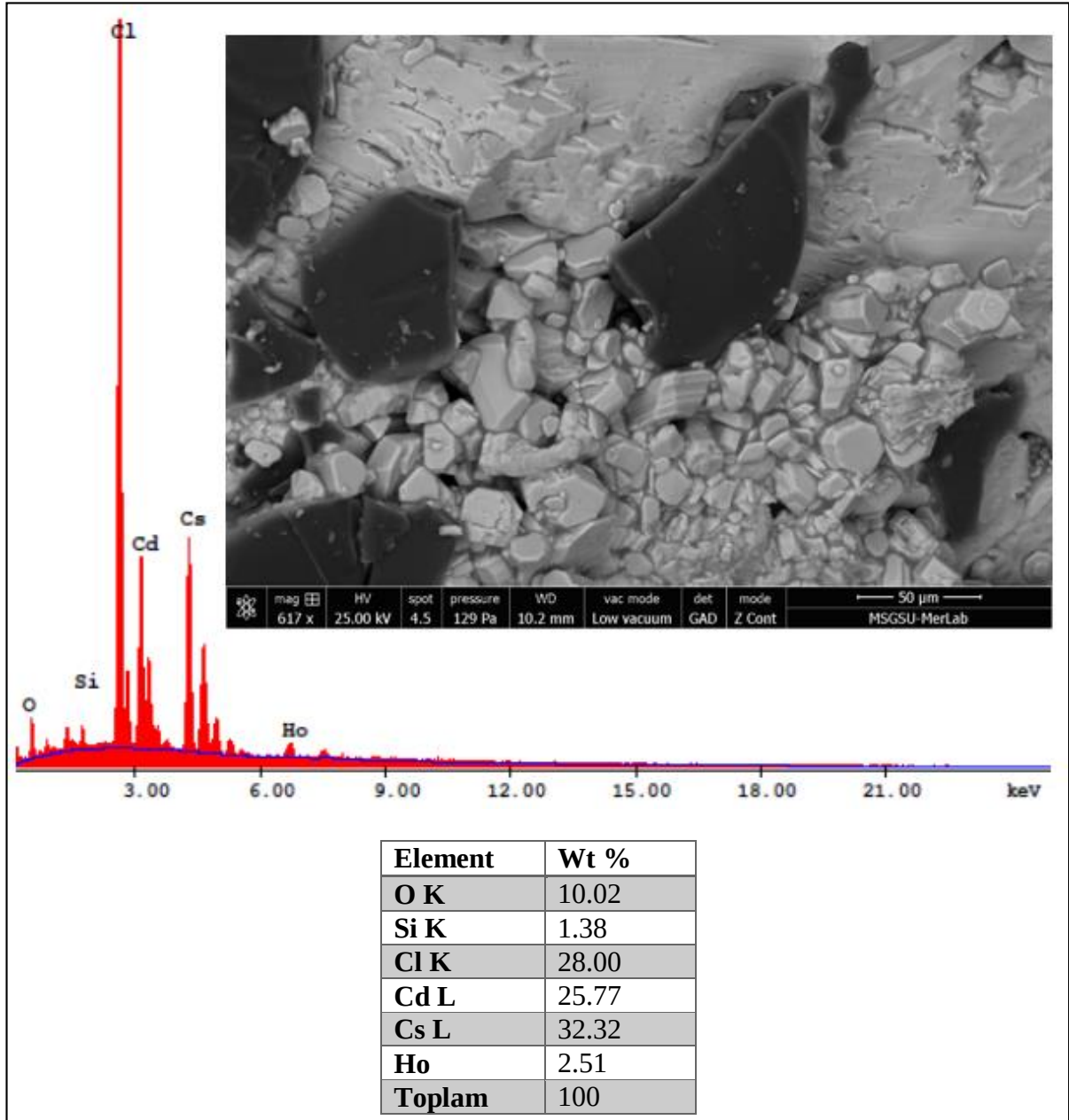


Şekil 7.1 CsCdCl:Ho³⁺ kristali için yapılan XRD analizlerinin sonucu

Yapılan XRD analizi sonucunda Cs, Cd ve Cl elementlerinin bir bileşiği olan CsCdCl₃ kristal yapısı tespit edilmiştir. Grafikteki siyah kısımlar kristalimize ait spektrum, kırmızı kısımlar ise cihazın kendi kütüphanesinde bulunan spektruma aittir. Görülüyor ki, kristalimiz CsCdCl₃ ile örtüşen bir spektruma sahiptir. Elde edilen bu sonuç, taramalı elektron mikroskopi analizi ile birlikte değerlendirildiğinde (aşağıda verilmiştir) malzemenin CsCdCl₃: Ho³⁺ olduğu tespit edilmiştir.

7.2 Taramalı Elektron Mikroskopik Analiz Sonuçları

CsCdCl₃:Ho³⁺ kristali üzerinde gerçekleştirdiğimiz SED-EDX analizleri FEI Quanta marka FEG 650 model taramalı elektron mikroskobu ve EDAX marka EDX sistemi ile yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 7.2' de verilmiştir.



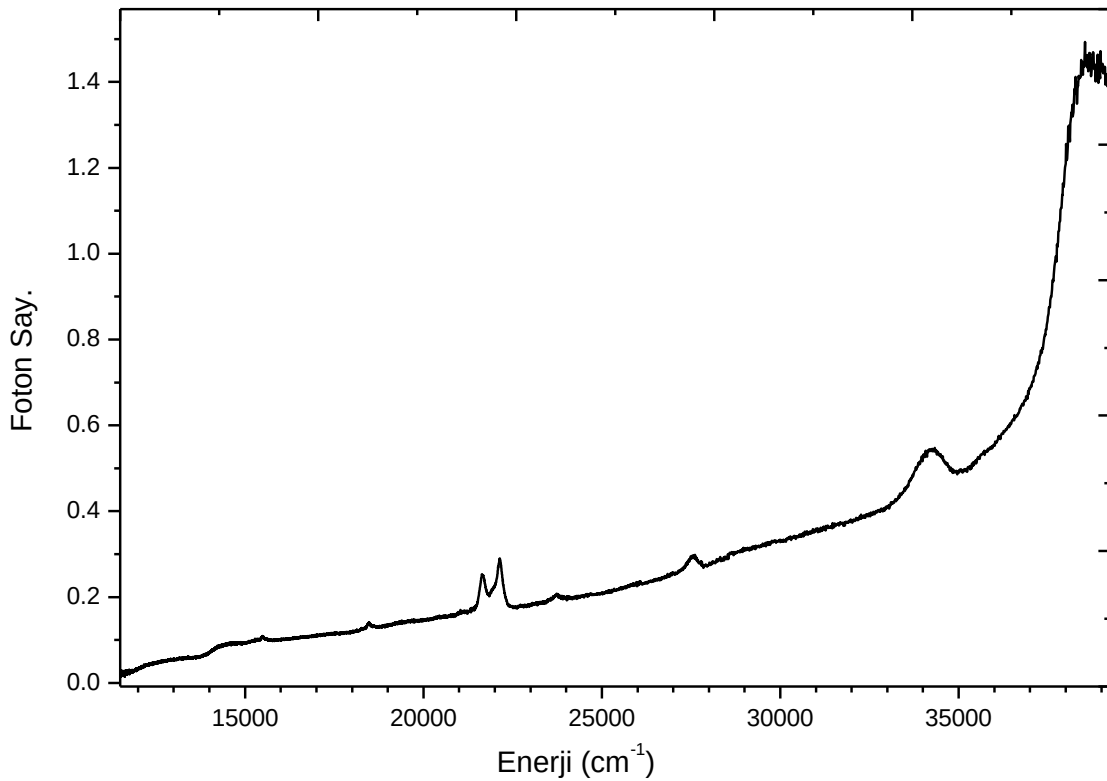
Şekil 7.2 Kristalin BSE görüntüsü, x-ışını enerji dağılım spektrumu ve elementlerin ağırlıkça % miktarı

Yukarıdaki spektrumda görüldüğü gibi malzeme, ağırlıkça içerdiği elementler bakımından Cs, Cd ve Cl bakımından zengindir. Buna ek olarak göze çarpan ve spektrumun daha yüksek enerjili kısmında kalan Ho elementinin sinyali mevcuttur. Elde

edilen taramalı elektron mikroskopi analiz sonuçlarına göre, incelediğimiz malzeme $\text{CsCdCl}_3: \text{Ho}^{3+}$ karakterine uygundur.

7.3 UV-Vis Spektrofotometre Analiz Sonuçları

UV-Vis Spektroskopisi analizleri sonucunda, $\text{CsCdCl}_3: \text{Ho}^{3+}$ kristali için absorpsiyon spektrumu elde edilmiştir. Bu spektrumlar Agilent marka Cary-100 model cihaz ile oda sıcaklığında ve hassas olarak alınmıştır. Sonuç Şekil 7.3' de gösterilmiştir.



Şekil 7.3 $\text{CsCdCl}_3: \text{Ho}^{3+}$ kristali için absorpsiyon spektrumu

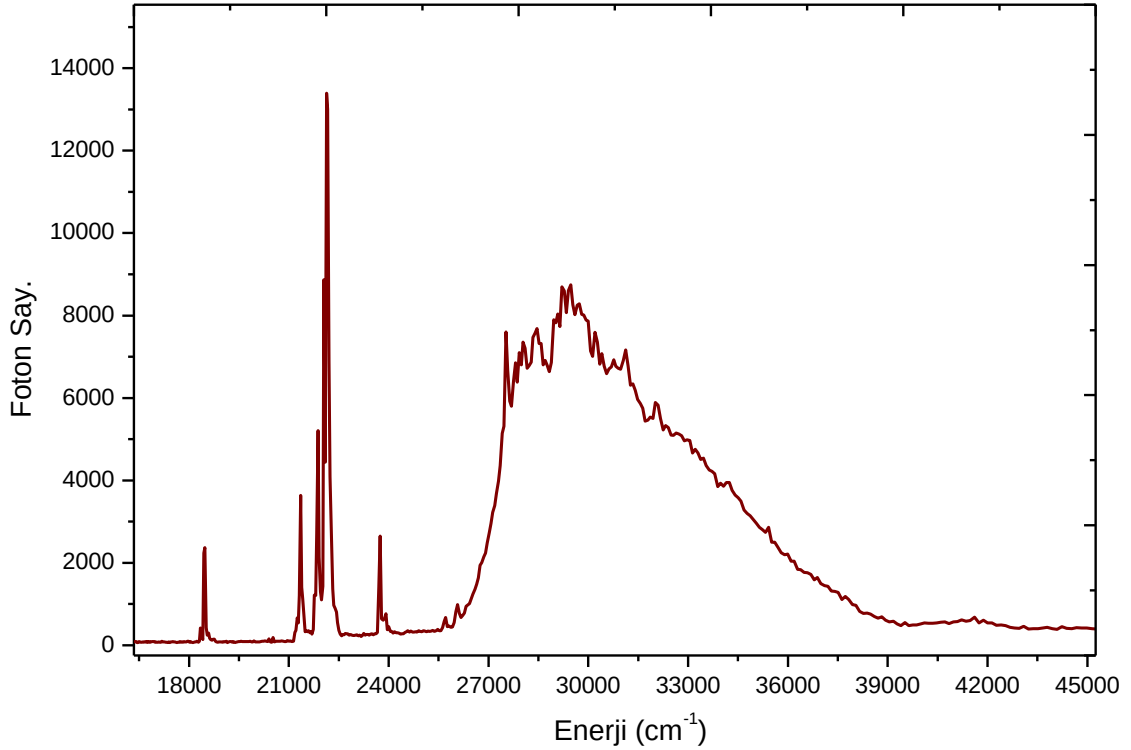
Bu grafikten yola çıkılarak, ilk incelenmesi gereken uyarı bölgeleri tespit edilmiştir. Bu ölçüme ek olarak, gerçekleştirdiğimiz Zero-Order ölçümü sayesinde bu bölgeler netlik kazanmıştır. Zero-Order ölçümü aşağıda anlatılmıştır.

7.4 Optik Spektrum Setinde Yapılan Ölçüm Sonuçları

Optik spektrum setinde yapılan ölçümler, temel olarak emisyon ve uyarı spektrumlarını elde etmek için yapılmıştır.

7.4.1 Zero-Order Ölçümleri

Optik spektrum seti üzerinde yapılan uyarı ölçümlerine öncelikle Zero-Order spektrumu alınarak başlanmıştır. Zero-Order ölçümü, yaklaşık 5 K sıcaklıkta ve 1 nm olarak ayarlanmış monokromatör tarama adım değeri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen spektrum, Şekil 7.4' de verilmiştir.



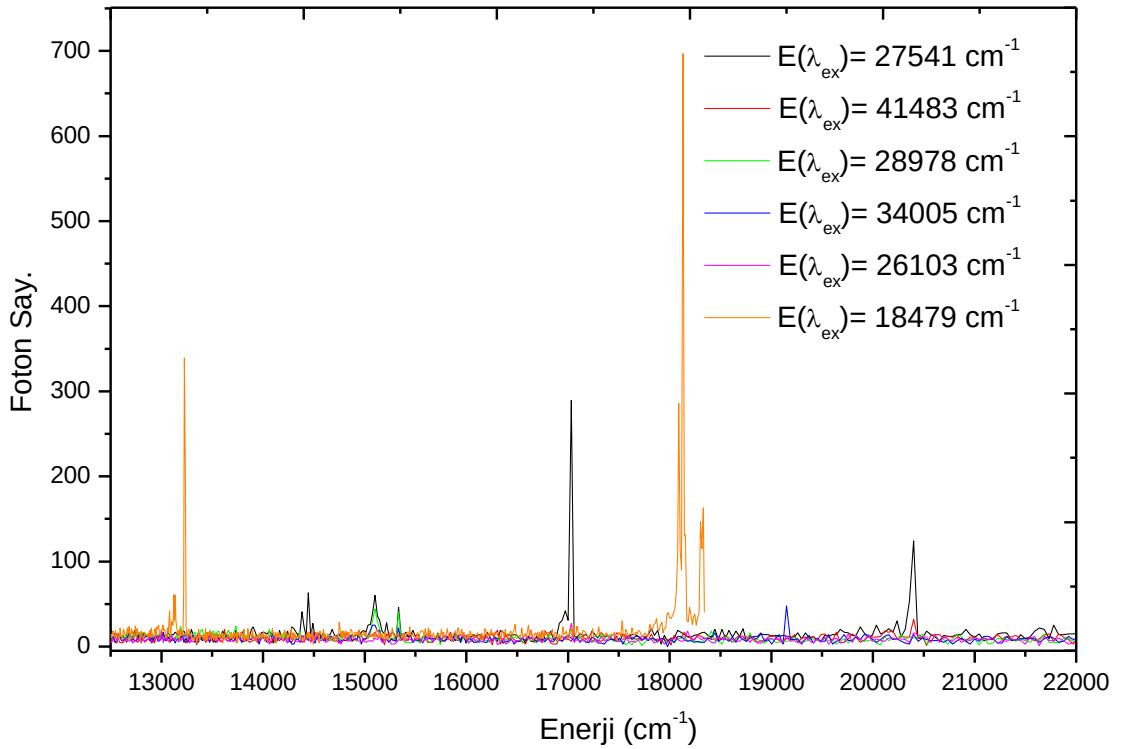
Şekil 7.4 CsCdCl₃: Ho³⁺ kristalinin Zero-Order spektrumu

Zero-Order spektrumunda gözlemlenen 18479, 21362, 21876, 22069, 22167, 23747, 27541, 28646 cm⁻¹ enerjisindeki sinyaller, hangi enerji değerlerinde emisyon olduğu hakkında genel bilgi vermektedir. Bu sinyallere karşılık gelen geçişler Çizelge 8.1' de verilmiştir. Gözlemlenen bu sinyallerin hangi enerjiye karşılık gelen seviyenin uyarılması sonucu ortaya çıktığını tespit edebilmek amacıyla her bir sinyal üzerinden emisyon ölçümleri yapılmıştır. Emisyon spektrumlarından hareketle gözlemlenen sinyaller üzerinden de ayrıca uyarılma ölçümleri yapılarak, sonuçların eşleşmesi ya da bir birini tamamlaması sağlanmıştır.

7.4.2 Emisyon Spektrumları

Zero-Order spektrumundan hareketle, gözlemlenen sinyaller üzerinden emisyon ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler yaklaşık 5 K sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve farklı çözünürlükte (farklı monokromatör tarama adım değeri altında) tekrarlanmıştır.

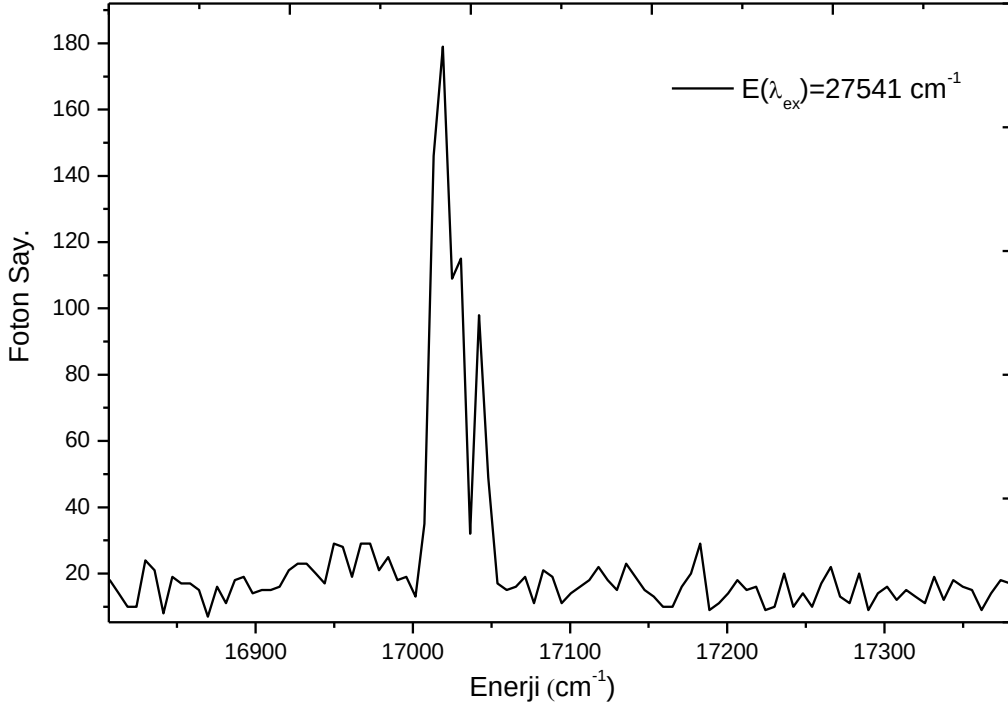
Aşağıda, bazı enerji değerleri için elde edilmiş emisyon spektrumları verilmiştir. Burada, uyarı ışığının geçtiği ilk monokromatörün tarama adım değeri 1 nm' ye ayarlanmıştır.



Şekil 7.5 CsCdCl₃: Ho³⁺ kristalinin bazı uyarılar altındaki emisyon grafikleri

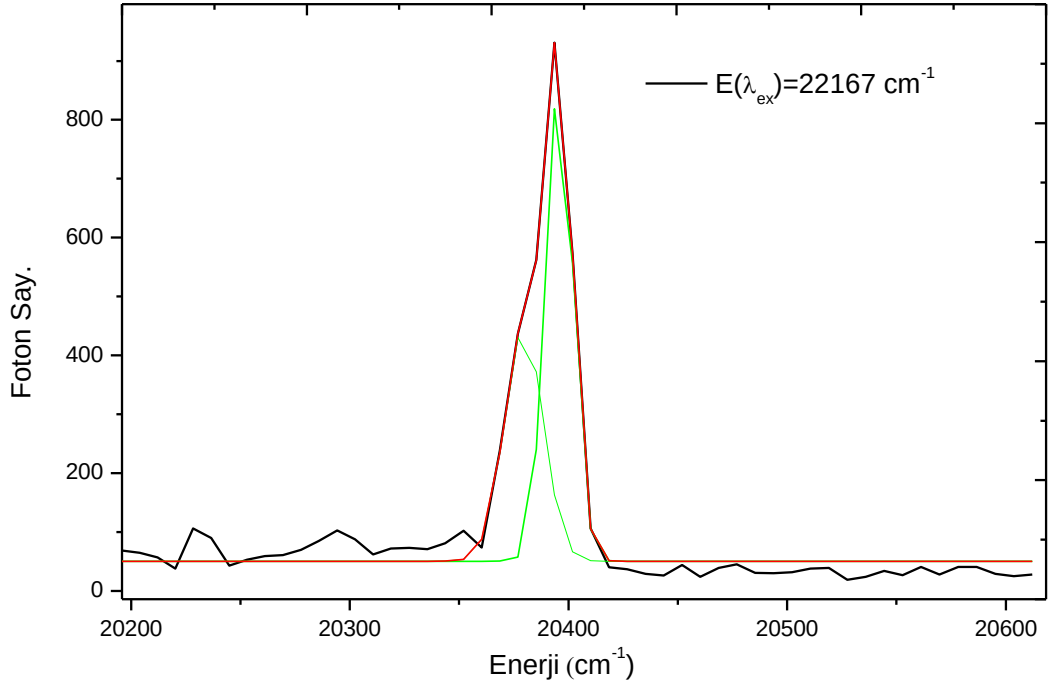
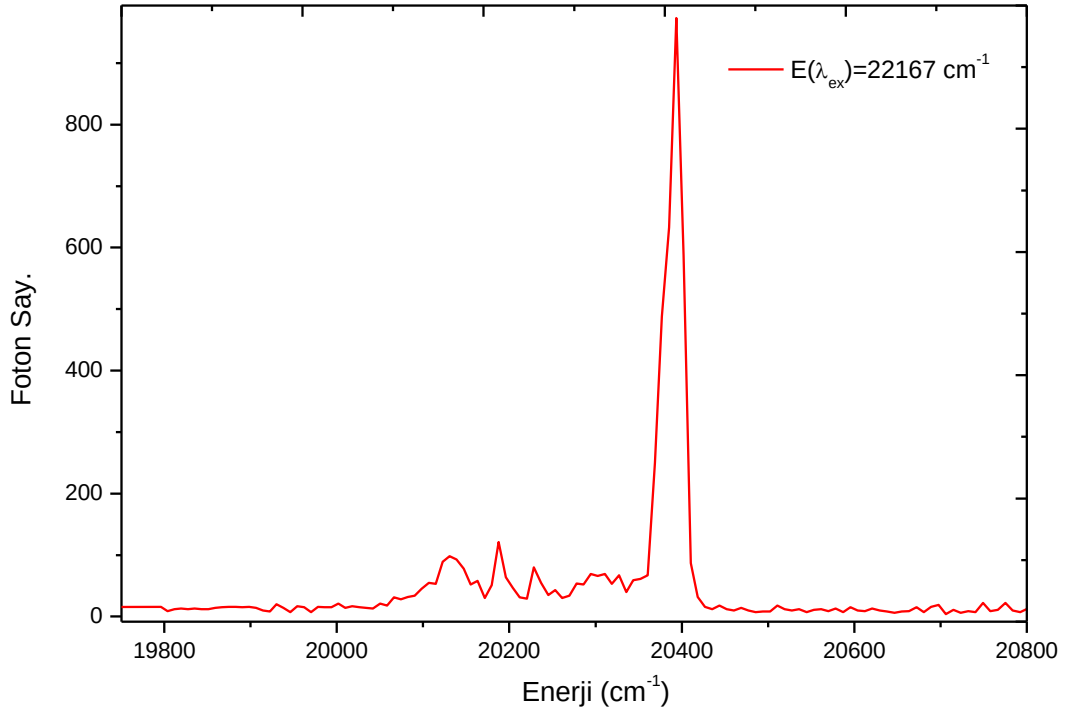
Spektrum düşük çözünürlükte alındığında, sinyaller hakkında kabaca değerler elde edilir. Çözünürlük arttırıldığında (yani monokromatör tarama adım değeri arttırıldığında), öncekine göre tek bir pik olarak görülmüş olan bir sinyalin aslında birden fazla pikin birleşiminden meydana gelebildiğini görme imkânımız doğar. Bu sebeple, gerekli görülen bölgelerde çözünürlük arttırılmış ve daha net değerler alınması sağlanmıştır. Örneğin, Şekil 7.6' da görülen spektrum, 27541 cm⁻¹ enerjisinde uyarıldığında elde edilen emisyonları göstermektedir. Burada monokromatör tarama adım değeri 1 nm olarak ayarlanmış ve kabaca sinyal değerleri bulunmuştur. Fakat görülüyor ki özellikle 17000 - 17500 cm⁻¹ bölgeleri arasında ortaya çıkan sinyaller, daha hassas ölçülmesi gerekir. Bu

bakımdan aynı uyarı altında, 0.2 nm monokromatör tarama adım değerinde (yani daha hassas) bir ölçüm daha yapılmıştır (Şekil 7.6).



Şekil 7.6 CsCdCl₃:Ho³⁺ kristalinin 27541 cm⁻¹ uyarısında 0.2 nm monokromatör tarama adım değerindeki emisyon spektrumu

Diğer bir örnek olarak Şekil 7.7' de görülen 22167 cm⁻¹ uyarısı altındaki emisyon spektrumu verilebilir. Burada, monokromatör tarama adım değeri 1 nm olarak ayarlanmıştır. Spektruma dikkatli bakıldığında, özellikle yaklaşık 20300 cm⁻¹ -20450 cm⁻¹ aralığının daha yüksek çözünürlükte tekrar taranması gerektiği görülmektedir. Bu sebeple, monokromatör tarama adım değeri 0.2 nm değerine alınmış, böylece öncekine göre daha net değerler elde edilmiştir (Şekil 7.8). Değerlerin daha net elde edilmesi, tüm yarılımların ortaya çıkması anlamı taşımamaktadır. Bu yarılımların tamamı, yaşam süresi ve polarizasyon analizleri ile elde edilebilir. Bizim deneysel imkanlarımız ile ancak kabaca sonuçlar elde edilmiştir.



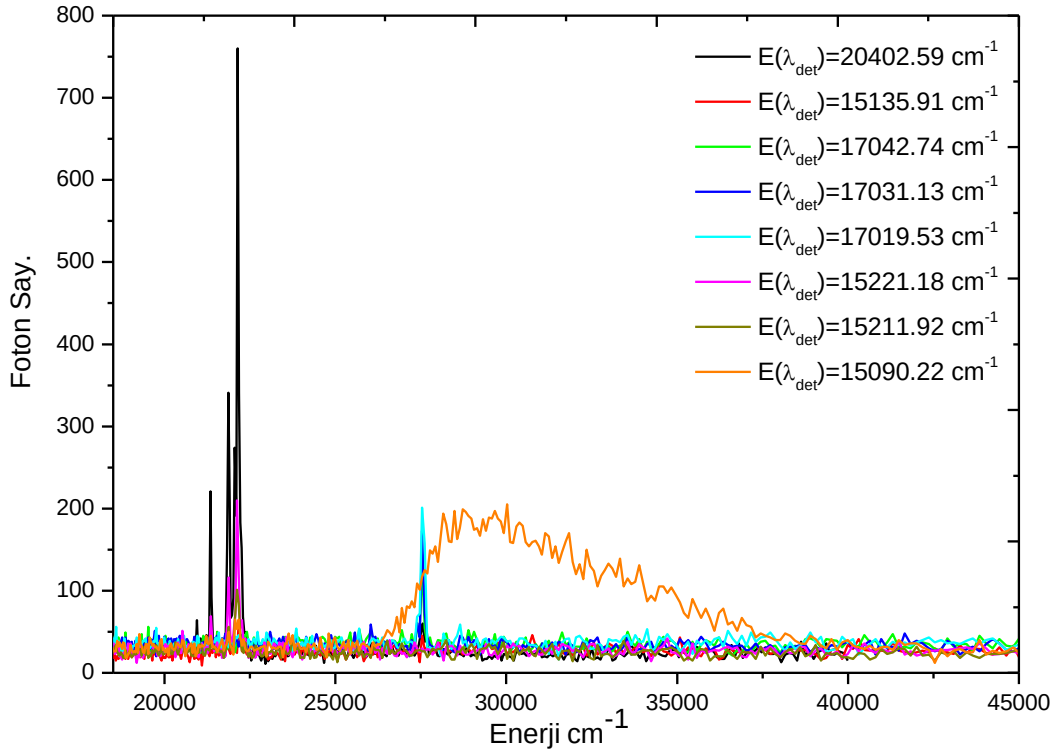
7.4.3 Uyarı (Excitation) Spektrumları

Yapılan zero-order ve emisyon ölçümlerinde elde edilen sonuçları yorumlayabilmek ve netleştirebilmek için uyarı spektrumlarına ihtiyaç duyulur. Çünkü bir enerji seviyesine karşılık gelen emisyon, birden fazla uyarı altında gözlemlenebilir. Bir emisyonun hangi uyarı altında gerçekleştiğini belirlemek amacıyla uyarı (excitation) spektrumları alınıp iki sonuç arasında bir bağlantı tespit edilmeye çalışılır. Örneğin dalgaboyu skalası türünden zero-order grafiğinde 363 nm’de bir sinyal gördükten sonra, 363 nm uyarısı altında bir emisyon spektrumu alınır ve daha sonra elde edilen emisyon spektrumundaki sinyaller üzerinden tek tek uyarı spektrumu alınarak, bu emisyonların hangi uyarı altında gerçekleştiği tespit edilir. Tabii ki bu karşılaştırma tek başına yeterli olmamaktadır. Bu sebeple grup teori analizi ile sonuçları daha da netleştirmek gereklidir. Tamamen kesin sonuçlar elde etmek için ise bunlara ek olarak yaşam süresi ve polarizasyon ölçümleri de yapılabilir. Bu çalışma kapsamında ise yaşam süresi ve polarizasyon ölçümleri yapılamamış ve Ho^{3+} iyonu enerji seviyeleri kabaca belirlenmiştir.

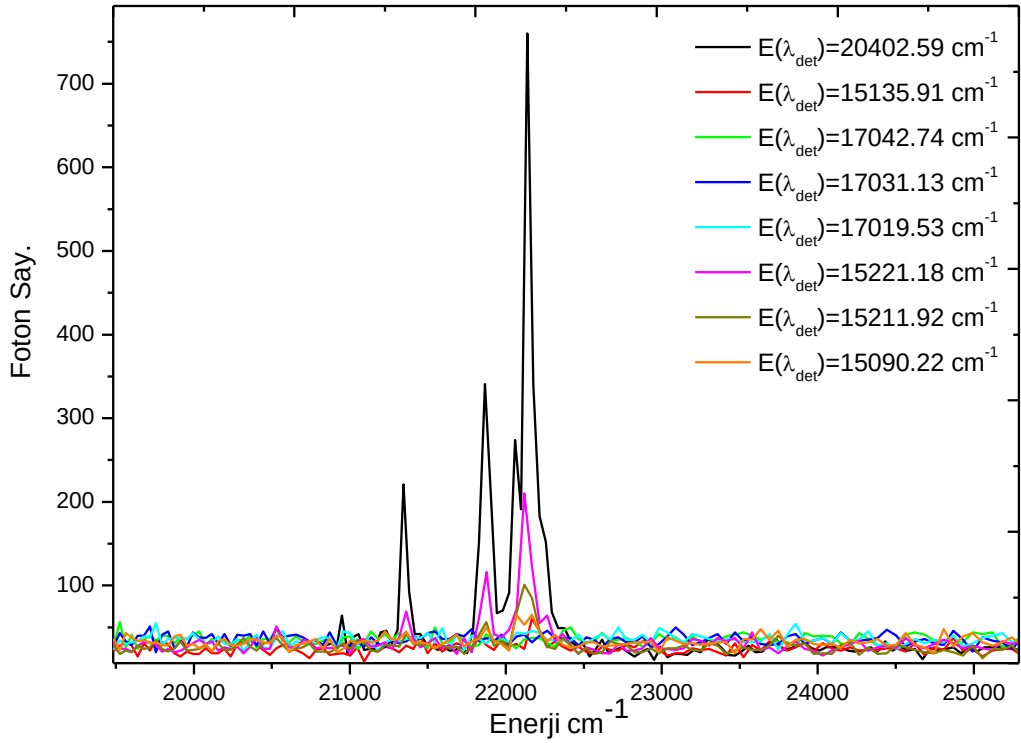
Uyarı spektrumları, yaklaşık 5 K sıcaklığında ve farklı monokromatör çözünürlüklerinde yapılmıştır. Ayrıca, katkı iyonunun katılanma oranının değişmesi, ne gibi önemli değişikliklere yol açabileceğini gözlemlemek amacıyla % 1 ve % 0.9 oranında Ho^{3+} katkılı iki ayrı CsCdCl_3 kristali için ayrı ayrı ölçümler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak bu iki ayrı kristalin spektrumunda çok önemli farklılıklar görülmemiş ve bu sebeple ikisi de bu çalışma kapsamında kullanılabilir olarak kabul edilmiştir (Bu durum için Şekil 7.9 ve Şekil 7.11 arasında bir kıyaslama yapılabilir).

% 1 oranında Ho^{3+} katkılı CsCdCl_3 kristali ile yapılan ölçümde monokromatör tarama adım değeri 0.8 nm olarak ayarlanmış ve elde edilen bazı uyarı spektrumları Şekil 7.9’ da verilmiştir.

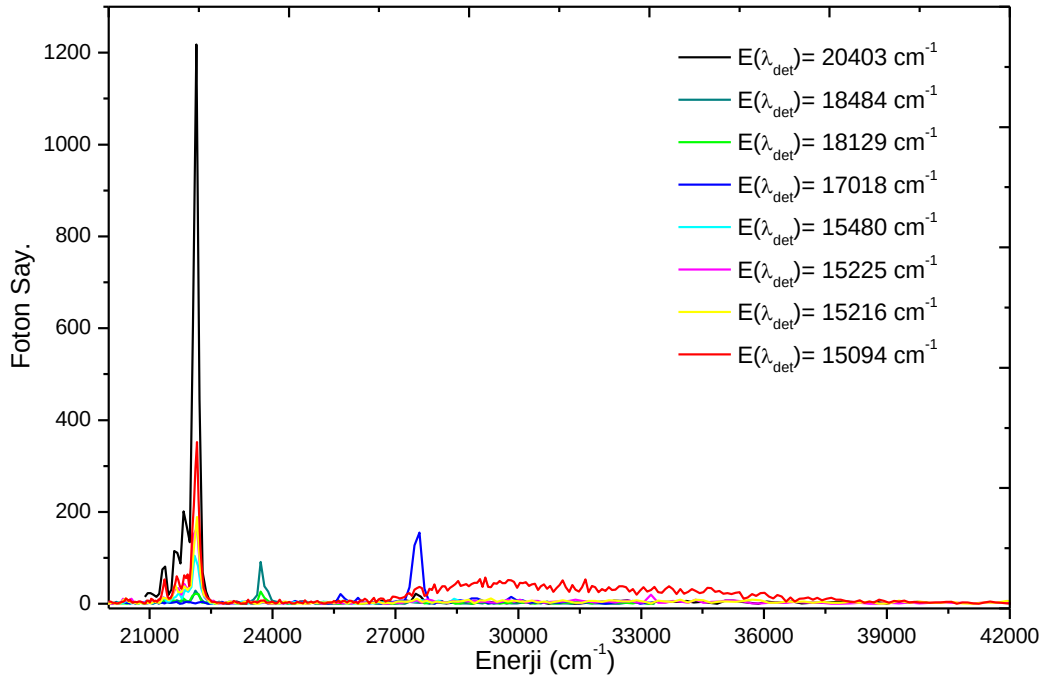
% 0.9 oranında Ho^{3+} katkılı CsCdCl_3 kristali ile yapılan ölçümde, monokromatör tarama adım değeri 1 nm olarak ayarlanmış ve elde edilen bazı uyarı spektrumları Şekil 7.11’ de verilmiştir.



Şekil 7.9 CsCdCl₃: Ho³⁺ (% 1) kristalinin farklı dedeksiyonlar altındaki uyarı spektrumları



Şekil 7.10 CsCdCl₃: Ho³⁺ (% 1) kristalinin farklı dedeksiyonlar altındaki uyarı spektrumlarının 20000-25000 cm⁻¹ bölgesinin yakınlştırılmış hali



Şekil 7.11 CsCdCl₃: Ho³⁺ (% 0.9) kristalinin farklı dedeksiyonlar altındaki uyarı spektrumları

Şekil 7.9 ve Şekil 7.11 arasında karşılaştırma yapıldığında dikkati çeken bir durum, iki grafik arasındaki foton sayısı büyüklüklerinin farklı olmasıdır. % 1 oranında katkı kristalin spektrumundaki bireysel (bant yapısı göstermeyen) sinyaller, % 0.9 oranında katkı olan kristalin spektrumundaki bireysel sinyallerden daha düşük foton sayısına sahiptir. Bu durum yaklaşık 26000 ve 38000 cm^{-1} enerji aralığındaki bant için ise tam tersidir. % 1 oranında katkı kristaldeki bantın foton sayısı, % 0.9 oranında katkı kristalinkinden daha fazla olduğu görülmektedir.

Yüksek enerjiye dönüşüm mekanizmasının araştırılması için, daha önce özelliklerinden bahsedilen LED ışık kaynakları kullanılmıştır.

Yapılan işlemler sırasıyla:

- 735 nm (13602 cm^{-1}) dalgaboylu LED ile taramalar yapılmıştır. Ölçüm sonucunda, LED'in kendi spektrumunu oluşturan bant dışında herhangi bir sinyale rastlanmamıştır.
- Ortaya çıkan bu spektrumdaki, LED'in kendisine ait olan bölgenin sınırlarında herhangi bir sinyal olup olmadığını anlayabilmek için, bu bölgeyi daraltmak ve bant merkezini

kaydırmak amacıyla interferans filtresi kullanılmıştır. İnterferans filtresi, LED'in kendi spektrumunu oluşturan bandı daraltmasına veya merkezini ± 10 nm kaydırmasına rağmen her hangi bir sinyal gözlenmemiştir.

iii. Yüksek enerjiye dönüşüm olayının gözlenmesinde daha verimli olarak görülen 880 nm (11365 cm^{-1}) dalgaboylu LED ile taramalar yapılmıştır. Sonuçta, LED'in kendi spektrumunu oluşturan bant dışında her hangi bir sinyele rastlanmamıştır. Kullandığımız interferans filtresi infrared bölgede verimsiz olduğundan dolayı, bu ölçümler için kullanılamamıştır.

Yapılan bu ölçümler farklı monokromatör tarama adım değerleri için tekrar tekrar yapılmıştır.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Ho^{3+} iyonu katkılı CsCdCl_3 kristali için yaptığımız spektroskopik ölçümler için şu şekilde yol izlenmiştir:

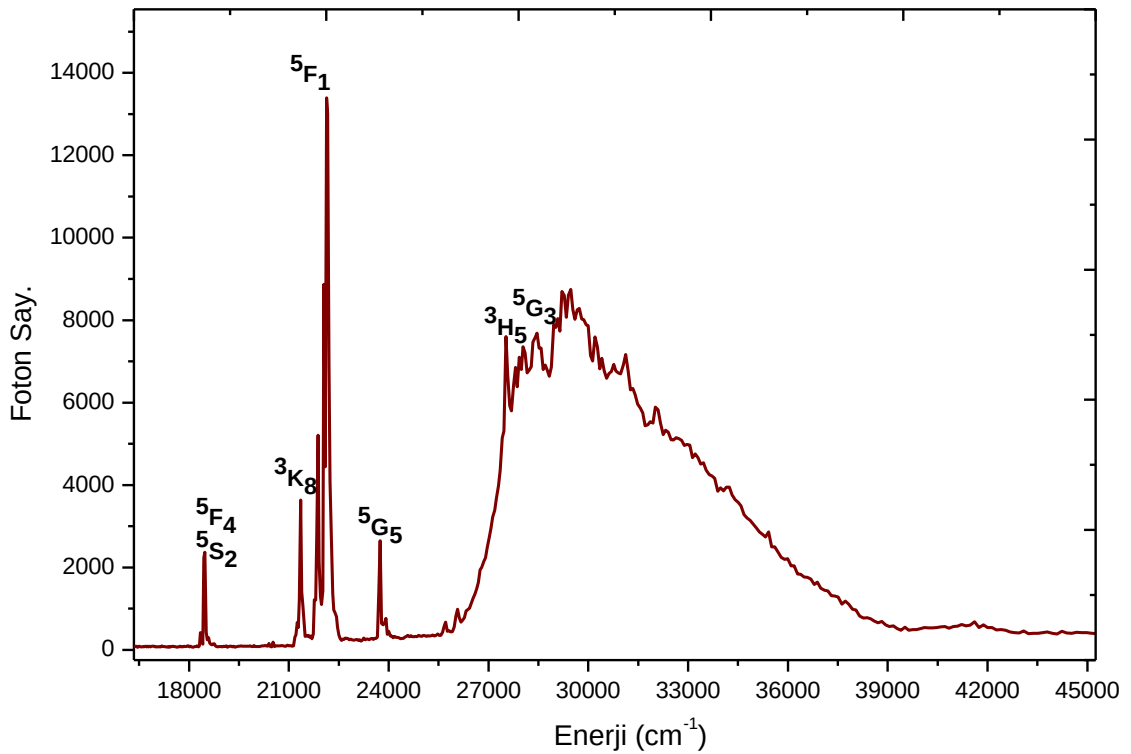
1. Oda sıcaklığında % absorpsiyon ölçümü yapıldı.
2. Zero-Order uyarı spektrumları alındı.
3. Emisyon spektrumları alındı.
4. Uyarı (excitation) spektrumları alındı.
5. Tüm bu ölçüm sonuçları yorumlandı ve bu doğrultuda daha hassas ve belirleyici ölçümler yapıldı.
6. Elde edilen emisyon ve uyarı grafiklerinden elde edilen sinyallerin karşılaştırılıp, hangi uyarı altında hangi emisyonların görüldüğü belirlendi.
7. Değerlendirilen enerji değerleri sonucunda kabaca belirlenen enerji seviyeleri, grup teori kullanılarak daha da netleştirildi.
8. Yüksek enerjiye dönüşüm ve enerji transferi odaklı çalışmalar için belirli dalgaboyları üzerinde LED ışık kaynakları ve lazerler ile tekrar hassas ölçümler yapıldı.
9. Elde edilen tüm veriler ve bulgular doğrultusunda değerlendirildi.

Yapılan ilk optik spektroskopi seti ölçümü olan Zero-Order, spektrum olarak bir önceki bölümde verilmiştir. Spektrumun sayısal verileri üzerinde bilgisayarda yapılan hassas pik analizinden (Origin Lab. bilgisayar programında “peak fit” uygulaması) sonra belirlenen sinyaller, aşağıda verilen geçişlere aittir.

Çizelge 8.1 Zero-Order uyarı ölçümünde elde edilen sinyaller ve karşılık gelen geçişler

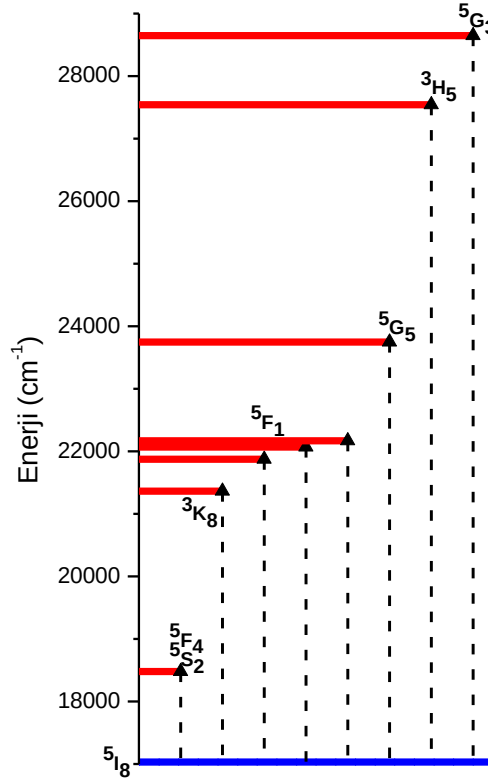
Sinyaller	Karşılık gelen geçiş ($^5I_8 \rightarrow ^xW_y$)
18479 cm^{-1}	$^5F_4, ^5S_2$
21362 cm^{-1}	3K_8
21876 cm^{-1}	5F_1
22069 cm^{-1}	5F_1
22167 cm^{-1}	5F_1
23747 cm^{-1}	5G_5
27541 cm^{-1}	3H_5
28646 cm^{-1}	5G_3

Daha önceki bölümde Şekil 7.4 ' de verilen Zero-Order spektru üzerine mevcut olan geçişlerin eklenmiş hali Şekil 8.1' de görülmektedir.



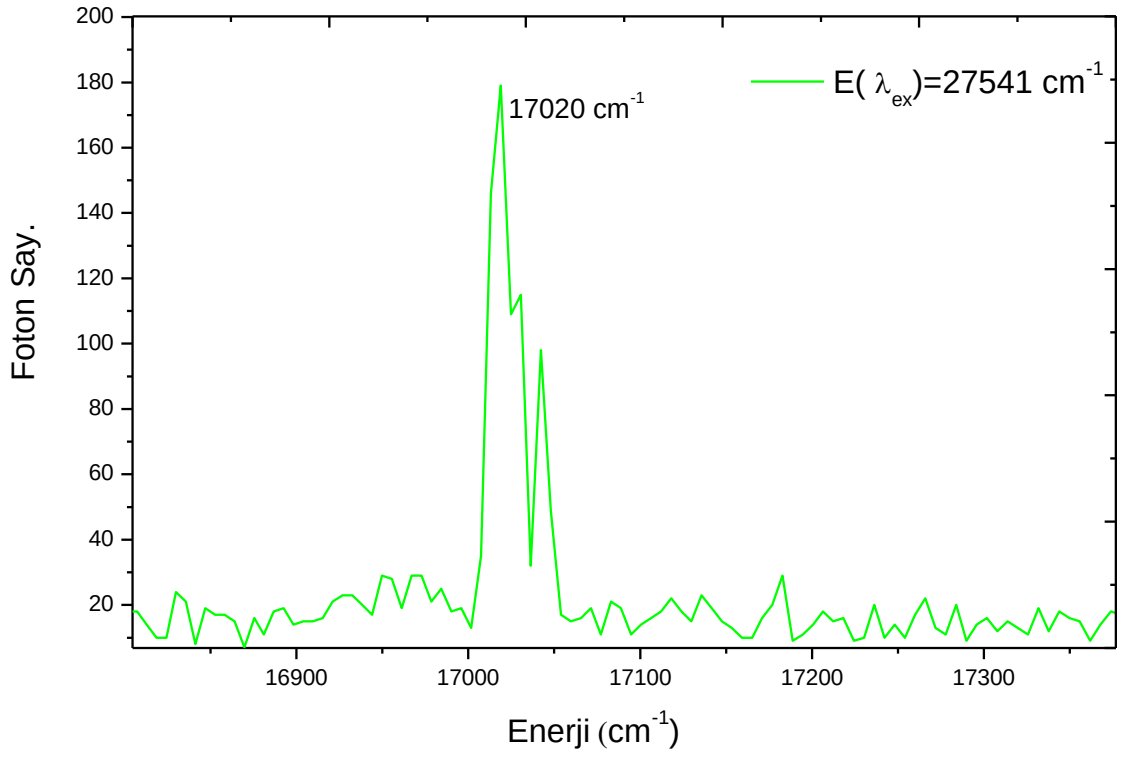
Şekil 8.1 CsCdCl₃: Ho³⁺ kristalinin Zero-Order spektrumu ve geçişler

Bu değer ve geçişleri bir enerji diyagramında göstermek mümkündür (Şekil 8.2). Şekil 8.2' deki enerji diyagramı dikkate alındığında, sonuçların Dieke diyagramı ile uyumlu olduğu görülmektedir.

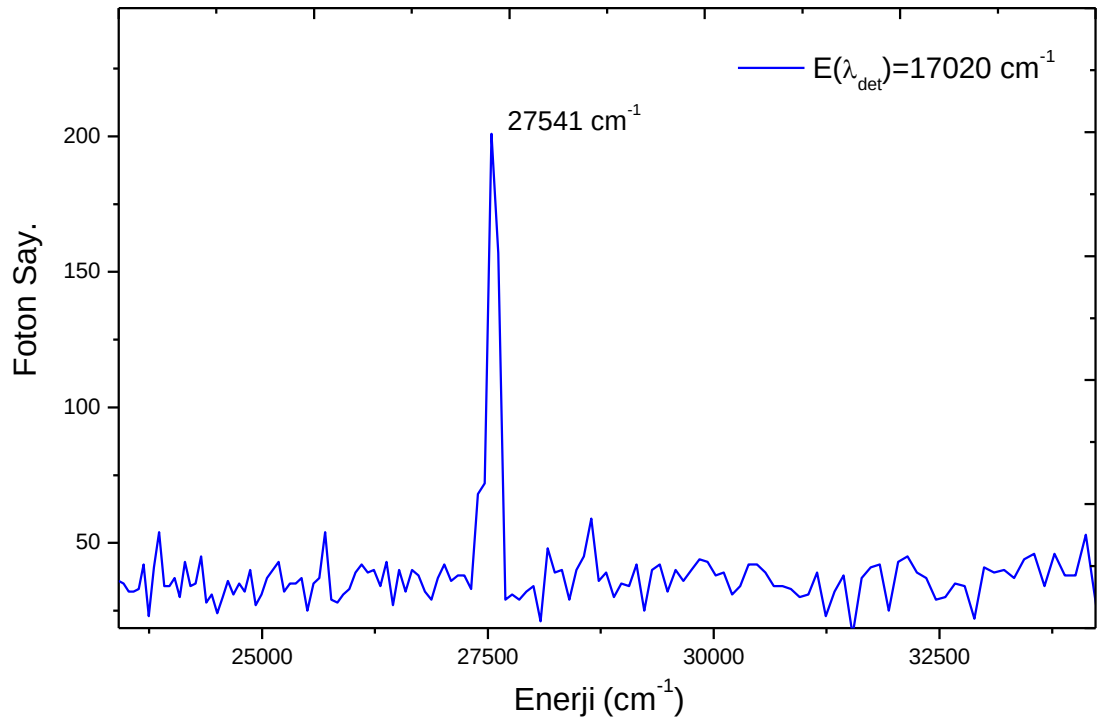


Şekil 8.2 Sinyallere karşılık gelen geçiş diyagramı (zero-order)

Yukarıda görülen enerji değerleri (Çizelge 8.1), bahsedildiği üzere Zero-Order spektrumunda gözlemlenmiştir. Bu demek oluyor ki kristalimizin bu değerlerde uyarılması durumunda emisyonu mevcuttur. Bu sinyallerin ve bunlara ek olarak gözlenen diğer sinyallerin hangi uyarılmadan dolayı oluştuklarını tespit etmek amacıyla uyarı ve emisyon ölçümleri yapılmıştır. Bu durumlara örnek olarak Şekil 8.3 ve Şekil 8.4 verilebilir. Zero-Order ölçümünde tespit edilen yaklaşık 27541 cm^{-1} enerjisindeki sinyalin nereden kaynaklandığının tespiti için bu uyarı altında bir emisyon spektrumu alınmıştır (Şekil 8.3). Sonuç olarak görülmüştür ki, elde edilen spektrumun yaklaşık 17020 cm^{-1} değerinde bir sinyal bulunmaktadır. Buna ek olarak diğer bölgelerde de bir sinyal topluluğu görmek mümkündür. Görülen tüm sinyaller üzerinde bir uyarı spektrumu alıp, hangisinin zero-order'da görülen ilk sinyali verdiğini belirlemek gerekmektedir. Bu amaçla 17020 cm^{-1} dedeksiyonu altında bir uyarı spektrumu alınmıştır (Şekil 8.4). Şekil 8.4' de görüldüğü üzere, beklendiği gibi yaklaşık 27541 cm^{-1} değerinde bir sinyal görülmüştür. Bu demek oluyor ki bu değerler arasında bir geçiş mevcuttur ki bu durum grup teori analizleri bakımından mümkündür [44].



Şekil 8.3 CsCdCl₃:Ho³⁺ kristalinin yaklaşık 27541 cm⁻¹ uyarısı altındaki emisyon spektrumu



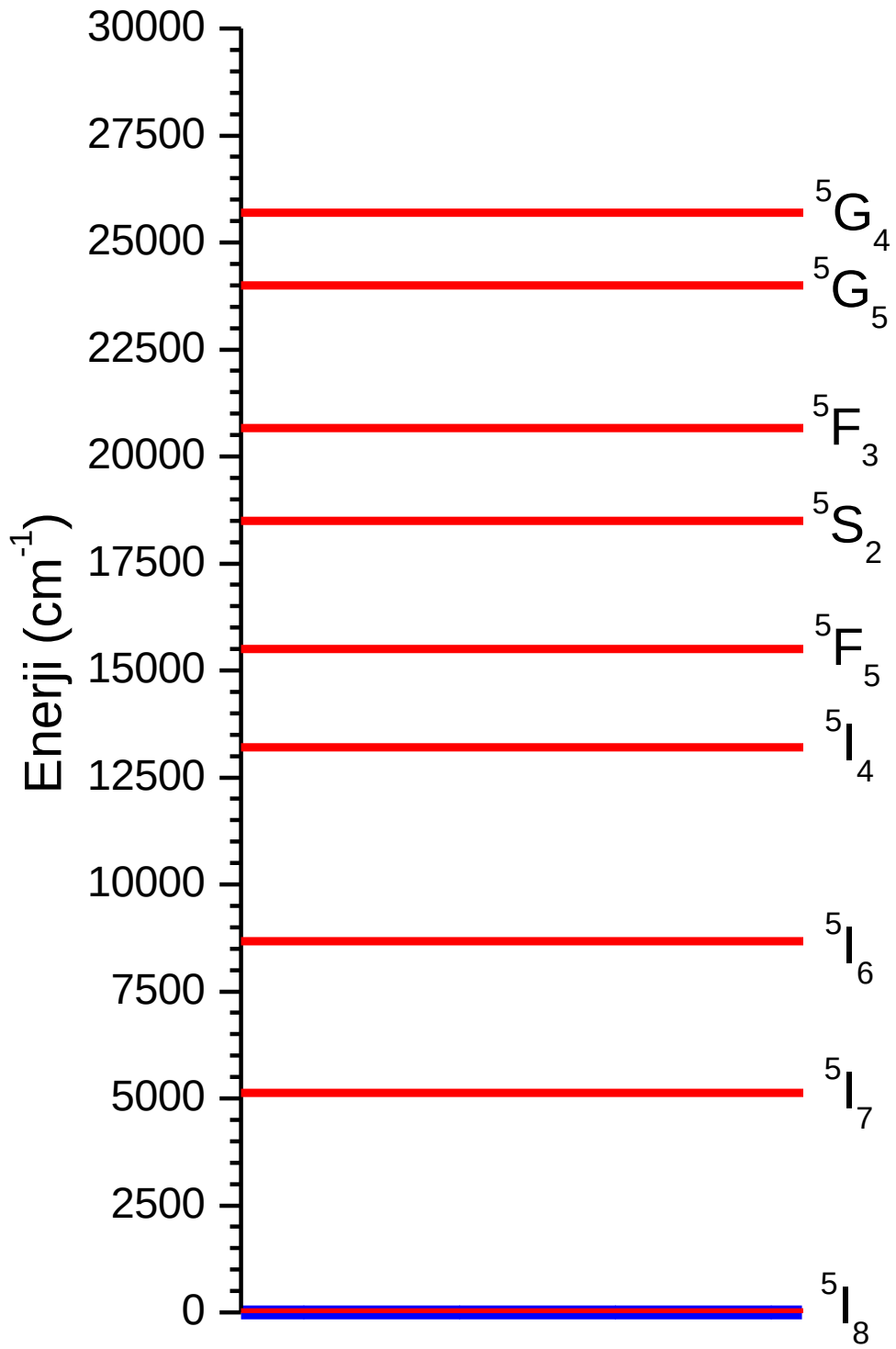
Şekil 8.4 CsCdCl₃:Ho³⁺ kristalinin yaklaşık 17020 cm⁻¹ dedeksiyonu altındaki uyarı spektrumu

Zero-Order, Emisyon ve uyarı spektrumlarından hareketle belirlenen sinyaller üzerinde grup teorik analizler sonucu kabaca geçişler belirlenmiş ve Çizelge 8.2’ de verilmiştir.

Çizelge 8.2 Elektronik enerji seviyeleri ve geçişlerinin tablo gösterimi

Uyarı: 27540.7 cm ⁻¹ ³ H ₅			Uyarı: 23746.5 cm ⁻¹ ⁵ G ₅			Uyarı: 22166.9 cm ⁻¹ ⁵ F ₁					
1.Grup	17019	⁵ G ₄ - ⁵ I ₆	1.Grup	18131	⁵ S ₂ - ⁵ I ₈	1.Grup	20233	⁵ F ₃ - ⁵ I ₈			
	17030			18462			20391				
	17042		2.Sinyal	13229	⁵ S ₂ - ⁵ I ₇ ⁵ I ₄ - ⁵ I ₈	2.Grup	15124	⁵ F ₃ - ⁵ I ₇ ⁵ F ₅ - ⁵ I ₈			
2.Grup	20348	⁵ F ₃ - ⁵ I ₈					15217				
	20395					3.Sinyal	18092	⁵ S ₂ - ⁵ I ₈			
3. Grup	15090	⁵ G ₅ - ⁵ I ₆ ⁵ F ₅ - ⁵ I ₈ ⁵ F ₃ - ⁵ I ₇									
	15154										
Uyarı: 22069.0 cm ⁻¹ ⁵ F ₁			Uyarı: 21361.7 cm ⁻¹ ³ K ₈			Uyarı: 18479.2 cm ⁻¹ ⁵ F ₄ ya da ⁵ S ₂					
1.Grup	20388	⁵ F ₃ - ⁵ I ₈	1.Grup	20395	⁵ F ₃ - ⁵ I ₈	1.Grup	18306	⁵ S ₂ - ⁵ I ₈			
	20192			20139			18329				
2.Sinyal	18092	⁵ S ₂ - ⁵ I ₈	2.Grup	15211	⁵ F ₃ - ⁵ I ₇ ⁵ F ₅ - ⁵ I ₈	2.Grup	18091	⁵ S ₂ - ⁵ I ₈			
3.Grup	15160	⁵ F ₃ - ⁵ I ₇		15222			18131				
	15177					3.Grup	13229	⁵ I ₄ - ⁵ I ₈ ⁵ S ₂ - ⁵ I ₇			
Uyarı: 21875.9 cm ⁻¹ ⁵ F ₁			Uyarı: 28645.5 cm ⁻¹ ⁵ G ₃								
1.Grup	20232	⁵ F ₃ - ⁵ I ₈	1.Sinyal	15091	⁵ G ₅ - ⁵ I ₆ ⁵ F ₅ - ⁵ I ₈						
	20396										
2.Sinyal	15220	⁵ F ₅ - ⁵ I ₈ ⁵ F ₃ - ⁵ I ₇									

Bu geçişleri bir enerji diyagramı ile göstermek gerekirse (Şekil 8.5):



Şekil 8.5 CsCdCl_3 kristalindeki Ho^{3+} iyonlarının enerji seviyeleri

CsCdCl₃ kristalindeki Ho³⁺ iyonlarının elektronik enerji seviyelerinin tamamı Şekil 8.5' de gösterilmemiştir. Bu çalışmada, deneysel imkânlar doğrultusunda elektronik enerji seviyeleri ve geçişler kabaca belirlenmiştir. Kesin ve tam sonuçlar elde edebilmek için, ışık kaynağı olarak lazer kullanılmalıdır ki bununla yaşam süreleri ve polarizasyon ölçümleri yapılabilirdir. Ancak bu durumda enerji seviyeleri büyük çoğunlukla ve daha kesin olarak belirlenebilir.

Özellikle yüksek enerjiye dönüşüm mekanizmasını araştırmak için, uygun lazere sahip olmadığımızdan daha önce özelliklerinden bahsettiğimiz power LED kaynakları kullanılmıştır.

YED konusunda özellikle 735 nm ve 880 nm (13602 cm⁻¹ ve 11365 cm⁻¹ enerjisinde) dalgaboylu ışın veren LED kaynaklar ile yapılan ölçümler sonucunda herhangi bir yüksek enerjiye dönüşüm gözlenmemiştir. Diğer LED bölgelerinden kristalin elektronik enerji seviyeleri (bandları) nedeniyle zaten YED beklenmemektedir [4].

Çalışmalarımızda kullandığımız LED'ler ile herhangi bir yüksek enerjiye dönüşüm olayının görülmemesi, bu kristalde yüksek enerji dönüşümünün kesinlikle olmadığını söylemez; ancak pratikte kullanılabilir bir yüksek enerjiye dönüşümün olmadığını belirtir.

Bu sonuçlara ilave olarak, Şekil 7.9 ve Şekil 7.11 dikkate alındığında, iki spektrumda da yaklaşık olarak 26000 - 38000 cm⁻¹ enerji aralığında bir bant olduğu görülmektedir. Görülen bu uyarı spektrumları iki farklı katkı oranındaki kristal için de denenmiş ve hemen hemen aynı sonuçlar elde edilmiştir. Bu bant, sadece yaklaşık 15090 cm⁻¹ dedeksiyonu altında alınan uyarı spektrumunda ortaya çıkmaktadır. Bu durum, bu değer için CsCdCl₃ kristalinin de-lokalize bölgesine ait banttandır (Şekil 7.4 bkz.) bir enerji transferi mümkün olması ile açıklanabilmektedir. Ayrıca, iki şekil arasında foton sayısı eksenlerinde farklılıklar göze çarpmaktadır. Katkı oranı azaltıldığında, bantın foton sayısı büyüklüğü azalmaktadır. Bunun sebebi ise, konsantrasyonun azalmasına bağlı olarak CsCdCl₃ bandı ile Ho³⁺ iyonları etkileşimin de zayıflaması olarak yorumlanabilmektedir.

KAYNAKLAR

-
- [1] Goodenough, J.B., 2004. "Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of Perovskites", Rep. Prog. Phys., 67:1915-1993.
 - [2] Wittenberg, G., 2000. Untersuchungen von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bei Trihalogenometallen AMX_3 von Germanium(II), Zinn(II) und Blei(II), Doktora Tezi, Albert Ludwigs-Universitesi, Freiburg.
 - [3] Demirbilek, R., Bozdoğan, A.Ç., Çalışkan, M., Asan, G. ve Özen, G., 2011. "Electronic energy levels of $CsCdCl_3$ ", J Lumin, 131:1853–1856.
 - [4] Demirbilek, R., (2010). "Bazı AMX_3 kristallerinin kristal örgü elektronik enerji seviyelerinin araştırılması", Proje önerisi, Proje No: 107T554, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
 - [5] Cockroft, N.J., (1994). "Application of energy upconversion spectroscopy to novel laser phosphor design", J. Alloy. Comp., 207/208:33-40.
 - [6] Lenth, W. ve Macfarlane, R.M., 1992. Upconversion Lasers, Optics & Photonics news (3), 8-15.
 - [7] Liu, G. ve Jacquier, B., 2005. Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials
 - [8] Heber, J., Neukum, J., Altwein, M., Demirbilek, R. ve Bodenschatz, N., (1998). "Interaction between excitons and rare earth ions", Spectrochimica Acta Part A:1557-1569.
 - [9] Demirbilek, R., (2015). "Bazı AMX_3 kristallerinin kristal örgü elektronik enerji seviyelerinin araştırılması", Proje önerisi, Proje No: 2015-01-01-YL01, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
 - [10] Solé, G., Bausa, L., E., Jaque, D. 2005. An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. John Wiley and Sons Ltd.
 - [11] Trupke, T., Green, M., A., Würfel, P. 2002. "Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light", 92-7, 4117-4122.

- [12] Peacock, R., D. 1975. "The intensities of lanthanide f-f transitions", *Structure and Bonding*, 22, 83-122.
- [13] Koechner, W. 2006. *Solid State Laser Engineering*. Sixth Revised and Updated Edition. Springer.
- [14] United States Patent. 1997. Patent no: 5,677,920.
- [15] Hernandez-Rodriguez, M., A., Imanieh, M., H., Martin, L., L., Martin, I., R. 2013. "Experimental enhancement of the photocurrent in a solar cell using upconversion process in fluorindate glasses exciting at 1480 nm", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 116, 171-175.
- [16] Goldschmidt, J., C., Fisher, S., Löper, P., Bauer, G., H., vd. "Upconversion for silicon solar cells".
- [17] Goldschmidt, J., C., Fisher, S., Herter, B., Fröhlich, B., Kraemer, K., W., vd. 2014. "Record Efficient Upconverter Solar Cell Devices", 29th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Amsterdam.
- [18] Agren, H., Ning, Z., Chen, G., Prasad, P., N. "Infrared solar cells using upconversion rare-earth nanocrystals", Institute for Lasers, Photonics, and Biophotonics, The State University of New York at Buffalo.
- [19] Bünzli, G., Chauvin, A.-S. 2014. Lanthanides in Solar Energy Conversion. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 44, 169-281.
- [20] Auzel, F., 2004. "Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids", *Chem. Rev.* 104, 139-173.
- [21] Henderson, B., Imbusch, G., F. 1989. *Optical spectroscopy of inorganic solids*. Clarendon Press, Oxford Science Publications.
- [22] Demirbilek, R. 2002. "Spektroskopische untersuchungen am CsCdBr₃", Doktora tezi, Technische Universitaet Darmstadt.
- [23] Bozdoğan, A. 2012. "CsCdCl₃ ve RbCdCl₃ kristallerinin elektronik enerji seviyelerinin belirlenmesi", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [24] Altwein, M. 2000. "Der Einfluß elektronischer anregungen des wirtskristalles auf die Fluoreszenzdynamik von Tm³⁺ und Tm³⁺-Ho³⁺ dotiertem CsCdBr₃", Doktora Tezi, Technische Universitaet Darmstadt.
- [25] Heber, J., Demirbilek, R., Altwein, M., Kübler, J., Bleeker, B., Meijerink, A. 2001. "Electronic states and interactions in pure and rare-earth doped CsCdBr₃", *Radiation Effects and Defects in Solids*, 154, 223-229.
- [26] Jana, S. ve Mukherjee, R., K. 2000. "Absorption spectroscopy of Eu³⁺ ions in CsCdCl₃ crystal", *Solid State Com.*, 116, 581-584.

- [27] Jana, S. ve Mukherjee, R., K. 1998. "Absorption spectroscopy of R^{3+} ($R=Pr, Nd$) ion pairs in $CsCdCl_3$ ", Physical Review B, 57(6),3356-3364.
- [28] Jana, S. ve Mitra S. 2008. "Spectroscopic study of Pr^{3+} ions in $CdCl_2$ solution", Journal of Alloys and Compounds, 457,477-479.
- [29] Sobczyk , M. ve Drozdzyński, J. 2007. "Room temperature near infrared luminescence of an U^{3+} doped $CsCdCl_3$ potential laser crystal", Materials Lett., 61, 2319-2321.
- [30] Pellé, F., Gardant, N., Pelletier, R., Pelletier-Allard, N. 2000. "Spectroscopic analysis of Pr^{3+} doped $CsCdCl_3$ ", Optical Materials, 14, 49-58.
- [31] Heber, J., Demirbilek, R., Nikitin, S., I. 2004. "Excitons and rare-earth ions in $CsCdBr_3$ ", Journal of Alloys and Compounds, 380, 50–54.
- [32] http://image.keyan.cc/data/edu/8a/e0/320351_1302240947_788.gif
- [33] Demirbilek., R., 1996. "Spektren des Europiums in $CsCdBr_3$ ", Master Tezi, Institut für Festkörperphysik.
- [34] Wagner., M., 1998. Gruppentheoretische Methoden in der Physik - Ein Lehr-und Nachschlagwerk. Braunschweig, Wiesbaden: Wieweg.
- [35] Uyanık., C., 2011. "X-ışınları kristalografisi", Bitirme Ödevi, Trakya Üniversitesi.
- [36] Tilley., R., 2006. Crystals and crystal structures. John Wiley & Sons Ltd, England.
- [37] İngin. S., 2014. MerLab Laboratuvar Kitapçığı. Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi.
- [38] Koster., G.,F., Dimmock., J.,O., Wheeler., R.,G., Statz., H., 1963. Properties of The Thirty-Two Point Groups. The M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts.
- [39] Demtröter., W., 2006. Atom molecules and photons, Springer, Almanya.
- [40] Aygün., E., Zengin., M., 2005. Atom ve Molekül Fiziği. Bilim Kitap Kirtasiye Ltd. Şti. Ankara Üniversitesi.
- [41] Erdem., M., 2011. "Neodiyum (Nd^{3+}) katkılı yitriyumsilikat (Nd^{3+} :YSO) nanofosfor sentezi, optiksel ve yapısal özellikleri", Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi.
- [42] Bartolalo., B., 1968. "Optical Interactions in Solids", John Wiley & Sons, 193-203.
- [43] Chen., J., Xiaojun., J., 2012. "Upconversion nanomaterials: synthesis, mechanism, and application in sensing", Sensors, 12, 2414-2435.
- [44] Newcastle Üniv., Simetri Analizi, <https://www.staff.ncl.ac.uk/j.p.goss/symmetry/>, 30 Nisan 2015.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sinan İNGİN
Doğum Tarihi ve Yeri : 27.02.1988 İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : sinaningin@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizik	Yıldız Teknik Üniv.	2015
Lisans	Fizik	Anadolu Üniv.	2011

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010	Tijo Events	İngilizce tercüman ve Şef
2012	Sınav Dergisi Dershanesi	Fizik ders öğretmenliği
2014	Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniv.	SEM-EDX, UV-Vis Spect., Color Spect., Kimyasal Analizler ve ARGE