

T.C.
CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Cu ve Tb ile AŞILANMIŞ SrTiO_3 KRİSTALİNİN OPTİK SOĞURMA VE
TERMOLÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bora TAŞTEKİN

Anabilim Dalı : Fizik

Programı :Katıhal Fiziği

MANİSA 2013

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Cu ve Tb ile AŞILANMIŞ SrTiO_3 KRİSTALİNİN OPTİK SOĞURMA VE
TERMOLÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

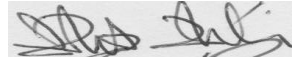
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bora TAŞTEKİN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25.03.2013

Tezin Savunulduğu Tarih : 10.04.2013

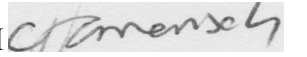
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ahmet ÇETİN



Diğer Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Erhan PESEN



: Yrd. Doç. Dr. Coşkun HARMANŞAH



MANİSA 2013

İÇİNDEKİLER

	Sayfa Numarası
İÇİNDEKİLER.....	III
ŞEKİL LİSTESİ.....	V
ÇİZELGE LİSTESİ.....	VIII
TEŞEKKÜR.....	IX
ÖZET.....	X
ABSTRACT.....	XI
 1. GİRİŞ.....	 12
1.1 Amaç.....	12
1.2 Nanoteknoloji	14
1.3 Tez Düzeni.....	15
 2. TEMEL KAVRAMLAR	 16
2.1 Kristaller	16
2.2 Kristal Kusurları.....	19
2.2.1. Noktasal Kusurlar	20
2.2.2. Çizgisel Kusurlar	22
2.2.3. Düzlemsel (İki Boyutlu) Kusurlar	23
2.3. İyon Aşılama.....	24
2.3.1. İyon Aşılama Yönteminin Avantajları.....	26
2.3.2. İyon Aşılama ile Meydana Gelen Enerji Transfer Mekanizması	28
2.4. Optik Soğurma	32
2.4.1. Lokalize Olmuş Enerji Seviyelerinin Optiksel Soğurma ve Lüminesansı.....	32
2.4.2. Soğurma Katsayısının Ölçülmesi.....	33
2.4.3. Bantlar Arasında Soğrulma	34
2.4.4. Bant Arası Geçişler.....	35
2.4.5. Bant Arası Geçişlerin Atom Fiziği	37
2.5. Tavlama	39
 3. LÜMİNESANS	 40
3.1 Giriş	40
3.2 Yayınlanma Ömrüne Göre Lüminesans	42
3.3 Uyarılma Kaynağına Göre Lüminesans.....	43

İÇİNDEKİLER (Devamı)

	Sayfa Numarası
4. TERMOLÜMİNESANS	44
4.1. Termolüminesans Teorisi	45
4.2. Termolüminesans Kinetikleri	47
5. MATERYAL METOT	52
5.1. SrTiO ₃ (100) Tek Kristali	52
5.2. Deneysel Sistemler	55
5.2.1. Termolüminesans Sistemi	55
5.2.2. Optik Soğurma Sistemi	58
5.2.3. Fırın	62
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	63
6.1. Giriş	63
6.2. Optik Soğurma Verileri	64
6.3. Termolüminesans Verileri	70
7. SONUÇ	80
KAYNAKLAR	81

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Nanoteknolojinin kullanım alanları (Url-1).....	14
Şekil 2.1. Kristal, polikristal, amorf (Url-3).....	16
Şekil 2.2 Bir birim hücrenin şematik olarak gösterilmesi	17
Şekil 2.3. Yedi kristal sistemi ve bravais örgüleri	18
Şekil 2.4. Noktasal kusurlar	20
Şekil 2.5. Schoottky ve Frenkel Kusuru	21
Şekil 2.6. Eksik atom ile oluşan çizgisel kusur	22
Şekil 2.7. Kenar dislokasyonları	22
Şekil 2.8. Kenar ve vida dislokasyonlarının oluşumu	23
Şekil 2.9 (a) Tane sınırı kusurları (b) ikizleme sınırları kusurları.....	23
Şekil 2.10. İyon aşılama şematik gösterimi.....	24
Şekil 2.11. Metal-iyon etkileşimleri	25
Şekil 2.12. İyon aşılınmış ve kaplama olmuş bölge	28
Şekil 2.13. İyon demeti ile oluşturulan temel işlemlerin şematik olarak gösterilmesi	29
Şekil 2.14. Optik soğurma ve geçirgenlik.....	32
Şekil 2.15. Dolaylı geçişler için soğurma katsayısı ile foton enerjisi arasındaki ilişki	33
Şekil 2.16. Dolu olan daha aşağıda bulunan E_i enerjili ilk seviye ve boş olan daha üstteki	
E_s enerjili son seviye arasındaki band arası optiksel soğurulma. İki band arasındaki....	
enerji farkı E_g 'dir	35
Şekil 2.17. Katılardaki bant arası geçişler. Dikey eksen fotonun soğrulması işlemini;.....	
q bir fotonun soğrulmasını ve yayınlanmasını temsilediyor	36
Şekil 2.18. Germanyum gibi dört valans atomundan oluşan kovalent bir kristaldeki	
Elektron eviyelerinin şematik gösterimi.....	37
Şekil 2.19. Tavlama işleminin şematik gösterimi.....	39
Şekil 3.1. Lüminesans olayının şematik gösterimi	40
Şekil 3.2. Farklı bant boşluğuna sahip malzemelerde lüminesans (Url-6)	41
Şekil 3.3. Floresans ve fosforesans olaylarının şematik gösterimi	42

ŞEKİL LİSTESİ (Devamı)

Sayfa No

Şekil 4.1. Termolüminesansın oluşum mekanizması	45
Şekil 4.2. Termolüminesans parıldaama eğrisi	46
Şekil 4.3. Birinci ve ikinci derece kinetikler için TL ışıma piklerinin karşılaştırılması.....	48
Şekil 4.4. Farklı kinetik dereceleri (b parametresi) için (4.8) denklemi kullanılarak	
hesaplanan genel dereceli TL ışıma pikleri.....	50
Şekil 4.5. Değişik kinetik dereceler arasında gerçekleşen farklı süreçler.....	51
Şekil 5.1. Perovskite yapıda olan SrTiO_3 kristal yapısı.....	52
Şekil 5.2. SrTiO_3 kristalinin elektronik bant yapısı.....	54
Şekil 5.3 Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuarında bulunan.....	
RA94 TLD Reader-Analyser sistemi.....	55
Şekil 5.4. Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuarında bulunan Perkin	
Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sistemi	58
Şekil 5.5 Perkin Emler Lambda 950 spektrofotometre sisteminin iç yapısının	
şematik gösterimi.....	60
Şekil 5.6 İki farklı tür örnek odasını da içeren Lambda 950 Spektrofotometresi.....	61
Şekil 5.7. Tavlama için kullanılan fırın	62
Şekil 6.1. Hem saf hem de Cu ve Tb ile aşılınmış SrTiO_3 kristali için elde edilen	64
soğurma katsayısı- enerji spektrumu	
Şekil 6.2. Hem saf hem de Cu ve Tb ile aşılınmış SrTiO_3 kristallerinin tavlانmadan önce	
alınan soğurma spektrumları.....	65
Şekil 6.3. Saf SrTiO_3 kristalinin farklı tavlama sıcaklıkları sonrası alınan.....	
soğurma spektrumları	66
Şekil 6.4. Cu ve Tb ile aşılınmış SrTiO_3 kristalinin tavlانmamış ve 400,500 °C de.....	
tavlandıktan sonrası alınan soğurma spektrumları.....	67
Şekil 6.5. Cu ve Tb aşılınmış SrTiO_3 kristalinin 600, 700 ve 800 °C sıcaklıklarda tavlانması	
sonrası alınan TL spektrumları.....	67
Şekil 6.6. Tavlانmamış ve 800 °C de tavlانmış örneklerle ait soğurma spektrumları	68
Şekil 6.7. Hem saf hem de Cu ve Tb ile aşılınmış SrTiO_3 kristallerinin.....	
400-800 °C de tavlandıktan sonra alınan soğurma spektrumları	69
Şekil 6.8. Saf SrTiO_3 kristalinin 10-60 dk boyunca X-ışınına maruz bırakılması ile alınan TL	
Spektrumu.....	70
Şekil 6.9. Hem saf hem de aşılınmış SrTiO_3 kristallerinin 30 dk X-ışınına maruz bırakılması	
ile alınan TL spektrumu.....	71
Şekil 6.10. 400-900 °C arasında tavlانan saf SrTiO_3 kristalinin 10-20-30 dk X-ışınına maruz	
bırakılması ile alınan TL spektrumları.....	72

ŞEKİL LİSTESİ (Devamı)

Sayfa No

- Şekil 6.11.** 500-600 °C de tavlanan Cu aşılınmış SrTiO₃ kristalinin 10-90 dk aralığında
X-ışınına maruz bırakılması ile alınan TL spektrumları 73
- Şekil 6.12.** 500-900 °C de tavlanan Tb aşılınmış SrTiO₃ kristalinin 10-60 dk aralığında
X-ışınına maruz bırakılması ile alınan TL spektrumları 74
- Şekil 6.13.** 60 dk boyunca X-ışınına maruz bırakılan saf ve aşılınmış SrTiO₃ kristallerinin
farklı tavlama sıcaklıklarına göre değişen TL spektrumları 75
- Şekil 6. 14.** Saf ve aşılınmış SrTiO₃ kristallerinin tavlandıktan ve 900 °C de tavlandıktan
sonra 30 dk boyunca X-ışınına maruz bırakılıp alınan TL spektrumları 79

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 5.1. Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sisteminin teknik özellikleri	59
---	----

TEŞEKKÜR

Tez konumun belirlenmesinde ve tezimin oluşma aşamasında s¼rekli destek olan, deneyim ve bilgilerini hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet ÇETİN'e ve yine bilgi ve birikimlerini her an paylaşan ve yorumları ile her zaman destek olan Sayın Doç. Dr. Rana KİBAR hocama teřekk¼r¼ bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında bana her zaman destek olan ve yardımlarını esirgemeyen başta bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. İsmail MARAŞ hocamıza, yine bilgi ve tecr¼belerinden yararlandığım bölüm¼m¼z¼n diğer öğretim üyelerine teřekk¼rlerimi sunarım.

TL ve soğurma ölç¼mlerinin alınması ve yorumlanmasında bana vakit ayırıp yardımcı olan kıymetli arkadaşlarım Murat TÜREMİŞ, Mehmet İsmail KATI ve İlker Çetin KESKİN' e çok teřekk¼r ederim.

Ve Sevgili Eşim, kendisini tanıdığım g¼nden beri hayatımın her anında yanımda olan, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, iyiliği, g¼zelliđi, huzuru paylaştığım T¼lay TAŞTEKİN'e sonsuz teřekk¼rler...

Bora TAŞTEKİN

ÖZET

**Cu ve Tb ile AŞILANMIŞ SrTiO_3 KRİSTALİNİN OPTİK SOĞURMA VE TERMOLÜMINESANS
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

TAŞTEKİN BORA

Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü

Tez Yöneticisi: Doç.Dr. Ahmet ÇETİN

Bu çalışmada hem saf hem de 1×10^{16} , 1×10^{17} iyon/cm² dozda 400 keV lik enerjiye sahip Cu ve Tb iyonları ile aşılانmış SrTiO_3 (100) (STO) tek kristalinin termolüminesans ve optik soğurma özellikleri incelenmiştir. Aynı örnekler 400-800 °C sıcaklık aralığında 1 saat tavlانmış ve tavlamanın termolüminesans ve optik soğurma spektrumları üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Farklı dozlarda X-ışınına maruz bırakılan örneklerin hem tavlama öncesi hem de farklı sıcaklıklarda tavlama sonrasında 50-400 °C sıcaklık aralığında TL spektrumları alınmıştır. Ölçümler sırasında örneklerin maruz kaldığı X-ışını dozu değiştirilerek TL spektrumlarının doza bağlılığı incelenmiştir. Tavlانmamış örneklerde saf ve Tb aşılانmış olanlarda çok zayıf TL gözlenirken Cu aşılانmış örnekte herhangi bir TL piki gözlenmemiştir. 400 °C tavlama sonrası saf STO için 258 °C de ana pik gözlenirken, 89, 143, 186 °C de de TL pikleri gözlenmiştir. Cu ve Tb aşılانmış örneklerde de söz konusu piklere yakın pikler elde edilmiştir.

Yapılan literatür çalışmasında STO tek kristalinin termolüminesans özelliklerini içeren çalışmalara rastlanmadığı için, bu çalışmanın literatürdeki söz konusu eksikliği tamamlamada önemli bir yere sahip olacağı düşünülmektedir.

Saf STO kristalinin optik soğurma spektrumundan enerji bant aralığı 3,23 eV olarak belirlenmiştir. Cu aşılانmış örneklerde 585 nm civarında bakıra ait bir soğurma piki ortaya çıkarken Tb aşılانmış örnekler için, saf STO nun soğurma spektrumunda da görülen, 500 nm deki pik daha belirgin hale gelmektedir. Bu sonuçlar SrTiO_3 kristallerinde Cu ve Tb nanoparçacıklarının oluştuğunu göstermektedir. Tavlamanın etkisi ile örneklerin soğurmalarının değiştiği ve bant kenarının bozulduğu belirlenmiştir. Ayrıca tavlamanın etkisi ile örneklerin enerji bant aralıklarında az da olsa değişimler saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: SrTiO_3 , Termolüminesans, Optik Soğurma, Tavlama

ABSTRACT

**THE INVESTIGATION OF OPTICAL ABSORPTION AND THERMOLUMINESCENCE
PROPERTIES OF Cu AND Tb IMPLANTED SrTiO₃**

TAŞTEKİN Bora

Master Thesis, Department of Physics

Supervisor: Asst. Doç.Dr. Ahmet ÇETİN

In this study, the thermoluminescence and optical absorption properties both pure and SrTiO₃ (100) (STO) single crystals that are implanted with Cu⁺ and Tb⁺ ions with energy of 400 keV at 1x10¹⁶, 1x10¹⁷ ions/cm² doses are investigated. The effect of annealing at 400-800 °C range on the thermoluminescence and optical absorption properties are also researched.

The TL spectra of samples exposed to different doses of X-rays were taken pre and post annealing in the range of 50-400 °C. The dose-dependency of TL spectra is investigated by varying X-ray doses. The TL peaks at unannealing samples are observed for pure and Tb implanted, while TL peaks are not observed for Cu implanted. TL peaks are also observed at 89, 143, 186 °C, while observing the main peak at 258 °C for STO after annealing at 400 °C,. Similar peaks are also observed for Cu and Tb implanted samples.

It is considered that this study will make an important impact to the literature since no study is found for thermoluminescence properties of STO single crystal in literature.

The band gap energy from optical absorption spectrum of pure STO crystal is measured as 3,23 eV from its optical absorption spectrum. While an absorption peak around 585 nm is emerging for Cu implanted samples, the peak at 500 nm has become more remarkable for Tb implanted samples. These results indicate that the Cu and Tb nanoparticles occurred in SrTiO₃ crystals. It has been found that the absorption of samples were changed and disrupted the band edge with the effect of annealing. Moreover, small changes in the energy band ranges of samples with annealing affect were determined.

Key words: SrTiO₃, Thermoluminescence, Optical Absorption, Annealing

1. GİRİŞ

1.1 Amaç

Bu çalışmanın amacı, saf ve Cu ve Tb ile aşılınmış SrTiO_3 (100) (STO) tek kristalinin termolüminesans ve optik soğurma özelliklerini incelemek ve bu özellikler üzerinde tavlamanın etkisini ortaya koymaktır.

Son yıllarda nano yapıları malzemelerin gelişimi oldukça hız kazanmıştır. ABO_3 (A ve B katyon, O oksijen) ailesinden olan SrTiO_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 gibi malzemeler nadir görülen manyetik, dielektrik, elektro-optik ve lüminesans özellikleri sebebiyle son zamanlarda bilim ve teknoloji alanlarında oldukça ilgi çekici olmaktadır [Melo, 2004, Guo, 2006, Samantaray, 2004, Araujo, 2002]. Kristal haldeki ABO_3 bileşikler yaygın olarak geniş bant aralığına sahip yarıiletkenlerdir. Bunların arasından özellikle STO kristalleri enerji bant boşluğunun üzerindeki enerjiye sahip radyasyon ile uyarıldığında düşük sıcaklıklarda görünür bölgede geniş bir lüminesans bandı vermektedir (Orhan, 2004). Titanat-türü alaşımların lüminesansı, optoelektronik uygulamalar için önemli olduğundan, yaygın bir şekilde incelenmektedir (Pinheiro, 2003). Bu malzemelerin teknolojiye geniş çapta kullanılması nedeniyle, birbirinden üstün yanlarının ve daha ucuz elde edilebilme yollarının araştırılması hız kazanmıştır.

Bir malzemenin radyasyona maruz kalması sonrası yaptığı ışıma olarak isimlendirilen lüminesans olayı, malzemede meydana gelen kusurların incelenmesinde kullanılan en etkili metotlardan biridir. Herhangi bir radyasyona (X-ışını, gama ışını, elektron demeti, ışık,...vs) maruz kalma boyunca kristal örgüde enerji depolanır. Bu durum örgüdeki tuzaklarda elektron depolanmasına sebep olur. Bu tuzaklanmış elektronlar, atomların yerleştikleri safsızlıklarda bazı durumlarda uyarılınca kadar kalırlar. Bu malzemenin tekrar termal ya da optik olarak uyarılması süresince tuzaklanan elektronlar serbest kalır. Tuzaklanmış elektronların termal uyarma ile taban seviyeye dönmesi sırasında meydana gelen parıldama termolüminesans (TL) olarak isimlendirilir. TL sırasında elde edilen ışıma eğrisinin analizi tuzak derinliği, frekans faktörü, elektron-boşluk tuzak yoğunlukları hakkında bilgi verir (Mashesh, 1989)

Temel optik soğurma, değerlik bandından iletim bandına bir elektronun, bandtan banda veya eksiton geçişlerine karşılık gelir. Temel soğurma kendini soğurma spektrumundaki hızlı artış ile belli eder ve bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemede kullanılır (Gündoğmuş, 2006).

Sanayi ve endüstri alanında geniş kullanım alanına sahip birçok malzemenin karakteristik ve lüminesans özellikleri iyon aşılama işlemi ile değiştirilebilir. Optiksel yalıtkanlar, dalga kılavuzları ve optiksel anahtarlar gibi çeşitli fotonik ve optoelektronik araçların üretilmesinde aşılınmış örnekler çokça kullanılmaktadır.

İyon değişimi, difüzyon ve yüzey büyümesi gibi diğer teknikler ile karşılaştırıldığında, iyon aşılama daha düşük kayıp ve yüksek verimli dalga kılavuzu yapımında önemlidir. Son yıllarda metaller ve nadir toprak elementleri ile aşılınmış yarıiletken ve yalıtkanlar kullanılarak ışıık yayan (LED) diyotların üretimi artmıştır.

İyon aşılama ile içerisinde nano parçacık oluşturulmuş birçok malzeme ortaya çıkarılmıştır. Oda sıcaklığında ve de birçok iyon için uygulanabiliyor olması bu yöntemi diğer yöntemlerden ayıran en önemli özelliklerden biridir.

Yarıiletken malzemelerin yapısının ve uygulama alanlarının geliştirilmesinde birçok teknik ve yöntem kullanılmaktadır. Son yıllarda gelişen teknolojinin de yakından ilgilendiği konuların başında gelen ve yüksek hızdaki iyonların hedef içerisine sokulması temeline dayanan iyon aşılama; malzemenin yüzey özelliklerinin değiştirilmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir. Bu metod ile malzemenin fiziksel ve kimyasal yapısı kontrollü bir şekilde oda sıcaklığında değiştirilebilir. Bazı maddeler elektronik veya sanayii de saf olarak belirli yerlerde kullanılabilirken, iyonlarla bombalama sonucunda, malzemenin hem kullanım alanı hem de kullanım süresi önemli ölçülerde değiştirilebilir. İçerisine iyon bombardımanı yapılarak değişimi sağlanan malzemenin, farklı tür ve yapıda ilginç kristal yapıları da elde edilebilir (Bird, 1989; Nastasi, 1996). Teknolojide yarıiletken malzemelerin değişik çeşitlerinin oluşturulması aranılan bir özellik olduğundan, yarıiletkenlere metalik iyonların bombalanarak katılması ve yapısal özelliklerinin incelenmesi oldukça önem kazanmıştır. İyon aşılınmış malzemenin içerisinde istenilen kusurlar da oluşturulabilir. Bu da farklı birçok yarıiletken malzemenin elde edilmesini sağlar. (Çetin, 2007; Norton, 2003; Rita, 2003). Bu çalışmada SrTiO_3 kristalinde Cu ve Tb nanoparçacıkları oluşturmak amacıyla iyon aşılama yöntemi kullanılmıştır.

Bir malzemeyi belirli bir süre tavlama sıcaklığına kadar ısıtıttıktan sonra, yavaş soğutmak olarak tanımlanan ısı tavlama işlemi, malzemedeki kusurları azaltarak elektriksel, optik ve yüzeysel özelliklerin iyileştirilmesinde yaygın olarak kullanılır. Tavlama işlemi süresince, özellikle malzemenin yüzey bölgesindeki yapısal özellikler değişebilir.

1.2 Nanoteknoloji

Herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelen nano kelimesi, nanoyapılar gibi uzunluk olarak ele alındığında yaklaşık 10-100 atomluk sistemlere (10^{-9} metre) karşılık gelmektedirler. Bu boyutlarda sistemlerin fiziksel davranışlarında normal sistemlere kıyasla farklı özellikler gözlemlenmektedir. Nanobilim ve nanoteknoloji olarak nitelendirilen bu farklılıklar son zamanlarda dünya ülkelerinin bilim ve teknoloji stratejilerini belirler hale gelmiştir.

Nanoteknoloji, nanometre ölçeğindeki malzemelerin tasarımı, üretimi, montajı, karakterizasyonu ve bu malzemelerden elde edilmiş minyatür fonksiyonel sistemlerin uygulamalarını inceleyen ve hızla gelişen disiplinler arası araştırma-geliştirme faaliyetlerinin tümünü temsil etmektedir.



Şekil 1.1. Nanoteknolojinin kullanım alanları (Url-1)

Nanoparçacıkların kullanıldığı çağımızın ve geleceğin teknolojisi olan nanoteknoloji savunma sanayinden tıpa kadar birçok konuda uygulama alanı bulmaktadır (Şekil 1.1). Sensör, katalizör, yakıt hücreleri ve elektrotlar, polimerik nanokompozitler, yüksek kapasiteli veri depolama sistemleri için manyetik nanokompozitler; otomotiv, cam, ambalaj ve beyaz eşya sanayi için nano-kaplamalar, boyalar ve akıllı (smart) tekstil ürünleri, yapay enzimler, moleküler aygıtlar, yapay fotosentetik sistemler nanoteknolojinin uygulama alanları arasında sayılabilen bazı konulardır (Doğan, 2005; Bozyaka, 2006; Url-2)

1.3 Tez Düzeni

Bu tez çalışmasının ilk bölümünde çalışmanın amacı ayrıntılı bir şekilde anlatılmakla birlikte, nanoteknoloji ile ilgili bilgi verilmektedir.

Bölüm 2 de kristaller ve kristal kusurlarının yanı sıra çalışmanın temelini oluşturan iyon aşılama, optik soğurma ve tavlama gibi konu ve kavramlara değinilmiştir.

Bölüm 3 te lümiensans ve lüminesans türleri anlatılmaktadır.

Bölüm 4 çalışmanın ana verilerinden birini oluşturan, radyasyona maruz kalmış örneklerin ısıtılması sonucu yaptığı parıldamayı inceleyen termolüminesans olayının teori ve kinetikleri hakkında bilgi içermektedir.

Bölüm 5 te çalışmada incelenen SrTiO_3 kristali, bu kristalin termolüminesans ve soğurma spektrumlarının alınmasında kullanılan termolüminesans ve optik soğurma sistemlerinin teknik özellikleri ve çalışma prensipleri anlatılmaktadır.

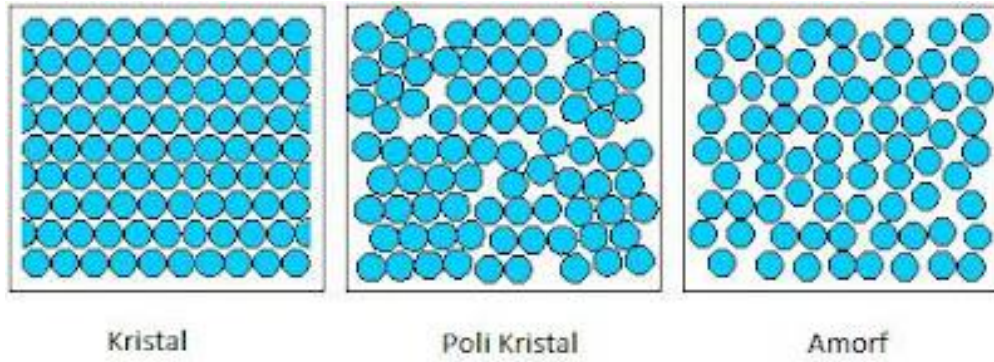
Bölüm 6 SrTiO_3 kristali ile elde edilen optik soğurma ve termolüminesans verilerinin tamamı sunulup spektrumlar yorumlanmaktadır.

2. TEMEL KAVRAMLAR

2.1 Kristaller

Doğada katı cisimler, atomlarının yerleşimine göre üçe ayrılırlar:

1. **Kristal Katılar:** Atomların düzenli olarak yerleştiği yapılardır.
2. **Polikristal Katılar:** Bölgesel olarak kristal yapılara sahiptirler ama bir bütün olarak bakıldığında tek kristal özelliği göstermezler.
3. **Amorf (Düzensiz) Katılar:** Atomları rastgele yerleşmiştir (Şekil 2.1)

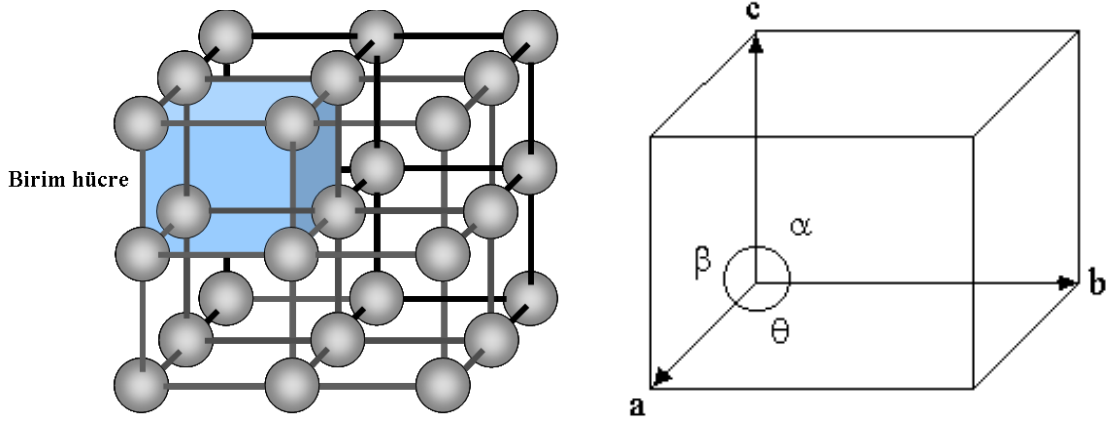


Şekil 2.1. Kristal, polikristal, amorf (Url-3)

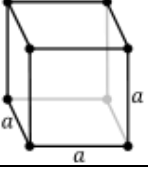
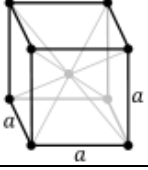
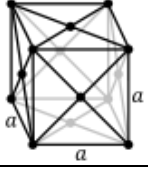
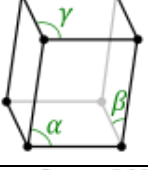
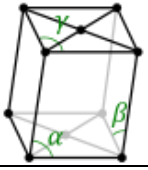
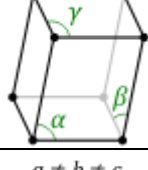
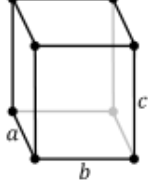
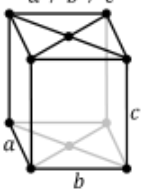
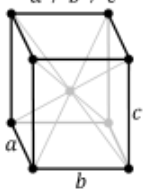
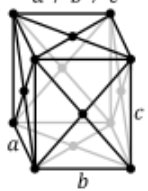
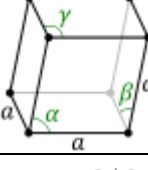
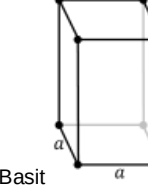
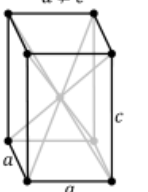
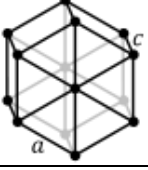
Üç boyutta periyodik olarak tekrar eden (yineleyen) atom veya atom gruplarının oluşturduğu düzene kristal denir. Bu atom grubuna yapı birimi yada baz denir. Baz gerçekte kendisini sonsuz kez yinelemez. Sınırlı sayıdan sonra çeşitli fiziksel etkenlerden dolayı kristalin büyümesi (genişlemesi) durur. Çok küçük (x-ışınları ile kırınımı aşırı etkilemeyecek kadar) deformasyonlar göz önüne alınmazsa, ideal tanıma uyan sonlu büyüklükteki bir kristale “tek-kristal” denir. Bütün bir tek-kristal içerisinde bazların diziliş düzeni (yani iç simetri) bozulmadan devam eder. Elmas, yemek tuzu taneleri, kuvars, şeker tanecikleri tek-kristale örneklerdir. Tek-kristallerin düzensiz yığılması ile elde edilen katı maddeye “polikristal” denir. Polikristalde birbirine gelişigüzel yapışmış bulunan tek-kristallerin büyüklüğü optik mikroskopta görülemeyecek kadar küçük olabileceği gibi büyüteçle hatta çıplak gözle de görülebilir. Kaya, taş, toprak, metal parçaları gibi günlük yaşamımızda çok rastladığımız maddeler polikristaldir. Bir tek-kristali yada polikristali öğütterek elde edilen kristale “toz-kristal” denir. Bazı düzensiz katılarda atomların uzun mesafe düzeni olmayıp, kısa mesafeli düzen söz konusudur. Bunlara “amorf katılar” denir.

Kristalin tüm özelliklerini taşıyan en küçük yapı taşına birim hücre denir (Şekil 2.2). Bir birim hücrenin şekli ve büyüklüğü, orjin olarak alınan köşeden çizilen a, b ve c vektörleri ile belirtilir. Bu vektörler hücreyi temsil eder ve hücrenin kristalografik eksenleri olarak adlandırılır. Bu vektörler ve bu vektörler arasındaki açılar (α, β, θ) birim hücre parametreleri olarak adlandırılır. Uzay üç takım düzleme bölündüğünde, bu düzlemleri seçiş şekline göre farklı birim hücreler elde edebilir.

Birim hücre parametrelerinin alabileceği farklı değerlere bağlı olarak, doğada bulunan bütün kristalleri temsil edebilmek için birim hücrelerin yedi farklı şekil ve büyüklükte (Şekil 2.3) olduğu görülür (Çetin, 2007).



Şekil 2.2 Bir birim hücrenin şematik olarak gösterilmesi

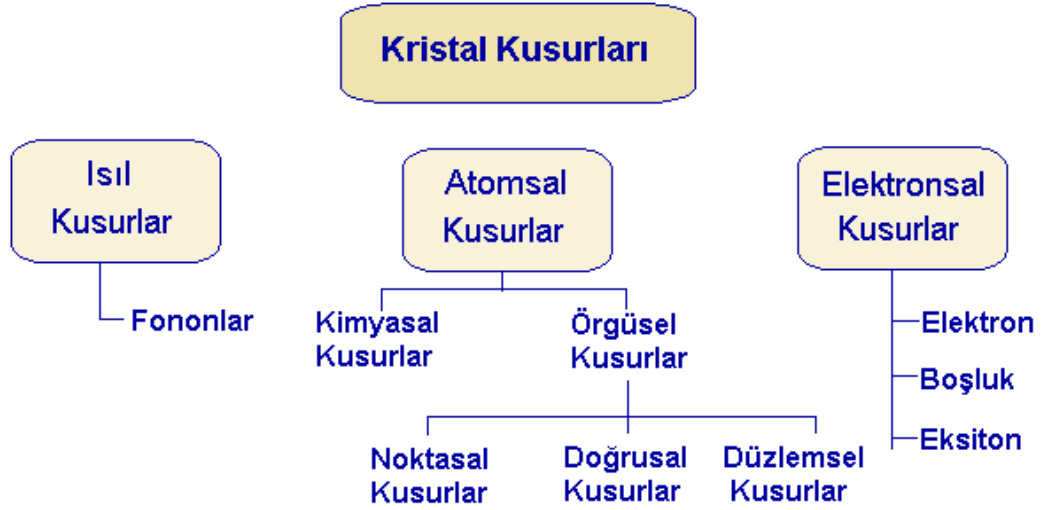
Kristal sistemi	Bravais kafesi			
Kübik	Basit kübik 	Hacim merkezli 	Yüzey merkezli 	
Monoklinik	$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 	Basit, taban merkezli $\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 		
Triklinik	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
Ortorombik	$a \neq b \neq c$ 	Taban merkezli $a \neq b \neq c$ 	Hacim merkezli $a \neq b \neq c$ 	Yüzey merkezli $a \neq b \neq c$ 
Rombohedral	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 			
Tetragonal	$a \neq c$  Basit	Hacim merkezli $a \neq c$ 		
Hegzagonal				

Şekil 2.3. Yedi kristal sistemi ve Bravis örgüleri

2.2. Kristal Kusurları

Bir kristalde yer alan atomlar her ne kadar üç boyutlu, periyodik bir simetri içinde sıralansalar da, bu düzen kusursuz bir şekilde meydana gelmez. Doğada kendiliğinden oluşan ya da yapay olarak üretilen tüm kristaller mutlaka belli bir miktarda kusur içerir. Bu kusurlar ilk bakışta kusursuz görünen bir kristal yapıda çok az miktarda olsalar bile, malzemelerin makroskopik özellikleri üzerinde çok büyük etkiler oluşturabilirler.

Kristal kusuru; bir kristaldeki üst üste katmanlara ilişkin istifin normal dizisinde görülen sapmadır. İdeal yani kusursuz bir kristal yalnız mutlak sıfırda var olur. Diğer bütün sıcaklıklarda ısı, elektronsal ya da atomsal kusurların varlığı, kristal katının özelliklerinin büyük bölümünü belirler.



Isıl kusurlara fonon denir. Bunlar atomların denge konumları çevresindeki titreşimlerini belirler. Gerçekte, bunlardan birinde ısı çalkalanma etkisiyle görülen her yerdeğiştirme kristal katıda dalgalar dizisi gibi yayılır. Kristal içinde üretilen dalgaların herhangi bir frekansı yoktur ve bunlar fononlardır.

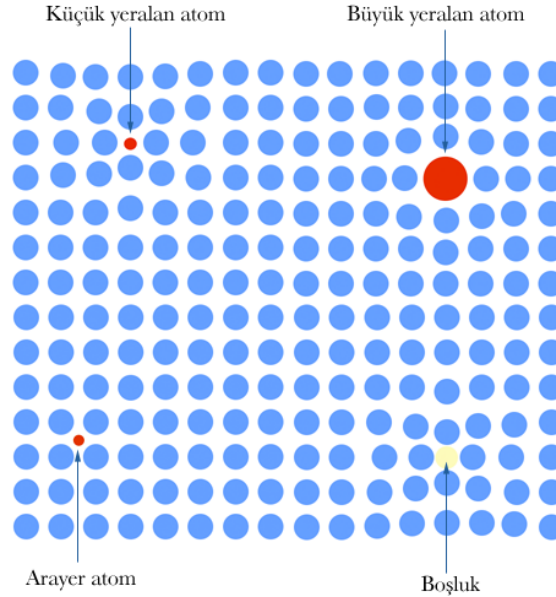
Elektronlarla ilgili kusurlar üç tiptir; elektron, boşluk ve eksitonlardan kaynaklanan kusurlar. Kimi cisimlerin yarıiletken özelliklerini açıklamayı sağlayan bu kusurlar bir elektronun yüksek bir enerji durumuna gelişinin, aynı anda bir boşluk oluşumuna bağlı olmasına dayanır.

Atomsal kusurlar iki tiptir, kimyasal kusurlar ve örgüsel kusurlar. Örgüsel kusurlar; noktasal kusurlar, çizgisel (doğrusal) kusurlar ve iki boyutlu (düzlemsel) kusurlar olarak sınıflandırılırlar. Kristal kusurları, kristallerin birçok özelliğini etkiler ya da kaynağını oluşturur (Çetin, 2007).

2.2.1. Noktasal Kusurlar

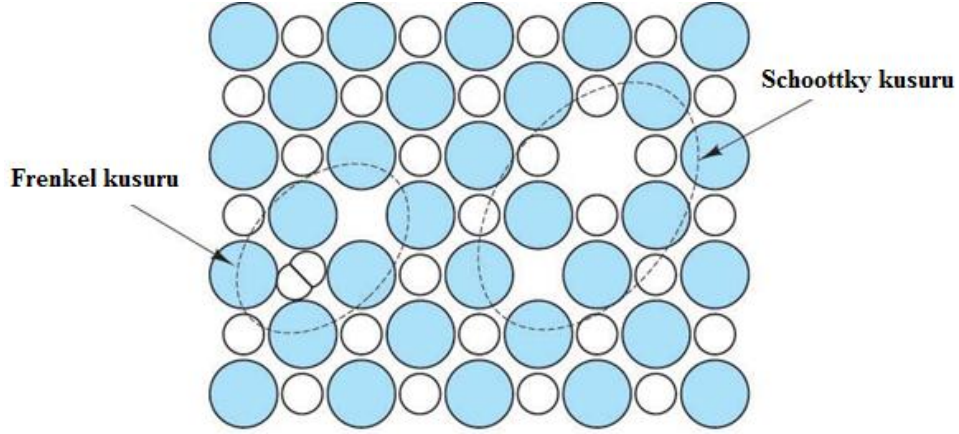
Kusursuz bir kristal yapı üzerinde atom bulunması gereken bir noktada atom yoksa ya da farklı türde bir atom bulunuyorsa, ya da atom olmaması gereken bir noktada bir atom bulunuyorsa, bu kusurlara noktasal kusur denir.

Kristal yapı üzerinde atom bulunması gereken bir noktada atom bulunmuyorsa, bu kusur türüne *boşluk* adını verilir. Yapıdaki boşluklar, özellikle yüksek sıcaklıklarda, atomlar kristal yapı içindeki konumlarını difüzyonla değiştirdikçe ortaya çıkar. Bu boşluklar düşük sıcaklıklarda da oluşmasına rağmen, sıcaklık arttıkça yapıdaki boşluk miktarı da artar. Yapıda bir boşluk olduğu zaman bu konum sürekli boş kalmaz. Boşluğun çevresindeki herhangi bir atom kendi konumundan ayrılp bu boş konuma yerleşebilir, başka bir atom, bu konum değiştiren atomun yerine geçebilir. Eğer bir örgü noktasında olması gereken atomdan farklı türde bir atom bulunuyorsa, bu yabancı atoma, başka bir atomun yerini alması nedeniyle, *yeralan atom* denir. Örgü noktaları arasındaki boş duran aralıklara bir atom yerleşmişse, bu atoma *arayer atomu* denir. Yapı içindeki aralıklara yerleşmeleri nedeniyle, arayer atomlarının yapıyı oluşturan atomlara kıyasla daha küçük olmaları gerekir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Noktasal kusurlar

Eğer yüklü bir iyon bulunması gereken yerde boşluk varsa, oluşan yük dengesizliğini ortadan kaldıracak şekilde diğer yüke sahip iyon pozisyonlarında da boşluk vardır. Bu duruma **Schottky kusuru** adı verilir. Bir iyon yerinde boşluk varsa, oluşan yük dengesizliğini ortadan kaldıracak aynı yüke sahip başka bir iyon arayer pozisyonlarındada bulunabilir. Bu duruma **Frenkel kusuru** adı verilir (Şekil 2.5).



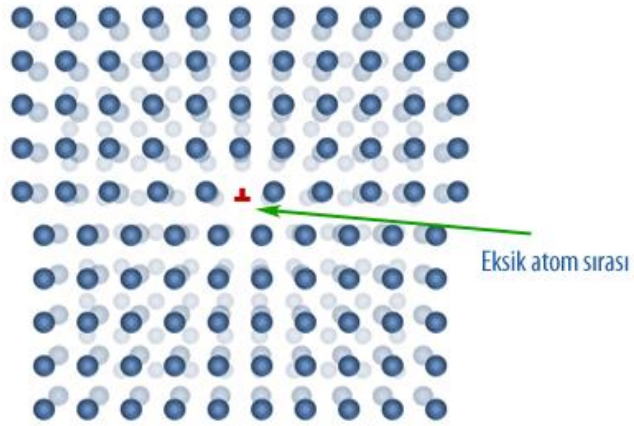
Şekil 2.5. Schottky ve Frenkel Kusuru

Malzemenin sıcaklığı arttıkça enerjisi ve atomlarının denge konumları etrafında hareket hızı artar. Hız arttıkça denge mesafeleri büyür, ısınan metal genişler. Atomun bir denge durumundan diğer bir denge durumuna geçmesi için bir enerji engelini aşması gerekir. İhtiyaç duyulan bu enerji aktivasyon enerjisidir. Maxwell-Boltzman Dağılımı'na göre malzemenin sıcaklığı arttığında yüksek enerjili atom bulunma ihtimali, dolayısıyla bu eşik değerini aşarak kusur oluşma şansı artar. Sıcaklığın artması ısı aktivasyonu ile yapı içerisinde noktasal kusurların sayısı ve hareket kabiliyetlerinin artmasına neden olur. Bir kusurun oluşması için atomun gerekli eşik değerini aşması gerekir. Nokta kusurları bu tür ısı titreşimleri sonucu ortaya çıkar (Aran, 2007).

2.2.2. Çizgisel Kusurlar

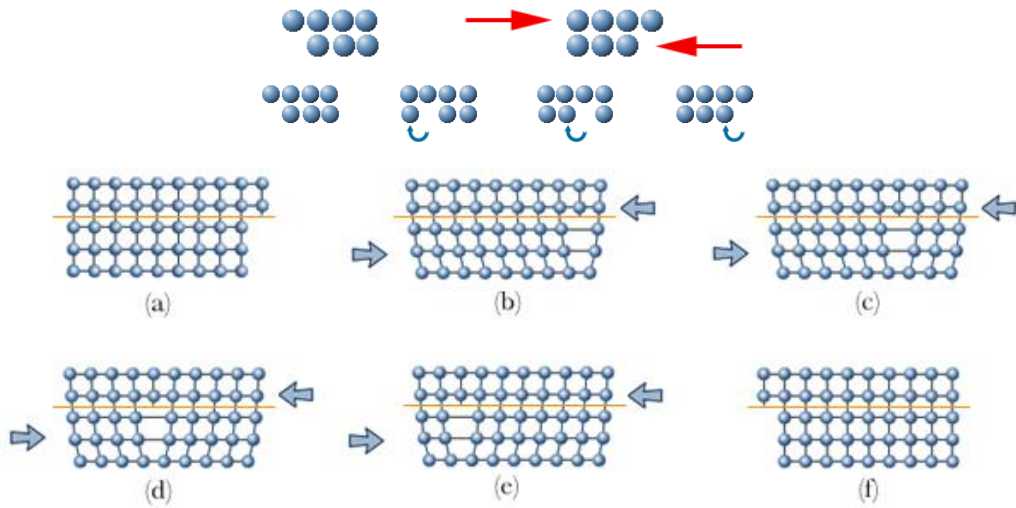
Kristal yapıya sahip malzemelerde şekil değişiminin nasıl gerçekleştiğini gösteren ve kristal içinde bir sıra boyunca dizilmiş atomlarla ilgili kusurlardır.

Dislokasyon adı verilen bu çizgisel kusurlar, kristalin bir ucundan diğerine uzanması gereken bir düzlemin kristal içinde bir yerde, beklenmedik bir şekilde sona ermesiyle ortaya çıkar. Bu kusurların düzlemsel değil de çizgisel hata olarak isimlendirilmesinin nedeni, düzlemin sonlandığı yerde bir sıra boyunca atom olması gerekirken, bu atomların eksik olması; yani, kusurun bir çizgi üzerinde meydana gelmesidir (Şekil 2.6).



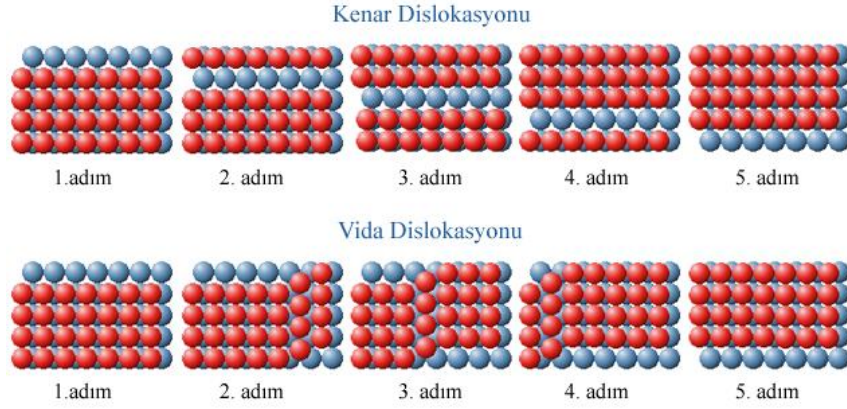
Şekil 2.6. Eksik atom ile oluşan çizgisel kusur

Dislokasyonlar, yani boş atom sıraları atomların toplu şekilde bazı düzlemler üzerinde kayabilmelerini sağlar. Kaymanın meydana geldiği düzleme *kayma düzlemi*, bu tür dislokasyonlara da kenar dislokasyonu denir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Kenar dislokasyonları

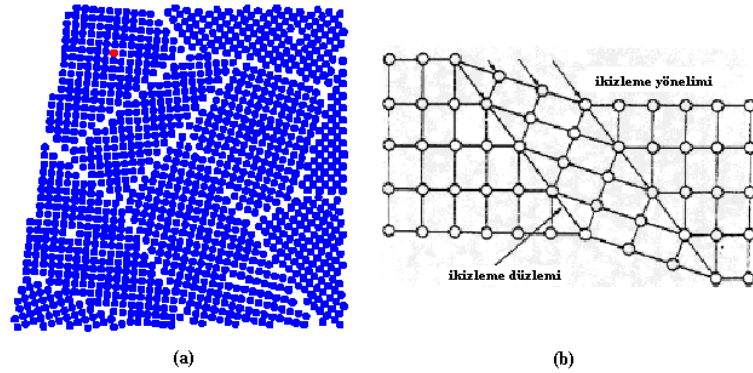
Atom kümeleri birbirleri üzerinde sadece kenar dislokasyonu ile değil, vida adı verilen farklı bir işleyişle de kayabiliyorlar. vida dislokasyonunun hareketi kenar dislokasyonu gibi sıra sıra değil, daha çok bir kenardan başlayıp diğer kenara uzanan bir dalga hareketi gibidir. Her iki dislokasyonda da, düzlemlerin başlangıçtaki ve sondaki konumları aynıdır. Aralarındaki fark ise, dislokasyon çizgisinin konumu ve hareket yönüdür (Şekil 2.8) (Url-4).



Şekil 2.8. Kenar ve vida dislokasyonlarının oluşumu

2.2.3. Düzlemsel (İki Boyutlu) Kusurlar

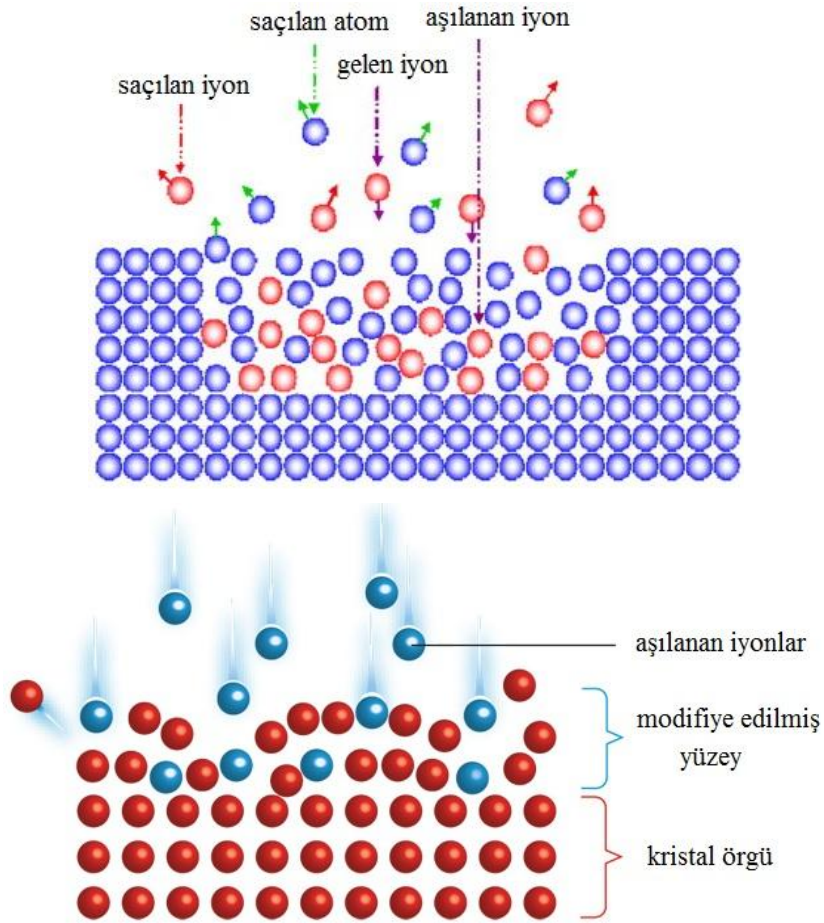
İstif kusurları (atom düzlemlerinin istifindeki anormal diziler), ikizlenme çeperleri ya da ara yüzeyler tanelerin ayırım yüzeyleri (örgüleri bağımsız ve yönlenmeleri farklı olan kristal taneleri arasındaki çeperler), alttan sınırlar (kristal taneleri arasındaki çeperler). Çeperlerdeki dislokasyon istifleri iki bitişik tanenin örgülerini birbirine bağlar (Şekil 2.9). İstif kusurlarının enerjisi dislokasyonların dağılımını ve kristal içindeki ayrışmalarını incelemeyi sağlar ve metallerin biçim değiştirme mekanizmaları hakkında bilgi verir (Çetin, 2007).



Şeki 2.9 (a) Tane sınırı kusurları (b) ikizleme sınırları kusurları

2.3. İyon Aşılama

İyon aşılama, bir veya birden fazla iyonun büyük enerjilere kadar hızlandırılıp malzeme yüzeyinden içeri nüfuz ettirilmesi ile yüzey özelliklerinin önemli ölçüde değiştirildiği bir olaydır (Şekil 2.10). İlk kez 1963 yılında İngiltere’de silisyum atomları için uygulanmış olan iyon aşılama işlemi malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirmek için kullanılan mükemmel bir metottur (Sarıtaş, 1990). Optiksel özellikler ile ilgili yapılan incelemeler genellikle morötesinden kızılötesine kadar uzanan spektral bölge içindir. Bu yüzden, bu bölgede geçirgen olan uygun malzemeler açısından optik malzemeler hem dar enerji bant aralığına sahip, hem de daha büyük enerji aralıklı yalıtkan malzemelerdir. Malzeme gelişimi açısından, yarıiletkenlerin öncelikle elektriksel özellikleriyle ilgilenilir; fakat ışık yayan diyotlar (LED), lazerler ve optoelektronik aletlerdeki ilerlemeler, optiksel ve elektriksel özelliklerinin birlikte incelenmesinin oldukça önemli olduğunu göstermektedir (Townsend, 1994).

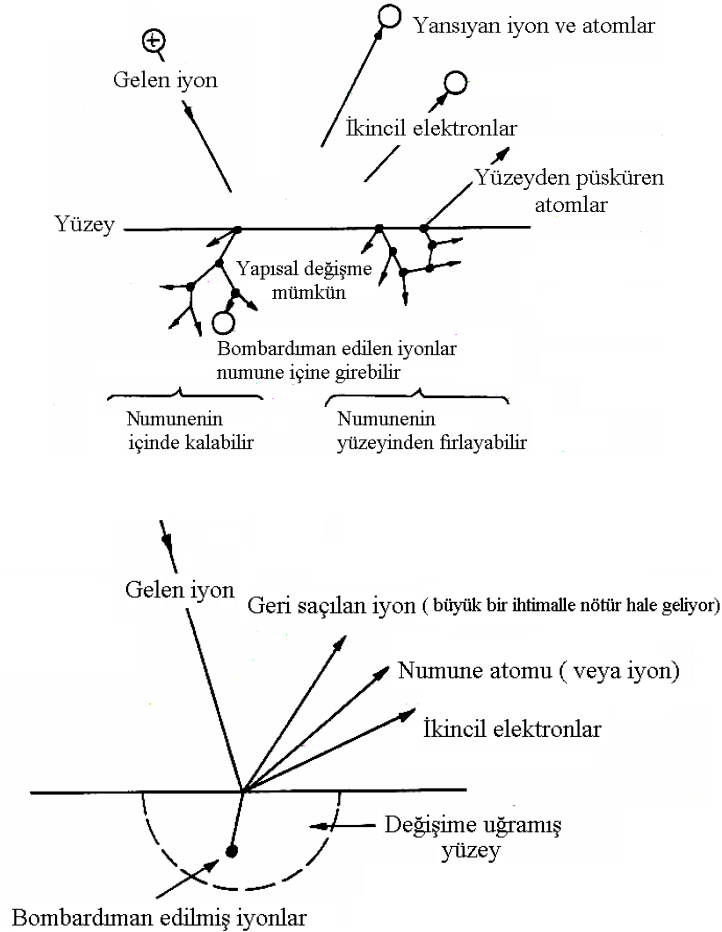


Şekil 2.10. İyon aşılama şematik gösterimi

Belli enerjiye sahip bir iyon, farklı veya aynı cins bir malzemenin yüzeyine çarptığında iyon aşılamanın yanı sıra şu olaylar da oluşabilir:

- 1) İyon geriye yansıyabilir, bu sırada muhtemelen nötrleşebilir,
- 2) İyonun çarpması ile örnekten elektron fırlayabilir (ikincil elektronlar),
- 3) İyonun çarpması, örnek atomlarının kendi aralarında çarpışarak yüzeyden dışarı bir atom fırlamasına neden olabilir (püskürtme),
- 4) İyon örnek içine girebilir (iyonlarla bombalama),
- 5) İyon çarpması örneğin yapısal değişikliğe uğramasına neden olabilir. Bunlar; boşluk oluşumu, atomların yerlerinden oynaması ve örgü kusurları oluşumu şeklinde sıralanabilir.

Metallerle iyonların etkileşmesi sırasında meydana gelebilecek olaylar şekil 2.11 de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Metal-iyon etkileşimleri

İyon-katı etkileşmelerinde meydana gelebilecek dört tür etkileşme vardır. Bu etkileşmeler Coulomb ve nükleer kuvvetler ile elastik ve elastik olmayan çarpışmalardan kaynaklanmaktadır. Her tür etkileşmenin önemi gelen iyonun hızına güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu etkileşmeler artan hıza bağlı olarak açıklanmaktadır.

- a) **Elastik atomik çarpışmalar:** Düşük enerjilerde baskın olan etkileşmedir. Bu çarpışmayla, gelen iyon Coulomb itme kuvvetiyle saçılır ve hedef atom geri itilir. Atom ve iyonunda uyarılma meydana gelmez.
- b) **Elastik olmayan atomik çarpışmalar:** Gelen iyon uyarılmış bir hal oluşturacak yeterli enerjiye sahip olduğunda meydana gelir. İyon enerjisinin artması ile bu olayın oluşma olasılığı da artar. Bu tür çarpışmalar elektron veya fotonun yayınlanması ile sonuçlanır.
- c) **Elastik nükleer çarpışmalar:** İyon ve atom çekirdekleri yeterince yakın olduğu yani yörünge elektronlarının etkisi ihmal edildiği zaman meydana gelir. Son derece küçük parçacık boyutlarından dolayı bu tür etkileşmelerin oluşma olasılığı düşüktür.
- d) **Elastik olmayan nükleer çarpışma:** Coulomb ya da nükleer kuvvetler ile oluşabilir. Bunun için iyon ve hedef atom çekirdeğinin merkezleri arasındaki uzaklığın onların nükleer yarıçapının toplamından daha az olması gerekir. Bu yüzden bu tür çarpışmalar daha az olur. Malzeme analizinde kullanılan bu uyarılma sonucunda oluşan bozunma ürünleri, fotonlar veya nükleer parçacıklar olabilir.

2.3.1. İyon Aşılama Yönteminin Avantajları

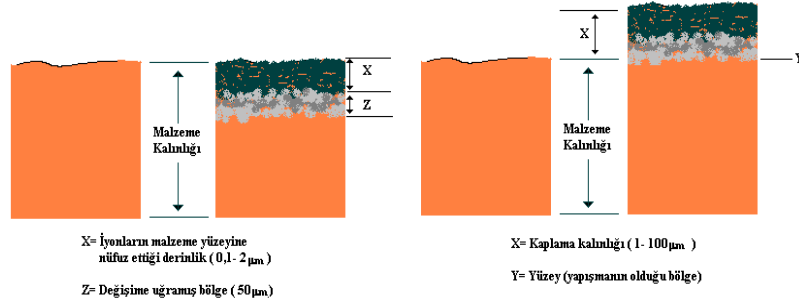
İyon aşılama, yüzey özelliklerini değiştiren birçok işleme göre, eşsiz bazı özelliklere sahiptir. Aynı zamanda, difüzyon ile dop etme gibi seçenekler ile zıt olmasına rağmen, özel bir işlem değildir ve başka işlemler ile aynı anda uygulanabilir.

İyon aşılamanın avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- a) Bir iyon demeti elektriksel yükler taşır, bu yüzden sadece akım ölçümü ile doz kontrolü yapmak mümkündür. İkincil elektron üretiminin ve gelen iyonların nötrleşmesinin bir sonucu olarak değişiklikler oluşur. Yalıtkan için ikincil elektron verimi önemlidir ve eğer sistemde elektron tutma yoksa, demet akımında %20-50 lik hatalar oluşabilir.
- b) Aşılanan iyonun girdiği ve örgü kusurlarının ortaya çıktığı derinlikler doğrudan iyonun enerjisi, kütlesi ve hedef malzeme ile ilgilidir. Safsızlıkların derinlik profili ve yapısal değişimler, iyon dozu ve enerjisine göre değişir. Atomik difüzyon tavlama işlemlerinden sonra meydana gelecektir.

- c) İyon aşılama difüzyon uygulamasından oldukça farklıdır. İyon aşılama ile tanecik sınırı ve dislokasyon ile ilgili sorunlar önlenir.
- d) Düzgün şekilde sıralanmış kristallerde, küçük iyon dozları kristal içinde indirgenmiş iyon-hedef etkileşimlerinden dolayı, normal menzile hesaplamalarından beklenen sonuçtan daha derine gidebilir. Bu "iyon demeti kanallaması" olarak bilinir ve yarıiletkenlerdeki düşük konsantrasyona sahip katkılar için kullanılabilir, fakat doz seviyesi daha yüksek olan optiksel örnekler için bu işlemin çok fazla önemi yoktur.
- e) Elektro-optik uygulamalarda kullanılan birçok malzeme, kristal simetrisinden kaynaklanan doğrusal olmayan veya ferroelektrik özelliklerinden dolayı tercih edilir. Böyle ilginç kristal fazları belli sıcaklık aralığında ortaya çıkabilir. Malzemede birçok değişiklik oluşturabilen iyon aşılama, istenilen herhangi bir sıcaklıkta yapılabilir.
- f) Yüksek sıcaklık işlemi dış yüzeyin çözülmesine sebep olabilir. Düşük sıcaklıkta yapılan aşılama bu zorluğu azaltabilir. Aynı zamanda, aşılama iyonları koruyucu bir tabaka aracılığı ile yapılabilir.
- g) İyon aşılama sistemleri özel uygulamalar için düzenlenebilir ve düşük enerji çözünürlüğü ile yüksek akımlar elde edilecek şekilde seçilir. Bu yüzden aşılama yapılacak sistemin seçimi yapılacak uygulamanın bir fonksiyonudur. Şimdilerde nadiren kullanılmasına rağmen, izotropik saflık kusur incelemelerinde birçok avantaja sahiptir.
- h) Safsızlık iyonu katılması sadece iyon enerjisine bağlı olduğu için, termodinamik koşullar ile sınırlandırılmaz. Bu, hemen hemen her tür iyonun tüm malzemelere aşılatabileceği anlamındadır.
- i) Bombalama işlemi vakum ortamında uygulandığı için malzemenin oksitlenme tehlikesi yoktur.
- j) Malzemenin istenilen bir bölgesine aşılama yapma imkânı vardır.

- k) Kaplama yöntemi değildir. Kullanım sırasında kaplanan malzemenin dökülmesi ve yapışma sorunu aşılama tekniğinde yaşanmaz. Çünkü iyon aşılama yapışma söz konusu değildir. Yapısal değişikliğin meydana geldiği yüzey ile aşılama iyon, ana malzemenin bir parçası olur. Dolayısıyla, iyon aşılama malzemenin boyutlarında değişiklik olmaz (Şekil 2.12)



Şekil 2.12. İyon aşılama ve kaplama olmuş bölge

Bütün bu avantajların yanı sıra iyon aşılama yönteminin bazı dezavantajları da vardır. Yüksek bir maliyet gerektirmesi ve kanallamanın oluşması ile derinlik profiline zarar verilebilecek olması bunlardan bazılarıdır.

2.3.2. İyon Aşılama ile Meydana Gelen Enerji Transfer Mekanizması

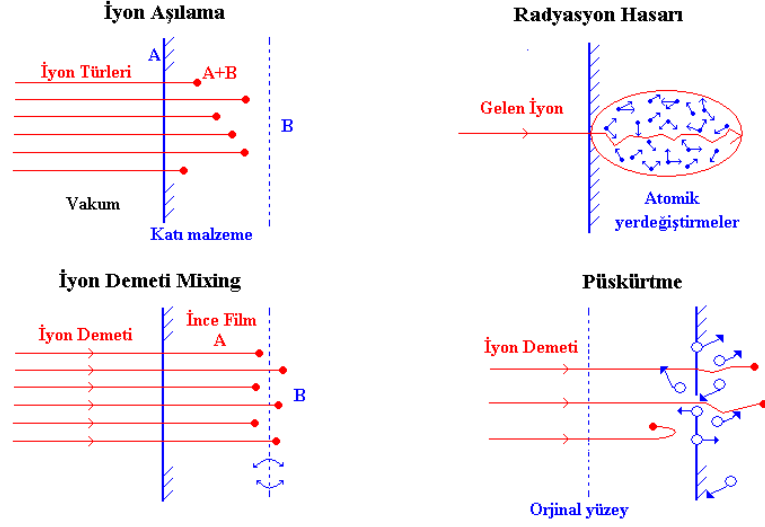
İyon aşılama birçok malzemenin yüzeye yakın kısmının özelliklerinin incelenmesinde kullanılan çok yönlü bir işlemdir. İyon enerjisi ve dozunun seçilmesi ile her bir element eser miktarda bir katı içine sokulabilir. Belli bir enerjiye sahip iyonlar, kristalde yer değiştirmelere ve elektronik enerji kayıplarına sebep olan atomik işlemler sayesinde, katı içinde durdurulur.

Bu iki enerji kaybı mekanizması arasındaki enerji paylaşımı öncelikle hedef atomların atom sayısına ve gelen iyonun yükü, kütlesi ve hızına göre belirlenir. Sonuçta, iyon aşılama ile oluşturulan kusurlar seçilen iyonların türü, uygun enerji dozu ve sıcaklık ile kontrol edilebilir.

Belli enerjiye sahip iyonlar katı bir hedefe çarptığında, gelen iyonlardan hedef atoma hızlı bir enerji nakli gerçekleşir. Toplam enerji nakil hızı, mikrometre başına birkaç keV mertebesinde olabilir. Bu yüzden, bu işlem sonucunda meydana gelebilecek temel sonuçlar şu şekildedir:

- Yeni atomik türlerin ortaya çıkması (iyon aşılama)
- Orijinal örgü yapısının bozulması (radyasyon hasarı)
- Atom türlerinin difüzyonunun ve yer değiştirmesinin artması (iyon demeti karışımı)
- Malzeme yüzeyindeki atomların kaybolması (saçılma)

Burada bahsedilen bu dört işlem şekil 2.13 te de gösterilmektedir.



Şekil 2.13. İyon demeti ile oluşturulan temel işlemlerin şematik olarak gösterilmesi

Kütlesi M , atom numarası Z olan bir iyon göz önüne alındığında, tüm iyon-hedef kombinasyonları için nükleer durdurma tesir kesiti dE/dx in E enerjisine bağlılığı için uluslararası bir eğri ortaya konabilir. Nükleer durdurma gücüne ait ilk orijinal tanım Linhard, Scharff ve Schiotte tarafından yapılmıştır. Bu tanım genellikle LSS teorisi olarak bilinir (Can, 1995).

Hedefe giren iyonun hedef atomun elektronları tarafından perdelenmesinden dolayı, hedef atom çekirdeklerinden ileri gelen

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \chi_u(x) \quad (2.1)$$

Coulomb potansiyel enerjisi oluşur.

$$\chi_u = 0.1818 \exp(-3.2x) + 0.5099 \exp(-0.9423x) + 0.2802 \exp(-0.4028x) + 0.02817 \exp(-0.016)$$

ifadesine “universal” perdeleme uzunluğu ve $x = r/a_u$ e indirgenmiş uzunluk denir.

$$a_u = \frac{0.1818 \exp a_o}{Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}} \quad (2.2)$$

a_o Bohr yarıçapıdır. Gelen iyonların birim yol başına enerji kaybı

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_n + \left(\frac{dE}{dx} \right)_e + \left(\frac{dE}{dx} \right)_r \quad (2.3)$$

şeklinde belirtilebilir. n ve e sırasıyla nükleer ve elektrik çarpışmayı, $(dE/dx)_r$ radyasyon yayınlıyarak birim yol başına enerji kaybını gösterir. Bu küçük enerjili iyonlar için ihmal edilebilir. İyonlarla etkileşen hedef atomu yoğunluğu N olmak üzere, nükleer tesir kesiti

$$S_n(E) = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \Big|_n = \int_{T_{\min}}^{T_M} T \frac{d\sigma(E)}{dT} dT \quad (2.4)$$

olur.

E enerjili gelen iyonun dx yolu boyunca çarpışmaya uğrama olasılığı: $P(E) = N\sigma(E)dx$

. Burada $\sigma(E)$, E enerjili parçacık ile hedef arasındaki çarpışma tesir kesitidir.

$T_M = 4M_1M_2E/(M_1 + M_2)$ iyonun atoma vereceği en yüksek enerjidir.

$$\int_{T_{\min}}^{T_M} T \frac{d\sigma(E)}{dT} dT = \int_0^{b_{\max}} 2\pi b db \quad (2.5)$$

Burada b çarpışma parametresidir.

$$\varepsilon_u = \frac{a_u}{d_c} \quad (2.6)$$

bağıntısına indirgenmiş enerji denir.

$$d_c = \frac{M_1 + M_2}{M_2} Z_1 Z_2 e^2 \quad (2.7)$$

Gelen iyonun hedef atomuna en fazla yaklaşma mesafesidir. Denklem (2.2), (2.6) ve (2.7) bağıntıları kullanılarak,

$$\varepsilon_u = \frac{EM_2 \left[0.885a_o \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{-1/2} \right]}{Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2)} \quad (2.8)$$

elde edilir. Burada E keV mertebesinde iyon enerjisi; Z_1, M_1 ve Z_2, M_2 sırasıyla gelen ve hedef atomun atom numaraları ve atomik kütleleridir.

İndirgenmiş enerjinin indirgenmiş uzunluğa göre diferansiyeline $S_n(\varepsilon)$ indirgenmiş tesir kesit denir. Ziegler, Biersack ve Littmark tarafından

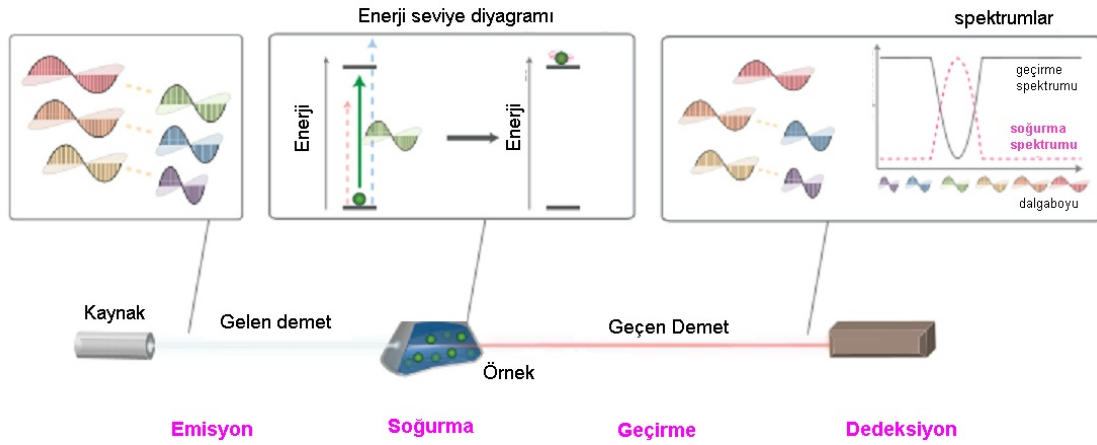
$$S_n(\varepsilon) = \frac{0,5 \ln(1 + 1,1383\varepsilon)}{\varepsilon + 0,01321\varepsilon^{0,21226} + 0,19593\varepsilon^{0,5}} \quad (2.9)$$

ve

$$S_n(E) = \frac{8.462.10^{-15} Z_1 Z_2 M_1 S_n(\varepsilon) eVcm^2}{(M_1 + M_2)(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23}) atom} \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Nükleer ve elektronik terimlerin bağlı büyüklüğü iyon enerjisine ve de hedef ile gelen iyonun atom ve kütle numaralarına bağlıdır. Nükleer durdurma küçük enerjilerde daha önemlidir. $(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})$ terimi yarı-deneyseldir ve deneysel sonuçlar ile uyum sağlamak için kullanılır (Çetin, 2007).

2.4. Optik Soğurma



Şekil 2.14. Optik soğurma ve geçirgenlik

Bir malzemenin soğurma spektrumu, gelen radyasyonun malzeme tarafından soğurulan miktarıdır. Soğurma spektrumu materyalin atomik ve moleküler bileşimi ile belirlenir. Gelen radyasyonun moleküllerin iki kuantum mekanik durumu arasındaki enerji farkına uyan frekanslarda soğurulması daha muhtemeldir. İki durum arasında bir geçiş nedeniyle meydana gelen soğurma bir soğurma çizgisi veya olarak adlandırılır ve bir spektrum genellikle çok sayıda soğurma çizgisinden oluşmaktadır. Soğurma çizgileri veya bantlarının bağlı şiddetleri kadar, meydana geldiği frekanslar da örneğin elektronik ve moleküler yapısına bağlıdır. Bu frekanslar ayrıca örnek içindeki moleküller arasındaki etkileşimlere, katının kristal yapısına ve sıcaklık, basınç, elektromanyetik alan... gibi bazı çevresel faktörlere de bağlıdır.

2.4.1. Lokalize Olmuş Enerji Seviyelerinin Optiksel Soğurma ve Lüminesansı

Kristal içinde oluşan renk değişimleri sayesinde yalıtıcılarda kusurların gözlenmesi, kullanılan tüm tekniklerin en basit ve ilgi çekici olanıdır. Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi 1,7 eV den 3,1 eV a kadar uzandığı için, görünür renk merkezleri sadece geniş bant aralığına sahip malzemelerde oluşabilir. Bununla birlikte, analiz metotları yarıiletken gibi daha dar bant aralığına sahip malzemelerde kızılötesi soğurma bantları ile de ilgilidir.

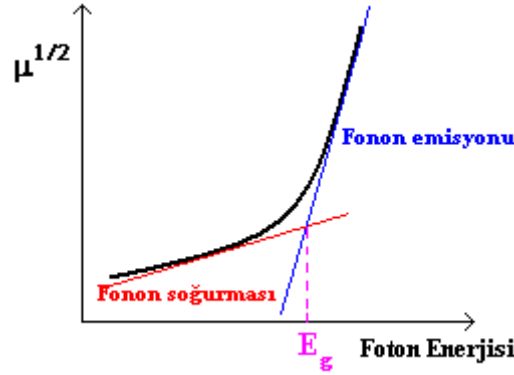
Değerlik bandının en üst noktasındaki dolu seviyelerin yoğunluğu yüksek olduğu için, geçiş olasılığı da bant boşluğu civarındaki enerjiler için yüksektir. Çok düşük sıcaklıklarda soğurma spektrumunun kenarı hemen hemen bir basamak fonksiyonudur. Fakat dolu seviyelerin yoğunluğundan dolayı termal dalgalanma bu kenarda bir kuyruk oluşturur.

Bu kuyruk şekli için yapılan analizler işlemin doğrudan mı, fonon içeren dolaylı bir geçiş mi olduğu ve iki halin yasaklanmış olup olmadığı hakkında bilgi verir.

Soğurma katsayısı μ ile $E_{\text{foton}} - E_g$ arasında şu şekilde bir ilişki vardır:

- $\mu \propto |E_{\text{foton}} - E_g|^{1/2}$ doğrudan izinli geçişler
- $\mu \propto |E_{\text{foton}} - E_g|^{3/2}$ doğrudan yasaklı geçişler
- $\mu \propto |E_{\text{foton}} - E_g|^2$ dolaylı izinli geçişler
- $\mu \propto |E_{\text{foton}} - E_g|^3$ dolaylı yasaklı geçişler

Dolaylı geçişler için foton enerjisi ile $\mu^{1/2}$ arasında çizilen bir grafikte bir fononun emisyon ve soğurulması ile ilgili olan farklı eğime sahip iki bölge oluşabilir (Şekil 2.15) (Townsend, 1973).



Şekil 2.15. Dolaylı geçişler için soğurma katsayısı ile foton enerjisi arasındaki ilişki

2.4.2. Soğurma Katsayısının Ölçülmesi

Soğurma katsayısı ifadesi kullanılmasına rağmen, pratikte belli bir dalgaboyunda bir kristalden geçen ışık miktarı ölçülmektedir. μ soğurma katsayısı olmak üzere, bir dx kalınlığı için, ışık şiddetindeki değişim

$$\begin{array}{c} \longrightarrow \\ \left| \begin{array}{c} I_o \\ \longrightarrow \\ I_o' \end{array} \right| \longrightarrow \left| \begin{array}{c} I_x \\ \longrightarrow \\ dx \end{array} \right| \longrightarrow \left| \begin{array}{c} I_t' \\ \longrightarrow \\ I_t \end{array} \right| \longrightarrow \end{array}$$

$$-dI = \mu I_x dx \quad (2.11)$$

ile verilir. Şekildeki gibi, örnek sınırları içinde integral alınır

$$I_t' = I_o' e^{-\mu t} \quad (2.12)$$

olur. Bu ifade Beer Soğurma kanunu olarak bilinir. Bununla birlikte her bir ara yüzeyde ışığın R kadarlık bir kısmı yansıtılır. Bu yüzden toplam geçen ışık

$$I_t = I_o (1-R)^2 e^{-\mu t} + I_o (1-R)^2 e^{-\mu t} R^2 e^{-2\mu t} + \dots \quad (2.13)$$

olur. Bu geometrik bir ifadedir ve

$$I_t = \left[(1-R)^2 e^{-\mu t} / (1-R^2 e^{-2\mu t}) \right] I_o \quad (2.14)$$

şeklinde yazılabilir. $R \approx 5\%$ olan düşük yansıtıcılığa sahip malzemeler için $I_t = I_o e^{-\mu t}$ almak yeterli olur. Ancak $R \approx 20\%$ olan yüksek yansıtıcılığa sahip malzemelerde, soğurma ölçümleri için, ifadenin tamamı kullanılmalıdır.

Soğurma katsayısının değeri göz önüne alınarak şu değerlendirmeler yapılmaktadır:

$\mu \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ise banttan banda geçiş

$\mu \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ise eksiton bantları

$\mu \sim 1-100 \text{ cm}^{-1}$ ise normal soğurma bantları (Townsend, 1973)

2.4.3. Bantlar Arasında Soğrulma

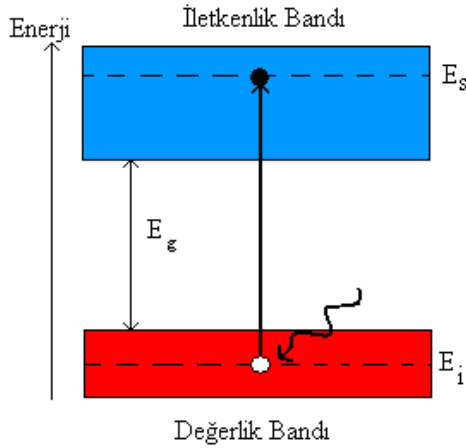
Soğurma kenarı malzemenin bant aralığında optiksel geçişin başlangıcına denir. Bu, elektronlar bir katının bantları arasında optiksel geçiş yaparak uyarıldığında, oluşan fiziksel olayların incelemesini sağlar. Bant arası iletimi tüm katılarda gözlenir.

Işık-madde etkileşmesinin kuantum mekaniği ile incelenmesinin katıların bant seviyelerine uygulanmasıyla bant arası soğurma anlaşılabilir.

2.4.4 Bant Arası Geçişler

İzole edilmiş atomların farklı enerjili seviyeleri arasındaki optiksel geçişler soğurma ve salma spektrumunda keskin çizgilere neden olur. Klasik model farklı çizgilerden çok, sürekli soğurma bantlarını ele alır. Şekil 2.16 da bir katıdaki iki bandın enerji diyagramı basitçe gösterilmektedir. Bantlar arasındaki enerji aralığına E_g band aralığı denir. Band arası optiksel geçişler seçim kurallarına uygunsa, gerçekleşir.

Bu geçiş sırasında, elektron bir foton soğurarak daha düşük enerjili banttan yukarıdaki daha yüksek enerjili banda geçer. Pauli sınırlama ilkesine göre daha üstteki son durumun boş olması gerekir. Gönderilen bir foton dolu değerlik bandından boş iletkenlik bandına bir elektronu uyartır.



Şekil 2.16. Dolu olan daha aşağıda bulunan E_i enerjili ilk seviye ve boş olan daha üstteki E_s enerjili son seviye arasındaki band arası optiksel soğurulma. İki band arasındaki enerji farkı E_g 'dir.

Enerjinin korunumu kanunu uygulanırsa bant arası geçişi için

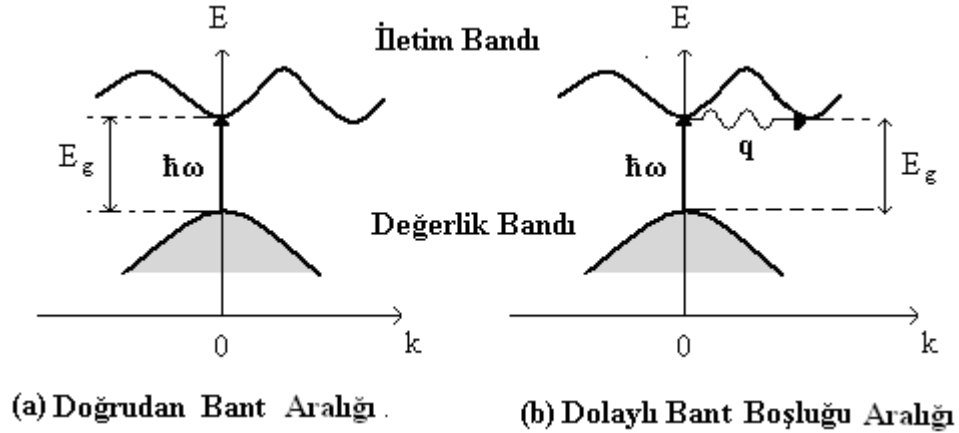
$$E_s = E_i + \hbar\omega \quad (2.15)$$

yazılabilir. Burada E_i daha aşağıda bulunan banttaki elektronun enerjisi, E_s daha yukarıda bulunan son durumun enerjisi ve $\hbar\omega$ elektrona gelen foton enerjisidir.

$(E_s - E_i)$ 'nin minimum değerinin E_g olduğu şekil 2.16'de açıkça görülmektedir. Bu durum, soğurmanın bir eşik enerjisiyle başladığını gösterir: bant arası geçişleri $\hbar\omega > E_g$ olmadıkça mümkün olmayacaktır. Bu nedenle bant arası geçişleri E_g 'deki düşük enerji eşiğinden bantların en yüksek limitindeki daha yüksek değerlere uzanan sürekli bir soğurma spektrumuna neden olur. Bu durum, farklı çizgilerden oluşan izole olmuş soğurma spektrumuna benzemez.

Elektron uyarılmayla dolu olmayan daha aşağıdaki E_i enerjili ilk durumu terk eder. Bu ilk durumda bir boşluk oluşumuna neden olur. Bant arası soğurma yöntemi ilk durumda bir boşluk ve son durumda bir elektron oluşturur ve bu nedenle bir elektron-boşluk çiftinin oluşumu gibi düşünülebilir.

Aşağıdaki bölümlerde bant arası soğurma oranının katının bant yapısına nasıl bağlı olduğu incelenecektir. Fotonun soğrulması esnasında momentum korunmasından dolayı elektronun $\vec{k}$ dalga vektörü değişmediğinden bu olay $E - k$ ekseninde incelenmiştir.



Şekil 2.17 Katılardaki bant arası geçişler. Dikey eksen fotonun soğrulması işlemini; q bir fotonun soğrulmasını ve yayınlanmasını temsil ediyor

Burada bant aralığının doğrudan ya da dolaylı olup olmasına dayanan genel bir fark ele alınacaktır. Bu durum şekil 2.17'de tanımlanmaktadır. Şekil 2.17 (a) doğrudan bant aralıklı bir katının $E - k$ diyagramını gösterirken şekil 2.17 (b) dolaylı bant aralıklı bir materyalin eşdeğer diyagramını gösterir. Bu fark Brillouin bölgesindeki minimum iletkenlik bandı ve maksimum değerlik bandının konumlarıyla ilgilidir.

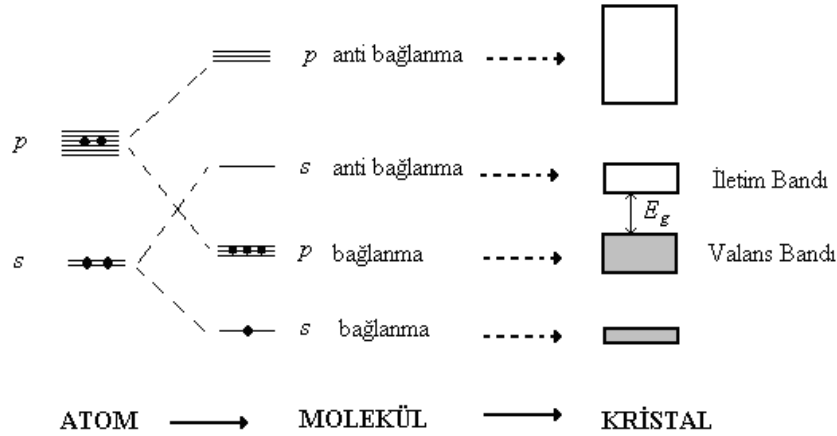
Doğrudan bant aralıklı da bunlar $k=0$ olduğu merkezde meydana gelir. Dolaylı bant aralıklı bir malzemede ise minimum iletkenlik bandı $k=0$ 'da değil, genellikle bölgenin kenarında ya da buna daha yakın k nın diğer değerlerinde oluşur.

Bant aralıkları arasındaki fark optiksel özellikler için son derece önemlidir. $E-k$ diyagramındaki dikey çizgiler foton soğurulmasını gösterir. Şekil 2.17 (b) bant aralığı dolaylıysa, elektronun valans bandından iletkenlik bandının tabanına sıçradığında elektron dalga vektörünün önemli derecede değişmesi gerektiğini gösteriyor. Bu sıçrama sadece bir fotonun soğurulmasıyla mümkün değildir; geçiş momentumun korunumu için fotonun yayınlanmasını da kapsar.

Dolaylı soğurma silikon gibi teknolojik olarak önemli malzemelerde oldukça önemli bir rol oynar. Dolaylı soğurma, fononların etkisi nedeniyle, doğrudan soğurmadan daha karmaşıktır (Fox, 2001).

2.4.5. Bant Arası Geçişlerin Atom Fiziği

Burada ele alınan yarıiletken dört valans elektronuna sahiptir. Bu, periyodik tablonun IV grubundan gelen silikon ve germanyum gibi yarıiletkenlerdir. Bununla birlikte, periyodik tablonun IV grubunda simetrik olarak yer değiştiren elementlerden oluşan bileşikler için de geçerlidir. Bu bileşiklerdeki kovalent bağ, her bir atomun dört elektronuna sahip olduğu böyle bir yapıda elektronlar ortaklaşa kullanılarak sağlanır. Örneğin III-V bileşenlerindeki bağ, sekiz elektrona tamamlamak için V grubundaki beş elektron ve III grubundaki üç elektron ortaklaşa kullanılır.



Şekil 2.18 Germanyum gibi dört valans atomundan oluşan kovalent bir kristaldeki elektron seviyelerinin şematik gösterimi.

Dört atomunun değerlik elektronları s ve p orbitallerinden gelir. Örneğin germanyumun elektronik konfigürasyonu $4s^2 4p^2$ 'dir. Kristal fazındaki komşu atomlar kovalent bir bağda birbirleriyle değerlik elektronlarını paylaşırlar. Şekil 2.18 kristal katının değerlik ve iletkenlik bantlarına molekülün s ve p'ye bağlanan ve bağlanmayan orbitaller boyunca s ve p tipi atomik durumların değerliğini gösterir. Gözlenen sıralanmış seviye germanyum kadar iyi olan III-V ve II-VI yarıiletkenleri için de geçerlidir. Ancak silikonda sıralanan seviyeler farklıdır.

Şekil 2.18'de görülen seviyelerin değeri, değerlik bandının zirvesi p-tipi atomik karaktere sahip iken iletkenlik bandının tabanının s-tipi olduğunu gösterir. Bu nedenle, değerlik bandından iletkenlik bandına optiksel geçişler p-tipinden s-tipine doğrudur. $p \rightarrow s$ geçişlerinin izinli olduğu dipol geçişleri için seçim kurallarını biliyoruz. Böylece şekil 2.18'te görülen sıralanmış seviyelere sahip yarıiletkenin valans bandı ve iletkenlik bandı arasındaki geçişlerin izinli elektrik-dipolü olduğu sonucunu çıkarırız.

Bu tartışmanın sonucunda germanyuma ya da III-V bileşenlerine benzeyen malzemelerde band arası geçiş olasılığı küçük bant aralığı için yüksektir ve bu nedenle şiddetli soğurma beklenir (Çetin, 2007).

2.5. TAVLAMA

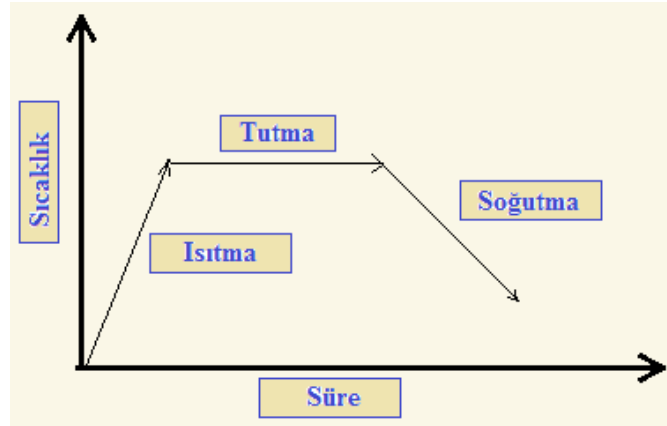
Isıl işlem, katı haldeki malzemelere belirli özellikler kazandırmak amacıyla bir veya daha çok sayıda uygulanan ısıtma ve soğutma işlemleridir. Isıl işlemin uygulanma amaçlarından bazıları şunlardır:

- Tane büyüklüğü değiştirilebilir (yenidenkristalleştirme, tane irileştirme, normalleştirme),
- İç gerilmeler azaltılabilir (gerilim giderme),
- Belirli iç yapılar elde edilebilir (normalleştirme, yumuşatma, sertleştirme)
- Mikroyapı homojenleştirilebilir.

Isıl işlemler genel olarak iki grupta toplanabilir:

- Tavlama,
- Sertleştirme.

Malzemeyi belirli bir süre tavlama sıcaklığına ısıttıktan sonra, yavaş soğutmaktır. Tavlama ile iç yapının kararlı, denge durumuna yaklaşması sağlanır (soğuma yavaş yapılır) (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Tavlama işleminin şematik gösterimi

Her ısıtım işlem en az;

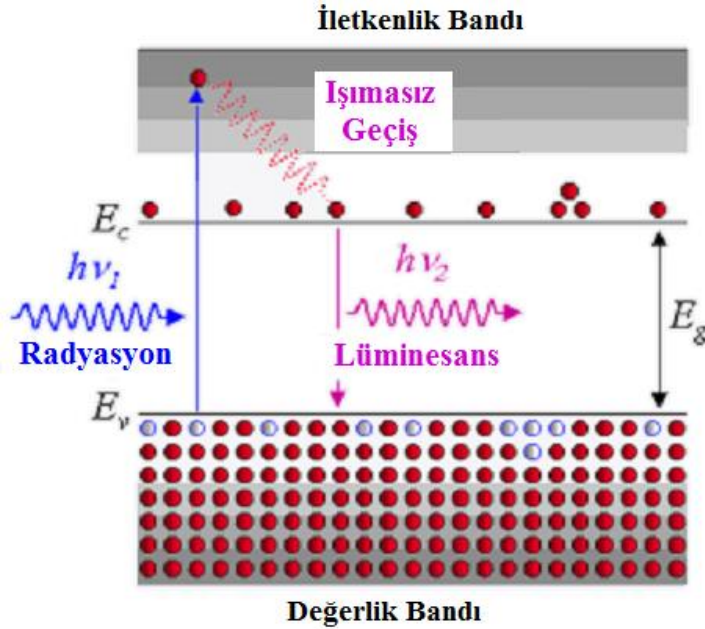
- Belirli bir sıcaklığa ısıtma,
- Bu sıcaklıkta tutma (bekletme) ve
- Bu sıcaklıktan soğutma aşamalarından oluşur (Url-5).

Isıl tavlama işlemi, malzemedeki kusurları azaltarak elektriksel, optiksel ve yüzeysel özelliklerin iyileştirilmesinde yaygın olarak kullanılır. Tavlama işlemi süresince, özellikle malzemenin yüzey bölgesindeki yapısal özellikler değişebilir.

3. LÜMINESANS

3.1 Giriş

Parıldama anlamına gelen lüminesans, herhangi bir radyasyona maruz kalan malzemenin soğurduğu enerjiyi ışık olarak geri vermesidir. Bir yarıiletkenin üzerine ışık düşürüldüğü zaman gelen ışığın enerjisine ve yarıiletkenin yasak enerji aralığına bağlı olarak foton soğrulabilir veya soğurulmadan geçer. Bir kısmı da yarıiletkenin yüzeyinden saçılır. Gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından küçükse ($E = h\nu < E_g$) foton soğrulmaz, bu durumda yarıiletken bu foton için geçirgendir. Gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından büyükse ($E = h\nu > E_g$) gelen foton bir değerlik elektronu ile etkileşir. Gelen fotonun enerjisini alan elektron iletkenlik bandına geçer. Değerlik bandı çok sayıda elektron iletkenlik bandı da boş enerji seviyesi içerdiğinden $h\nu > E_g$ olduğunda bu etkileşme miktarı oldukça yüksektir. Bu etkileşme sonunda iletkenlik bandında bir elektron ve değerlik bandında bir boşluk yani elektron-boşluk çifti meydana gelir. Bu durum taşıyıcı yoğunluğunun artmasına neden olur. (Kundakçı, 2007). Böylece atom kararlılığını yitirir. Elektron yeni yörüngesinde dolanırken enerji kaybeder ve kararlı duruma tekrar dönebilmek için belirli bir enerji değerine sahip (uyarılmış yörünge ile eski yörünge arasındaki enerji farkı kadar) bir foton yayınlar (Şekil 3.1) . Böylece kararlı duruma döner. Yayılan ışığın dalgaboyu gelen radyasyona değil malzemeye özgüdür.



Şekil 3.1. Lüminesans olayının şematik gösterimi

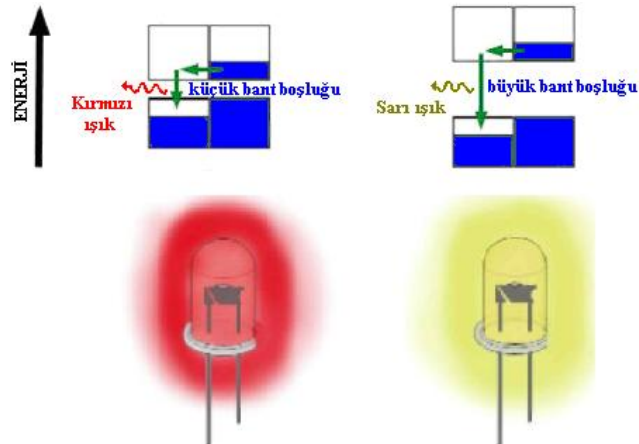
Radyasyon ile ışınlama boyunca kristal örgüye aktarılan enerji kristaldeki elektronları uyaracak ve lüminesans merkezlerinde tuzaklanmasına sebep olacaktır. Mn^{+2} , Cr^{+3} , Fe^{+3} ,... gibi geçiş metal iyonları, Tb^{+3} , Eu^{+3} ,... gibi nadir toprak elementleri, Pb^{+2} , Tl^{+} ,... gibi ağır metaller, S_2^- , O_2^- , F^- – merkezleri gibi elektron-boşluk merkezleri, dislokasyonlar gibi kristal kusurları lüminesans merkezleri olarak davranır.

Lüminesans işlemi özellikle malzeme içerisindeki elementlerin enerji seviyeleri hakkında bilgi vermektir. Bu bilgi sayesinde numunelerin kristal yapısı hakkında da bilgi edinilmektedir. Lüminesans geniş bir terimdir; atomların uyarıldığı metotlara ve uyarılan seviyelerin ömür sürelerine göre gruplandırılabilir (Vij, 1998).

Lüminesans spektrumları bir optik soğurma spektrumundan çok daha aydınlatıcıdır. Çünkü incelenen örneğin karakteristikleri hakkında en az 5 bağımsız lüminesans değişkeni hakkında bilgi vermektedir:

- i) Uyartan ışığın dalga boyunun fonksiyonu olarak yayınlama şiddeti,
- ii) Yayınlanan dalga boyunun fonksiyonu olarak uyartılma şiddeti,
- iii) Uyartılan halin yarı ömrü,
- iv) Yayınlamanın kutuplanması,
- v) Kuantum verimi

Malzemelerin sahip olduğu bant boşluğuna göre yayınlanan ışığın dalgaboyu farklılık gösterecektir (Şekil 3.2).



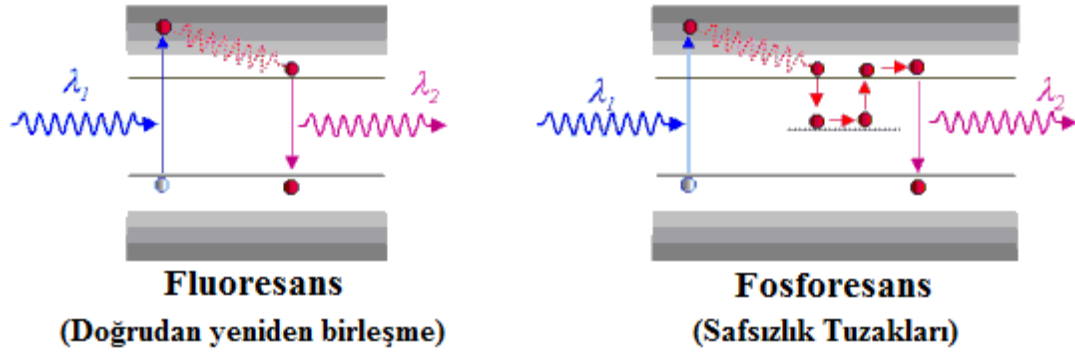
Şekil 3.2. Farklı bant boşluğuna sahip malzemelerde lüminesans (Url-6).

3.1 Yayınlanma Ömrüne Göre Lüminesans

Lüminesans yayımlanması, uyarılma ardından yayımlanma ömrü olarak bilinen bir τ_c karakteristik zamanda meydana gelir. Lüminesans olayı yayımlanma ömrüne göre ikiye ayrılır: $\tau_c < 10^{-8}$ s ise “floresans” ve $\tau_c > 10^{-8}$ s ise “fosforesans”.

Katı maddelerin X-ışını, ultraviyole veya katot ışınları etkisinde kalıp ışın yayma özelliğine *floresans* adı verilir. Eğer olayı meydana getiren etki ortadan kalktıktan sonra da bir süre daha katı madde ışık yaymaya devam ediyorsa bu olaya da *fosforesans* denir (Şekil 3.3). Floresans ile fosforesans arasında çok kesin sınırlar yoktur. Yalnız floresans özelliği gösteren maddelerin, ışık yaymayı sağlayan etkinin ortadan kalkmasından sonra, kısa bir süre daha ışık yaymaya devam ettikleri bilinmektedir.

Floresans özelliği, madde içindeki yabancı iyonların kısa dalgaboylu ışınların enerjisini soğurup, daha uzun dalga boyu (gözle görülebilen) ışık üretmelerini sağlar. Floresans, maddenin sıcaklığından bağımsız iken fosforesans güçlü bir şekilde sıcaklığa bağlıdır.



Şekil 3.3. Floresans ve fosforesans olaylarının şematik gösterimi.

Floresans terimi kısa süreli lüminesans olarak tanımlanır ve tipik olarak uyarılma kaynağı kapatıldıktan sonra 10^{-8} saniye daha ışık yayımı devam eder. Emisyon yayımı daha uzun bir periyotta devam ederse, bu bazen bir saate kadar uzayabilir, o zaman oluşan fosforesanstır.

Fosforlar ile yapılan deneylerde uyarma kaynağı olarak daha önce güneş ışığı kullanılmaktaydı. Bu deneylerde malzemenin fosfor yeteneği kullanılarak, bir numune güneş ışığı altından alınıp karanlık bir yere bırakıldıktan sonra ışımaya yapmasının maddenin yeteneği olduğu düşünülmektedir. Malzemenin bu yeteneği fosforesans olarak tanımlanmıştır. Fosforesans işlemi, madde içinde uyarılan bir elektron bir orta seviyeye geri döner. Böylelikle ışımaya meydana gelir. Bu orta seviyeden taban seviyesine geçişe izin verilmez.

Bu sistem elektronunun tekrar uyarılma seviyesine ulaşması için gerekli enerji verilmezse değişmez. Eğer bu enerji verilirse elektron uyarılır ve böylelikle taban seviyesine dönme olasılığı olabilir.

Floresans özelliği gösteren madelere floresant maddeler denir. Bunların tipik örnekleri; fluorit, şeelit, willemite, kalsit, elmas ve skapolit. Maddelerin floresans özelliği, bu maddeleri içeren maden yataklarının bulunmasında önemlidir. Örneğin, şeelit mobil bir ultraviyole lambasıyla, karanlıkta kolaylıkla tanınabilir. Ultraviyole ışınları şeelitin üzerine düştüğünde şeelit mavi ışık yaymaktadır (Vij, 1998; Karalı, 1999).

3.2 Uyarılma Kaynağına Göre Lüminesans

Yalıtkan veya yarıiletken malzemelerin herhangi tür bir radyasyon ile uyarılması sonucu ışık yayınlanması olan lüminesans olayı bu uyarıcı radyasyon türüne göre farklı isimler alır.

Fotolüminesans (PL) Malzemenin optik veya mor ötesi ışık ile uyarılmasıyla elde edilen ışımadır.

Katodolüminesans (CL) Bir malzeme elektron demeti ile bombardıman edildiğinde oluşur.

Elektrolüminesans (EL) Malzemenin bir elektrik alana maruz kalmasıyla meydana gelir. Katı, sıvı, veya gaz malzemeye bir elektrik alan uygulanmasıyla malzeme içindeki elektronlar uyarılma enerjisine kadar hızlandırılabilir.

Radyolüminesans (RL) X-ışını, gama-ışını ve hızlı parçacıklar sayesinde oluşan radyolüminesans katodolüminesansa benzemektedir. CL oluşturmak için kullanılan alfa ve beta parçacıklarına göre daha büyük nüfuz etme derinliğine sahiptir.

Termolüminesans (TL) Herhangi bir şekilde ışınlanmış malzemenin ısıtılarak ışık yayınlanması olayıdır.

Optiksel Olarak Uyarılmış Lüminesans (OSL) Radyasyona maruz kalmış malzemenin UV veya IR ile uyarılmasıyla elde edilen ışık yayınlanmasıdır. Malzeme, görünür veya kızıl ötesi (IR) ışığa maruz kaldığında, ışınlama sonucu oluşan tuzaklanmış elektronlar serbest kalırlar.

İyonlüminesans veya İyon Demeti Lüminesansı Malzemenin belli enerjiye sahip iyon demeti ile bombardımanı sonucu oluşur. Bu olayda genellikle 3 MeV'a kadar olan protonlar kullanılır.

Tribolüminesans; Bazı malzemelerin basınç ve çok sert bir maddeyle çizilmesi gibi etkilere maruz kalması sonucu açığa çıkan bir ışımadır (Keskin, 2012).

4. TERMOLÜMINESANS

Termolüminesansın bilimsel olarak ilk verileri 1663'te Robert Boyle tarafından ortaya çıkarılmıştır. Boyle, elması avucunun içerisinde ısıttığı zaman parlaklığın karanlık bir odada kolaylıkla görülen ışık biçiminde dağıldığını gözlemlemiştir. 1676 da Elsholtz fluospar minerali ile benzer bir etkiyi gözlemlemiştir. Uygulamalı fizikteki etkinin günümüzdeki kullanımı Wisconsin Üniversitesi'nde Farrington Daniels'in çalışmaları sonucunda ortaya çıkmıştır (Daniels et al, 1953).

Radyoaktivitenin keşfinden hemen sonra radyum ışıması altındaki fluorit kristalindeki TL olayı ilk olarak Becquerel tarafından tespit edilmiştir (Becquerel, 1885). Wiedeman ve Schmidt doğal radyoaktivitenin minerallerin TL özelliklerine etkisini fark etmişlerdir (Wiedemann, 1895). Doğal fluoritteki TL olayının jeolojik araştırmaları ilk olarak Steinmentz ve Gisser tarafından gerçekleştirilmiştir. Steinmentz ve Gisser ayrıca TL spektrumları yardımı ile fluorit minerali çeşitlerini sınıflandırmaya çalışmışlardır. Devam eden süreçte birçok bilim adamı kaya tuzu, NaCl, kuvars ve kalsiyum gibi minerallerin termolüminesans özelliklerini incelemişlerdir. Bu zaman boyunca yayılan termolüminesansın tayfı ile ilgili ilk eksiksiz çalışma 1905'te Morse tarafından yapılmıştır. Morse bu çalışmasında, CaF_2 mineralini kullanmıştır (Aitken, 1995). 1940 lara gelindiğinde TL sayesinde birçok olaya genel ve anlaşılabilir bir açıklama getirilmiştir (Randall et al, 1945). Fosforesans ile TL arasındaki temel benzerliği görüp, kristal örgüdeki elektron tuzakları modelini kullanarak her iki olay da açıklanmıştır. 1940 ların sonunda radyasyon ölçümlerini yapmak için TL'i ilk kullanan Daniels ve arkadaşları olmuştur. Daha çok jeolojik numune ve alkali halojenlerin TL özellikleri üzerinde çalışmışlardır. Fotoçoğaltıcıların icadından sonra 1953 yılında termolüminesans Daniels tarafından, maruz kalınan nükleer radyasyon miktarının ölçülmesinde kullanılmıştır (Yüksel, 2008).

Günümüzde TL yöntemi; dozimetrik materyallerin incelenmesi, tuzak parametrelerinin belirlenmesi gibi çalışmalarla birlikte tıp alanında teşhis ve tedavide de yaygın olarak kullanılmaktadır. Fiziksel bir teknik olarak TL olayının dozimetrik amaçlarla radyasyon işlemlerinde uygulama alanları şu şekilde verilebilir:

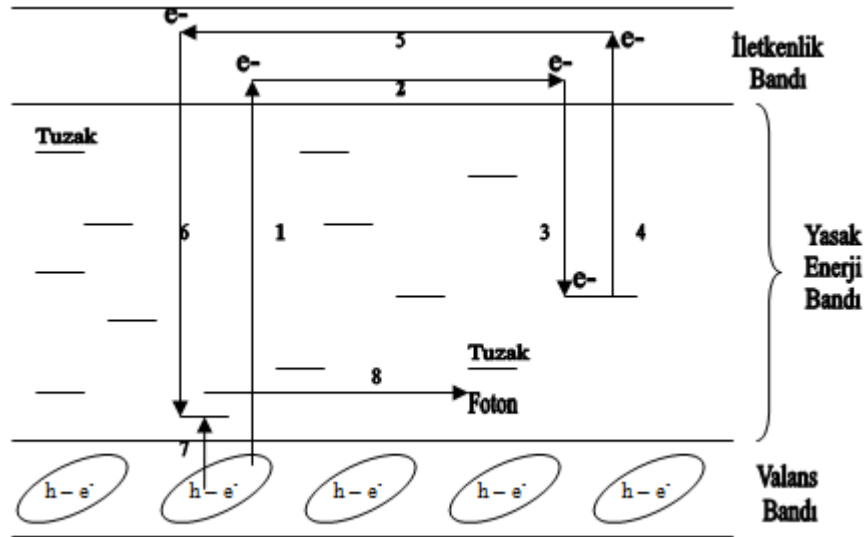
- i) Tıpta, kanserli dokuya verilen soğurulma dozunun doğruluk derecesinin tayininde,
- ii) Yıllık çevresel doğal radyasyonun saptanmasında,
- iii) Yarıiletken malzeme araştırmalarında,
- iv) Arkeolojik ve jeolojik örneklerin yaş tayininde kullanılmaktadır.

4.1.1. Termolüminesans Teorisi

Bant modeline göre; radyasyonun soğurulması, elektron-boşluk çifti oluşumu anlamına gelmektedir. Enerji depolanması özelliği safsızlıklar veya boşluklar gibi kristal kusurlarının varlığından kaynaklanmaktadır. Bu kusurlar ışınlama sürecinde oluşurlar ve elektronlarla boşlukları yakalayabilirler (Harmanşah, 2006).

Bu yöntemde malzeme bir X-ışını veya β kaynağı bir radyasyon kaynağı ile uyartılır. Uyartma sonucunda elektronlar malzeme içindeki safsızlık atomlarından kaynaklanan tuzaklara dolar. Uyartma sonrasında malzemeye ısıl etki yapılarak ışıma yapması sağlanır.

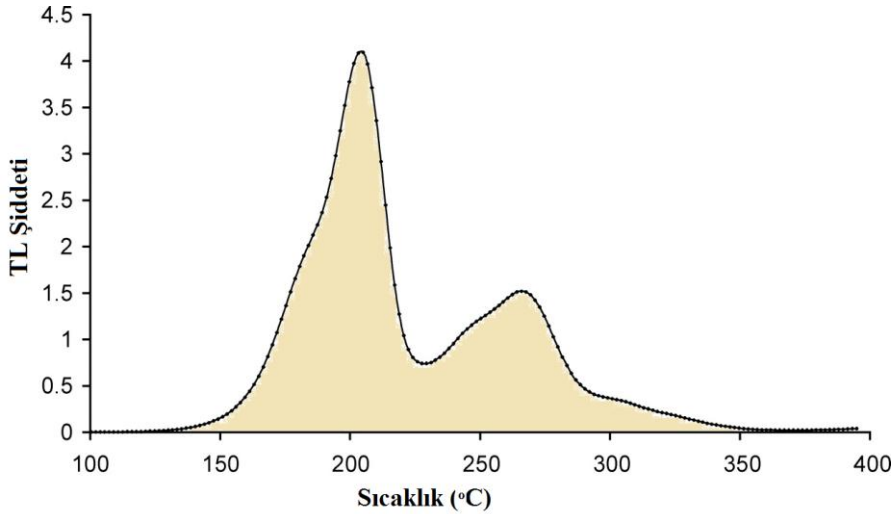
Bu sistemin çalışma mekanizması katılarda elektriksel iletim ve elektronların hareketini açıklayabilmek için geliştirilen bir modelle sağlanabilir. Bu modele göre bir malzemede “değerlik bandı” ve “iletkenlik bandı” olmak üzere iki tane bandın varlığı öne sürülmüştür. Değerlik ve iletkenlik bandı arasında yer alan bölge hiç elektronun bulunmadığı yasak enerji aralığı olarak tanımlanır. Kristallerin yalıtkan, iletken veya yarıiletken olup olmadıkları bu yasak enerji aralığına göre yorumlanır. Şekil 4.1 de lüminesans türlerinden biri olan termolüminesansın oluşum mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Termolüminesansın oluşum mekanizması

İletkenlik bandı ile değerlik bandı arasında bir yasak enerji bandı söz konusudur. Herhangi bir radyasyonla (genellikle X-ışını veya β kaynağı) uyarma sonucu değerlik bandındaki elektronlar yeterli bir enerji alırlarsa doğrudan iletkenlik bandına çıkarlar. İletkenlik bandına çıkan bu elektronlar sahip oldukları enerjiye bağlı olarak iletkenlik bandında serbestçe dolanırlar (1,2).

İletkenlik bandındaki elektron enerjisini kaybettikten sonra tekrar değerlik bandına dönmeye çalışır. İşte bu esnada yasak enerji aralığındaki bu tuzaklardan herhangi birine yakalanır (3). Eğer kristale dış bir etki uygulanmazsa (sıcaklık vb.) bu tuzaklardaki elektronlar oldukça uzun bir süre burada kalabilirler. Bu malzeme dışarıdan ısıtılmaya maruz kalırsa bu ısı etkisi ile tuzaktaki elektronlar tekrar iletkenlik bandına çıkarlar. Yine bir süre (enerjisini kaybedene kadar) iletkenlik bandında hareket ederler (4,5). Enerjisini kaybeden elektron değerlik bandına dönerken yasak enerji bandı içerisinde bulunan tekrar birleşme merkezine (recombination center) gelir ve boşluklarla (hole) birleşerek ışıma yapar (6,7,8). Bu mekanizma ışımaya ait modellerden yalnızca bir tanesidir. İşte termolüminesans olayında özellikle malzeme X-ışını veya β -ışınlarına maruz bırakıldıktan sonra elektronlar tuzaklara hapsolür. Isıtma yoluyla bu elektronlar tuzaklardan kurtulur ve ışıma yaparlar. Bu şekilde de malzemenin aktivasyon enerjisi ve tuzak derinliği gibi karakteristik özellikleri TL hakkında bilgi veren parıldama (ışıma) eğrisi denen spektrumunu elde edilir. TL sonunda elde edilen örnek bir parıldama eğrisi şekil 4.2 de görülmektedir. (Can, 2008).



Şekil 4.2. Termolüminesans parıldama eğrisi

Grafikte pikin en yüksek olduğu noktadaki sıcaklık, tuzak derinliğine bağlıdır. Birden fazla pikin bulunması ayrı tuzakların bulunduğunu ve bu tuzakların E ve s değerleriyle belirli bir sıcaklıkta aktive edildiklerini göstermektedir. Her bir pikin altında kalan alan doldurulan tuzakların sayısı ile ilişkilidir.

TL ışıma eğrisi düzgün sürekli bir eğri görünümündedir. Bu eğri, farklı düzeylerde tuzaklanmış elektronların ısı ile serbest kalmasından türetilmiş üst üste birçok sayıdaki pikin birleşiminden oluşabilmektedir. Derin tuzaklardaki elektronun ömrü, sığ tuzaklardaki elektronların ömürlerine göre daha uzundur. Genelde tuzakların 200 °C den düşük ışıma pikleri dozimetre

uygulamaları için kullanışlı değildir. Bunun nedeni elektronların çevresel sıcaklıklara maruz kaldıklarında bu tuzaklardan kurtulabilme olasılıklarıdır (Aitken, 1985). Dozimetrik ölçüm için 300 °C ya da daha yüksek sıcaklıklarda oluşan kararlı ısı eğrileri uygundur (Wintle, 1993).

4.1.2. Termolüminesans Kinetikleri

Bir malzemenin sıcaklığa veya zamana karşı verdiği emisyon olan parıltı eğrisi bir veya daha fazla ışıma pikinden oluşur. Bu pikler çeşitli yollarla analiz edilebilir. Temel termolüminesans teorisi, deneysel TL piklerinin tanımlanabilmesi için iki ifade öngörür. Bu ifadeler Randall ve Wilkins'ın birinci derece kinetik teorisi ile Garlick ve Gibson'ın ikinci derece kinetik teorisinden çıkarılmaktadır. Bununla birlikte birinci ve ikinci derece kinetiklere uymayan fakat bu ikisi arasındaki kinetik derecelere karşılık gelen bir şekle sahip pek çok yayınlanmış deneysel ışıma pikleri vardır. Bu aradaki kinetik dereceleri tanımlamak için tamamen deneysel verilere dayanan diğer bir teori ise May ve Partridge tarafından önerilmiştir. TL ışıma piklerinin şekli, konumu ve şiddeti TL salınımından sorumlu olan tuzaklama parametreleri ile ilgilidir. TL kinetikleri olarak bilinen bu parametreler frekans faktörü s (s^{-1}), aktivasyon enerjisi E (eV) ve kinetik derece b 'yi içermektedir (Harmanşah, 2006).

Herhangi bir numune üzerine uyartma geldiğinde temelde iki durum söz konusudur:

- i) Numunenin uyarılması ile değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına çıkarılırlar. Kararlılığını kaybeden atom eski durumuna dönmek isteyecektir. Elektronlar iletkenlik bandında serbestçe dolaşabilmektedirler. Burada enerjilerini kaybeden elektronlar eski konumuna dönmek isterken de bandı ile iletkenlik bandı arasında olan ve hiçbir elektronun olamayacağı yasak enerji aralığında bulunan ve numune içerisindeki safsızlıklardan kaynaklanan tuzak denilen engellerde hapsolür. Bu aşamada numune ısıya maruz bırakılırsa tuzaktan kurtulan elektron ya iletkenlik bandına tekrar çıkarak ve buradan direk olarak tekrar birleşme merkezi denen lüminesansın meydana geldiği noktada boşluklarla birleşerek ışıma yapar ya da iletkenlik bandına hiç çıkmadan tuzaktan çıkıp boşlukla birleşerek ışıma yapar. Bu durum birinci derece kinetik olarak adlandırılır ($b=1$). Bu aşamada elektron sadece bir kez tuzaklanmıştır.
- ii) Uyartılarak tuzaklanan elektronlar ısıya maruz kaldığında tuzaktan kurtulan elektron iletkenlik bandına çıkar orada enerjisini kaybeder ve eski konumuna dönmeye çalışır. Elektron bu davranışı sırasında tekrar tuzaklanır. Isı verilmeye devam edildikçe elektron bu tuzaktan da kurtularak ışıma yapar. Elektron ikinci kez tuzaklanmış olur. Bu durum ise ikinci derece kinetik olarak adlandırılır ($b=2$).

a) Birinci Derece Kinetikler

Tamamen yalıtılmış (normalize edilmiş) bir TL piki için birinci derece kinetik, temel olarak yeniden tuzaklanmanın olmadığı durumu göz önüne alan Randall and Wilkins (Randall et al, 1945) tarafından verilmekte ve tuzaklanmış elektronların konsantrasyonu ile orantılı olan bir TL şiddetinin olduğu varsayılmaktadır. Bu durum genellikle birinci derece kinetikler olarak bilinmektedir. T (K) sıcaklığında birim zaman (s) başına elektronların serbest kalma hızı:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n s e^{-E/kT} \quad (4.1)$$

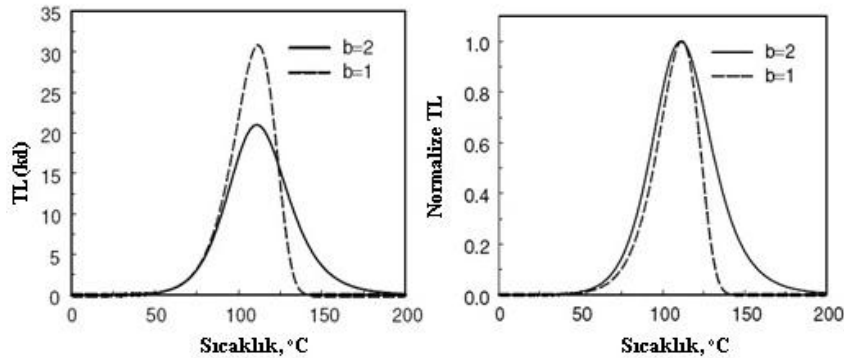
ile verilmektedir. Burada I (keyfi değer) TL şiddeti, n t(s) anında tuzaklanmış elektron konsantrasyonu ve k (eV.K⁻¹) Boltzmann sabitidir. Birinci derece kinetikler için TL şiddetini tanımlayan denklem 4.2 de verilmektedir:

$$I(T) = n_0 s \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (4.2)$$

Denklem 4.2 nümerik integrasyon yöntemi ile çözülecek olursa çan eğrisine benzer bir grafik elde edilir (Şekil 4.3). Burada β (K.s⁻¹), dT/dt lineer ısıtma hızı ve n_0 (cm⁻³), T_0 (K) sıcaklığında tuzakların konsantrasyonudur. Birinci derece kinetiklerin maksimum koşulunu veren ifade

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \quad (4.3)$$

olur.



Şekil 4.3. Birinci ve ikinci derece kinetikler için TL ışıma piklerinin karşılaştırılması

b) İkinci Derece Kinetikler

Yeniden tuzaklanma sürecini göz önüne alan Garlick ve Gibson, TL şiddetinin, tuzaklanmış elektronların konsantrasyonunun karesi ile orantılı olduğunu varsaymışlardır. Bu durum ikinci derece kinetikler olarak ifade edilmektedir. T (K) sıcaklığında birim zaman başına elektronların serbest kalma hızı;

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = \frac{n^2}{N} s e^{-E/kT} \quad (4.4)$$

ile verilir. Burada N (m⁻³), tuzakların konsantrasyonudur. Bu denkleme göre ikinci derece kinetikleri tanımlayan denklem

$$I(T) = n_0^2 \frac{s}{N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{n_0 s}{\beta N} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-2} \quad (4.5)$$

ile verilmektedir (Şekil 4.9). Maksimum koşulu veren ifade

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \left[1 + \left(\frac{2kT_M}{E}\right)\right] \quad (4.6)$$

olur.

c) Genel Derece Kinetikler

TL için birinci ve ikinci derece denklemler, Halperin ve Braner (Halperin et al., 1960.) tarafından verilen daha genel bir denklemin özel durumlarıdır. May ve Partridge (May et al., 1964.) ile diğerleri (Chen, 1969; Takeuchi et al. 1975) ne birinci derece ne de ikinci derece koşulların karşılanmadığı durumlarda aşağıdaki deneysel denklemi kullanmayı önermişlerdir.

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^b s' e^{-E/kT} \quad (4.7)$$

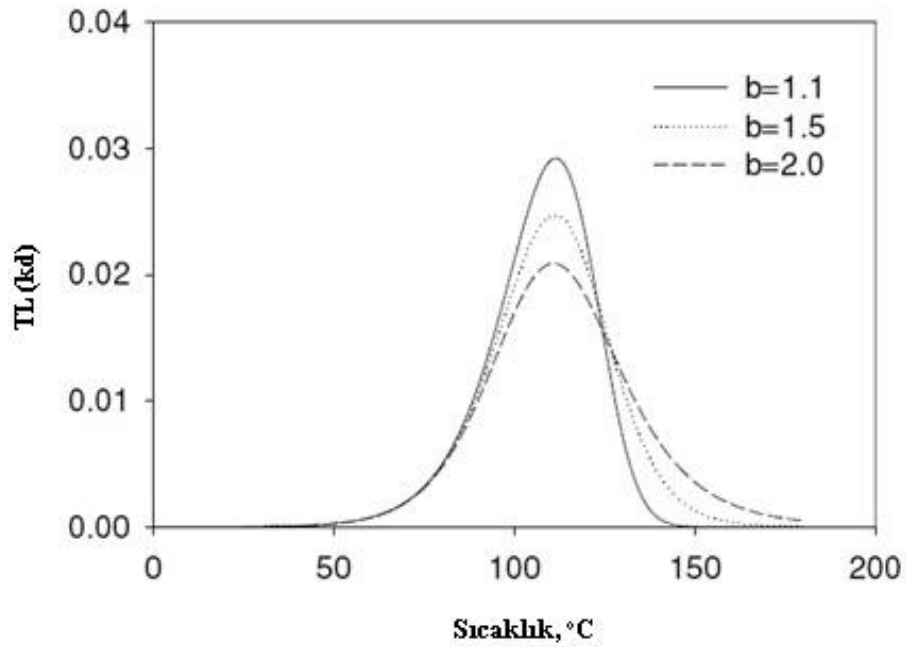
Burada b kinetiklerin derecesi ve s' (s⁻¹) frekans faktörüdür. Genellikle b'nin 1 ile 2 arasında değerler aldığı kabul edilir fakat bazen bu aralığı aşabilir. Lineer ısıtma hızı β ve b≠1 olmak üzere üstteki denklemin çözümü:

$$I(T) = s' n_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \left[1 + \frac{s'(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (4.8)$$

ile verilir (Şekil 4.4). Burada Chen (Chen, 1984) tarafından tanımlanan $s' = s' n_0^{(b-1)}$, genel dereceli kinetikler için etkin frekans faktörü gibi davranan deneysel bir parametredir ve birimi s^{-1} dir. Maksimum salınım koşulunu veren ifade:

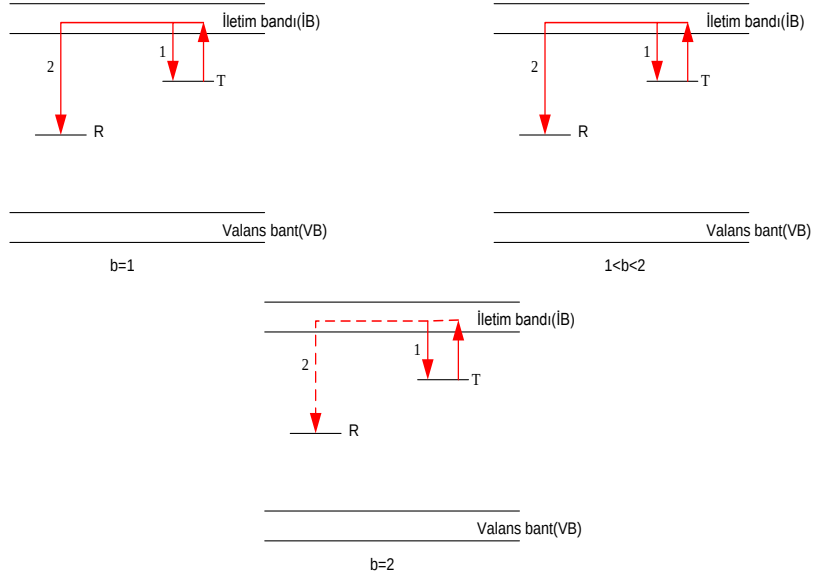
$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \left[1 + (b-1) \left(\frac{2kT_M}{E} \right) \right] \quad (4.9)$$

şeklinde verilir (Akın,2009).



Şekil 4.4. Farklı kinetik dereceleri (b parametresi) için (4.8) denklemi kullanılarak hesaplanan genel dereceli TL ışıma pikleri

Şekil 4.4 den anlaşıldığı gibi değişik b değerleri için TL spektrumunun şekli ve şiddeti değişmektedir. Bu değişimleri daha iyi anlayabilmek için değişik kinetik dereceler arasındaki farkı gösteren bir çizim Şekil 4.5 de görülmektedir.



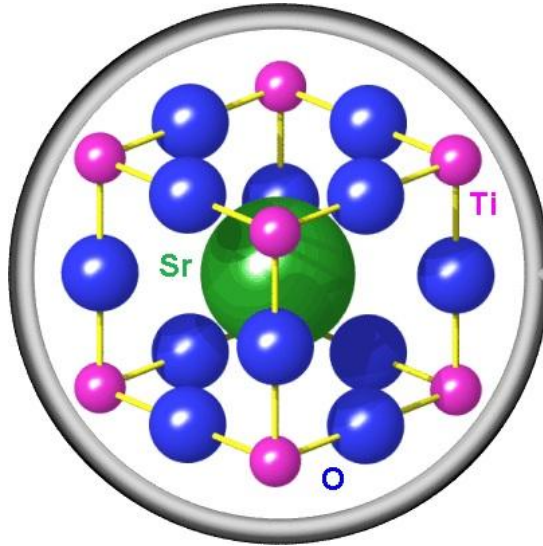
Şekil 4.5. Değişik kinetik dereceler arasında gerçekleşen farklı süreçler

Şekil 4.11 de “1” ile işaretlenmiş yollar yeniden tuzaklanmaları, “2” yeniden birleşmeleri, “T” tuzaklama merkezlerini ve “R” ise yeniden birleşme merkezlerini ifade etmektedir. $\tau = s^{-1} \exp(E / kT)$ eşitliği ortalama yaşam süresi τ nun sıcaklığa üstel olarak bağlı olduğunu göstermektedir. Fosforesans için birleştirilmiş E ve T değerleri başka bir deyişle τ çok küçüktür ve lüminesans, ışınlama yapıldığında T_0 sıcaklığında kolayca gözlenir. Bununla birlikte eğer tuzak yeterince derinde ise $E \gg kT_0$ koşulunu sağlayan E ve T_0 değerleri için τ çok büyük olacaktır. Bunun anlamı elektronun belirsiz süre tuzaklandığı m düzeyinde kalacağıdır. Tuzaklanmış elektronların serbest kalma değeri $dn / dt = -n / \tau$ T_0 sıcaklığında çok küçük olacaktır. Eğer sıcaklık lineer olarak artırılırsa ($\beta = dT / dt$) $I(t) = n / \tau$ denklemiindeki sıcaklık lüminesansın gözlenmesine yetecek kadar büyük olacaktır. T artarken iken τ azalır. Bu durumda tuzaktan kurtulan elektronlar ve yeniden birleşmeler olacağından TL şiddeti artar.

5. MATERYAL METOT

5.1. SrTiO₃ (100) Tek Kristali

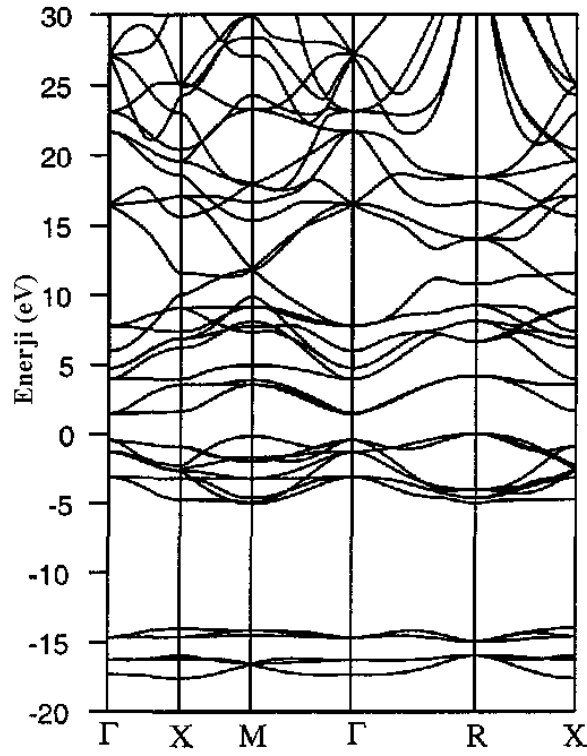
- Nanoyapılı malzemelerdeki gelişme son yıllarda önemli ölçüde artmıştır. Genel olarak ABO₃ (A ve B katyon, O oksijen) formülü ile gösterilen SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ gibi malzemeler dielektrik, elektro-optik ve lüminesans özellikleri nedeniyle son zamanlarda hem bilim hem de teknoloji alanlarında oldukça ilgi çekici olmuştur (Melo, 2004) Kristal haldeki ABO₃ bileşikler tipik olarak geniş bant boşluğuna sahip yarıiletkenlerdir. Öbu malzemelerden biri olan saf STO kristalleri düşük sıcaklıklarda enerji bant boşluğunun üzerindeki bir enerjiye sahip radyasyon ile uyarıldığında elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde geniş bir lüminesans bandı vermektedir (Orhan, 2004).
- STO oda sıcaklığında kübik “perovskite-tipi” bir yapıya sahiptir. Bu yapı 105 K de kübik yapıdan tetragonal bir yapıya dönüşmektedir. Perovskite CaTiO₃ (kalsiyum titanyum oksit) formülüne sahip bir mineraldir. ABO₃ ile gösterilen birçok oksit malzeme perovskite yapıdadır. Burada A ve B farklı büyüklükteki katyonlardır. Genel kristal yapısı küp şeklindedir. A küpün ortasında, B ise köşelerinde yer almaktadır. Bu yapı SrTiO₃ için daha ayrıntılı olarak şekil 5.1 de gösterilmektedir. Stronsiyum atomu küpün orta noktasında bulunurken köşelerdeki her bir titanyum atomuna altı oksijen atomu bağlanmıştır.



Şekil 5.1. Perovskite yapıda olan SrTiO₃ kristal yapısı

- Saf STO $\sim 3,2-3,4$ eV luk bant boşluğuna sahip geniş boşluklu bir yarıiletkenidir. Geniş boşluklu bir yalıtkan ile kombine edilerek, metal-yalıtkan-yarıiletken (MIS) hetero yapılar üretmek mümkündür (Shibuya, 2006). Kimyasal olarak iyileştirilerek fiziksel özellikleri önemli ölçüde değiştirilebilir. Örneğin kimyasal yer değiştirme ile az miktarda elektron katılması veya oksijen boşluğu üretme ile iletken hale getirilebilir, hatta düşük sıcaklıkta süperiletkenlik için bile uygun hale gelebilir (Kan, 2006).
- STO yüksek dielektrik sabiti, yüksek yük depolama kapasitesi, iyi yalıtıcı özelliği, kimyasal ve fiziksel kararlılığı ve görünür bölgedeki mükemmel optiksel geçirgenliği gibi özelliklerinden dolayı iyi bilinen bir malzemedir. Ayrıca titreşim frekansı oldukça düşük olan bir malzemedir. Bu özelliği sayesinde birçok uygulamada ev sahibi malzeme olarak kullanılabilmektedir (Guo, 2006).
- STO ince filmleri yüksek yük depolama kapasitesi, iyi yalıtıcı özelliği, dielektrik sabitinin sıcaklığa olan bağlılığının az olması gibi özelliklerinden dolayı dinamik rasgele erişim hafızası gibi birleştirilmiş araçlar için oldukça ilgi çekici olmaktadır (Bao, 2001).
- ABO_3 kimyasal formülüne sahip olan perovskite ve ferroelektrikler hem teknik önemi hem de faz geçişleri sebebiyle yoğun araştırma konusu olmaktadır. STO geniş teknolojik uygulama alanlarına sahip tipik bir perovskite dielektrik malzemedir. Ferroelektrik, yarıiletkenlik, süperiletkenlik ve katalitik aktivitesinden dolayı son yıllarda geniş çapta çalışılan bir malzemedir (wang, 2001).
- STO nadir toprak iyonları gibi safsızlık merkezleri ile kolayca bağlantı yapabilmektedir (Pinheiro, 2003).
- STO gibi perovskite yapıya sahip malzemeler yüksek seviyedeki radyoaktif atıkların, özellikle aktinit elementlerinin, dağılmaması için kullanılabilmektedir (Sabathier, 2004).
- STO tek kristali oksitlenmeye karşı oldukça dirençli olduğundan yüksek teknolojik öneme sahiptir. Bu yüzden, hem yüksek-sıcaklık süperiletken filmlerin depozisyonu hem de galyum arsenat güneş pillerinin üretilmesinde alt malzeme olarak sıkça kullanılmaktadır (Albercht, 2003).

- STO nun elektronik bant yapısına bakıldığında (Şekil 5.2), değerlik ve iletkenlik bantlarının birbirinden oldukça uzak olduğu görülmektedir. Bu Ti ile O arasındaki etkileşmenin daha kovalent olduğu anlamındadır. Birbirinden ayrılmış bu bantlar STO nun optiksel soğurma spektrumunda düşük enerji bölgesinde çok sayıda pik olmasının sorumlusu olur (Mo, 1999).



Şekil 5.2. SrTiO₃ kristalinin elektronik bant yapısı

5.2. Deneysel Sistemler

Bu bölümde bu çalışmada incelenen SrTiO_3 tek kristalinin termolüminesans ve optik soğurma spektrumlarının alınmasında kullanılan deneyel sistemler anlatılmaktadır. Ayrıca örneklerin tavlama sırasında kullanılan boru tipi fırın hakkında bilgi verilmektedir.

5.2.1. Termolüminesans Sistemi

RA'94 TLD Reader-Analyser (Şekil 5.3) TL dozimetredeki incelemeler için kullanılan çok yönlü ve modern bir araçtır. Bu araç ya kendi mikroişlemcisi ile kontrol edilerek tek başına ya da bir bilgisayar sayesinde çalıştırılabilir. Tüm verileri gösterebilir ve dijital formda bir çıktı sağlayabilir. Böylece RA94 TLD Reader-Analyser orta ölçekli bir radyasyon koruma laboratuvarındaki rutin işlemler için veya TL etkilerinin bilgisayar destekli analizleri için kullanılabilir.



Şekil 5.3 Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuvarında bulunan RA94 TLD Reader-Analyser sistemi

- 1) LCD 4 haneli ekran
- 2) Mod kontrolü ve programlama anahtarları
- 3) Kontrol düğmeleri
- 4) İnert gaz akışı ayarları için kullanılan rotametre
- 5) Ölçüm alınacak numunenin konulduğu numune ısıtma levhası.
- 6) Isıtma levhası, kontrol ışık kaynağı ve ısıtma güç birimi içeren çekmece.

TLD Reader-Analyser Sisteminin Çalışma Prensibi

- RA94 TLD Reader-Analyser farklı fosforlardaki TL olaylarının incelenmesi ve toz veya küçük pellet şeklindeki bilinen tüm TL malzemeleri ile radyasyon dozunun ölçümü için dizayn edilmiştir. Bunların üstesinden gelmek için RA94 TLD Reader-Analyser ya el ile kontrol edilerek READER olarak ya da bir bilgisayarla birlikte programlanmış kontrol parametreleri ile READER-ANALYSER olarak çalıştırılabilir. Isıtılan TL malzemelerinden çıkan ışık sinyali uygun bir şekilde seçilmiş PM ile ölçülür. PM in çıkış akımı akım-puls dönüştürücüsünde standart pulslara dönüştürülür.
- READER modunda TL malzemelerinin özel bir ısıtma sistemi uygulanır ve bu şekilde ısıtma sıcaklığı üç farklı adımda artırılır. Bu sistemin amacı sadece seçilen bir sıcaklıktaki TL sinyalini okumak ve başlangıçta daha sonraki kullanım için TL malzemesini hazırlamaktır. Her bir adımdaki sıcaklık ve zaman önce LiF:Mg,Ti için programlanır. TL sonucu (puls sayısı) ve sıcaklık sistemin ön kısmında bulunan LCD ekranda görülür ve paralel CENTRONICS çıkışı ile doğrudan bir yazıcıya veya RS232 seri zaman uyumsuz bir ara birim sayesinde bir PC bilgisayara gönderilebilir.
- Sisteme yerleştirilmiş olan kalibrasyon ışık kaynağı sistemin hassasiyetini kolayca ve otomatik olarak sabit bir seviyeye ayarlama imkanı sağlar.
- ANALYSER modunda ısıtma levhasının sıcaklığı önceden programlanmış bir hızla lineer olarak artar veya operatör ile ayarlanır ve sayısal hale getirilen ısıtma eğrisi bilgisayara kaydedilir. Pulsların toplam sayısı ve sıcaklık LCD ekranda da görülür.
- Sistem termoelektrik sistemin hassasiyetinin kararlılığını sağlamak için bir soğutucu, TL malzemelerinin düşük şiddetli sinyalleri için inert gaz akış devresi ve karanlık akımı azaltmak için otomatik olarak kontrol edilen PM karanlık akım kompensasyonu içermektedir.
- Isıtma levhaları için kullanılan özel bir platin alaşım çoklu ısıtma devrelerinden sonra kararmaz.
- Yüksek hassasiyetli düşük TL şiddetlerinin ölçülmesi için, %0.1 den daha az oksijen içeren sıkıştırılmış inert gaz (nitrojen veya argon) tüpü gerekir.

Temel Özellikleri

- ✓ **Duyarlık** : Referans ışık kaynağı ile programlanabilir.
- ✓ **Hassasiyet** : $\pm$ %2 S.D. (taneciğin çok yönlü okunması)
- ✓ **Kararlılığı** : 8 saat çalışması boyunca $\pm$ %2 den daha iyi
- ✓ **Okuma zamanı**: READER modunda : 3-180 s
ANALYSER modunda : 25-4000 s
XREADER modunda : max toplam zaman 45 s
- ✓ **Üç Adımlı Isıtma** : 20-400 °C arasında ayarlanabilir sıcaklıklar. Her bir döngü zamanı 1-60 s arasındadır.
- ✓ **Max. Isıtma Sıcaklığı**: 400 °C ye kadar ayarlanabilir.
- ✓ **Lineer Isıtma Hızı**: Saniyede 0.5-10 °C arasında ayarlanabilir.
- ✓ **Veri Çıkışı**: LCD ekran
- ✓ **Isıtma Levhası**: Dayanıklı ve sağlam platin alaşım
- ✓ **TL Dedektör Büyüklüğü**: 12 mm den küçük
- ✓ **Güç Kaynağı Gerilimi**: 230 V / 60 Hz
- ✓ **Güç Tüketimi**: max. 200 VA
- ✓ **Ortam Sıcaklığı**: 10-28 °C
- ✓ **Boyutları**: 365x155x372 mm
- ✓ **Ağırlığı**: Yaklaşık olarak 14 kg

5.2.2. Optik Soğurma Sistemi

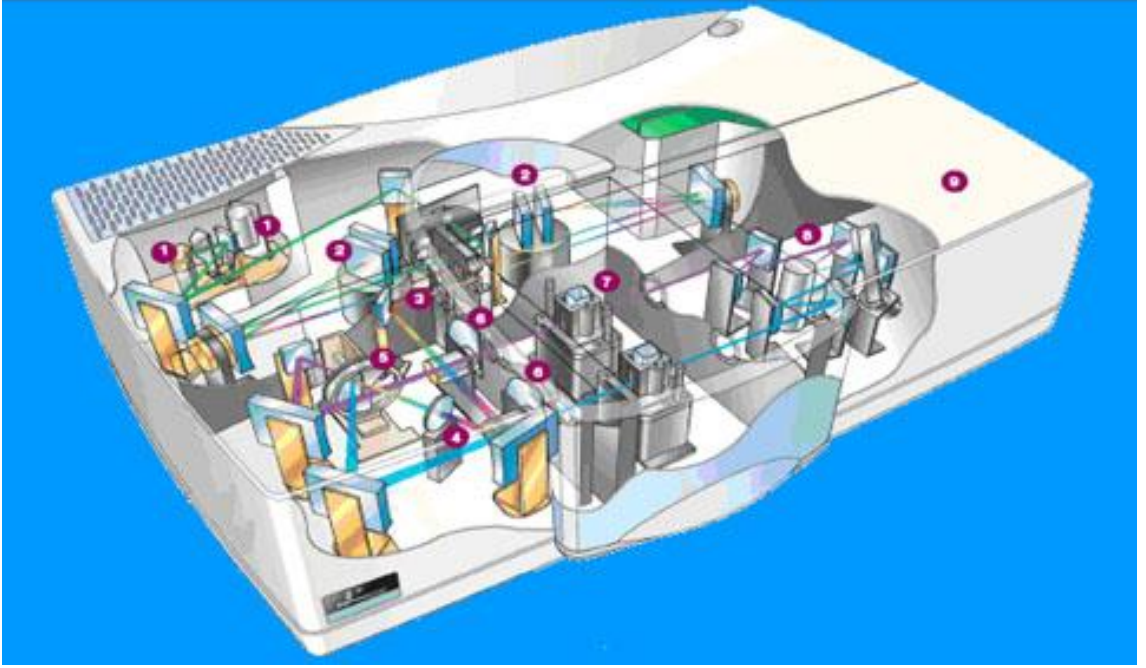


Şekil 5.4. Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sistemi

Çizelge 5.1 de Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sisteminin teknik özellikleri verilmektedir.

Çizelge 5.1. Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sisteminin teknik özellikleri

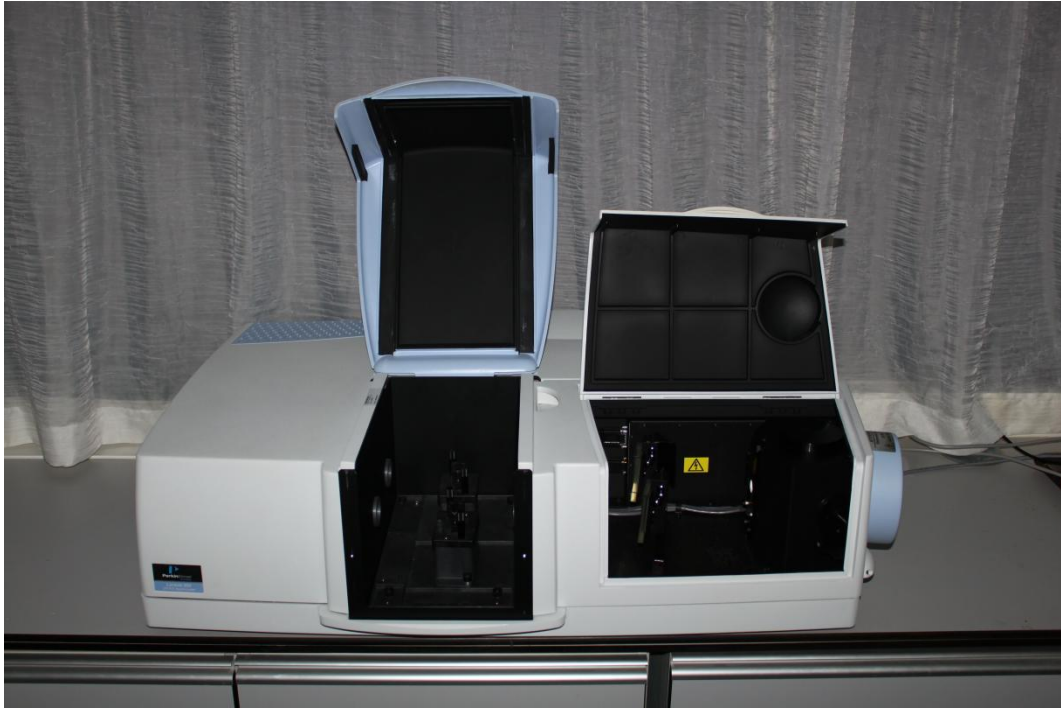
Teknik Özellik	Açıklama
Optik Sistem	Hepsi SiO ₂ ile kaplanmış yansıtıcı optik sistemlerden oluşmaktadır. UV/VIS için 240 nm 1440 çizgi/nm ve NIR için 1100 nm de 360 çizgi/mm kırınım ağına sahip iki monokromatör bulunmaktadır.
Demet Ayırma Sistemi	Kesici (Chopper) (46 Hz, Devir:Karanlık/Örnek/Karanlık)
Dedektör	Tüm UV/VIS dalgaboyu aralığında yüksek enerji için R6872 Fotoçoğaltıcı tüp ve NIR için Peltier soğutuculu PbS dedektör.
Kaynak	Önceden hizalanmış Tungsten-halojen ve döteryum lamba
Dalgaboyu aralığı	175-3300 nm (185 nm nin altında sıvı azot (N ₂) soğutması gereklidir).
Çözünürlük	UV/VIS için ≤ 0.05 nm NIR için ≤ 0.20 nm
Dalgaboyu doğruluğu	+/- 0.08 nm UV/VIS +/- 0.30 nm NIR
Dalgaboyu tekrarlanabilirliği	UV/VIS (Döteryum Lamba Çizgileri) ≤ 0.020 nm NIR (Döteryum Lamba Çizgileri) ≤ 0.080 nm UV/VIS için 10 ölçümün standart sapması: ≤ 0.005 nm NIR için 10 ölçümün standart sapması: ≤ 0.020 nm
Fotometrik Ekran	Sınırsız
Bant Geçirici	UV/VIS aralığında 0.01 nm lik artışlarla 0.05 nm- 5.00 nm NIR aralığında 0.04 nm lik artışlarla 0.20 nm- 20.00 nm
Çalışma Sıcaklığı	10-35 °C



Şekil 5.5 Perkin Emler Lambda 950 spektrofotometre sisteminin iç yapısının şematik gösterimi.

Lambda 950 spektrofotometre sistemi 175 nm den 3300 nm ye kadar olan UV/VIS/NIR dalgaboyu aralığında ölçüm yapma olanağı sağlayan bir sistemdir. Bu amaçla sistemde döteryum ve tungsten- halojen lambalardan oluşan iki adet ışık kaynağı (Şekil 5.5 da 1) ve UV/VIS için 240 nm 1440 çizgi/nm ve NIR için 1100 nm de 360 çizgi/mm kırınım ağına sahip iki monokromatör mevcuttur. Şekil 5.5 da görüldüğü gibi lambalardan çıkan ışık demeti ayna sistemi ile monokromatöre gelir (Şekil 5.5 da 2-3). Böylece demetin dalgaboyu belirlenir. Ardından monokromatörden çıkan ışık demeti yine ayna sistemi yardımıyla depolarizöre aktarılır (Şekil 5.5 da 4). Lambda 950 spektrometresi kristaller ve lazer uygulamalarında kullanılacak materyaller için polarizasyona bağlı geçirgenlik ve yansıtma ölçümleri alabileceği gibi, polarizasyondan bağımsız ölçümler için depolarize sisteminin kullanılması gerekmektedir. Depolarizörden çıkan ışık demeti demet kesiciye (chopper) gelir (Şekil 5.5 de 5). Demet kesici 47 Hz lik bir frekansla dönen, yansıtıcı ve geçirici kısımları olan ve dört parçalı olarak dizayn edilmiş bir disktr. Bu parça sayesinde ışık demeti spektrometre içindeki örnek ve referans odalarından ayrı ayrı geçecek şekilde yansıtılır ya da geçirilir yani örnek ile referans arasında bir anahtar görevi yapmaktadır. Şekil 5.5 de 6 ile gösterilen parça yüksek soğurma özelliğine sahiptir, örneklerde daha hassas ve doğru ölçüm yapabilmek için kullanılır. Bu örnek ve referans demetini azaltma özelliğine sahiptir.

Bu şekilde, ölçüm aralığındaki her dalgaboyu için, ışık demeti şekil 5.5 de 7 ile gösterilen referans ve örnek odalarından geçerek detektöre ulaşır. Sistemde detektör olarak UV/VIS aralığı için R6872 fotoçoğaltıcı tübü ve NIR için Peltier soğutuculu PbS detektörü bulunmaktadır (Şekil 5.5 de 8). 185 nm altında ölçüm yapabilmek için N₂ soğutması gerekmektedir. Detektörde her dalgaboyu için referans ve örnek odalarından geçen ışığın karşılaştırılmalı ölçümü elde edilir. Şekil 5.5 de 9 ile gösterildiği gibi, sisteme ikinci bir örnek odası daha yerleştirme imkanı vardır. Toplam ve difüz geçirgenlik ölçümü yapmayı sağlamanın yanı sıra içerdiği 60 mm veya 150 mm lik küre ile son derece yüksek kararlılıkta yansıma ölçümleri yapmayı sağlamaktadır (Şekil 5.6).



Şekil 5.6 İki farklı tür örnek odasını da içeren Lambda 950 Spektrofotometresi

Kullanılan optiksel soğurma sistemi bu çalışmada kullanılan malzemelerden çok daha büyük malzemeler için dizayn edildiğinden, yaklaşık 0,5 cm genişliğe sahip küçük malzemelerin ölçülebilmesi için, örnek tutucu tasarlanıp yaptırılmıştır. Tüm ölçümler boyunca ışık örnek üzerine dik bir şekilde düşürülmektedir. Ölçüm yapılacak dalgaboyu aralığı, sistemin çözünürlüğü ve hangi tür ölçüm yapılacağı (soğurma, yansıma veya geçirgenlik) “Perkin Elmer UV WinLab” bilgisayar programı sayesinde belirlenir. Elde edilen veriler AXUM programı ile grafik haline getirilir (Çetin 2007).

5.2.3. Fırın

Cu ve Tb ile aşılanmış SrTiO_3 tek kristalinin termolüminesans ve optik soğurma spektrumları üzerinde tavlama işleminin etkisi görmek amacıyla, tavlama işlemleri için kullanılan fırın şekil 5.7 de görülmektedir. Söz konusu Proterm marka boru tipi yatay fırın, maksimum $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye kadar ısıtılabilir. Tavlama sırasında örnekler hava ortamında bulunmaktadır.



Şekil 5.7. Tavlama için kullanılan fırın

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Giriş

Bu çalışmada incelenen SrTiO_3 (STO) (100) tek kristali Almanya Crytec firmasından alınmıştır.

$10 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ boyutlarında kesilmiş ve bir yüzü parlatılmış olan STO kristali hem saf hem de 1×10^{16} iyon/ cm^2 ile 1×10^{17} iyon/ cm^2 aralığında doza sahip Cu ve Tb iyonları ile aşıl原因 olarak kullanılmıştır. Aşıl原因 işlemi Almanya Jülich Araştırma Merkezinde EATON 3204 iyon aşıl原因 sistemi kullanılarak Prof. Dr. Ch Buchal tarafından yapılmıştır. Örnekler oda sıcaklığında yüksek iyon demet akım yoğunluğunda ($\sim 20\text{-}50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) ve 10^{-6} Torr luk vakum altında aşıl原因mıştır. Aşıl原因 işlemi örneklerin parlatılmış yüzeyine yapılmıştır.

STO tek kristalinin termolüminesans özelliklerini incelemek amacıyla alınan TL spektrumları Celal Bayar Üniversitesi Fizik Bölümü Lüminesans Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan RA'94 TLD Reader-Analyser sistemi kullanılarak, 50°C den 400°C ye kadar olan bir sıcaklık aralığında alınmıştır.

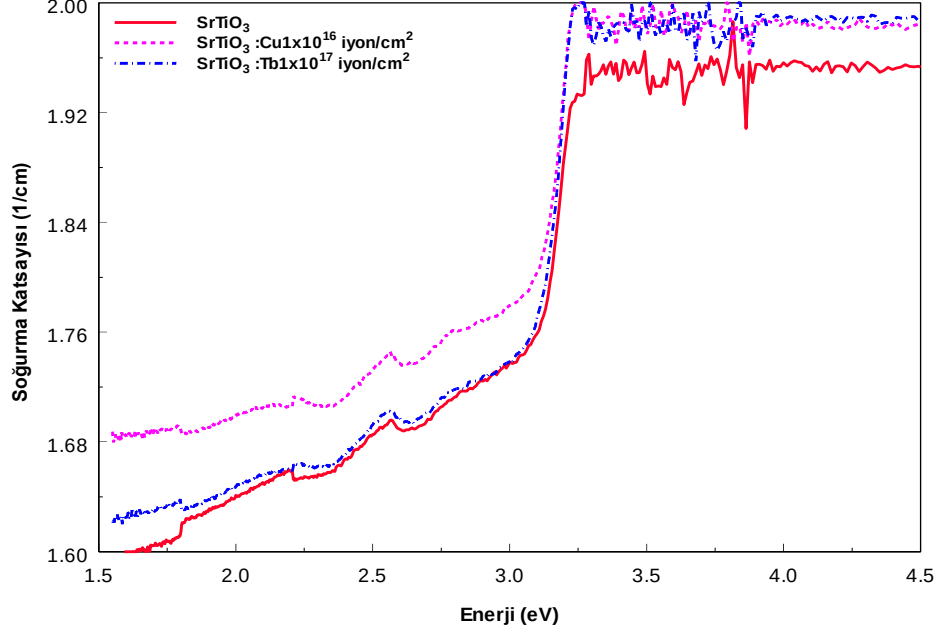
Her bir TL ölçümü öncesi örnekler X-ışınına maruz bırakılmıştır. Burada kullanılan X-ışını tüpünün maksimum hızlandırma potansiyeli değeri 50 kV ve maksimum hızlandırma akımı 20 mA olmasına rağmen, bu çalışmada uygulanan potansiyel 30 kV ve akım 15 mA dir. Bu durumda örnekler 30 Gy/dk lık bir doz hızı ile ışınlanmaktadır.

Örneklerin doğrusal optiksel özelliklerini incelemek amacıyla Celal Bayar Üniversitesi'nde bulunan Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR spektrofotometre kullanılmıştır. Örneklerin $200\text{--}800 \text{ nm}$ aralığındaki soğurma özelliklerinin değişimi 1 nm lik adımlarla incelenmiştir.

Örneklerin hem TL hem de optik soğurma özellikleri üzerinde tavlama işleminin etkisinin de araştırıldığı bu çalışmada, örnekler Proterm marka boru tipi bir fırın kullanılarak, hava ortamında, $400\text{--}800^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında 1 saat süre ile tavl原因mıştır.

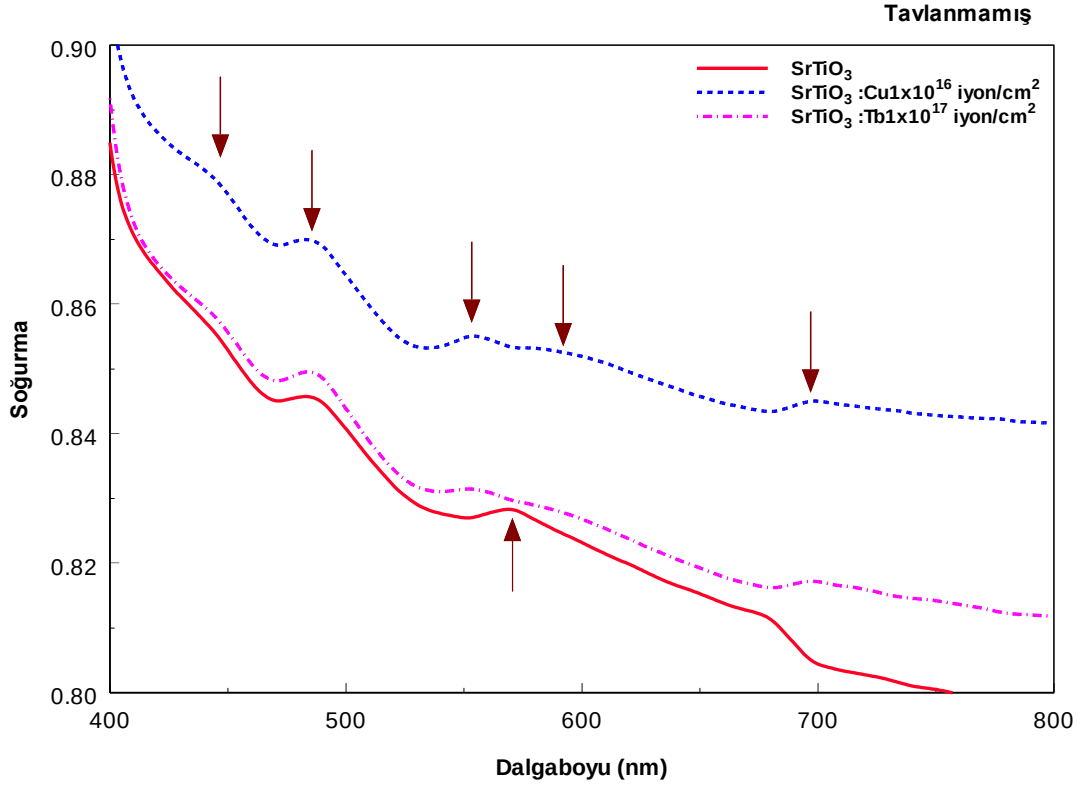
Aşağıdaki Deneyisel sonuçlardan bazıları uluslararası ve ulusal bilimsel toplantılarda sunulmuş ve bildiri kitaplarında yayınlanmıştır.(Taştekin,2011)

6.2. Optik Soğurma Verileri



Şekil 6.1. Hem saf hem de Cu ve Tb ile aşılınmış SrTiO_3 kristali için elde edilen soğurma katsayısı- enerji spektrumu

Şekil 6.1 de hem saf hem de Cu ve Tb ile aşılınmış SrTiO_3 kristali için soğurma katsayısının enerjiye bağlılığı görülmektedir. Yarıiletken bir malzemenin yasak enerji aralıklarının belirlenebilmesi için çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan optik metotlardan birinde lineer soğurma katsayısının enerjiye bağlı çizilen spektrumu kullanılmaktadır. Bu spektrumlarda soğurma katsayısının hızlı artış gösterdiği nokta malzemelerin yasak enerji aralığına karşılık gelmektedir (Gençyılmaz, 2012). Literatüre göre SrTiO_3 kristalinin enerji bant aralığı 3,2-3,4 eV arasında değişmektedir. Şekil 6.1 deki spektrumundan bu çalışmada kullanılan SrTiO_3 kristalinin enerji bant aralığının 3,23 eV olduğu bulunmaktadır. Aynı zamanda 383 nm lik dalgaboyuna karşılık gelen bu enerji değeri SrTiO_3 kristalinin elektromanyetik spektrumun UV bölgesini çok net bir şekilde kestiği, dolayısıyla da bir UV filtre olarak kullanılabileceği sonucuna götürmektedir. Ayrıca Cu iyonunun aşılınmış olması SrTiO_3 kristalinin bu özelliğini daha da arttırmaktadır. Tb ile aşılınmış SrTiO_3 kristalinde aşılama etkisi ile soğurma değeri bir miktar artmakla birlikte enerji bant aralığı değişmemektedir.

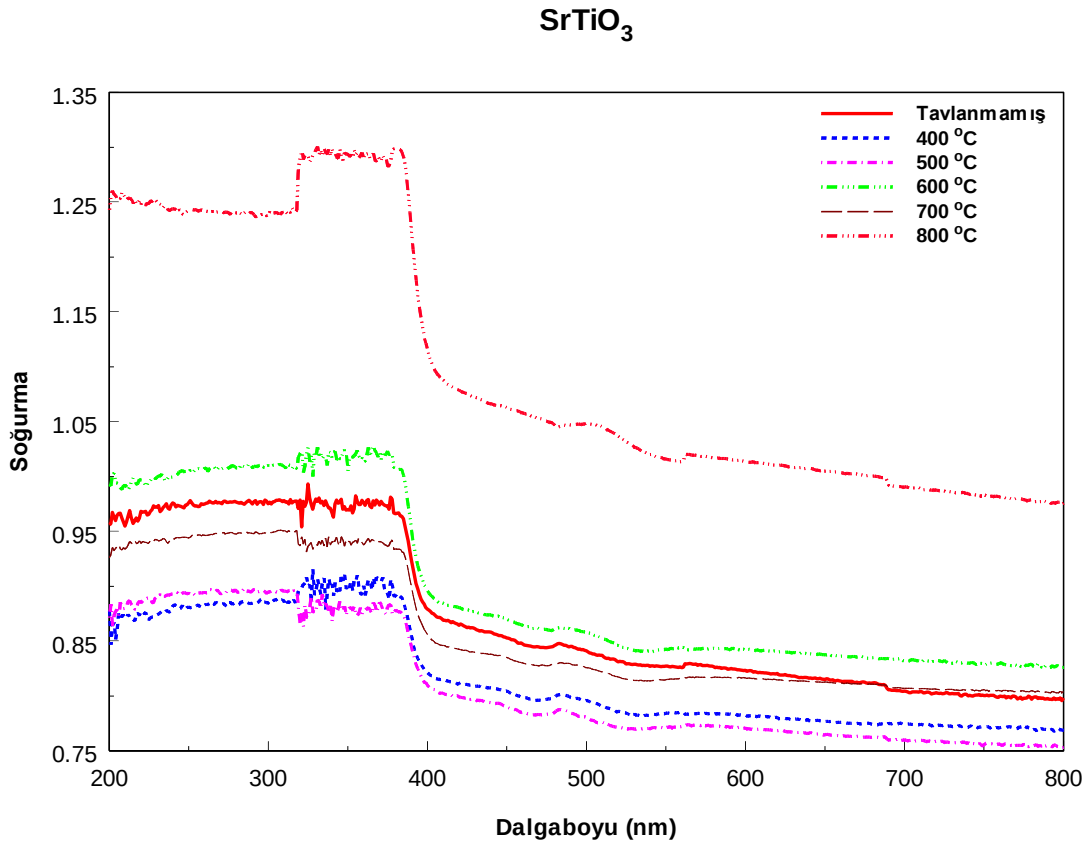


Şekil 6.2. Hem saf hem de Cu ve Tb ile aşılansmış SrTiO_3 kristallerinin tavlanmadan önce alınan soğurma spektrumları

Şekil 6.2 de hem saf hem de aşılansmış SrTiO_3 kristallerinin optik soğurma spektrumları görülmektedir. Burada tüm örnekler için 446 ve 486 nm de soğurma pikleri gözlenirken aşılansmış örneklerde bunlara ilave olarak 553 ve 697 nm de de soğurma pikleri elde edilmiştir. Bunun yanı sıra saf SrTiO_3 kristallinde 570 nm de bir soğuma piki mevcuttur.

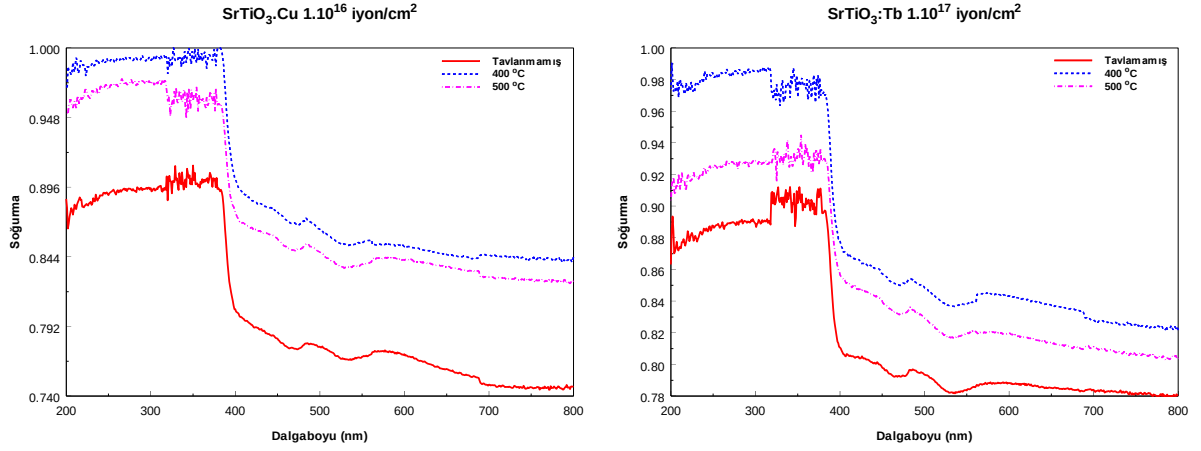
Bu çalışmada tavlama işleminin optik soğurma spektrumları üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Malzemeyi belirli bir süre tavlama sıcaklığı denen sıcaklığa kadar ısıtıttıktan sonra, yavaş soğutma anlamına gelen tavlama işlemi, iç yapının kararlı bir denge durumuna yaklaşmasını sağlar. Bu tüm örnekler 400-800 °C sıcaklık aralığında hava ortamında 1 saat süre ile tavlansmıştır.

Şekil 6.3 te saf SrTiO_3 kristalinin farklı sıcaklıklarda tavlama sonrası alınan soğurma spektrumları görülmektedir. Tavlama işlemi ile soğurma miktarı başlangıçta azalsa da tavlama sıcaklığının artırılması ile birlikte artmaktadır. Bunun sebeplerinden biri tavlama işlemi ile birlikte kristalin yüzeyindeki pürüzlülüğün azalması, buna bağlı olarak ta yansımalar ile meydana gelen kayıpların azalması olabilir. Tavlamanın etkisi ile örneğin enerji bant aralığında küçük değişimler olduğu dikkati çekmektedir. Ayrıca tavlama işlemi öncesi 486 nm de gözlenen soğurma piki tavlama sonrası daha belirgin bir hale gelmiştir.

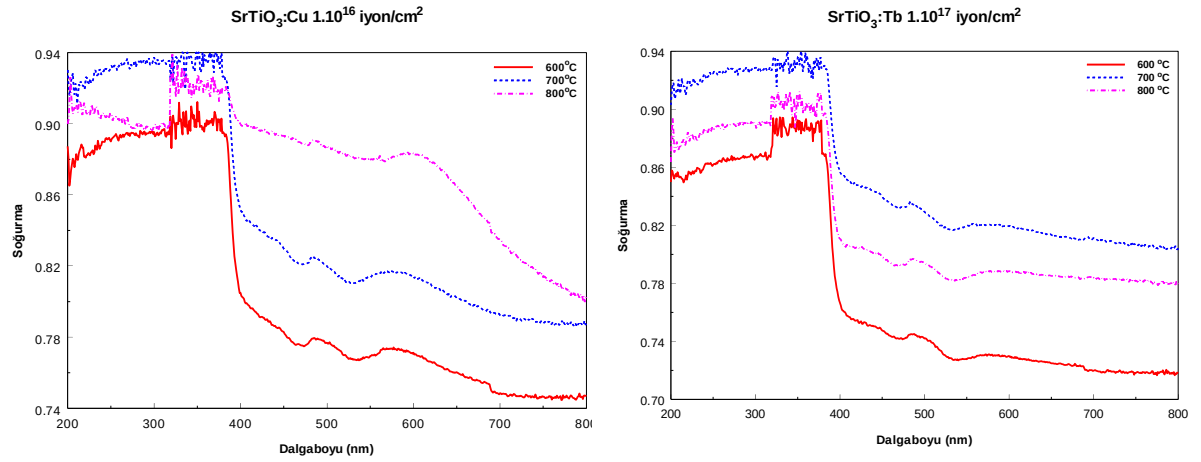


Şekil 6.3. Saf SrTiO_3 kristalinin farklı tavlama sıcaklıkları sonrası alınan soğurma spektrumları

Şekil 6.4 te Cu ve Tb ile aşılınmış SrTiO_3 kristallerinin tavlama öncesi ve 400,500 °C de tavlandıktan sonra alınan soğurma spektrumları görülmektedir. Her iki örnekte de söz konusu sıcaklıklarda tavlama işleminin etkisi ile soğurma miktarları artmıştır.



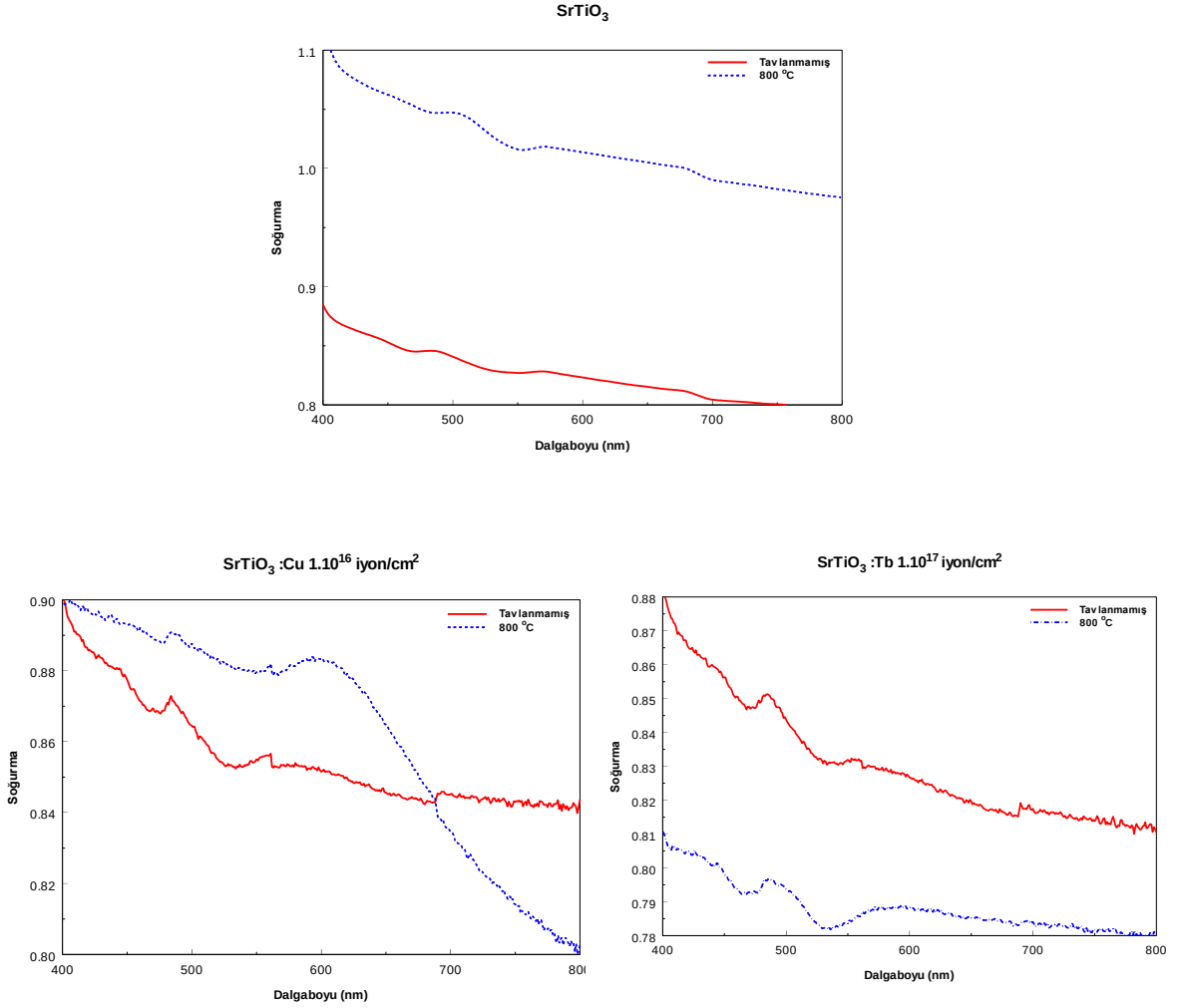
Şekil 6.4. Cu ve Tb ile aşılınmış SrTiO_3 kristalinin tavlama ve 400, 500 °C de tavlandıktan sonrası alınan soğurma spektrumları



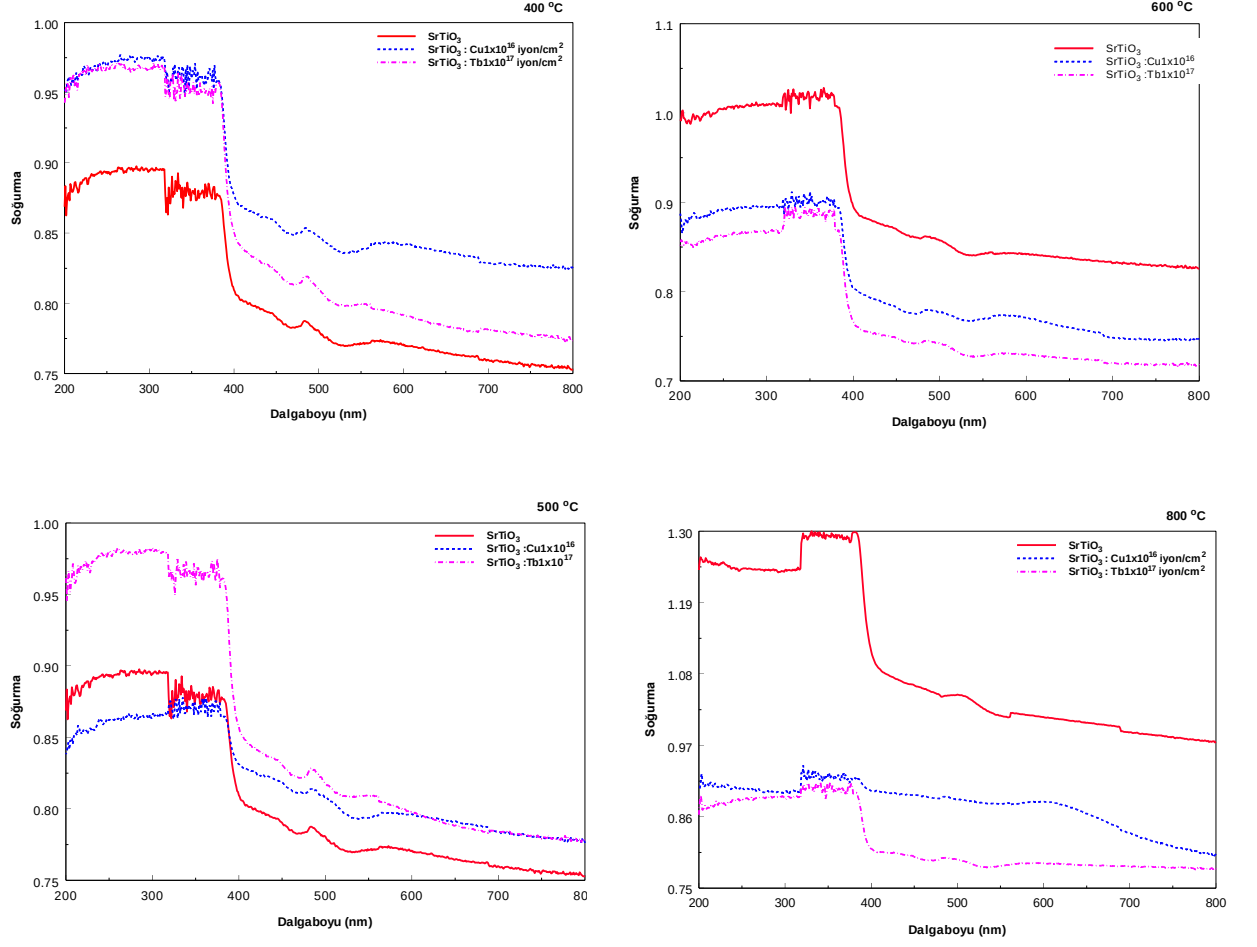
Şekil 6.5. Cu ve Tb aşılınmış SrTiO_3 kristalinin 600, 700 ve 800 °C sıcaklıklarda tavlama sonrası alınan TL spektrumları

Şekil 6.5 te yüksek sıcaklıklarda tavlama sonrası Cu ve Tb aşılınmış SrTiO_3 kristallerine ait soğurma spektrumları verilmektedir. Cu nanoparçacıklarının 585 nm de bir soğurma pikinin olduğu bilinmektedir (Stepanov, 2002, Kibar, 2010). Oda sıcaklığında ve 1 nm'lik hassasiyetle elde edilen bu spektrumda da tavlama sıcaklığının artmasıyla birlikte 585 nm görülen bu pik daha belirgin hale gelmiş ve daha yüksek dalga boylarına doğru kaymıştır. Bu oluşum, aşılama işlemi sonrasında SrTiO_3 içinde Cu nanoparçacıkları oluştuğunu doğrulamaktadır.

Tavlama işleminin saf ve aşılınmış örneklerin soğurma spektrumlarının 400-800 nm bölgesindeki etkisi şekil 6.6 da daha net olarak görülmektedir. Saf SrTiO_3 kristalinde 486 nm de gözlenen soğurma piki 800 °C de tavlamanın etkisi ile 500 nm ye doğru kaymıştır. Cu aşılınmış SrTiO_3 örneklerde Cu nanoparçacıklardan kaynaklanan pik son derece belirgin halde gelmiştir. Benzer durum aşılama dozunun artırılması ile gözlenmekle birlikte, yüksek sıcaklarda tavlamanın da nanoparçacık oluşumuna katkı sağladığı görülmektedir. Tb aşılınmış örneklerde yüksek sıcaklıkta tavlama sonrası 580 nm de bir soğurma piki oluşmuştur.



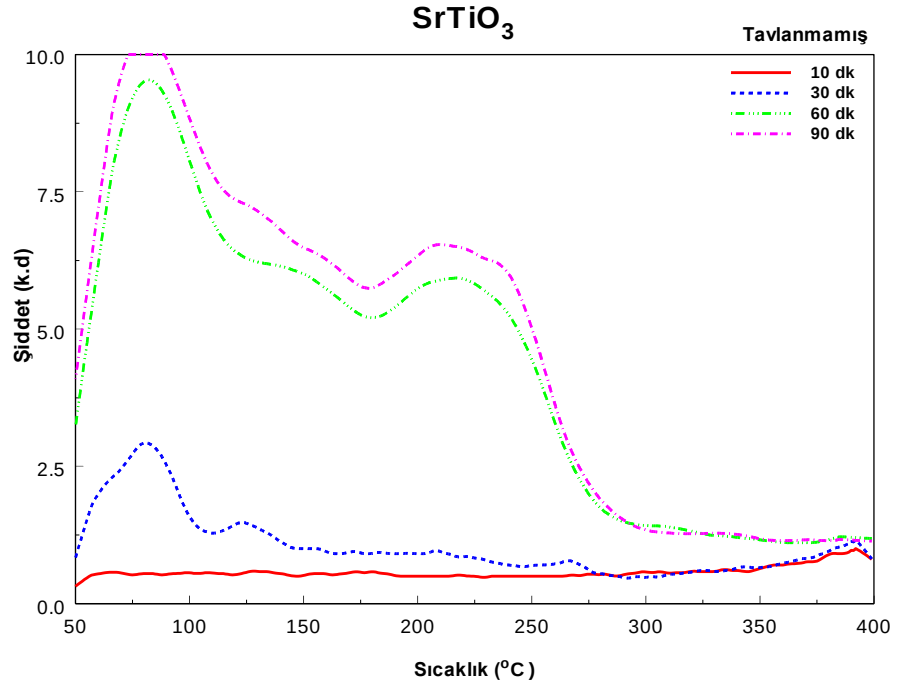
Şekil 6.6. Tavlınmamış ve 800 °C de tavlınmış örneklere ait soğurma spektrumları



Şekil 6.7. Hem saf hem de Cu ve Tb ile aşılınmış SrTiO_3 kristallerinin 400-800 °C de tavlandıktan sonra alınan soğurma spektrumları

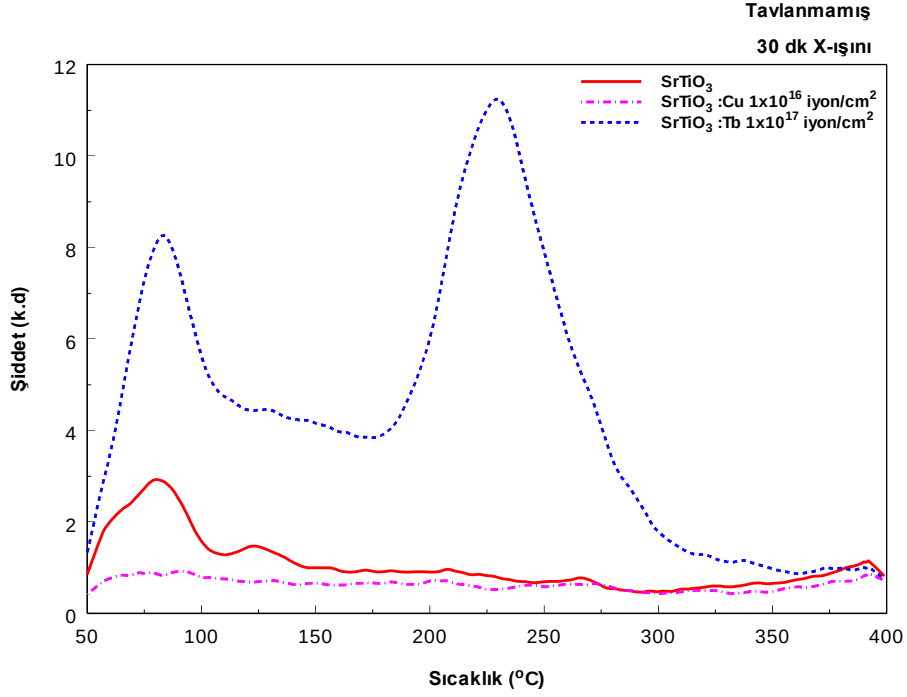
Şekil 6.7 farklı sıcaklıklarda tavlama sonrası saf ve aşılınmış örneklerin 200-800 nm arasında alınan soğurma spektrumları birbirleriyle kıyaslamalı olarak verilmektedir.

6.3. Termolüminesans Verileri



Şekil 6.8. Saf SrTiO₃ kristalinin 10-60 dk boyunca X-ışınına maruz bırakılması ile alınan TL spektrumu

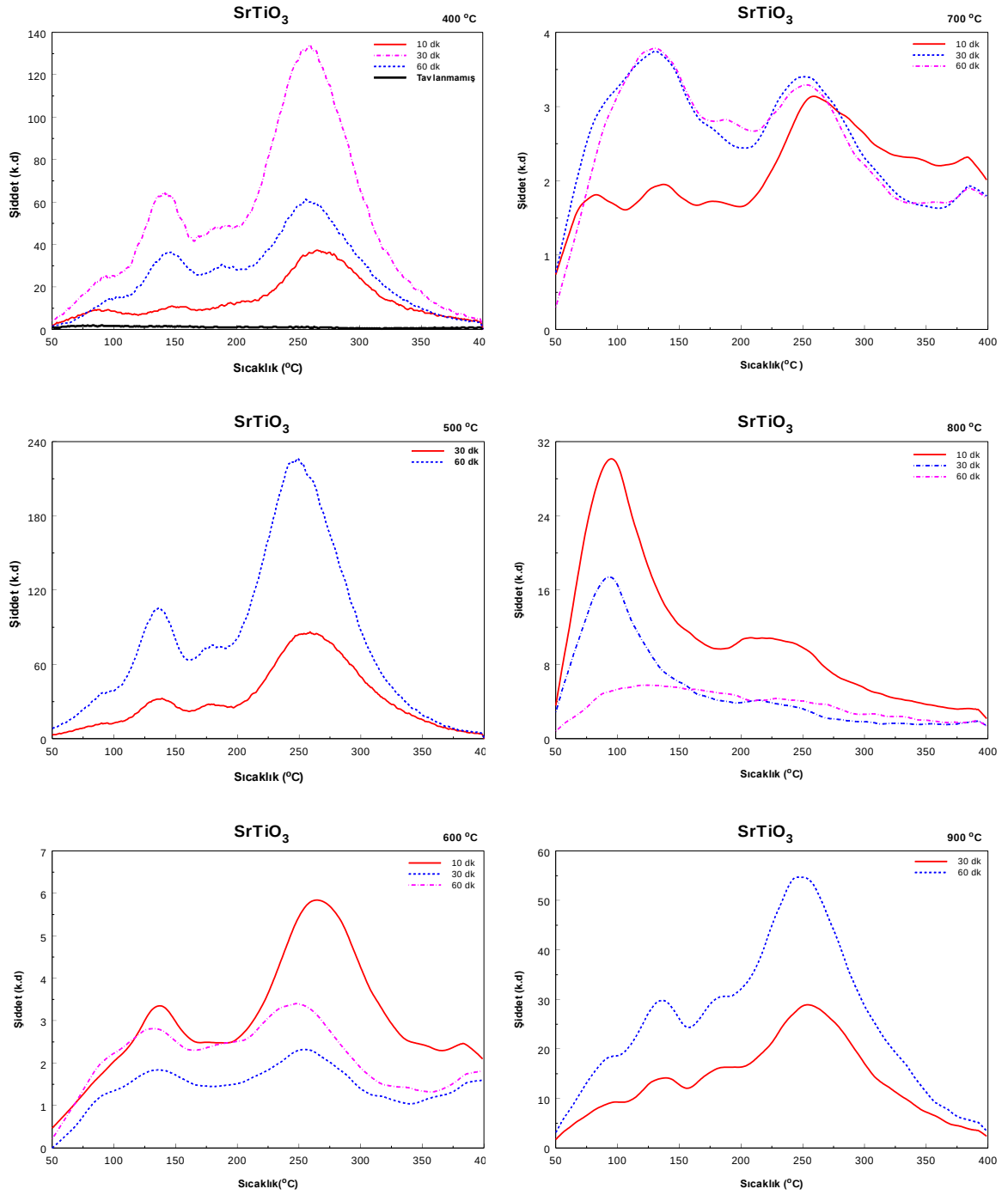
Saf SrTiO₃ kristalinin farklı sürelerde dolayısıyla da farklı dozlarda X-ışınına maruz bırakılması sonucu alınan TL spektrumunda soğurulan X-ışını dozu arttıkça 83 °C de bir TL piki gözlenmiştir (Şekil 6.8). Ayrıca artan doz miktarına bağlı olarak yaklaşık olarak 215 °C de diğer bir TL piki de elde edilmiştir.



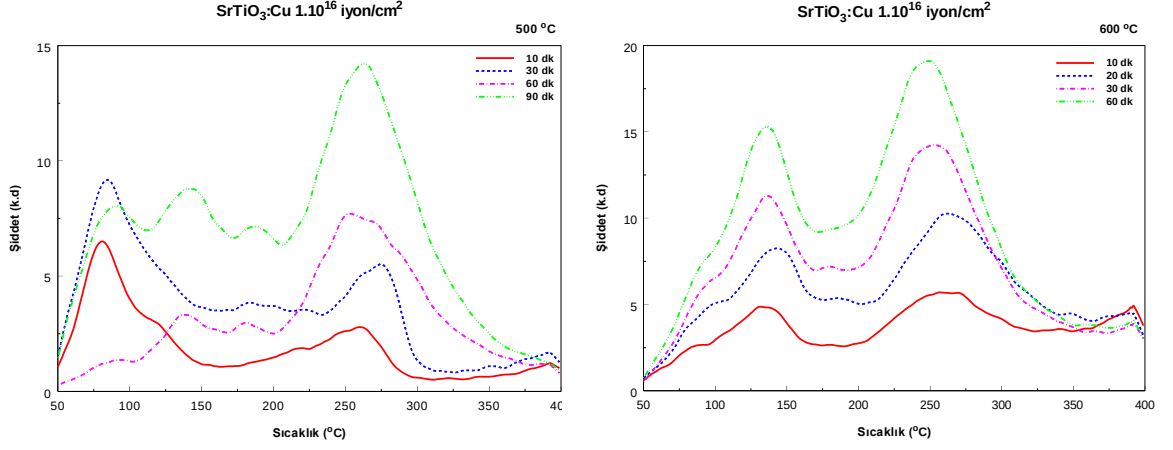
Şekil 6.9. Hem saf hem de aşılantı SrTiO₃ kristallerinin 30 dk X-ışınına maruz bırakılması ile alınan TL spektrumu

Şekil 6.9 da 30 dk boyunca X-ışınına maruz bırakılan saf ve aşılantı örneklerin TL spektrumları verilmektedir. Cu aşılantı örnekte herhangi bir pik gözlenmezken, Tb aşılantı olanda 80 ve 230 °C de iki TL piki elde edilmiştir.

Tavlama işleminin örneklerin TL spektrumları üzerindeki etkisini incelemek amacıyla tüm örnekler 400-900 °C aralığında 1 saat boyunca hava ortamında tavlantı edilmiştir. Şekil 6.10 da saf SrTiO₃ kristalinin farklı tavlama sıcaklıkları sonrası alınan TL spektrumları görülmektedir. En şiddetli TL spektrumu 500 °C tavlantı sonrası elde edilmiştir. Söz konusu spektrumda 250 °C de bir ana pik olmak üzere 89, 135, 178 °C de toplam dört tane TL piki kaydedilmiştir. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak bu TL piklerinin yerlerinde ve bağıl şiddetlerinde değişimler olmaktadır. Özellikle 800 °C de tavlama sonrası alınan spektrumda 89 °C deki pik diğerlerinden baskın hale gelmiştir. Bu sonuca göre, 800 °C deki tavlamanın etkisi ile örnekteki tuzaklardan şiddetli tuzaklara yük transferinin olduğunu düşünülmektedir.

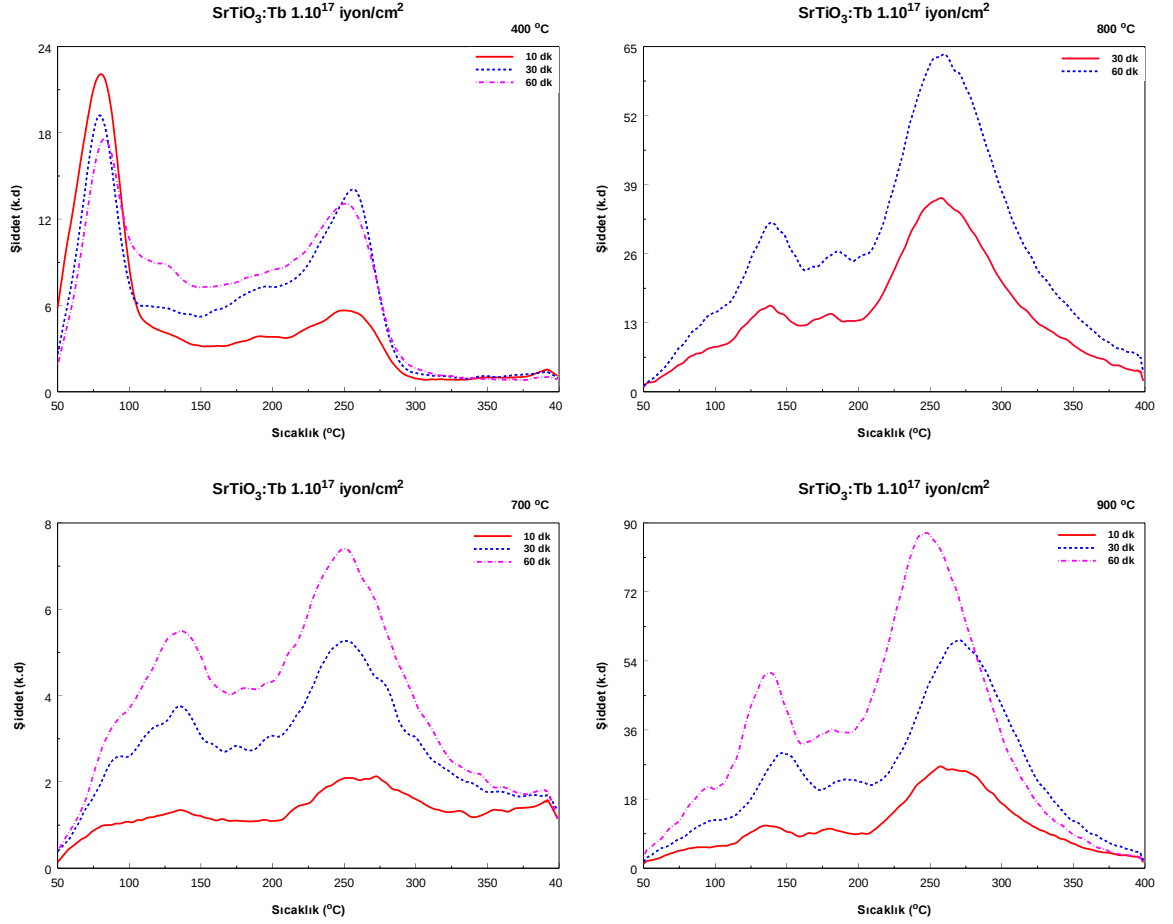


Şekil 6.10. 400-900 °C arasında tavlanan saf SrTiO_3 kristalinin 10-20-30 dk X-ışınına maruz bırakılması ile alınan TL spektrumları



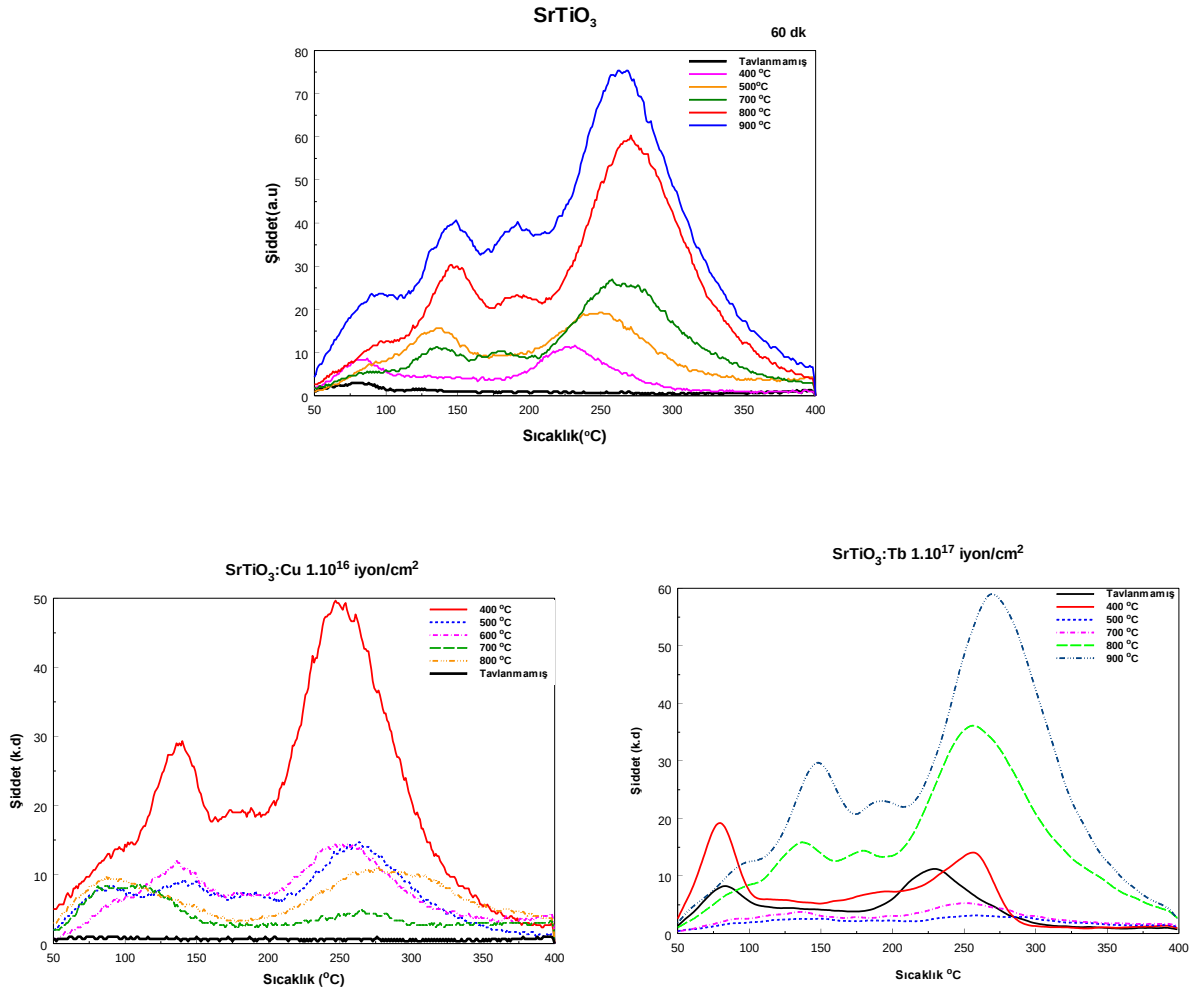
Şekil 6.11. 500-600 °C de tavlanan Cu aşılانmış SrTiO₃ kristalinin 10-90 dk aralığında X-ışınına maruz bırakılması ile alınan TL spektrumları

Herhangi bir tavlama işlemine tabi tutulmadan TL spektrumu elde edilemeyen Cu aşılانmış SrTiO₃ kristali, 500 °C de tavlandıktan sonra zayıf ta olsa bir TL spektrumu vermektedir (Şekil 6. 11). 10 ve 30 dk x-ışınına maruz bırakılan örneklerde 81 °C de ana bir pik gözlenirken, doz miktarı arttında 260 °C civarında baskın hale gelen pikler gözlenmiştir. Böylece daha derin tuzaklarda biriken yük miktarı artmıştır. 600 °C de tavlama ile birlikte 89, 136 ve 250 °C de gözlenen piklerin şiddeti artan doz miktarına bağlı olarak artmaktadır. Bu sırada piklerin maksimum sıcaklık değerlerinde küçük değişimler meydana gelmektedir.



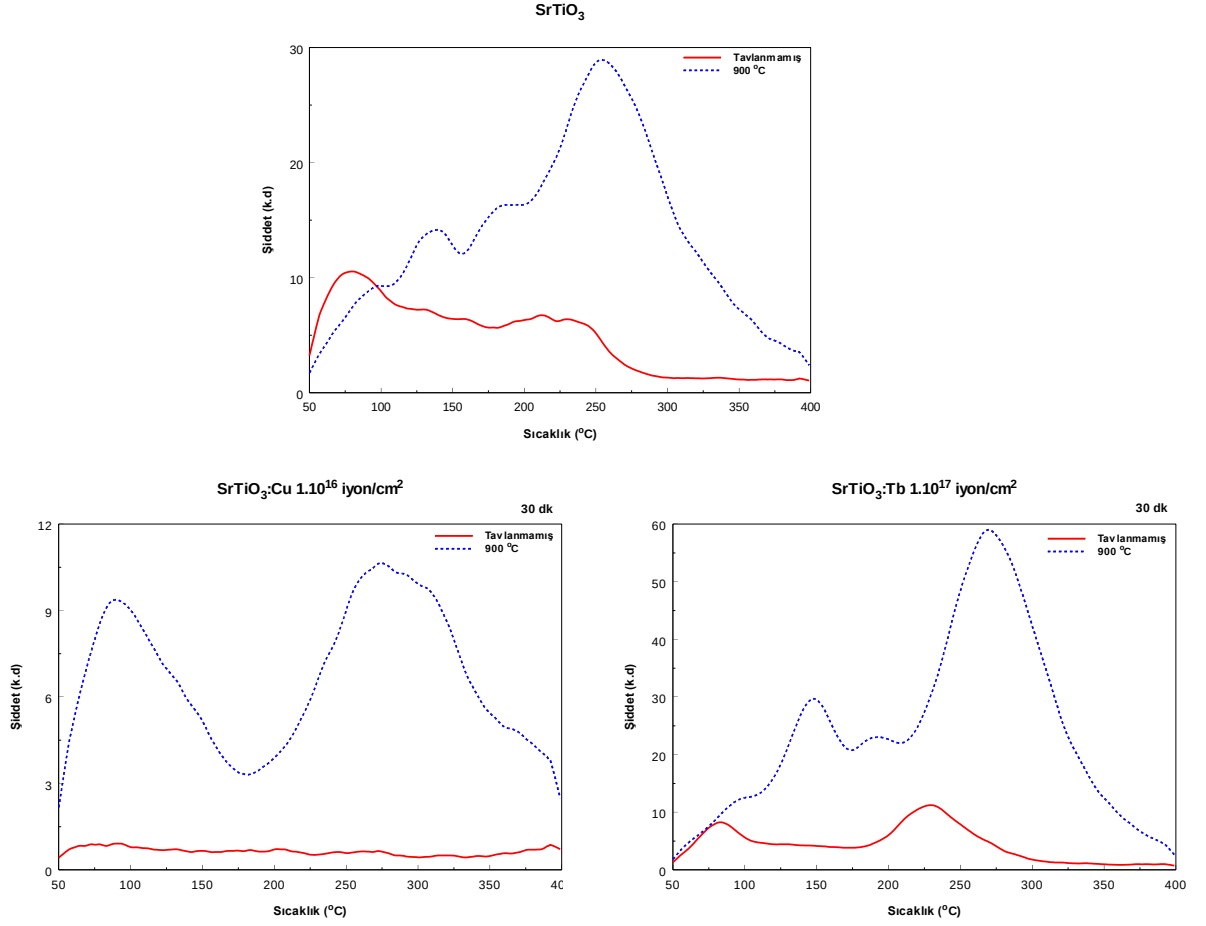
Şekil 6.12. 500-900 °C de tavlanan Tb aşılانmış SrTiO_3 kristalinin 10-60 dk aralığında X-ışınına maruz bırakılması ile alınan TL spektrumları

Tb aşılانmış SrTiO_3 kristalinin TL spektrumunda 80 ve 230 °C de iki pik elde edilmiştir. 400 °C de tavlanan örneklerin farklı sürelerde X-ışınına maruz bırakılması ile alınan spektrumda 80 °C deki pikin şiddeti yüksek sıcaklık pikine göre daha fazla artmakla birlikte ikinci pik 250 °C civarına kaymıştır. 700 °C deki tavlama etkisi ile yüksek sıcaklık piki baskın hale gelmiştir. Bununla birlikte sığ tuzakların sebep olduğu düşük sıcaklık piki hemen hemen yok olmuş, 135 °C de yeni bir pik belirmiştir. Tavlama sıcaklığının daha da artırılması ile 183 °C de ilave bir pik daha oluşurken yüksek sıcaklık pikleri sağa doğru kaymaktadır. Bu da tavlama sıcaklığı arttırıldıkça Tb aşılانmış örneklerde derin tuzakların yük depolamasının arttığını göstermektedir.



Şekil 6.13. 60 dk boyunca X-ışınına maruz bırakılan saf ve aşılantılmış SrTiO_3 kristallerinin farklı tavlama sıcaklıklarına göre değişen TL spektrumları

Şekil 6.13 te 60 dk boyunca X-ışınına maruz bırakılan saf ve aşılantılmış örneklerin TL spektrumlarının tavlama sıcaklığına bağlılığı gösterilmektedir. Saf ve Tb aşılantılmış örneklerde en şiddetli TL spektrumu 900 $^{\circ}\text{C}$ de tavlama sonrası elde edilirken, Cu aşılantılmış örnekte 400 $^{\circ}\text{C}$ tavlama sonrası elde edilmiştir.



Şekil 6. 14. Saf ve aşılınmış SrTiO₃ kristallerinin tavlınmadan ve 900 °C de tavlandıktan sonra 30 dk boyunca X-ışınına maruz bırakılıp alınan TL spektrumları

Tüm örneklerin TL spektrumlarının tavlama öncesi ve 900 °C sonrası tavlama sonrası değişimleri şekil 6.14 te verilmektedir.

7.SONUÇ

SrTiO₃ kristalleri ile UV bölgede güçlü bir soğurma gözlenirken, görünür ışığı neredeyse hiç soğurmazlar (Zheng, 2013). Bu çalışmada kullanılan STO örnekleri elektromanyetik spektrumun yaklaşık 383 nm den sonrasını geçirirken, UV bölgede güçlü bir soğurma oluşturmaktadır. Bu soğurma yüzey hallerinden ve kusur seviyelerinin varlığından kaynaklanabilir (Shuang, 2011). Ayrıca STO daki soğurma bandı oksijen alt örgüdeki radyasyon etkisi ile oluşmuş kusurlar ile de ilgilidir (Wang, 2009).

SrTiO₃ kristalinin enerji bant aralığının 3,2-3,4 eV arasında olduğu bilinmektedir. Burada optik soğurma spektrumundan bu değer 3,23 eV olarak bulunmuştur.

Bakır aşılınmış örneklerde 585 nm de bir soğurma bandı gözlenmektedir. Bu soğurma bandı örnek içerisinde nanoparçacık oluşumunun kanıtıdır. Bu durum örnek içerisinde bakır atomlarının hareketliliğine katkıda bulunabilir. Kusurlarda tuzaklanan elektron relaksasyonu ile de alakalı olabilecek bu soğurma yüzey plasma rezonans (SPR) ölçümlerindeki Cu bantları ile de oldukça uyumludur. Tavlamanın etkisi ile, tavlama sıcaklığı arttırıldıkça, soğurma bandına ait pikin şiddeti artarken, pik maksimumu daha uzun dalgaboylarına doğru kaymaktadır. Bu kayma tavlama sırasında malzemede oluşan bakır oksit oluşumuna bağlanabilir (Vijayan, 2007).

Saf SrTiO₃ kristalinde, düşük dozda X-ışınına maruz bırakıldığında, TL cevabı gözlenmemiştir. Işınlama süresi arttırıldığında 83 ve 215 °C de pikleri elde edilmiştir. Ancak söz konusu piklerin şiddeti çok yüksek değildir. 30 dk boyunca X-ışınına maruz bırakılan Cu aşılınmış örnekte herhangi bir TL piki elde edilememiştir. Ancak aynı oranda X-ışını ile aşılınan SrTiO₃ kristalinde oldukça belirgin iki pik (80 ve 230 °C) gözlenmiştir.

Farklı sıcaklıklarda tavlانیp aynı süre X-ışınına maruz bırakılan ve aynı ısıtma hızı ile ısıtılıp TL spektrumları alınan örneklerin, TL cevaplarının tavlama sıcaklığına karşı son derece duyarlı oldukları görülmüştür (Anishia, 2011; Yüksel, 2010). 400 °C nin altındaki sıcaklıklarda bu değişim olmazken, en iyi gözlenen TL spektrumu saf örneklerde 500 °C, Cu aşılınmış örneklerde 600 °C ve Tb aşılınmış olanlarda 900 °C de tavlama sonrası elde edilmiştir. En iyi TL cevabının gözleendiği Tb aşılınmış örneklerde tavlama sıcaklığı arttıkça gözlenen TL pikleri daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymaktadır. Bu sonuç tavlamanın Tb aşılınmış örneklerde derin tuzaklarda yük depolanmasına sebep olduğunu gösterir.

KAYNAKLAR

Albercht, J., Leonhardt, S. Spelonak, R. "Surface Patterning of SrTiO₃ by 30 keV Ion Irradiation" Surface Science 547 (2003) 847-852.

Anishia, S.R., Jose, M.T., Annalakshmi, O., Ramasamy, V. "Thermoluminescence properties of rareearth doped lithium magnesium borate phosphors" Journal of Luminescence 131 (2011) 2492–2498.

Aran, A. Malzeme Bilgisi Ders Notları, İTÜ, 2007.

Araujo, J.P., Wahl, U. Alves, E. et.al. "Erbium Implantation in Strontium Titanate" NIM B 191 (2002) 317-322.

Bao, D., Yao, X., Wakiya, N. et.al. "Band-Gap Energies of Sol-Gel Derived SrTiO₃ Thin films" Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 3767.

Bird, J.R. and Williams, J.S. "Ion Beams For Materials Analysis", Academic Press Australia, 1989.

Bozkaya, Y. "Nanoteknoloji ve Uygulama Alanları" Anadolu Üniversitesi (2006).

Can, N "Studies Of Ion Implantation Into Insulators Using Nuclear Methods, Luminescence And Waveguide Techniques", PhD.Thesis, The University of Sussex, UK, 1995.

Chen, R. "On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves" J. Appl. Phys. 40 570-585. 1969.

Çetin, A. "Farklı Metalik İyonlarla Bombalanan ZnO Örneklerinin Fiziksel ve Yapısal Özelliklerinin Nükleer, Lüminesans ve Diğer Teknikler Kullanılarak İncelenmesi" Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, 2007.

Daniels J. M., Scholes, G., And Weiss, J., Nature 171 (1953) 1153.

Doğan, M. "Kimyada Nanoteknoloji Devri" Kimya Teknolojileri Dergisi (2005) 20-24.

Fox, M. "Optical Properties of Solids" Oxford University Press, U.K. 2001.

Gençyılmaz, O., Atay F., Akyüz, İ. "ZnO Yarıiletken Filmlerinin Optik, Elektrik ve Yüzey Özellikleri Üzerine Isıl Tavlama İşleminin Etkileri" Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 16-1 (2012), 56-60

Ghosh, B., Chakraborty, P., Mohapatra, S., Kurian, P. A., Vijayan, C., Deshmukh, P.C., Mazzoldi, P., "Linear and nonlinear optical absorption in copper nanocluster-glass composites" Materials Letters 61 (2007) 4512–4515.

Guo, H., Dong, N. Yin, M. et.al. "Green and Red Upconversion Luminescence in Er^{3+} -Doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ SrTiO_3 Ultrafine Powders" J. All. and Comp. 415 (2006) 280-283.

Gündoğmuş, H. "Fosfinli metal komplekslerin optik özellikleri". Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 2006

Halperin, A. and Braner, A.A. "Evaluation of thermal activation energies from glow curves" Phys. Rev. 117 (1960) 408-415.

Harmanşah, C. "Termolüminesans-Optik Uyarımlı Lüminesans Sisteminin Kurulması ve UV Radyasyonun Ölçümünde kullanılması" Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, 2006.

Kan, D., Kanda, R., Kanemitsu, Y. et.al. "Blue Luminescence from Electron-Doped SrTiO_3 " App. Phys.Lett. 88 (2006) 191916-191918.

Karalı, T. "Luminescence Studies of rare Earth Doped Dosimeters" PhD.Thesis, University of Sussex, 1999.

Kibar R. "Farklı Metal İyonları İle Bombalanan SrTiO_3 Kristalinin ve Bazı Minerallerin Nükleer ve Diğer Yöntemlerle İncelenmesi" Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, 2007.

Kibar, R., Çetin, A., Selvi, S., Can, N., "Absorption and Cathodoluminescence Properties of Cu Implanted SrTiO_3 " Physica B, 405 (2010) 888-890.

Mahesh, K. Weng, P.S. Furetta, C. "Thermoluminescence in Solids and Its Applications" Nuclear Technology Publishing, 1989.

May C.E and Partridge, J.A. "Thermoluminescent kinetics of alpha;-irradiated alkali halides" Journal of Chemical Physics, 40-5 (1964) 1401-1409.

- Melo, D.M.A., Cesar, A., Martinelli, A.E. "Room Temperature Photoluminescence of Amorphous $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ Doped with Chromium" J. Sol. Stat. Chem. 177 (2004) 670-674.
- Mo, S., Ching, W.Y. Chisholm, M.F. et.al. "Electronic Structure of a Grain-Boundary Model in SrTiO_3 " Phys. Rev. B 60 (1999) 2416.
- Monterio, T., Boemare, C., Soares, J.et. al. " Photoluminescence and Damage Recovery Studies in Fe-Implanted ZnO single crystals" Journal of Applied Physics 93 (2003) 8995-9000.
- Nastasi, M. Mayer, J.W. "Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications" Cambridge University Press, Cambridge, 1996.
- Norton, D.P. Overberg, M.E. Pearton, S.J. et. al. "Ferromagnetism in Cobalt Implanted ZnO" Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 5488-5490.
- Orhan, E. Pontes, F.M., Pinheiro, C.D. "Origin of Photoluminescence in SrTiO_3 :A Combined Experimental and Theoretical Study" J. Sol. Sta. Chem. 177 (2004) 3879-3885.
- Özdemir M.D. "Atmalı Plazma Katodik Ark yöntemi ile elde edilen ZnO İnce Filmlerin Optik ve Yapısal Özellikleri" Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2006
- Pinheiro, C.D. E. Longo, E.R. Leite et.al. "The Role of Defects States in The Creation of Photoluminescence in SrTiO_3 " Appl. Phys. A 77 (2003) 81-85.
- Polyakov, A.Y., Govorkov, A.V., Simirnov, N.B. et. al. "Properties of Mn and Co Implanted ZnO Crystals" Solid-State Electronics 47 (2003) 1523-1531.
- Rita, E., Wahl ,U., Lopes, A.M.L. et. al. "Lattice Site and Stability of Implanted Ag in ZnO" Phsica B 340 (2003) 240-244.
- Sabathier, C. Chaumont, J. Krupa J.C. "Thermal Annealing of Disorder Pb Ion Irradiated SrTiO_3 " NIM B 226 (2004) 556-564.
- Samantaray, C.B. Goswami, M.L.N. Bhattacharya, D. et.al. "Photoluminescence Properties of Eu^{3+} -doped Barium Strontium Titanate (Ba, Sr) TiO_3 Ceramics" Mat. Let. (2004) 2299-2301.
- Sarıtaş, S. "Ion Implantation of Engineering Materials" GÜ FBE Dergisi 3 (1) (1990) 31-39.

Shibuya, K., Ohnishi, T. Uozumi, T. et.al. "Field-Effect Modulation of The Transport Properties of Nondoped SrTiO₃" Appl. Phys.Lett. 88 (2006) 212116.

Shuang, Z. L., Tian, X. W., Li, Y. Y. "Low temperature preparation of nanocrystalline SrTiO₃ and BaTiO₃ from alkaline earth nitrates and TiO₂ nanocrystals" Powder Technology 212 (2011) 378–381.

Takeuchi, N., Inabe, K. and Nanto, H. "Effect of iron impurity concentration on kinetics order of thermoluminescent blue emission in MgO single crystals" Solid State Communications Vol. 17 Issue 10 1267-1269, 1975.

B.Tastekin, M.Turemis, M.İ.Katı, I.C.Keskin, R.Kibar, A.Çetin, N.Can "*Effects of thermal annealing on the thermoluminescence properties of ion-implanted SrTiO₃*" Conference on Micro-Raman Spectroscopy and Luminescence Studies in the Earth and Planetary Sciences, CORALS II, 18-20 May (2011) Madrid/SPAIN.

Townsend, P.D., and Kelly, J.C. "Colour Centres and Imperfections in Insulator and Semiconductors" Sussex University. Press, 1973.

Townsend, P.D. Chandler, P.J. and Zhang, L. "Optical effects of Ion Implantation" Cambridge University Press, USA, 1994.

Wang, Y.X., Zhong, W.L. Wang, C.L. et.all. "First Principle Study on the Optical Properties of SrHfO₃ and SrTiO₃" Sol. Stat. Comm. 120 (2001) 133-136

Wang, Y.H., Peng, S.J., Lu, J.D., Wang, R.W., Mao, Y.L., Cheng, Y.G., "Optical properties of Cu and Ag nanoparticles synthesized in glass by ion implantation" Vacuum 83 (2009) 408–411.

Url-1: <http://w2.anadolu.edu.tr/itab/pdf/nylp.pdf>

Url-2: www.nano.org

Url-3: <http://fizikliblog.blogspot.com/2012/03/kati-hal-fizigi-i-i.html>

Url-4: <http://muhendishane.org/kutuphane/temel-malzeme-bilgisi/kristal-yapi-hatalari>

Url-5 <http://makine2.kocaeli.edu.tr/malzeme/isilislemeler.pdf>

Url-6: <http://www.utdallas.edu/~jblee/EE3310/Luminescence.pdf>

Vij D.R. "Luminescence of Solids" Plenum Press, New York 1998.

Yüksel, M., Topaksu, M., Yazici, A. N., Yeğingil, Z. and Doğan, T. "The effects of pre-irradiation heat treatment and heating rate on the thermoluminescence glow peaks of natural CaF_2 " *Radiation Effects & Defects in Solids: Incorporating Plasma Science & Plasma Technology* Vol. 165, No. 5, May 2010, 396–402.

Zheng, Y.T, Zhang, Z.L., Mao, Y.L, "Photovoltaic response enhancement of $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ composite" *Journal of Alloys and Compounds* 554 (2013) 204–207.

ÖZGEÇMİŞ

ADI SOYADI : Bora TAŞTEKİN

DOĞUM YERİ ve YILI : Kars–1986

ÖĞRENİM DURUMU

1993-1998 : Dede Korkut İlkokulu

1998-2001 : Şehit Albay İbrahim Karaoğlanoğlu Ortaokulu

2001-2005 : Cumhuriyet Lisesi

2005-2009 : Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü

2009- : Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Katıhal Fiziği
Anabilim Dalı