

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ İLE KATKILANDIRILMIŞ
SERAMİK FOSFORLARIN SENTEZLENMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Mehmet AYVACIKLI

Anabilim Dalı :Fizik

Bilim Dalı :Katıhal Fiziği

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nurdoğan CAN

MANİSA - 2011

**NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ İLE KATKILANDIRILMIŞ
SERAMİK FOSFORLARIN SENTEZLENMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Mehmet AYVACIKLI

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :25.02.2011

Tezin Savunulduğu Tarih :14.03.2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nurdoğan CAN (Celal Bayar Üniversitesi)

Diğer Juri Üyeleri : Doç. Dr. Turgay KARALI (Ege Üniversitesi)

Yrd. Doç. Dr. Rana KİBAR (Celal Bayar Üniversitesi)

Yrd. Doç. Dr. Adil CANIMOĞLU (Niğde Üniversitesi)

Yrd. Doç. Dr. Arzu EGE (Celal Bayar Üniversitesi)

MANİSA 2011

ÖNSÖZ

Bu çalışmayı gerçekleştirmemde bana; sadece bilgisi ve bilimsel vizyonu ile değil, gönülden destek veren Bölüm Başkanım aynı zamanda danışmanım Sayın Prof. Dr. Nurdoğan CAN'a, yardımları için Sayın Yrd. Doç. Dr. Arzu EGE, Yrd. Doç. Dr. Fatih Mehmet EMEN, Arş. Gör. İsrail ŞABİKOĞLU ve Burçin GÜRSEN'e, maddi manevi destekleri ile hep yanımda olan ablam Funda AYDIN'a ve Aileme, FEF 2009-06347 nolu proje desteği ile çalışmamı tamamlamamı sağlayan Celal Bayar Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

02-2011

Mehmet AYVACIKLI

Bölüm	İÇİNDEKİLER	Sayfa
	Önsöz	ii
	İçindekiler	iii
	Çizelge Listesi	v
	Şekil Listesi	vi
	Kısaltmalar	ix
	Özet	x
	Abstract	xi
1	GİRİŞ	1
1.1	Literatür Özeti	3
2	KATIHAL KİMYASI	8
2.1	Atomlar	8
2.1.1	Çekirdek	8
2.1.2	Atomlardaki Yörünge Elektronları	9
2.1.3	Çok Elektronlu Sistemler	10
2.1.4	Enerji Seviyeleri ve Aufbau İlkesi	15
2.1.5	İyonlaşma Potansiyeli (İyonizasyon)	18
2.1.6	Elektron İlgisi	19
2.1.7	Atomik Boyut	20
2.2	Kimyasal Bağların Doğası	20
2.2.1	İyonik Bağ	21
2.2.2	Kovalent Bağ	25
2.2.3	Metalik Bağ	30
2.2.4	İkincil (van der Waals) Bağ	30
2.3	Katıların Bant Teorisi	33
2.3.1	Bant Teorisinin Tanıtımı	34
2.3.2	Kronning - Penney Modeli (Sıkı Bağlanma Yaklaşımı)	35
2.3.3	Yarı Serbest Elektron Yaklaşımı	39
2.4.	Kristaller ve Amorf Katılar	41
2.4.1	Temel Kristal Bilimi	42
3	SERAMİK	44
3.1		44
3.1.1	Seramiğin Tanımı	45
3.1.2	Seramik Mikroyapılar	45
3.1.3	Seramiklerin Genel Özellikleri	46
3.1.4	Uygulama Alanları	46
3.2	Sinterleme ve Tanecik Büyütme	48
3.2.1	Katıhal Sinterleme	50
3.2.2	Sıvı Faz Sinterleme	54
3.3	Difüzyon	55
3.3.1	Difüzyon Denklemleri	56
3.3.2	Difüzyonun Deneysel Ölçümü	57
3.4	Faz Dengesi	57
3.4.1	Faz Kuralı	58
3.4.2	Tek Bileşenli Sistemler	59
3.4.3	İkili Sistemler	60
3.5	Seramik Hazırlama Metotları	63
3.5.1	Katıhal Reaksiyonu Metodu (Seramik Metot)	63
3.5.2	Sol-Gel Metodu	65
3.5.3	Tutuşma Sentezi	66
3.5.4	Hidrotermal Sentez Metodu	68

Bölüm	İÇİNDEKİLER (devamı)	Sayfa
4	KATILARI KARAKTERİZASYON METODLARI	69
4.1	X-Işını Kırınımı	69
4.1.1	<i>Kırınım</i>	69
4.1.2	<i>Bragg Yasası</i>	70
4.1.3	<i>Kristal Yapının Belirlenmesi</i>	71
4.1.4	<i>Kırınım Şiddet Açılarının ve Şiddetlerinin Ölçülmesi</i>	71
4.1.5	<i>Kırınım şiddetlerine Etki Eden Faktörler</i>	71
4.1.6	<i>X-Isınları difraktometresi</i>	76
4.1.7	<i>Toz X-Ray Kırınımı</i>	77
4.1.8	<i>X-Işını Kırınımı Kullanarak Yapı Tayini</i>	81
4.2	Elektron Mikroskopisi	83
4.2.1	<i>Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM)</i>	84
4.2.2	<i>Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM)</i>	85
4.2.3	<i>Taramalı Transmisyon Elektron Mikroskobu (STEM)</i>	86
4.2.4	<i>Enerji Ayırıcı X-Işını Analizi (EDAX)</i>	86
5	LÜMİNESANS, OPTİK SAÇILMA VE SOĞURULMA SPEKTROSKOPİSİ	87
5.1	Giriş	87
5.2	Atomlar ile Işığın Etkileşimi	88
5.3	Lüminesans	92
5.3.1	<i>Kristallerde Lüminesansı Oluşturan Temel İşlemler</i>	92
5.3.2	<i>Lüminesans Çeşitleri</i>	96
5.3.3	<i>Sıcaklığın Lüminesans ölçümüne etkileri</i>	103
5.4	Raman Spektroskopisi	103
5.4.1	<i>Raman Saçılmasının Kuantum Teorisi</i>	104
5.4.2	<i>Raman Saçılmasında Sıcaklık Etkileri</i>	107
5.4.3	<i>Rezonans Raman Etkisi</i>	108
5.4.4	<i>Raman Spektrometresi</i>	109
5.5	İnfrared Soğurma Spektroskopisi	109
5.6	UV-Görünür Bölge Soğurma Spektroskopisi	110
5.7	Nadir Toprak Elementlerinin Optiksel Spektroskopisi	110
5.7.1	<i>Dieke Diyagramı</i>	111
6	MATERYAL ve METOT	113
6.1	Giriş	113
6.2	Katıhal Reaksiyonu Metodu Deneysel Kurulumu	113
6.3	Karakterizasyon İçin Kullanılan Sistemler	120
6.3.1	<i>X-Işını kırınımı Sistemi</i>	120
6.3.2	<i>Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)</i>	121
6.3.3	<i>Raman Spektrometresi</i>	121
6.3.4	<i>Optik Soğurma Sistemi</i>	122
6.3.5	<i>Uyarma ve Yayınlama (PL) Spektrometre Sistemi</i>	122
6.3.6	<i>Termal Uyarımlı Lüminesans (TSL) Ölçüm Sistemi</i>	123
7	BULGULAR ve TARTIŞMA	125
7.1	Giriş	125
7.2	X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri	126
7.3	Kristal Morfolojisi ve Parçacık Boyutu	129
7.4	Raman Spektroskopisi	132
7.5	Optiksel Soğurma Ölçümleri	135
7.6	Uyarılma ve yayınlama Spektroskopisi (PL)	138
7.7	Termal Uyarımlı Lüminesans Ölçümleri (TSL)	145
8	SONUÇ ve ÖNERİLER	155
9	REFERANSLAR	159
Ek-1	Elementlerin Efektif İyon Çapları Tablosu	163
	ÖZGEÇMİŞ	166

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. s,p,d ve f yörünge setleri tablosu	17
Tablo 2.2. Atomik elektron ilgisi tablosu	19
Tablo 3.1. Seramiklerin kullanım alanları	47
Tablo 3.2. Uygun özellikler için ulaşılması gereken mikroyapılar	49
Tablo 4.1. $\lambda = 0,1540562$ Å olan bakır radyasyonu için PbO ₂ ve SnO ₂ kristallerinin toz kırınım desenleri	81
Tablo 5.1. Üç değerlikli NTE iyonlarının taban ve birinci uyarılmış durumların temel karakteristikleri	111
Tablo 6.1. SrAl ₂ O ₄ fosforun ev sahibi için kullanılan ham malzemeler ve miktarları.	115
Tablo 6.2. SrAl ₂ O ₄ fosforuna katkı olarak kullanılan NTE oranları.	116
Tablo 6.3. İki indirgenme reaksiyonu örneği ve tepkime sıcaklıkları	117
Tablo 7.1. Katkısız ve katkılandırılmış SrAl ₂ O ₄ örneklerin pik sıcaklıkları ve parıldama şiddetleri.	153

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Bohr atom modeli	10
Şekil 2.2. Atomik hidrojenin optik spektrumu ile ilgili enerji geçişleri,	11-12
Şekil 2.3. Dalga mekaniğini temel alan elektron yörünge biçimleri	15
Şekil 2.4. Çok elektronlu nötral atomlarda yörüngelerin bağıl enerjileri.	16
Şekil 2.5. Kararlı ve kararsız kabuk konfigürasyonu	22
Şekil 2.6. İyonik bağın enerjisi	23
Şekil 2.7. Kristalleşmenin oluşumu.	24
Şekil 2.8. Lewis gösterimi.	26
Şekil 2.9. Kovalent bağ biçimlenmesi	27
Şekil 2.10. HCl molekülünün bağ oluşumu	28
Şekil 2.11. Su molekülünün bağ yapısı.	29
Şekil 2.12. Dipol - Dipol etkileşmesi	31
Şekil 2.13. Dipol - İndüklenmiş Dipol etkileşimi	31
Şekil 2.14. London dispersiyon kuvveti	32
Şekil 2.15. Bant yapısı.	33
Şekil 2.16. a) Si atomlarının taban durumu. b) sp ³ melez yörüngeleri. c) Enerji bantlarını oluşturmak üzere sp ³ yörüngelerinin etkileşimi. d) İki Si atomu arasında yerleşmiş yörünge enerji seviyeleri ile Si ₂ molekülün oluşması.	34
Şekil 2.17. a) a periyodikliğine sahip tek boyutlu bir kristal içinde bulunan elektrona etki eden periyodik potansiyel yaklaşımı. burada w bariyerin genişliği, E ₀ enerji kuyusunun derinliğidir. b) denklem 2.12 nin sağ tarafına karşılık ϕ_a grafiği. x - eksen elektron enerjisiyle orantılıdır.	37
Şekil 2.18. Katıyı oluşturan atomların elektronegatifliği ve bant boşluğu arasındaki deneysel ilişki.	38
Şekil 2.19. E_{toplam} ın k ya bağıllığının grafiği	39
Şekil 2.20. Çekirdeğin konumuna göre iki kararlı dalga biçimi için elektronun bulunma olasılığı grafiği	40
Şekil 2.21. Silisyum oksidin iki farklı yapısı a) uzun-alan düzeni gösteren kristal yapısı. b) kısa-alan düzeni gösteren amorf, camsı yapı	41
Şekil 2.22. Yedi Kristal sisteminde mümkün olabilen 14 adet Bravais Örgüsü	43
Şekil 2.23. Metallerde görülen atomik paketleme biçimleri	43
Şekil 3.1. a) polikristal örneğin şematik gösterimi. Tanecik sınırı adı verilen düzenin bozulduğu bölgelerle ayrılmış birçok tanecikten oluşan polikristal. b) Optik mikroskop yardımıyla görülen tipik mikroyapı	46
Şekil 3.2. a) Sıvı-faz sinterleme işlemi b) katıhal sinterleme işlemi	49
Şekil 3.3. Parçacık topluluklarının enerjisini düşürmek için iki mümkün yol.	50
Şekil 3.4. a) katı/buhar arayüzü ile grain sınırı arasındaki iki düzlem açısı b) sıvı faz ile grain sınırı arasındaki açı.	51
Şekil 3.5. Atomik mekanizmaların öncülük ettiği a) kabalaşma ve gözenekğin şeklinde değişim ve b) yoğunlaşma. c) parçacıklar arasındaki materyalin gözenekler içine geçecek daralma ve yoğunlaşmanın illüstrasyonu	51
Şekil 3.6. Cam kürelerin hava atmosferi altında sinterlenmesi sırasında, viskoz akışın gözlenebildiği sıcaklıkta fotoğrafı	52
Şekil 3.7. 1000 °C de sinterlenen FeO nun a) hava atmosferi altında b) HCl atmosferi altında mikro yapı gelişimi	53
Şekil 3.8.a) Boşluk mekanizması. b) intersitiyel difüzyon mekanizması. c) İntersitiale mekanizması. d) b de görülen intersitiyel atomun atlayabilmesi için yenmesi gereken ΔH_m^* enerji engeli	56
Şekil 3.9. a) Yeniden inşacı dönüşüm ve b) Yerdeğiştirici dönüşümün şematik gösterimi	60
Şekil 3.10.a) (Ni _{0,5} Mg _{0,5})O katı solüsyonunun birim hücre gösterimi. b) YF ₃ , CaF ₂ katı solüsyonun 0,25 mol lük parçasının birim hücre gösterimi	61
Şekil 3.11. NiO ve MgO faz diyagramı	62
Şekil 3.12. Sol-Gel sentez adımları	66
Şekil 3.13. MgO, Fe, Fe ₂ O ₃ ve NaClO ₄ karışımı üzerinde ilerleyen sentez dalgasının termal görüntüleri. Görüntü kareleri 3x2 mm büyüklüğündedir ve 0,06 s de kaydedilmiştir	67

ŞEKİL LİSTESİ (devamı)**Sayfa**

Şekil 3.14.a) Otoklav sistemi. b) Hidrotermal durum altında otoklavda kuvars kristalinin büyütülmesi	68
Şekil 4.1. Elektron kırınımı deseni, a) Elektron mikroskobunda gerçekleşen elektron kırınımının şematik gösterimi. b) $W\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$ nin elektron kırınımı deseni	69
Şekil 4.2. Bragg yansıması	70
Şekil 4.3. Ewald küresinin, Bragg koşulunu sağlayan geometrisi	72
Şekil 4.4. Tipik bir element için, atomik soğurma katsayısının λ ile değişimi	73
Şekil 4.5. Kırınım metrede ışınlanan bir protein kristalinde şiddetlerin zamanla değişimi	76
Şekil 4.6 X-ışını kırınım ölçeri (XRD) sistemine ait blok diagram	77
Şekil 4.7 a. Kristal üzerine gelen X-ışınları demetinin koniler şeklinde saçılması. b. Kırınana X-ışını demetinin çember şeklinde kaydedilerek, kırınım desenini vermesi. c. TiO_2 in kırınım deseni	77
Şekil 4.8. Toz kırınım desenleri	78
Şekil 4.9. Kristal yapısıyla birlikte toz kırınım desenleri. a. Kalay dioksit, SnO_2 . b. PbO_2	80
Şekil 4.10. $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ ün V_2O_5 ile reaksiyonu sonucunda oluşan VSbO_4 kristalinin SEM görüntüsü. çubuk $40\mu\text{m}$ yi göstermektedir	85
Şekil 4.11. Bimetalik Pt/Cr katalizinin TEM görüntüsü	86
Şekil 4.12. Si kristalinin 111 düzleminde bulunan atomik sitelerin HREM görüntüsü	86
Şekil 4.13. Emayenin EDAX analizi	87
Şekil 5.1. Elektromanyetik spektrum ve görünür bölge	88
Şekil 5.2. Ca, He ve O atomlarının elektronik geçişinde seçim kuralları, yasaklı ve izinli geçişler	89
Şekil 5.3. Oktahedral kristal içinde d seviyelerinin yarılması	90
Şekil 5.4. Zayıf kristal alandaki enerji seviyelerinin bazı olası elektron etkileşimleri ve şematik yarılmaları.	91
Şekil 5.5. Katı bir malzeme içindeki mümkün yayınlayıcı elektron geçiş işlemleri	92
Şekil 5.6 Bir eksitonun modellenmesi.	94
Şekil 5.7. Floresans ve fosforesans olaylarının şematik olarak gösterilmesi	96
Şekil 5.8. Fotolüminesans diyagramı	97
Şekil 5.9.. Radyolüminesans oluşumunun enerji diyagramı	100
Şekil 5.10. Termolüminesans oluşturan elektron geçişlerinin şematik gösterimi	101
Şekil 5.11: Kristal ortamı ve gelen foton arasındaki mümkün etkileşimler	104
Şekil 5.12: Stokes-Raman saçılmasına katkıda bulunan ve literatürde yaygın olarak bulunan altı çeşit saçılma işlemi için Feynman diyagramları	105
Şekil 5.13: Raman spektrometresi şematik gösterimi	109
Şekil 5.14. Dieke Diyagramı	112
Şekil 6.1. Gaz karıştırma sistemi, buna bağlı H_2 gazı tüpü ve yüksek sıcaklık tüp fırını.	113
Şekil 6.2. Kuvöz ve analitik terazi.	114
Şekil 6.3. a) agat havanlar b) mikrospatül ve cımbız c) platin kroze.	114
Şekil 6.4. Desikatör içinde ev sahibi ve katkı malzemeleri oluşturacak ham kimyasallar.	115
Şekil 6.5. Yüksek sıcaklık tüp fırını şematik görünümü ile kroze ve kroze kayığının yerleşimi.	116
Şekil 6.6. Gaz karıştırma sistemi, tüp ve fırın bağlantılarının şematik gösterimi.	117
Şekil 6.7. $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ sistemi için faz diyagramı	119
Şekil 6.8. Fırın zamanlama programının grafiksel gösterimi.	119
Şekil 6.9. Philips Expert Pro X-ışını kırınım ölçer sistemi	120
Şekil 6.10. Jeol JSM SEM mikroskobu	121
Şekil 6.11. Horiba Jobin Yvon Raman mikroskobu	121
Şekil 6.12. Perkin Elmer Lambda 950	122
Şekil 6.13. Varian Cary Eclipse fluorescence spektrometre sistemi	122
Şekil 6.14. TSL ölçümleri için uygulanan işlemleri gösteren akış diyagramı.	123
Şekil 6.15. Harshaw 3500 TLD okuyucu sistem	124
Şekil 7.1. Sentezleme sonrasında elde edilen katkısız ve %1 NTE katkılı SrAl_2O_4 örneklerin görünüşleri. a) Katkısız, b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ c) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}$ d) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$ e) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Sm}^{3+}$	125

ŞEKİL LİSTESİ (devamı)

Sayfa

Şekil 7.2. Er ³⁺ katkılılandırılmış SrAl ₂ O ₄ örneğinin XRD deseni.	126
Şekil 7.3. Eu ³⁺ katkılılandırılmış SrAl ₂ O ₄ örneğinin XRD deseni.	127
Şekil 7.4. Dy ³⁺ katkılılandırılmış SrAl ₂ O ₄ örneğinin XRD deseni.	127
Şekil 7.5. Sm ³⁺ katkılılandırılmış SrAl ₂ O ₄ örneğinin XRD deseni.	128
Şekil 7.6. Monoklinik yapıda SrAl ₂ O ₄ ın kristal yapısı.	129
Şekil 7.7. SrAl ₂ O ₄ :Er ³⁺ örneğinin SEM görüntüleri.	130
Şekil 7.8. SrAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ örneğinin SEM görüntüleri.	131
Şekil 7.9. katkısız SrAl ₂ O ₄ örneğinin Raman spektrumu.	132
Şekil 7.10. SrAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ örneğinin Raman spektrumu.	133
Şekil 7.11. SrAl ₂ O ₄ :Er ³⁺ örneğinin Raman spektrumu.	133
Şekil 7.12. SrAl ₂ O ₄ :Dy ³⁺ örneğinin Raman spektrumu.	134
Şekil 7.13. SrAl ₂ O ₄ :Sm ³⁺ örneğinin Raman spektrumu.	134
Şekil 7.14. Katkısız SrAl ₂ O ₄ örneğinin optik soğurma spektrumu.	135
Şekil 7.15. Eu iyonu katkılılandırılmış SrAl ₂ O ₄ örneğinin optiksel soğurma spektrumu.	136
Şekil 7.16. %1 Er iyonu katkılılandırılmış SrAl ₂ O ₄ örneğinin optiksel soğurma spektrumu ve piklerin f-f elektronik geçişleri.	137
Şekil 7.17. Dy iyonu katkılılandırılmış SrAl ₂ O ₄ örneğinin optiksel soğurma spektrumu.	138
Şekil 7.18. Sm katkılılandırılmış SrAl ₂ O ₄ örneğinin optiksel soğurma spektrumu.	138
Şekil 7.19. Eu katkılı SrAl ₂ O ₄ ın uyarılma spektrumu.	139
Şekil 7.20. Eu katkılı SrAl ₂ O ₄ ın PL yayınlama spektrumu.	140
Şekil 7.21. Eu katkılı SrAl ₂ O ₄ ın farklı konsantrasyonlarda (1 ve 5 mol) borik asit içeren ev sahibi yapının PL spektrumlarının karşılaştırılması.	141
Şekil 7.22. Dy katkılı SrAl ₂ O ₄ ın uyarılma spektrumu.	142
Şekil 7.23. Dy katkılı SrAl ₂ O ₄ ın PL yayınlama spektrumu.	143
Şekil 7.24. Sm katkılı SrAl ₂ O ₄ ın uyartım spektrumu.	144
Şekil 7.25. Sm katkılı SrAl ₂ O ₄ ın PL yayınlama spektrumu.	144
Şekil 7.26. Katkısız SrAl ₂ O ₄ ın beta ve UV radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra elde edilen TL parıldama eğrisi.	145
Şekil 7.27. Eu katkılılandırılmış SrAl ₂ O ₄ ın beta ışınlamasının ardından alınan TL parıldama eğrisi.	147
Şekil 7.28. Eu katkılılandırılmış SrAl ₂ O ₄ ın UV radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra alınan TL parıldama eğrisi.	147
Şekil 7.29. Er katkılılandırılmış SrAl ₂ O ₄ ın beta radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra alınan TL parıldama eğrisi.	149
Şekil 7.30. Er katkılılandırılmış SrAl ₂ O ₄ ın UV radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra alınan TL parıldama eğrisi.	149
Şekil 7.31. Sm katkılılandırılmış SrAl ₂ O ₄ örneğinin beta radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra alınan TL parıldama eğrisi.	150
Şekil 7.32. Sm katkılılandırılmış SrAl ₂ O ₄ örneğinin UV radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra alınan TL parıldama eğrisi.	151
Şekil 7.33. Dy katkılılandırılmış SrAl ₂ O ₄ ın beta radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra alınan TL parıldama eğrisi.	152
Şekil 7.34. Dy katkılılandırılmış SrAl ₂ O ₄ ın UV radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra alınan TL parıldama eğrisi.	152

KISALTMALAR

Kısaltma	Açıklaması
AKB	Atomik kütle birimi
CL	Katodölüminesans
DCMRS	Ayırıcı eş odaklı mikro raman spektrometresi
EPR	Elektron spin (paramanyetik) rezonans
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre
ICDD	Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi
ITS	Ara tuzak seviyeler
k.d.	Keyfi değer
NTE	Nadir toprak elementi
PL	Fotölüminesans
PLUM	Uzun süreli lüminesans
PM	Fotoçoğaltıcı tüp
RL	Radyölüminesans
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TSL	Termal uyartımlı lüminesans
UV	Morötesi
VUV	Vakum morötesi
XRD	X-Işını kırınımı

ÖZET

NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ İLE KATKILANDIRILMIŞ SERAMİK FOSFORLARIN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Mehmet Ayvaciıkı 02.2011

Sayfa Sayısı : 166

Bu çalışmada, bölümümüzde ilk defa seramik fosfor malzemelerin başarı ile sentezlenmesi gerçekleştirilerek, lüminesans ve kristal yapı karakterizasyonları yapılmıştır. Çalışmada, katkılendirilmemiş ve Er, Eu, Dy ve Sm gibi nadir toprak elementlerinin iyonları ile katkılendirilmiş stronsiyum alüminat (SrAl_2O_4) fosforları sentezlenmiştir. Katıhal reaksiyonu tekniği kullanılarak gerçekleştirilen sentezleme ardından NTE ile katkılendirilmiş seramik yapıdaki SrAl_2O_4 fosforunun, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Raman saçılması, optik soğurma, uyartım ve yayınlama (PL) spektroskopisi ve termal uyartımlı lüminesans (TSL) özellikleri araştırılmıştır. Örneklerin X-ışını kırınım desenlerinin incelenmesiyle, kristal içerisindeki baskın fazın, tipik monoklinik yapıda SrAl_2O_4 bileşenine ait olduğunu ve katkıların varlığının SrAl_2O_4 un temel kristal yapısına bir etkisinin olmadığı görülmektedir. SEM görüntülerinde Eu ve Er iyonları ile katkılendirilmiş SrAl_2O_4 örneklerin kristal yapıları görülmüş ve literatürde başka metotlar ile sentezlenmiş örneklere göre daha büyük taneciklerden oluştuğu tespit edilmiştir. Er katkılı örnek SrAl_2O_4 ilk defa bu çalışmada sentezlenmiş ve Er^{3+} iyonuna ait soğurma pikleri başarıyla tanımlanmıştır. Eu katkılı SrAl_2O_4 maksimum PL şiddeti spektrumun turuncu-kırmızı bölgesine karşılık gelen 620 nm de şiddetli bir pik olarak görülmüştür. Sentezlenen örnekte bor konsantrasyonunun artışının, örneğin PL şiddetini arttırdığı yine PL verileri ile tespit edilmiştir. Sentezlenen tüm örneklerin β kaynağı ve UV ışığa maruz bırakıldıktan sonra alınan TSL ölçümlerinde, parıldaama eğrisinin biçiminin ve şiddetinin her katkıya göre değiştiği gözlenmiştir. PL şiddeti Eu iyonu ile katkılendirilmiş örneğe göre daha düşük olan Dy katkılı örnek, termolüminesans ölçümlerinde hem β hem de UV uyartıma karşı oldukça şiddetli bir TSL sinyali vermiştir.

Anahtar Kelimeler: stronsiyum alüminat, seramik fosforlar, nadir toprak elementleri, lüminesans, katıhal metodu

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF RARE EARTH DOPED CERAMIC PHOSPHORS

Mehmet Ayvacıklı 02.2011

In this study, the ceramic phosphor materials were synthesized successfully for the first time and then crystal structure and luminescence properties were analyzed. Undoped and Er, Eu, Dy and Sm doped SrAl_2O_4 phosphors were synthesized. After synthesizing carried out using solid state reaction technique, rare earth doped SrAl_2O_4 phosphors in the ceramic structure were investigated by means of X-ray diffraction (XRD), Raman scattering, optical absorption, excitation and emission (PL) spectroscopy and thermally stimulated luminescence (TSL). It has been observed that the dominant phase in the crystal belongs to component of SrAl_2O_4 having typical monoclinic structure and the small amount of doped rare-earth active ions have almost no effect on the basic crystal structure of SrAl_2O_4 from the XRD patterns of the samples. SEM micrographs taken for Eu and Er doped SrAl_2O_4 show that samples are found to have crystal structures. Furthermore compared with phosphors prepared via other techniques in the literature, the grain sizes seen here are larger. In this study, Er doped SrAl_2O_4 sample was synthesized for the first time and absorption bands of Er ions are successfully identified. Photoluminescence emission of Eu doped SrAl_2O_4 exhibits a strong peak at 620 nm which corresponds orange-red region of the spectrum. In the examined samples, we have observed that photoluminescence emission intensity increase as the concentration of the boron increase. The glow peak curve induced by beta irradiation resembles the glow curve of UV irradiated material, but in detail there are considerable changes in relative peak intensity, as well as displacements of the higher temperature peaks. Photoluminescence intensity of Eu doped sample is higher than that of Dy doped sample but on contrary Dy doped sample gives a strong TSL glow curves after both beta and UV irradiations.

Keywords: Strontium aluminate, ceramic phosphor, rare earth elements, luminescence, solid state reaction

1. GİRİŞ

20. yüzyılın son on yılında katıhal kimyası konularında yapılan araştırmalarda oldukça hızlı gelişme görülmüştür. 1986 yılında "yüksek sıcaklık" seramik oksit süperiletkenlerin heyecan verici keşfi ile kısmen ateşlenen yeni ve daha iyi materyallerin üretilmesi arayışı, nanoteknoloji, mikro ve mezo-geçirgen katılar, yakıt hücreleri, manyetorezistans etki ve daha sayılamayacak birçok alanda malzeme geliştirme ve maddelerin doğasını anlamada büyük sıçramalara neden olmuştur [1].

Seramik malzemelerin araştırılmasındaki bu hızlı gelişme, uzun ömürlü fosforesans özelliği gösteren seramiklerin, aydınlatma ve görüntü teknolojileri gibi fotonik uygulamalarda potansiyel kullanım alanlarında da gelişmelere neden olmuştur. Diğer fosforların aksine, stronsiyum alüminat tabanlı fosforların, yüksek kuantum verimi, uzun süreli parıldaması, iyi kimyasal kararlılığı ve mükemmel lüminesans özellikleri onları geleneksel II-VI tabanlı fosforların yerine kullanılabilecek adaylar haline getirmektedir. Bu materyaller, otobanlar, havalimanları, binalar ve tekstil endüstrisi için parıldayan boyalar gibi başarılı kullanım alanına sahiptir [2,3]. Stronsiyum alüminatlar, yüksek kuantum verimi, kalıcı luminesans gibi mükemmel özellikleri ile son yıllarda yoğun olarak araştırılmıştır. Aynı zamanda nadir toprak elementlerinin çeşitli katıhal ev sahibi materyaller içindeki etkin yayıncı önemi bilinmektedir. Nadir toprak elementlerinden olan evropiyum (Eu), 612 nm de bulunan izinli elektrik dipol moment geçişi ile araştırmacılar tarafından kırmızı fosfor yapımında sıklıkla kullanılmaktadır [4]. Stronsiyum alüminatların yüksek kimyasal dayanımına ek olarak şiddetli ve uzun süreli fosforesansları (özellikle $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} , B^{3+} [5]) tüm gece boyunca parıldayan (10 saat) fosforların tasarlanmasını ve fosforesans olayına olan ilgiyi arttırmaktadır. Bu bileşiklerin potansiyel uygulama alanları oldukça çoktur. Özellikle güvenlik işaretlerinde ve enerji tasarrufu alanında gün geçtikçe kullanımları artmaktadır.

Helyum haricinde tüm maddeler, yeterince soğutulduklarında katı fazını alır. Bu katıların büyük çoğunluğu atomların, moleküllerin ya da iyonların birbirini tekrar eden sıralar halinde bir araya geldikleri, bir ya da daha fazla kristal fazlarına sahiptir.

Bu nedenle, katıyı ve katıhali anlamak için basit kristal yapının içine bakmalı ve katıyı bir arada tutan kuvvetleri incelenmelidir. İkinci bölümde, yukarıda kısaca bahsedilen teknolojik alanlardaki gelişmeleri ve bu tez konusunun içeriğini anlamamızı sağlayacak temel altyapıya değinilecek ve iyonik, metalik ve kovalent katıların yapıları ve bağları, örgü enerjisi ve katıların bant modelinden bahsedilecektir. Kristal yapısındaki katıların doğasına girilmeden önce atom, çekirdek, kuantum sayıları ve elektronegatiflik gibi konuların kısaca açıklanması gereklidir. Lüminesans mekanizmalarının anlaşılabilmesi için gerekli olan katıların bant modeli konusuna bu bölümde yer verilmiştir.

Üçüncü bölüm, seramik ve seramik mikroyapıları açıklamayı amaçlanmaktadır. Özellikle sinterleme, difüzyon ve faz diyagramı konuları ile ilgili sınırlı sayıda Türkçe kaynak bulunduğu göz önüne alınarak, bu bölümde seramiklerin yapısı ve oluşumu ile ilgili genel bir bilgi verilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca katıhal metodu dışında seramik üretiminde kullanılan diğer teknikler ve bu tekniklerin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajlarına da değinilmiştir.

Katıların kristal ve mikroyapı özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan teknikler, dördüncü bölüm de incelenmiştir. Özellikle X-ışını kırınımı ile kristal yapı analizi üzerinde durulmuş, ayrıca taramalı elektron mikroskobu gibi mikroskobik teknikler hakkında bilgi verilmiştir.

Elektromanyetik dalgalar ve malzeme etkileşimi ile ilgili bilgiler bölüm beş de verilmiştir. Atomun elektronik geçişlerinde seçim kuralları, kristal alan yarılması konularının ardından, lüminesans ve lüminesans teknikleri üzerinde durulmuş, Raman saçılması ve optik soğurma ile nadir toprak elementlerinin optiksel özellikleri hakkında bilgi verilmiştir.

Tez çalışmasında ele alınan seramiklerin sentezleme ve karakterizasyonları için uygulanan teknikler hakkında materyal ve metot bölümünde açıklama getirilmiştir. Örneklerin sentezlenmesine yönelik hazırlıklar, sentezleme sonrasında yapılan ölçümler ve ölçüm aletleri hakkında bilgi verilmiştir.

Bulgular ve Tartışma bölümünde sentezlenen örneklerin, XRD, SEM, optik soğurma, PL ve TSL ölçüm sonuçları sunularak örneklerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuç ve Öneriler bölümünde de elde edilen karakterizasyon sonuçlarının özeti ile önerilere yer verilmiştir. .

1.1 Literatür Özeti

- Y. Li ve arkadaşları 2008 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada Eu katkılanırılmış stronsiyum boroalüminat camsı seramiklerinin 450 nm mavi uyartım altında lüminesans özelliklerini incelemişler ve boron katkı konsantrasyonundaki farklılıkların, yeşilden sarıya renk değişimine neden olduğunu ve camsı-seramik dönüşümü ile camsı yapıda düşük olan emisyon kuantum veriminin kayda değer bir biçimde arttığını gözlemlemişlerdir. Bu malzemelerin Mavi led uyarımı altında beyaz ışık veren fosfor olarak kullanımını önermişlerdir [6].
- J.Nittykoski ve arkadaşları katıhal reaksiyonu metodu ile sentezledikleri stronsiyum alüminat seramiklerin boron katkısının termolüminesans (TL) şiddetine etkisini incelemiştir, TL band pozisyonunun şekli ve genişliğinin bor konsantrasyonunun bir fonksiyonu olup olmadığını, bor konsantrasyonunun artmasıyla UV uyartım altında lüminesans şiddetinin arttığı ancak sürekli lüminesansın (PLUM) bastırıldığı belirtmişlerdir. Bununla birlikte borun, reaksiyon kesim sıcaklığını açıkça düşürdüğünü, safsızlıkların miktarını azalttığını ve miktarına bağlı olmaksızın stronsiyum alüminatın (SrAl_2O_4) monoklinik yapısının aynı kaldığını belirtmişlerdir [7].
- O. Arellano ve arkadaşlarının 2008 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, Eu^{2+} ve Dy^{3+} katkılı stronsiyum alüminat fosforlarının UV uyartım altında PLUM dozimetrik özellikleri araştırılmıştır. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} nin 250 - 500 nm arasında yüksek verimli PLUM cevabının insan sağlığını ilgilendiren güneşin UV radyasyonun herhangi bir optik ya da termal uyartım olmaksızın ölçülmesinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir [8].
- Y.L. Chang ve arkadaşları 2009 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada stronsiyum alüminat fosforunun hazırlanmasında kullanılan SrCO_3 yapılan öğütme işleminin fosforun fiziksel özelliklerine etkisini DTA (Differential Thermal Analyse), XRD (X-Ray Diffraction), BET (yüzey alanı ölçümü), SEM (Scanning Electron Microscopy) ve PL (Photo Luminescence) kullanarak araştırmışlar. Öğütme işleminin kristal büyüklüğünü azalttığı, yüzey alanını arttırdığını belirtmiş, bu durumda öğütülmüş SrCO_3 'ın temas noktalarının sayısının arttığı ve materyallerin difüzyonu sırasında ortalama taşınma mesafesini azalttığı için SrAl_2O_4 katıhal reaksiyonu ile oluşumunun hızlanabileceğini belirtmişlerdir. Diğer taraftan, çekirdeklenme alanlarının artması ile SrAl_2O_4 domenlerin küçüleceği bu durumun yüzey alanın artmasına neden olup, yüzey alanın artması ile emisyon şiddetinin ve fosforesans süresinin artacağını belirtmişlerdir [9].

- H.Ryu ve K.S. Bartwal tarafından 2009 yılında yapılan çalışmada %1 mol Eu^{2+} ve değişik miktarlarda Nd^{3+} iyonlarının katkılandırılması ile elde edilen SrAl_2O_4 katıhal metodu ile sentezlenerek Nd katkısının kristal yapısına ve fotoluminesans (PL) özelliklerine etkisi araştırılmıştır. hazırlanan kompozisyonların faz, kristallik ve mikro yapı kusurları XRD, SEM ve TEM (Transmission Electron Microscopy) ile incelenmiştir. PL karakteristiği, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Nd}$ nin 515 nm de şiddetli lüminesans verdiği iki katkıyla katkılandırılmış stronsiyum alüminatın aynı zamanda uzun süreli lüminesans yaptığı belirtilmiştir. Bu özellikleri ile makalede araştırılan malzemenin yeşil fosfor olarak kullanılabileceği belirtilmektedir [10].
- M. Pedroza ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları çalışmada $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ fosforlarının beta ışınlaması altında kalıcı lüminesans özellikleri araştırılmış, UV ve görünür bölgede ışıkla ve iyonize radyasyon ile uyarılabilen $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ fosforun beta ışınlaması altında gösterdiği PLUM karakterizasyonu yapılmıştır. 0-650 Gy aralığında beta ışını dozuna materyalin 0-1.7 Gy düşük doz aralığında lineer cevap verdiği 160 Gy den sonra PLUM ın doyuma ulaştığı belirtilmiştir. Çalışmada özellikle kalıcı lüminesansın lüminesans mekanizmaları üzerinde durulmuştur. lüminesans olayına katılan elektron tuzakları ve rekombinasyon merkezleri arasındaki mekanizma, tuzakların aktivasyon enerjisi, lüminesans merkezlerinin sönmelenmesi ve relaksasyon yolları gibi fiziksel özellikler ile modellenmiş ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Çalışma aynı zamanda Eu ve Dy katkılı stronsiyum alüminatın kalıcı ekranlar ve aydınlanma araçlarında kullanılabileceğini de belirtmektedir [11].
- J. Hölsä ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları çalışmada $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ fosforun elektronik yapısı üzerine hem deneysel hem de teorik yaklaşımlarla bir çalışma gerçekleştirmişlerdir [12].
- R. Zhang ve arkadaşları 2009 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada jel tutuşma metoduyla sentezlenmiş $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ fosforun lüminesans özelliklerini ve kristal yapısını incelemişlerdir. Katıhal reaksiyonu ile karşılaştırıldığında emisyon ve uyarım spektrumlarının maviye kaydığı görülmüştür [13].
- 2007 yılında L. Xingdong ve S. Wangen'in gerçekleştirdiği çalışmada yine Eu^{2+} ve Dy^{3+} ile katkılandırılmış stronsiyum alüminat tabanlı fosforlarda kristal kusurlarının kalıcı lüminesansa etkisi araştırılmış, Dy iyonunun kalıcı lüminesans için önemli bir rolü olduğu belirtilmiş, PLUM için uygun derinlikte elektron tuzağı

olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Makalede yüksek kuantum verimi, uzun parıldama ömrü ve oldukça iyi kimyasal kararlılık sergileyen bu fosforun, geleneksel ZnS tabanlı fosforların yerini alabileceği belirtilmiştir [14].

- 2010 yılında S.K. Sharma ve arkadaşları Cu katkılı SrAl_4O_7 fosforu tutuşma metodu ile sentezleyerek, spektral ve kusur analizini çalışmalarında sunmuşlardır. ESR (Electron Spin Resonance) çalışması ile polikristal SrAl_4O_7 yapı içinde Cu iyonlarının varlığını göstermişler ve yakın UV bölgede uyarımla parlak yeşil lüminesans veren fosforun, Cu^+ seviyelerinin mikrosaniye mertebesindeki bozunumu ile LED uygulamaları için uygun olduğunu belirtmişlerdir. Fosforun TL ölçümleri ile 0,6 - 1,1 eV arası değişen aktivasyon enerjilerine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Makalede, geçiş metali katkısının lüminesans spektrumunun geniş bantlı yapıya sahip olmasına neden olduğu belirtilmiştir [15].
- F. Clabau ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları çalışmada $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ve türevi lantanit katkıların fosforesans mekanizmasına etkilerini araştırmışlardır. Oksijen boşluklarında tuzaklanan elektronların sıcaklık etkisi ile salındığı ve üç değerlikli lantanit katyonlarının, elektron tuzaklarının derinlik ve konsantrasyonunu şiddetle etkilediğini belirtmişlerdir [16].
- 2006 yılında Z.C. Wu ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada, katıhal reaksiyonu metodu ile sentezledikleri $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ fosforun 350 - 450 nm UV-görünür bölgede uyarımının, 516 nm de parlak yeşil emisyon piki nedeniyle beyaz LED uygulamaları için iyi bir aday olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmalarında XRD, PL ve SEM tekniklerini kullanarak materyalin karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir [17].
- 2003 yılında J.S. Kim ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, katıhal reaksiyonu metodu ile hazırlanan $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu},\text{Dy},\text{Nd})$ fosfor örneklerin mekano lüminesans özellikleri incelenmiştir [18].
- 2010 yılında Y. Cheng ve arkadaşları $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ fosforunu sol-gel metodu kullanarak fiber biçimde sentezlemişler, elde ettikleri yapının XRD, FT-IR, SEM ve PL spektrumlarını kullanarak karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir [19].
- 2009 yılında V. Singh ve arkadaşları lüminesans ve EPR (Electron Paramagnetic Resonance) incelemesi ile Eu^{2+} katkılı stronsiyum alüminat fosforunun karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Tutuşma metodu ile sentezlenen fosforun XRD, SEM ve FT-IR spektrumları alınmıştır [20].

- 2009 yılında R.Meléndrez ve arkadaşları katıhal reaksiyonu metodu ile sentezledikleri $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ malzemeyi beta ışımasına maruz bırakıp oda sıcaklığından 670 K kadar değişen sıcaklıklarda lüminesans özelliklerini incelemişler ve 323 K de maksimum PLUM değerine ulaşmışlardır [21].
- 2009 yılında S. K. Sharma ve arkadaşları turuncu - kırmızı renkte yayınlama yapan Eu^{3+} ve Sm^{3+} katkılı $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ fosforunun spektral ve kinetik karakterizasyonunu yapmışlardır. Çalışmada tutuşma metodu kullanılarak sentezleme gerçekleştirilmiştir [22].
- J. Hassinen ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları çalışmada nadir toprak elementleri ile katkılanmış lüminesans materyallerin UV-VUV spektroskopisini incelenmiş ve $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{R}^{3+}$ (R:NTE) PLUM mekanizmasını oluşturan işlemleri tartışmışlardır [23].
- 2010 yılında H.N. Luitel ve arkadaşları uzun süreli kalıcı lüminesans sergileyen $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ fosforunun suya dayanımını arttırmak için yüzeyini florid ile kaplamışlar ve SEM, XRD, FT-IR, EDAX ve PL ölçümleri ile kaplanmış ve kaplanmamış örneklerin karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Lüminesans ve optik özellikleri değiştirmeden yapılan yüzey kaplaması ile fosfor parçacıkları suya ve neme karşı dayanımları geliştirilmiştir[24].
- 2006 yılında X.Luo, W.Cao ve Z. Xiao tarafından gerçekleştirilen çalışmada, katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenen SrAl_2O_4 fosforunun içindeki nadir toprak elementlerinin dağılımları incelenmiştir. Yine bor katkının ev sahibi SrAl_2O_4 sentezlenme sıcaklığını 200 °C kadar düşürdüğü ve nadir toprak elementlerinin difüzyonunu kolaylaştırdığı belirtilmiştir [25].
- 2009 yılında K. Vishista ve F.D. Gnanam tarafından gerçekleştirilen çalışmada, alümina-stronsia kompozitlerinde $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ mikroyapı geliştirilmesi araştırılmış, sol-gel metodu ile sentezlenen stronsiyum hexa-alüminat yapının özellikleri EDS (Energy Dispersive Spectra), HRTEM (High Resolution TEM), SEM ve XRD kullanılarak incelenmiştir. Lüminesans özelliklerinin incelenmediği makalede stronsiyum ve alüminyumun faz geçişleri detaylı olarak incelenmiştir [26].
- 2003 yılında J. Sanchez-Benitez ve arkadaşları, Nd ve Dy ikili katkılanmış $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ fosforların optiksel özellikleri ile endüstriyel kullanım için uzun süreli fosforesansın araştırıldığı çalışmada, farklı metotlarla hazırlanmış fosforların Raman spektrumlarını karşılaştırmışlardır. Ayrıca yardımcı katkılardan Dy nin en

uzun süreli fosforesansı verdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca makalede katıhal reaksiyonu ile sentezlenen fosforun lüminesans şiddetinin sol-gel metoduna göre daha şiddetli olduğunu bunun sebebinin, toz olarak kullanılan nadir toprak elementlerinin kristal yapılarının katıhal metodunda öğütülme dışında değişime uğramamaları olarak belirtmişlerdir [27].

- B.M. Mothudi ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları çalışmada $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ile katkılandırılmış Ca, Ba ve Sr alüminat fosforların fosforesans ve fotolüminesans özelliklerini incelemişlerdir. Monoklinik yapıdaki CaAl_2O_4 ve SrAl_2O_4 ve heksagonal yapıdaki BaAl_2O_4 tutuşma metodu ile sentezlenmiştir. XRD, SEM, EDS ve PL ölçümlerinin alındığı çalışmada Eu iyonunun farklı evsahibi materyal içindeki lüminesans özellikleri incelenmiştir [28].
- 2010 yılında C. Chang ve arkadaşları $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ matrisi içinde $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ve $\text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ parıldama ve fotolüminesans davranışlarını incelemiştir. Katıhal reaksiyonu ile sentezlenen örneklerin XRD, PL ve TSL ölçümleri alınmıştır. $\text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ kalıcı parıldama göstermezken, $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ katkılı $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ın mükemmel kalıcı parıldama gösterdiği belirtilmiştir [29].

BÖLÜM 2 KATIHAL KİMYASI

2.1. Atomlar

Alışılmış atom modeli, hızlı bir şekilde hareket eden elektronlar tarafından çevrilmiş nötron ve protonlardan oluşan küçük bir çekirdektir. Genellikle, atomik çap 10^{-10} m mertebesindeyken, çekirdeğin ki 10^{-15} m mertebesinde. Proton ve nötronlar yaklaşık olarak aynı kütleye sahiptirler (1,00728 ve 1,00867 amu ve her biri yaklaşık olarak 1800 elektronun ağırlığı kadardır). Bir nötron elektriksel olarak nötrdür, fakat bir proton, elektronun negatif yüklü olmasının tersine pozitif yüklüdür ($+1,6 \times 10^{-19}$ Coulomb). Nötr bir atomda, çekirdeğin etrafındaki elektron sayısı, çekirdekdeki proton sayısına eşittir.

Çekirdekdeki proton sayısı (atomik numara, Z) kimyasal bir elementi nitelendirir. Belirli bir elementin atomları protonlar aynı sayıya sahiptir fakat kütleleri farklı olabilir. Bir atomun atomik kütle numarası, A, N çekirdekdeki nötronların sayısı ve $A=Z+N$ şeklindedir. Bir elementi tanımlayan yalnızca Z olduğu için, aynı kimyasal elementin atomları değişik sayıda nötronlara sahip olabilir. atom numarası Z nin aynı, nötron sayısı N ve kütle numarası A ile farklılık gösteren element türlerine *izotop* denir. Bir elementin atomik ağırlığı, bir elementin doğal yolla oluşmuş çeşitli izotopların atomik kütlelerinin ortalama ağırlığıdır.

2.1.1 Çekirdek

Atom çekirdeği izole bileşen parçacıkların ağırlık toplamından daha azdır. Gerçek kütle ve bileşenler arasındaki fark, kütle farkıdır. Kütle farkı, Δm , Einstein denklemiyle, çekirdekdeki bağ enerjisiyle ilgilidir.

$$\Delta E = \Delta mc^2 \quad (2.1.)$$

Burada c ışık hızı ($m.s^{-1}$), Δm kütle farkı (kg)'dır. Nötron ve protonları birbirine bağlayan çekirdek güçleri güçlüdürler ve her bir çekirdek parçacığı için bağ enerjisi yaklaşık olarak $1,4 \times 10^{-12}$ Joule dır. En büyük çekirdek bağ enerjisi N in yaklaşık

olarak Z ye eşit olduğu atom numarası ortada olan (Fe gibi) çekirdeklerde bulunur. Proton ve nötron sayısında dengesiz bir orana sahip olan ağır çekirdekler α tanecikleri (helyum iyonları) ve β taneciklerinin ya da γ radyasyonunun emisyonuyla kendiliğinden bozunur. Bu kararsız çekirdekler *radyoaktif* olarak adlandırılır.

2.1.2. Atomlardaki Yörünge Elektronları

Nicel olarak ilk atom kuramı, bazı deneysel sonuçlara (hidrojen atomunun çizgili spektrumu) uygun olarak 1913 yılında Niels Bohr tarafından ileri sürülmüştür.

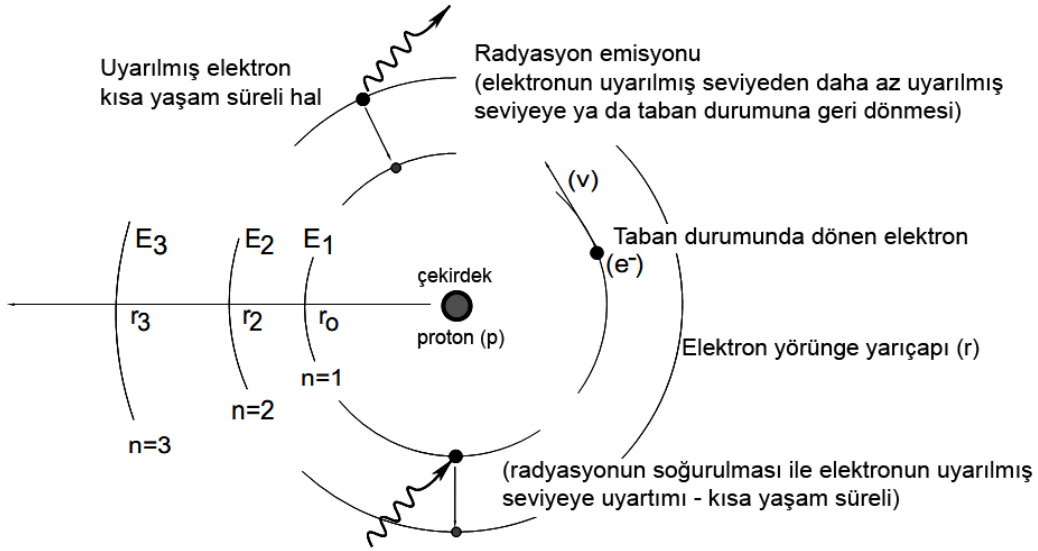
- Elektronlar sadece belirli (kuantumlu) enerji seviyelerde veya durumlardadır.
- Bu enerji seviyelerinde hareket eden elektronlar enerji yaymazlar; değişen seviyelerde, seviyeler arasındaki enerji farkına eşit bir kuantum ışıması (foton) yayınlanır.

$$E_{rad} = E_2 - E_1 = h\gamma \quad (2.2.)$$

- Atomun kararlı seviyeleri, elektronun dairesel yörüngelerdeki hareketi ile ilgilidir.
- Elektronların (mvr) açısal momentumu $\frac{h}{2\pi}$ tam katlarıdır.

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (2.3.)$$

- Elektronlara, yörünge geçişlerinde Newton mekanik yasaları uygulanmaz.



Şekil 2.1 Bohr atom modeli [30].

Şekil 2.1'de Bohr atom modelinin görünümü görülmektedir. Çekirdeklerin etrafında yarıçapları iyi tanımlanmış küresel yörüngeler ile yörüngedeki elektronlar görülmektedir. Yörünge boyunca dönen elektronların açısal momentumu yukarıda belirtildiği gibi, n (temel kuantum sayısı) pozitif bir tamsayı varsaydığımızda

$n \times \frac{h}{2\pi}$ belirli değerleri kabul edebilir yani $n=1,2,3,4,...$ olabilir [30].

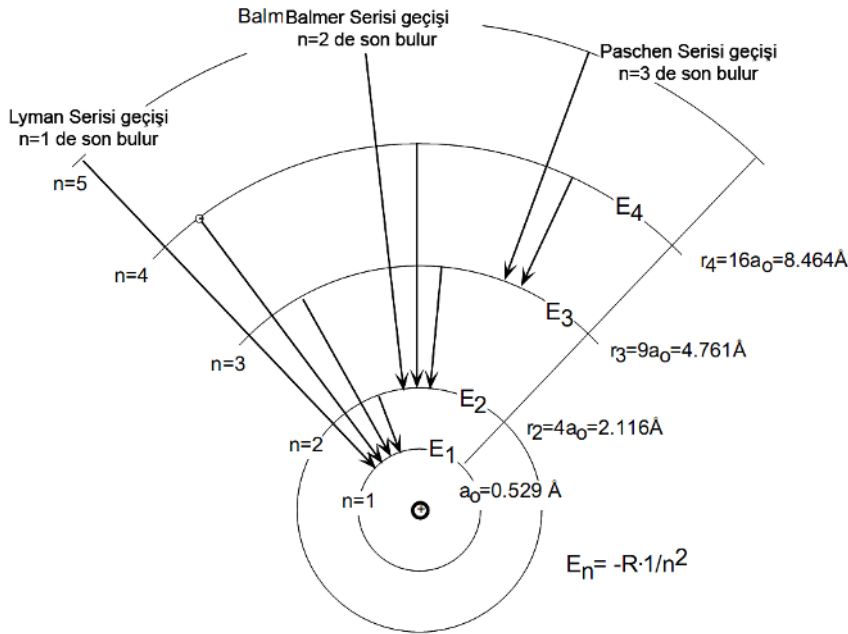
2.1.3. Çok Elektronlu Sistemler

Bohr atom modelinin sınırlamaları kuruluşundan kısa süre sonra ortaya çıkmıştır. Örneğin, Bohr atom modeline göre uranyum atomu 92 elektronik yörüngeye sahip olması gerekir ve bu deneysel gerçeklerle bağdaşmayan bir büyüklüktür. Bohr modeline ilk değişiklikleri yeni kuantum koşullarını ekleyen Sommerfeld tarafından yapılmıştır. Bireysel keskin spektral çizgilerin manyetik alan uygulandığında birkaç çizgiye (λ nın hafifçe değiştiği) ayrıldığını (Zeeman etkisi) dikkate alarak, Bohr atom modelini, yörünge kuantum numarası (l) olarak adlandırılan ek bir kuantum numarası ile elektronik küresel yörüngelerin (orbital ya da kabuk) her biri farklı dışmerkezliliğe (eksantirik) sahip alt yörüngelere (orbit) ayırmıştır. Alt yörüngelerin, harici bir manyetik alan içinde belirli eksensel yönelimlerini kontrol eden manyetik kuantum sayısı (m). Elementlerin gözlenen manyetik davranışını açıklamak için ek bir kuantum numarasına ihtiyaç vardır (Uhlenbeck), spin kuantum sayısı (s).

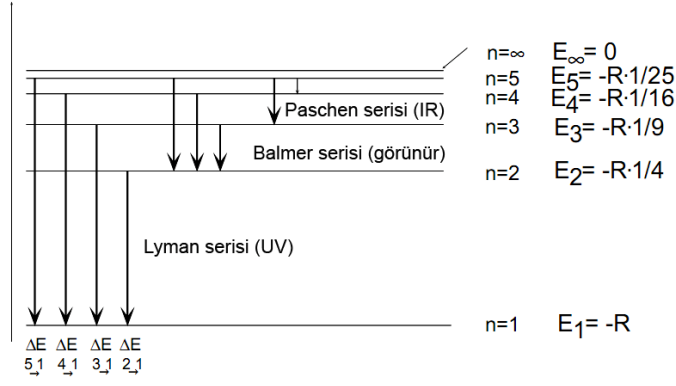
Bohr - Sommerfeld'in kuantum teorisine göre, elektronlar bir atom çekirdeğinin etrafında her biri kuantum numarası olarak adlandırılan dört numaraya iyi tanımlanmış yörüngelerde hareket ederler. Çekirdeğe yakın bir yörüngede hareket eden bir elektron dış yörüngedeki elektrona göre daha büyük (negatif) enerjiye sahiptir. Bu nedenle, enerji dış yörüngeden iç yörüngeye geçiş sırasında açığa çıkar (radyasyon olarak). Açığa çıkan elektromanyetik radyasyon *foton* adı verilen *kuanta* dan oluşur. Yayılan elektromanyetik radyasyonun yani fotonun enerjisi iki yörünge arasındaki enerji farkından açığa çıkar. Frekans γ ve dalga boyu λ olmak üzere:

$$E_{foton} = E_2 - E_1 = h\gamma = h(c/\lambda) \quad (c = \lambda\gamma) \quad (2.4.)$$

Burada h Planck sabitidir, E_2 ve E_1 dış ve iç yörüngelerin enerjileridir ve c ışık hızıdır. Uyarılmış bir atom tarafından yayılan foton frekansları veya radyasyon dalga boyları spektrometre aracılığıyla gözlenerek elektron enerji düzeyleri arasındaki enerji tespit edilebilir. Şekil 2.2. de bir gaz boşalma tüpünde elektrikle uyarılan hidrojen atomları tarafından yayınlanan radyasyonun dalga boylarından elde edilen enerji seviyeleri değerleri görülmektedir.



Şekil 2.2. Atomik hidrojenin optik spektrumu ile ilgili enerji geçişleri,



Şekil 2.2 (devamı). Atomik hidrojenin optik spektrumu ile ilgili enerji geçişleri [30].

Bir atomdaki elektronların enerjilerini ve uzaysal yerini belirtmek için dört kuantum numarası gereklidir. "Temel kuantum numarası", n , çekirdek etrafındaki belirli elektron altyörüngelerin bulunduğu kabuğun boyutunu tanımlar. n değeri tam sayı değerlerle sınırlıdır: $n = 1, 2, 3, \dots$ vb. n nin bir değeri ($n = 1$) elektronun en düşük enerji durumunda bulunduğunu ve yörüngesinin mümkün olduğunca çekirdeğe yakın olan, içteki kabukta olduğunu belirtir. Sırasıyla artan daha yüksek enerji durumları gösterilir. $n = 2, 3, \dots$

En dıştaki yörünge elektronun temel kuantum numarası belirli bir atomun çapını belirlediği açıktır. Kolaylık sağlamak için sıklıkla $n = 1, 2, 3, 4$ gibi elektronik kabukları belirtmek için harfler kullanılır. Harf gösterimi :

$n = 1 = K$ kabuğu

$n = 2 = L$ kabuğu

$n = 3 = M$ kabuğu vb.

İkinci kuantum numarasına (l), yörünge açısallık veya azimutal kuantum numarası denir. Bu kuantum sayısı küçük bir genişletme içerir, yörüngedeki elektronlarının ve enerjilerinin açısallık momentumunu belirler. " l " sadece $l = 0$ ile $l = n-1$ (n temel kuantum sayısıdır) arasında tam sayı değerlerini alabilir. Buna göre, $n = 1$ (K kabuğu) için l sadece 0 değerini kabul eder. Kolaylık sağlamak için, ikinci kuantum numarasına karşılık, belirli bir kabuktaki elektronik durumu belirtmek için harfler kullanılır.

$$l = 0 = s \quad l = 1 = p \quad l = 2 = d \quad l = 3 = f$$

$l = 0$ olan bir elektron ile bir kısaca s – kuantum durumunda (bir s – elektronu demektir), $l=1$ olan p – durumunda şeklinde harf kodlarıyla da verilebilir. Böylece temel kuantum sayısı $n = 3$ ve yörünge açısai kuantum numarası $l = 1$ olan $3p$ elektronudur. (M kabuğundaki elektron p yörüngesi.)

Manyetik kuantum sayısı olarak adlandırılan üçüncü kuantum sayısı (m), belirli bir kabukta l ile belirtilmiş herhangi bir yörüngenin izinli uzamsal yönelim (dejenerasyon) sayısını kontrol eder. (Aynı enerjinin dejenere - enerji yarılması halleridir. l ile tanımlanan herhangi bir orbital için toplam yörüngesel yönelim sayısı $(2l + 1)$ dir ve l nin değerine göre m in alabileceği değerler $(l - 1), (l - 2), \dots, 0, -1, -2, \dots, -l$ biçimindedir. $l = 0$ olan bir elektronik durumda m sadece 0 olabilir ve bu yüzden uzayda hiçbir yönelime sahip değildir. Diğer bir taraftan, p – hali ($l = 1$ olması durumunda) $-1, 0, +1$ m değerlerini sağlar. Ortaya çıkan üç tane olası yönelim birbirine diktir.

İlk üç kuantum sayıları (n, l ve m) atomik elektron yörüngelerini tanımlar. Bu kuantum sayıları sırasıyla yörüngelerin çapı, şekli ve uzaysal yönelimi ile ilgilidir. Dördüncü kuantum numarası olan s , (elektron spin kuantum numarası diye adlandırılır) elektron için yörünge elektronik spin yönün belirleyicisi olarak yorumlanabilir. " s " $+\frac{1}{2}$ ya da $-\frac{1}{2}$ değerlerini belirtebilir. İşaretlemelelerde, pozitif $s \uparrow$ olarak, negatif $s \downarrow$ olarak gösterilir.

Atomların elektronik durumları hakkında verilen bilgileri kısaca özetlersek. Bir atomdaki herhangi bir elektron dört kuantum numarası ile tanımlanır :

- n baş kuantum sayısı, sıfır dışında herhangi bir pozitif tamsayı değeri olan temel kuantum numarasıdır. (Pratikte, ağır çekirdeklerin kararsızlığı nedeniyle, n 7 den fazla olan atomlar bilinmektedir.)
- l yörünge açısai kuantum sayısı, sıfırı da içeren n den daha az pozitif değere sahip olan tam sayısıdır.

$$0 \leq l < n$$

- m manyetik kuantum sayısı, l 'ye eşit ya da daha az olan, sıfırı içeren pozitif ya da negatif tamsayı değerleri alabilir.

$$-l \leq m \leq +l$$

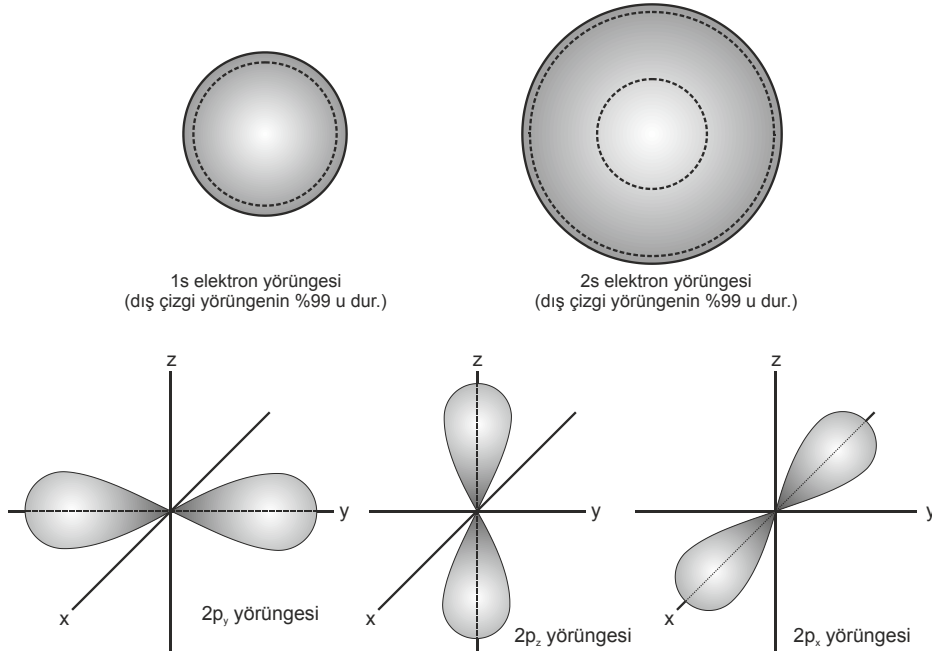
- spin kuantum sayısı s , $+1/2$ ve $-1/2$ olan iki değerden birini alabilir.

$$s = \pm 1/2$$

Önemli bir kural olan Pauli ilkesi, çoklu elektronik sistemlerdeki elektronik durumların karakterizasyonu için bu kuantum kurallarının kullanılabilmesini sağlar. Herhangi bir atomda hiçbir iki elektronun aynı dört kuantum numarasına sahip olamayacağını belirtir. Bu ilkeden, her elektronik yörüngedeki bir elektron için $+1/2$ ve diğer elektron için $-1/2$ olan spin kuantum numarasından farklılık gösteren en çok iki elektronu olabileceği anlaşılmaktadır.

Daha faydalı bir gerçek şudur ki genellikle elektronik yapıların anlaşılmasını kolaylaştırır (kısaca belirtilen istisnalar dışında). Çok elektronlu atomların elektronları, Pauli dışarlama ilkesiyle tutarlı olan en düşük m , l ve n kuantum sayılarının ilk olarak seçildiği kuralını takip eder (Spin kuantum sayıları için $+1/2$ değerleri $-1/2$ değerinden önceliklidir). Bu kural, yörüngelerin en düşük enerjilerine karşılık gelen kuantum sayılarının dolduğu sistemlerde artık uygulanamaz. Bir atomun elektronik halinin oluşması, elektronların ilk önce en düşük enerjili yörüngelere yerleştirilmesi ile elde edilir (*Aufbau* ya da *inşaat ilkesi*).

Gezegen modeline dayanan eski kuantum teorisinin tersine, dalga mekaniği (Schrödinger dalga denklemi) atomun kesin yarıçaplı yörüngelerde hareket eden elektronlara sahip bir parçacık olarak kabul edilemeyeceğini belirtir. parçacık yerine, bir elektronun belirli mekansal konumlarda olma olasılığı vardır. Dolayısıyla, bir elektronun konumu en iyi şekilde elektron bulutu diye adlandırılan olasılık yoğunluk dağılımı biçiminde tanımlanır. Olasılık dağılımın mekansal simetrisi atomun elektronik haline bağlıdır. Elektron bulutu s – elektronları için küresel olarak simetrik fakat p – halindeki elektronlar için daha karışıktır. Bu dağılımların $1s$, $2p$ elektronları için örnekler Şekil 2.3'te görülmektedir.



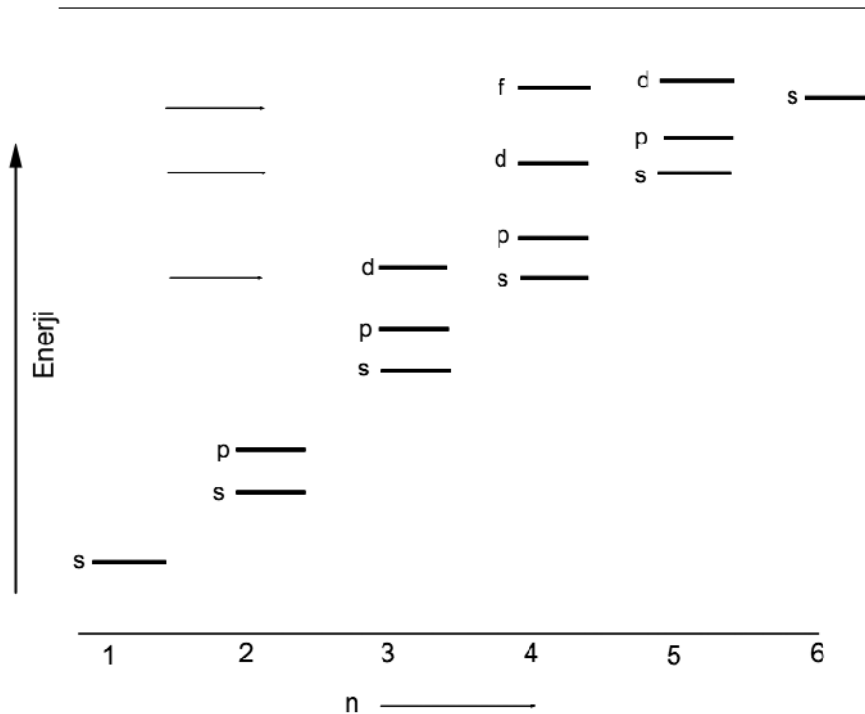
Şekil 2.3. Dalga mekaniğini temel alan elektron yörünge biçimleri [30].

2.1.4. Enerji Seviyeleri ve Aufbau İlkesi

Fazladan elektron içeren bir Hidrojen atomunu göz önüne alırsak, elektronluluk için çekirdeğin yükü +1 olmalıdır. Yörüngedeki elektron (taban durumunda mümkün olan en düşük seviyede, en yüksek kararlılık durumundadır) için elde edilen n , m ve l deki en düşük kuantum numaralarına sahip olacaktır. $n = 1$; böylece $l = 0$ ve $m = 0$; ayrıca $s = +1/2$ dir. Helyum atomunun iki elektronunda, bir elektron hidrojendeki elektron gibi aynı kuantum numaralarına sahip olacaktır ve diğer elektron $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$ ve $s = -1/2$ kuantum numaralarına sahip olacaktır. Atom numarası 3 olan element (lityum), helyum elektronları gibi aynı kuantum numaralarıyla iki elektrona sahip olacaktır. Bu iki elektrona ek olarak $n = 2$, $l = 0$, $m = 0$, $s = +1/2$ kuantum numaraları alan üçüncü bir elektron olmalıdır [üçüncü elektron için $n=2$ olmalıdır çünkü ($n=1$, $l=1$) veya ($n = 1$, $l = 0$, $m = 1$) veya ($n = 1$, $l = 0$, $m = -1$) gibi durumlarda izin verilmez.].

Benzer olarak, atom numarası 4 olan berilyumdaki ek elektronun kuantum sayıları $n = 2$, $l = 0$, $m = 0$, $s = -1/2$ dir. Atom numarası 5 olan bor'un elektronu $n = 2$, $l = 1$, $m = -1$, $s = +1/2$ vb. değerlere sahiptir.

Artan atom numarasıyla yörüngelerin dolumu için Aufbau ilkesi uygulanırsa, şimdiye kadar temel kuantum numaralarındaki gibi aynı sırayla takip eden elektronların enerji eğilimi anlaşılmaktadır; ardışık elektron kabukları artan atom numarası ile dolmaktadır. Bu kavram her durumu kapsamaz. Örneğin, kuantum numaraları $n = 3$, $l = 2$ (çeşitli m değerleri) olan elektronlar $n = 4$, $l = 0$ olan elektronlardan daha yüksek enerjilere sahiptir. $n = 4$ ve daha yüksek değer aldığı anda başka inversiyonlar (devrik yapı) oluşur. Aufbau ilkesindeki bu açık kurallara ayrılıklar, ardışık kabuklardaki yörüngelerin enerjisel üst üste binmesinin sonucu, geçiş elementleri olarak adlandırdığımız kısmi kabuk dolgusuna sahip element gruplarının oluşmasına neden olur. Gruplar, atomların en dıştaki elektron kabuk konfigürasyonları ile karakterize edilir (küçük istisnalar haricinde) bu yüzden, elementler 2 – 18 arasında artan atom numaralarıyla sıradan kabuk dolumu sergileyerek özelliklerinde beklenen değişiklikleri gösterirler. Çeşitli yörüngelerin n nin arttığı kabuklardaki enerji seviyeleri şematik olarak Şekil 4'te gösterilmiştir. Tablo 2.1'de de yörüngelerin alabileceği elektron sayıları görülmektedir.



Şekil 2.4. Çok elektronlu nötral atomlarda yörüngelerin bağıl enerjileri. Elektronlar daima en düşük mümkün enerjili durumları işgal edecektir. Bu duruma örnek olarak, artan atom numarasıyla birlikte 4s durumu 3d durumundan daha önce dolacaktır [30].

Aufbau ilkesi uygulamasındaki bir başka faktör, atomlardaki elektronların belirli yörüngelerin (m kabuğu) ilk başta birer birer dolması eğilimini belirten *Hund Kuralıdır*. (Çiftlenmemiş spinler için spin kuantum numarası $+1/2$ ye eşittir.) kabukta belirli bir l değeri için sadece tüm m seviyeleri tek elektronla dolduktan sonra m seviyesinde elektron çiftlenmesi gerçekleşir. Böylece karbon atomunun (atom numarası 6) ekstra elektronu için $n = 2, l = 1, m = -1, s = -1/2$ yerine $n = 2, l = 1, m = 0, s = +1/2$ kuantum sayılarına sahiptir. Enerji inversiyonunun ve Hund Kuralının etkileri atom numarası 18, 19, 20 ve 21 elementlerinin elektronik konfigürasyonu düşünüldüğünde çok açıktır.

Halen kullanılmakta olan gösterim, atomlardaki elektronlar tarafından işgal edilen enerji seviyelerinin (ve dalga fonksiyonun) belirlenmesinde en uygun yol değildir. Daha bilgilendirici yol aşağıdaki gösterildiği gibi, temel kuantum numarası ilk olarak verildiği, yörünge açısız kuantum numarasını gösteren konvansiyonel harf ile gösterilerek bu harfe üst simge olarak l , elektronların sayısının azimutal kuantum numarasıyla bulunduğu gösterimdir. Hidrojenin elektronik temel durum kodu $1s^1$, helyumun $1s^2$, lityumun $1s^2 2s^1$, berilyumun $1s^2 2s^2$, borun $1s^2 2s^2 2p^1$ vb. (Şekil 5) Manyetik kuantum sayısının belirtilmediğini görülmektedir, fakat bu sadece $m = -1$ olduğunda p_x , $m = +1$ olduğunda p_y ve $m = 0$ olduğunda p_z yazılarak yapılabilir. Benzer kodlar d ve f seviyeleri için de vardır. Bu durumda Hund Kuralı gerekmeyeceği göz önüne alındığında genellikle bu tür alt simgeler belirtilmez.

Tablo 2.1. s,p,d ve f yörünge setleri tablosu [30].

Yörünge Tipleri	Yörünge kuantum numaraları	Set içinde bulunan yörünge sayısı	Yerleştirilebilen elektron sayısı
s	$l=0; m=0$	1	2
p	$l=1; m=1,0,-1$	3	6
d	$l=2; m=2,1,0,-1,-2$	5	10
f	$l=3; m=3,2,1,0,-1,-2,-3$	7	14

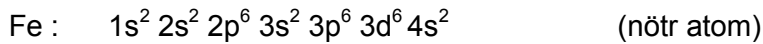
Elektron numaralarının herhangi bir s , p , d ve f seviyelerinde sınırlı olduğu hatırlanması gereken önemli bir gerçektir : Bilindiği gibi spin numaraları $+1/2$ ve $-1/2$ olan maksimum iki elektron vardır, p seviyeleri için, l birdir ve bu yüzden 3 tane m değeri ($+1, 0, -1$) vardır, her iki elektronun spin numarası $+1/2$ ve $-1/2$ olduğunda, herhangi bir yörünge sisteminde altı p elektronu yerleştirilebilir (Tablo 2.1).

2.1.5. İyonlaşma Potansiyeli (İyonizasyon)

İzole atomlardan, elektronların bombardımanı ya da ısıyla elektronlar kopartılabilir. İzole bir atomdan en zayıf bağlı (en dıştaki) elektronu koparmak için gerekli olan enerji *iyonizasyon* ya da *iyonlaşma enerjisi* olarak bilinir. Bu enerji bazen Joule bileşenleriyle listelenir. İyonizasyon enerjileri daha sıklıkla iyonizasyon potansiyeli olarak bilinir. İyonizasyon potansiyeli, durgun halden atomun dıştaki elektronun kopartılması için yeterli olan kinetik enerjiye sahip elektronun hızlandırıldığı potansiyeldir. Bu potansiyel hidrojen atomu için 13.595 Volt dur. Ayrıca protona bağlı (negatif) elektron enerjisi, 13.595 Voltluk potansiyelle hızlandırılan bir elektronun enerjisine eşit olduğunu söyleyebiliriz. İlk iyonizasyon enerjisi, elementlerin periyodik cetvelinde verilmektedir.

Asal ya da soygazların bazı en yüksek iyonizasyon potansiyeline sahip olduklarını vurgulamak önemlidir. Bu, bu elementlerin kararlı konfigürasyonlarının bir kabuğu ya da alt kabuğunu doldurmak için yeteri kadar elektrona sahip olduğu gerçeğini yansıtır. Diğer bir taraftan, alkali metal (Li, Na, vb.) atomlarının iyonizasyon potansiyeli düşüktür, 3.89 eV ile en düşük iyonlaşma potansiyeline sahip olan element Cs metalidir. Sebebi, alkali metal atomları asal gaz atomlarının kararlı elektronik yapısının ötesinde bir tek dış s – elektronuna sahiptir. Sonuç olarak yeni dış kabuğa ait tek elektron kolay bir şekilde koparılabilir (Bu atomların ikinci ve ardışık potansiyelleri gittikçe artarak, daha da büyür).

Kimyasal ve fiziksel açıdan atomun izole veya birleşmiş olması gibi nötr ya da iyonize olmasının da birbirinden farklı karakteristikler göstermesine öncelik ettiği görülür. Daha önce nötr atomlarda kullanılan gösterimi iyonların elektronik yapıları için kullanabiliriz. nötr demir atomu ve iki demir iyonunun elektronik konfigürasyonu aşağıda gösterilmiştir.



2.1.6. Elektron İlgisi

Kaybetmenin yanı sıra bazı atomlar elektron kazanmak eğilimindedir. Atomların bir diğer atoma nasıl bağlandığının önemine "kimyasal bağların doğası" bölümünde detaylı olarak değinilecektir. Bir elektron çıkarılması her zaman enerji harcamayı gerektirir, bir atom tarafından ekstra elektronun kabul edilmesine de genellikle enerjinin serbest bırakılması eşlik eder. Bir elektronun yakalanmasında açığa çıkan enerji miktarı *elektron ilgisi* (ilk elektron afinitesi) olarak adlandırılır. Periyodik tablonun solundaki elementler (metaller) ve en sağında bulunan asal gazlar düşük elektron ilgisine sahipken, metal olmayan elementler yüksek elektron ilgisine sahiptir. Özellikle halojen atomların (F, Cl, ...) yüksek elektron ilgisi, bu elementlerin asal gazın kararlı olmasını sağlayan elektronik yapısından bir elektronunun eksik olmasından kaynaklanır. Ek bir elektron alarak, kararlılığını artırır. Ek elektron, elektronu eksik olan yörüngeye gider ve böylece kararlı s^2p^6 , oktet konfigürasyonu ortaya çıkar.

Tablo 2.2. Atomik elektron ilgisi tablosu [30].

Atom	Yörüngesel elektronik konfigürasyon	Elektron ilgisi (eV)	Anyonun yörüngesel elektronik konfigürasyonu
H	$1s^1$	0,756	(He)
F	(He) $2s^22p^5$	3,45	(Ne)
Cl	(Ne) $3s^23p^5$	3,61	(Ar)
Br	(Ar) $4s^23d^{10}4p^5$	3,36	(Kr)
I	(Kr) $5s^24d^{10}5p^5$	3,06	(Xe)
O	(He) $2s^22p^4$	1,47	(He) $2s^22p^5$
S	(Ne) $3s^23p^4$	2,07	(Ne) $3s^23p^5$
Se	(Ar) $4s^23d^{10}4p^4$	(1,7)	(Ar) $4s^23d^{10}4p^5$
Te	(Kr) $5s^24d^{10}5p^4$	(2,2)	(Kr) $5s^24d^{10}5p^5$
N	(He) $2s^22p^3$	(-0,1)	(He) $2s^22p^4$
P	(Ne) $3s^23p^3$	(0,78)	(Ne) $3s^23p^4$
As	(Ar) $4s^23d^{10}4p^3$	(0,6)	(Ar) $4s^23d^{10}4p^4$

2.1.7. Atomik Boyut

İzole bir atomun çap ve hacmini tanımlamak zordur, çünkü atomun elektron bulutu modelinde, olası yoğunluk dağılımı teorik olarak sadece sonsuzda sıfıra ulaşır. Bununla beraber, elektron yoğunluğu çekirdekten kısa bir mesafe uzaklıkta hızlı bir şekilde düşer. Örneğın, hidrojen atomunda elektron yoğunluğu çekirdekten $1,2\text{\AA}(1,2 \times 10^{-10})$ uzaklığında sıfıra yakındır. Atomik boyutu tanımlama problemi moleküllerde ve katılarda, kırınım teknikleri kullanılarak atomlar arası mesafelerin hassas ölçülebilmesiyle basitleştirilmiştir. H_2 molekülünde atom çekirdekleri arasındaki mesafe sadece $0,72\text{\AA}$ dur. Bu durumda, hidrojen atomunun yarıçapı $0,37\text{\AA}$ olmasına rağmen, H_2 molekülünün çapı hidrojen atomun çapından dört kez daha büyüktür.

Atomik yarıçapın, atomun izole ya da diğeri atomlarla bileşik olmasına bağılı olduğu açıktır. İzole atomun yarıçapı *van der Waals yarıçapı* olarak adlandırılır. Eğer atom bir molekülde bağılı ise *kovalent yarıçap*, metalde bağılı olan atom için *metalik yarıçap* olarak adlandırılır. Bazı elementlerin van der Waals, kovalent ve metalik yarıçapları elementlerin periyodik tablosunda listelenmiştir (Ek 1). Pozitif iyonların (katyon) yarıçapı ve negatif iyonların (anyon) olmasına göre van der Waals yarıçapında farklılık görülür.

2.2. Kimyasal Bağların Doğası

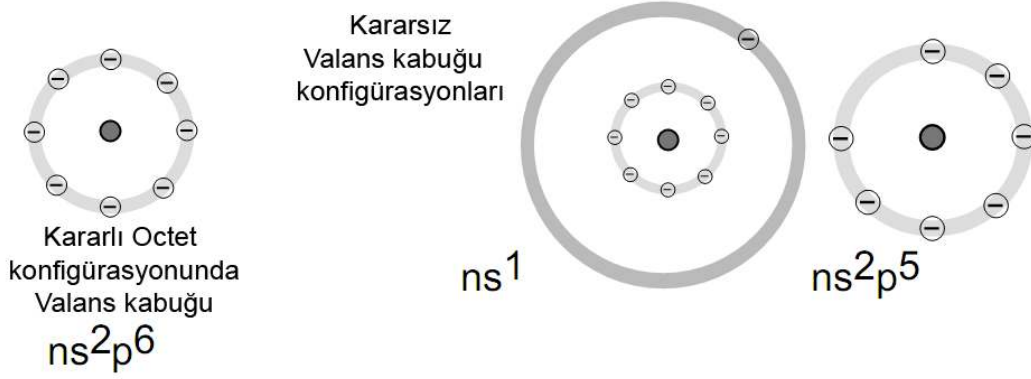
İki atom arasındaki kimyasal bağıın oluşması için sistem (iki atomun) enerjisinde net bir düşüş olmalıdır. Elektronik yeniden yapılanmalarla üretilen iyonlar ya da moleküller, atomların etkileşiminden (bağı oluşumundan) öncesine göre daha düşük enerji seviyesinde olmalıdırlar.

Her bir elementin atomları farklı elektronik yapılaraya sahip olması nedeniyle, kimyasal bağların eşitliliğı hayli fazladır ve komşu atomların bağı üzerindeki etkileri artar. Bağı oluşum türleri her biri bağlanma türünü gösteren iki temel çeşitte sınıflandırılır. Bu bağı türleri elektrovalent (ya da iyonik) bağı ve kovalent bağı diye adlandırılır. İyonik bağı bir atomdan diğeri atoma bir ya da daha fazla elektronun transfer edilmesiyle ortaya çıkar. Kovalent bağı atomlar arasındaki iki ya da daha fazla atomun paylaşılmasıyla ortaya çıkar. Bu modeller sınırlı durumları gösterdiği için, oğru gerçek bağı türü bu iki uç nokta bağı türü arasındadır.

Bu modelleri detaylı bir şekilde açıklamadan önce atomların elektronik yapıları ve kimyasal reaktiviteleri arasındaki ilişkiyi dikkate almak gereklidir. Asal gazlar (periyodik cetvelde VIII grubu), diğer elementlere göre kimyasal bağlara en dayanıklı elementlerdir yani elektronik yapılanmalara karşıdır. Bu nedenle asal gazların kararlılık nedenlerini gözden geçirmek faydalı olacaktır. Tüm asal gazlar tamamıyla dolu alt kabuklardan oluşan elektronik yapılara sahiptirler. Helyum dışındaki asal gazların en dıştaki kabuğunda (ya da valans) sekiz elektron vardır ve s ve p alt seviyeleri (ns^2p^6) tamamıyla doludur. Helyumun elektronik yapısında 1p alt seviyesi olmadığı için diğer asal gazların yapısına eşit olan $1s^2$ elektronik seviyesine sahiptir. Asal gazlar yüksek iyonlaşma enerjisine sahiptirler çünkü en yüksek enerjiye sahip olan alt seviyede bulunan her elektron, aynı seviyedeki diğer elektronlar tarafından perdelenmediği için çekirdek kuvvetlerine maruz kalmaktadır. Her elektron çekirdek üzerinde yüksek pozitif yükü "görür" ve bu yapıdaki atomdan elektronu çıkarmak için yüksek miktarda enerji gereklidir. Asal gazlar çok düşük elektron ilgisine sahiptir. Çünkü eklenen her elektron önemli ölçüde yüksek enerji seviyesine yerleşmelidir. Asal gazların elektronik yapıları hem elektronları vermeye, hem de kazanımındaki değişikliklere özellikle dirençlidir, öte yandan diğer elementlerin atomları asal gaz konfigürasyonunda daha az veya daha çok elektronlarla kısmen asal gaz yapısı sağlamak için elektronları kazanmaya ve kaybetmeye eğilimlidir.

2.2.1. İyonik Bağ

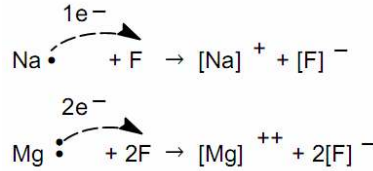
İyonik bağ bir atomdan diğer atoma bir ya da daha fazla elektronun transfer edilmesiyle oluşur. İlk olarak asal gaz yapısından çok az farklılık (1,2 ve 3 elektron) gösteren elektronik yapıya sahip olan atomları incelersek. Bunlar I, II ve III Grup temsilci elementleri komşu asal gazdan sırasıyla 1,2,3 elektron daha fazla olan ve komşu asal gazdan yine sırasıyla 3,2,1 elektron daha az olan V, VI ve VII gruptaki elementleri periyodik tabloda temsil eder.



Şekil 2.5. Kararlı ve kararsız kabuk konfigürasyonu [31].

I, II ve III. Grup elementleri dıştaki 1, 2, 3 valans elektronlarının kaybıyla asal gazın elektronik yapısını oluştururlar. Sonuç da pozitif yüklü iyonlar oluşur. Benzer şekilde, V, VI ve VII grup elementleri asal gaz elektronik yapısını oluşturabilmek için dış değerlik seviyesine elektronların transferi gerekir (negatif yüklü iyonların oluşumu).

elektron kaybeden element ve elektron kazanan element arasında elektron transferi ile oluşmuş bileşikler, iyon adı verilen zıt yüklü elementler arasındaki elektrostatik etkileşim ile bağ kurarlar. Meydana gelen bu bağ yapısı *iyonik bağ* (elektrovalent bağ) olarak adlandırılır. Bir elementin *değerlik numarası*: iyonik bağ oluşturulduğunda, atomik durumdan iyonik duruma geçerken elementin kazandığı ya da kaybettiği elektronların sayısı ile verilir.

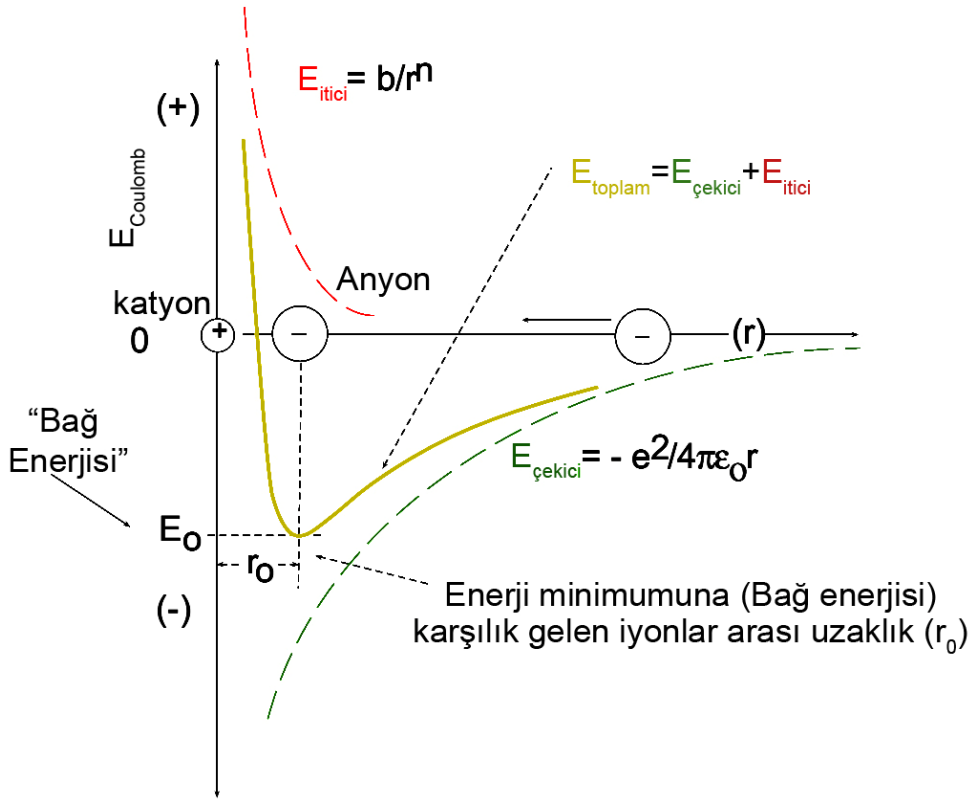


[Na•] gösteriminde nokta, konfigürasyonunun en dıştaki fazla elektronu gösterir (valans elektronu olarak adlandırılır).

İyonik (elektrokovalent) bağın stokiyometrik formülü nötr toplam veren pozitif ve negatif iyonların oranını yansıtır. Bu yüzden iyonlar Na^+ ve F^- formülü NaF olan bir bileşik oluştururlar. Çünkü bu iyonlar birebir yüklüdür ve kompozisyonda birebir oranında bulunur. Magnezyum nitrit, Mg^{2+} ve N^{3-} den oluşan Mg_3N_2 formülüne sahiptir çünkü sadece bu oluşum elektro nötrlüğü temsil eder.

İyonik Bağların Enerjisi

İyonik bağ, neredeyse tamamıyla elektrostatik doğası sebebiyle incelenmesi en kolay kimyasal bağ türüdür. Bağ enerjisi, reaksiyona giren çiftlerin birbirine yaklaşmasıyla ilişkilidir. Bu durum en iyi, bir iyonun konumunun sabit (örneğin katyon) diğer iyonun ona doğru yaklaştırılması ile incelenebilir (Şekil 2.6.). Anyon, katyona yaklaştıkça E enerjisi $e^2 / 4\pi\epsilon_0 r$ ile ifade edilen Coulomb yasasına göre azalır. İki zıt yüklü iyonların birbirine yaklaşmasıyla, dıştaki elektronik kabukları etkileşime geçerler ve kabuklar birbirinin içine geçtiğinde itici güç aktif olur. İtici güç (E_{itici}) $+b/r^n$ ile artar ve $+$ yüklü iyonunun hemen yakınında aktif olur; fakat bu konumdan sonra hızlı bir şekilde artar.

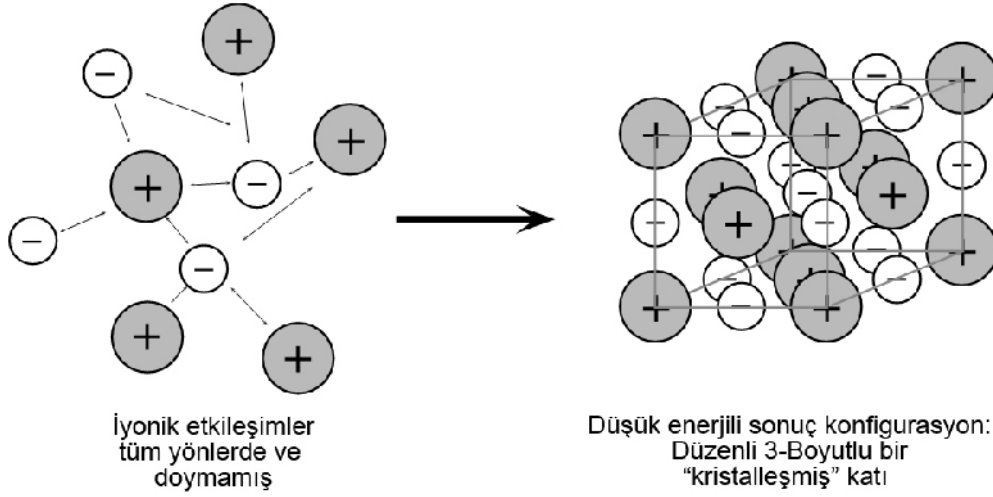


Şekil 2.6. İyonik bağın enerjisi [32].

Çekici ve itici güçlerin etkisi altındaki iki iyon, bu kuvvetlerin birbirini dengelediği mesafede birbirlerine yaklaşabilirler. Bu mesafeye denge konumu (r_0) denir ve e =elektronik yük, ϵ_0 =elektiriksel geçirgenlik ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m) ve (b) bir sabit olmak üzere,

$$E_{Coulomb} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} + \frac{b}{r_0^n} \quad (2.5.)$$

Yukarıdaki açıklamalarda tanımlanan minimum enerjili konfigürasyon denge konumunda bulunan iyonlar için geçerli olacaktır. denge konumunun dışında yer alacak herhangi bir iyon daha yüksek enerjili konfigürasyonda olacağından iyonik bağ, katyon ve anyonun oldukça periyodik tekrarlandığı düzenli bir yapıya sahip cisim oluşmasına neden olur. Bu şekilde düzenlenmiş cisimler *kristalleşmiş katı* veya sıklıkla *katı* diye adlandırılır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Kristalleşmenin oluşumu. Düzenli cisim (katı), enerjiyi azaltmaya yönelik bir araya gelmiş iyon etkileşiminin doğrudan sonucudur [32].

İyonik bileşenlerinden bir mol katı iyonik kristal oluşumuyla ilgili toplam enerji değişimi,

$$E_{kristal} = -\frac{M N_A e^2 (Q_1 Q_2)}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (2.6.)$$

ile verilir. Burada M = Madelung sabiti, katı içindeki iyonların belirli geometrik düzenlenmeleri için çoklu etkileşimlerini yansıtır). N_A =Avagadro sayısı Q=her bir iyon için yük sayısı, r_0 = iyonların ayrılma mesafe dengesi ve n = itici üsttür. İyonik katılar çoğunlukla, tahmin edilebilir temel özelliklere sahiptirler:

- Atomik düzenlemeler; iyon boyunun oranı, iyonların yük oranı ve onların elektronik yapısının fonksiyonudur.
- Elektriksel ve ısı iletkenliğinin düşük olması beklenir. Çünkü oluşan yüksek kararlıdaki oktet biçimi, iletme katkıda bulunmayan bağlı elektronlarla sonuçlanır. (elektronların üst seviyelere çıkabilmesi için geçmeleri gereken büyük bir "yasak enerji" aralığı vardır.)

- Optik olarak, iyonik katılar çoğunlukla şeffaftır, ya da elektronların oktet kararlılığı ve makro ve mikro kristalleşmeyi yansıtan yarı saydamdır.
- Kaynama noktaları yüksek ve katyonların ve anyonların elektronik yüklerinin artmasıyla birlikte kaynama noktası da artar.
- İyonik katılar genellikle sert ve kırılıgandır.

2.2.2. Kovalent Bağ

Dalga Mekaniği Kavramı ve Sonuçları

1924 yılında L. De Broglie hareket halindeki tüm cisimlerin dalga özelliklerine sahip olduğu hipotezini geliştirdi ve bu durumu parçacık dalgaboyu olarak nitelendirdi.

$$\lambda p = h/mv \quad (2.7.)$$

Burada h planck sabiti, m cismin kütlesi ve v ise hızdır. 1927 yılında Davidson ve Germer tarafından elektronların aynı elektromanyetik dalgalar gibi kristal örgüler tarafından kırınıma uğradığını gösterdikleri zaman bu hipotezi deneysel olarak ispatladılar. Maddenin ikili doğasının önemli bir sonucu 1927 yılında W. Heisenberg tarafından bulunan belirsizlik ilkesidir. Bu ilke, hareket halindeki parçacığın pozisyonunu ve momentumunu aynı zamanda bilmenin imkansız olduğunu belirtir.

$$(\Delta p_x)(\Delta x) \geq h \quad (2.8.)$$

Belirsizlik ilkesi, eğer parçacığın enerjisi yüksek doğrulukla ölçülebiliyorsa, parçacığın konumu yüksek derecede belirsizdir. Eğer elektronlar Bohr-Summerfeld in varsaydığı gibi basit yörüngeleri işgal etselerdi, belirsizlik ilkesine aykırı olarak herhangi bir anda momentumu ve konumu tam olarak belirlenebilmelidir. Heisenberg e göre elektronun enerjisi yüksek bir hassasiyetle belirlenebiliyorsa (spektral çizgilerin keskinliği ile), elektronun konumu sadece belirli bir yerde bulunma olasılığı cinsinden tanımlanabilmektedir. Yörüngedeki elektrondan, onun dalga özelliklerine, enerjisi ile ilgili Schrödinger dalga denkleminin çözümlerinden elektronun doğasına ait *olasılık yoğunluğu* ve *elektron bulutu* kavramları ortaya çıkmıştır.

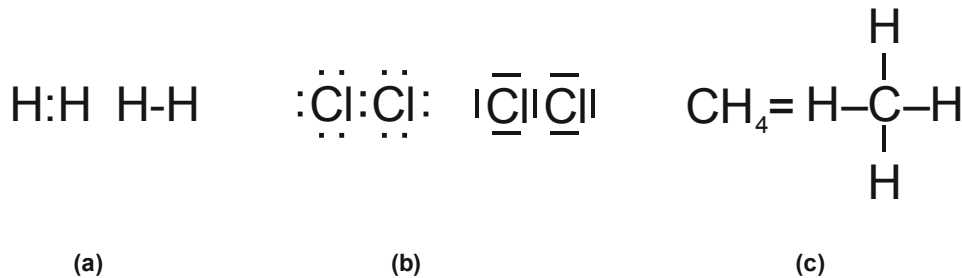
Önceki düşünceler bütün elementlerin değerlik kabuğunda sekiz elektronla kararlı bir oktet konfigürasyonunu oluşturmaya yönelik bağ yaptığını varsayar. Kararlı oktet

formasyonu elektron transferi yoluyla mesela IA, IIA ve IIIA sütunundaki elementlerle VA, VIA ve VIIA sütunundaki elementlerin her biriyle sırasıyla reaksiyona girdiğinde mümkündür. Bu mekanizma ile, iki atomun birbirine bağlandığı H_2 molekülünü oluşturmak için H ile H reaksiyona girmesi mümkün değildir. Aynı durum N_2 , Cl_2 ve O_2 molekülleri içinde geçerlidir. Bu elementler asal gaz konfigürasyonuna *yörüngesel paylaşım* olarak adlandırılan mekanizma tarafından ulaşırlar ve sonuçta oluşan bağ, *kovalent* veya *elektron-çift bağı* olarak adlandırılır [32].

Kovalent bağ, atomlar arasındaki elektron çiftlerinin paylaşımını içerdiği için iyonik bağa kıyasla göz önüne getirmek daha zordur. Bu bağın kararlılığı, iki pozitif yüklü çekirdeklerin karşılıklı çekim etkisinde paylaşılan elektron çiftleri tarafından belirlenir. Kovalent bağlar, Lewis tarafından bulunan nokta işaretleriyle sembolize edilir (Şekil 2.8.).

Lewis Gösterimi

Lewis gösteriminde kovalent moleküler bağ, *çubuk* ya da *iki nokta* olarak gösterilir.



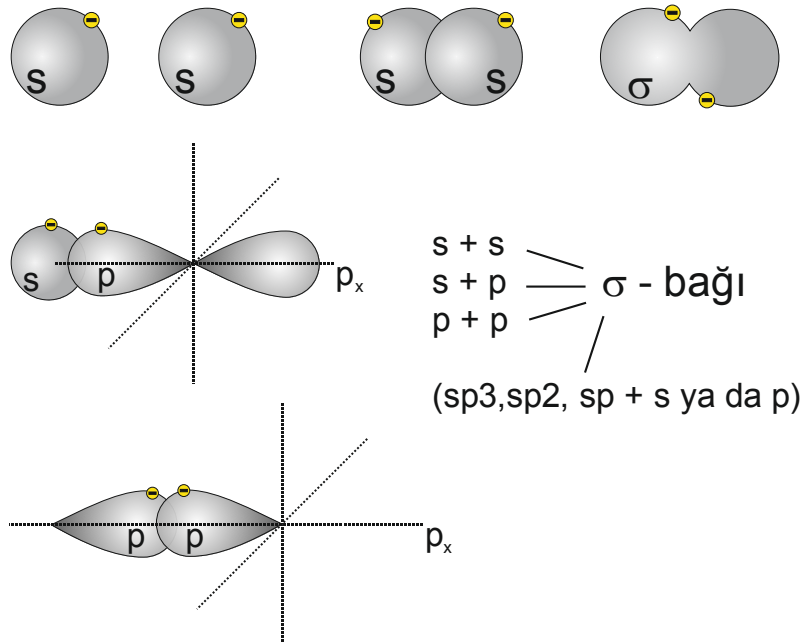
Şekil 2.8. Lewis gösterimi. **a,b)** biçimsel valans kabuğunun kararlılığı için elektron paylaşımı. **c)** tüm reaksiyona giren ortakların, moleküler bağlanma yörüngelerinden bir elektron (spin çiftlenmiş) paylaşmaları.

Kuantum mekaniği, iki proton ve iki elektrondan oluşan hidrojen molekülü gibi basit durumları tanımlamayı ayrıntılı bir şekilde mümkün kılar. Buradan, çekirdekler arasında artan elektron yoğunluğu ile sistemin potansiyel enerjisinin çekirdekler arasında belirli bir denge mesafesinde en küçük değeri aldığını gösterir. Çekirdekler arası mesafenin küçülmesiyle itici kuvvetlerin oldukça hızlı arttığı bulunur.

Hidrojen molekülünde (H_2) iki hidrojen atomu, σ yörüngesi adı verilen *bir moleküler elektron yörüngesi* ile birbirine etkin şekilde bağlanmıştır ve her iki atomu ve iki elektronu kapsamaktadır (Şekil 2.9). Bu iki elektronun her biri, iki atomun birinden olduğu düşünülebilir. Başlangıçta ($s=+1/2$) aynı spinli olan 1s elektronları,

her iki atomu içeren moleküler yörünge oluştururken spinleri birbirine göre anti-paralel dizilmelidir (zıt spin). Bu *Spin çiftlenmesi* işlemi oldukça büyük bir enerjinin salınımıyla sonuçlanır ve böylece kovalent bağ oluşumunun kararlılığına önemli ölçüde katkıda bulunur.

Hidrojende oluşan bağ, spinleri çiftlenmiş iki elektrondan oluşan tek bir bağıdır. Bu formülasyon, çekirdekler arasında sabit bir mesafenin bulunduğunu öngörür. Hidrojen molekülü için bu mesafe 0,74 Å dur. σ bağları sadece s orbitali örtüşmesi ile değil aynı zamanda p-s ve p-p yörüngelerinin üst üste binmesi ile oluşturulabilir, Şekil 2.9. da gösterildiği gibi s ve p yörüngeleri ile melezleşmiş (hibrit) yörüngeler arasında da olabilir.

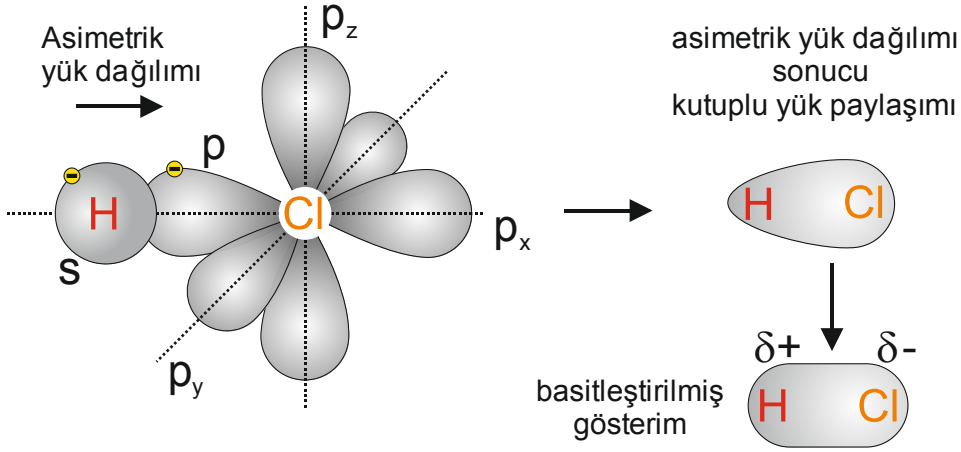


Şekil 2.9. Kovalent bağ biçimlenmesi [33].

Elektron yörünge paylaşımı ile oktet kararlılığının sağlanması ile karşılaşılan bağ özelliklerini ve iyonik bağdan temel farklarını tanımlamak önemlidir: iki hidrojen atomunun arasındaki kovalent bağ oluşumuyla iki hidrojen atomunun bağ oluşum güçleri doymuştur. Son ürün iyonik bağ oluşumuyla son ürün olarak kabul edilen devasa boyuttaki katıdan daha ziyade, ayrı bir H_2 moleküldür. Fakat, kovalent katı cisimler ayrıca mevcuttur. eğer elementler bir bağdan daha çok bağlanma özelliklerine sahiplerse katı oluştururlar. Örneğin, karbon atomu dört kovalent bağ içerir. Tetrahedral konfigürasyon ile oluşturduğu kovalent bağlı üç boyutlu ağ sonucunda elmas kristali biçimlenir [33].

Farklı Atomları İçeren İki atomlu Moleküller

Hidrojen klorür bileşiğini göz önüne alırsak (gaz,sıvı ya da katı halde). Bu bileşik iyonik değildir. Çünkü enerji hali komple iyonlaştırmada daha yüksek olabilirdi. Onun yerine, hidrojen ve klorür arasındaki bağ moleküler yörüngede elektron paylaşımıyla tamamlanır, böylece tek kovalent bağ oluşur. Elektronların ilgisi, hidrojen atomunun 1s elektronu ve klor atomunun 3p_z çiftlenmemiş elektronudur. Spin eşleşmesinden sonra tipik bir σ bağı ile soygaz yapısına ulaşır. HCl de H atomu, Helyumda olduğu gibi iki elektron; Cl atomu, argonda olduğu gibi 18 elektron içerir. Cl atomu elektronlarının diğerleri, bağda yer almazlar; *bağsız* olarak nitelendirilirler (Şekil 2.10.).



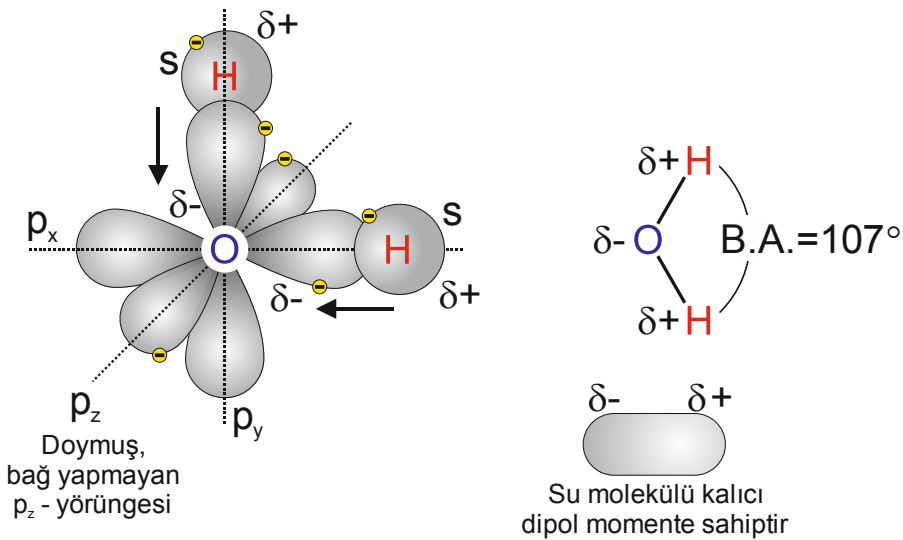
Şekil 2.10. HCl molekülünün bağ oluşumu [33].

Yukarıdaki düşüncelere göre, HCl bağı H₂ bağına çok benzerdir. Fakat σ bağ formasyonunda yer alan hidrojen molekülündeki elektronlar, hidrojen çekirdeklerinin birine ayrıcalık göstermeden eşit bir şekilde paylaşılır. Diğer taraftan hidrojen klorüründe, σ bağının elektronları klor çekirdeğini tercih ederler. Çünkü enerjisel sebeplerden dolayı daha çok elektronegatif atomun çevresini sarar; hidrojen klorürde bu işi yapan klorür atomudur ve sonuç olarak σ bağı elektronları klorür atomunun yakınında daha fazla zaman harcarlar. Bu olayın sonucunda klorür molekülü çok küçük bir ölçüde negatif (δ^-) yüklü ve hidrojen molekülü ise pozitif (δ^+) olur. Böyle bir içsel dağılımı $H^{\delta+} - Cl^{\delta-}$ sembolleriyle ifade edebiliriz. δ işareti kısmi elektron yükünü gösterir; HCl deki bağın polar olduğu söylenebilir (Hidrojen molekülü asimetrik yük dağılımı göstermez. Fakat geçici bir kutuplanma elde edilebilir). Asimetrik elektronik yük dağılımlı moleküller kalıcı dipol momente sahiptir. Moleküllerin dipol momentleri ölçülebilmelerine rağmen, atomlar arasındaki bağların

içsel yük dağılımı bilinmiyorsa, kutuplanma doğrudan doğruya hesaplanamaz. Elektron sürüklenmesinin yönü ve bir dereceye kadar etkisinin büyüklüğü reaksiyon partnerleri arasındaki elektron ilgi farkının büyüklüğünden hesaplanabilir. Elektron ilgisi ile ilgili sınırlı veritabanından dolayı L. Pauling *göreceli elektronegativite* terimi getirmiştir. Yukarıdaki düşüncelerden iyonik ve kovalent bağ arasında keskin bir çizginin olmadığı açıktır [33].

Çok Atomlu Moleküllerde Bağlanma

Çok atomlu moleküllerde atomlar arasındaki kovalent bağ oluşumunda yörünge geometrisi üzerinde bozulmalara neden olabilir. Üst üste binen yörüngelerin daha çok olması nedeniyle çok atomlu bağlarda, iki atomlu molekül durumundan daha fazla yük yoğunluğu görülür. bu durum atomik yörünge geometrisini bozulmasına neden olur. İki atomlu moleküllerdeki (diatomik) σ bağ formasyonu ile sonuçlanan değişiklikler, birbirine bağlı iki çekirdeğin arasındaki maksimum örtüşmeden kaynaklanan en güçlü bağ formasyonunun olabilmesi için s yörüngeleri ve p loblarının bozulmasıdır. Çok moleküllü atomik yörüngelerin yönelimlerinde kapsamlı değişiklikler olduğu için, sıklıkla orijinal atomik yörüngelerin tek yörünge geometrisi tamamen kaybolur (Şekil 2.11.).



Şekil 2.11. Su molekülünün bağ yapısı. O ve H arasındaki elektron ilgisi farkı sebebiyle H atomu üzerinde kısmi yüklere neden olur ve elektrostatik itme nedeniyle bağ açısı değişir [33].

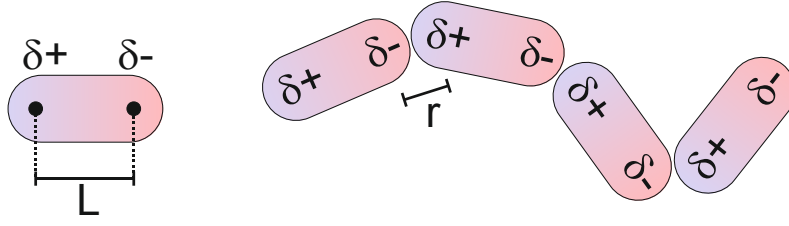
2.2.3. Metalik Bağ

Kovalent ve metalik bağların kararlılığı, bir ya da daha fazla çekirdeğin etkisi altındaki değerlik elektronlarının potansiyel enerjisindeki düşüşten ortaya çıktığı dikkate alınarak, değerlik elektronlarının iyon çekirdeklerine sıkıca bağlandıkları metallerde güçlü elektron çifti bağ formasyonunu bekleyemeyiz. Metalik elementlerin bilinen iki atomlu moleküllerinin bağ enerjileri gerçekte, ametal elementlerden oluşan bağlardan daha küçüktürler: Hg_2 104 kJ/mol. Sadece yarı metallerin diatomik molekülleri bağlı olarak yüksek bağ enerjilerine sahiptir. (As_2 için 385 kJ/mol, Sb_2 için 293 kJ/mol ve Bi_2 için 163 kJ/mol) Bu değerler çoklu bağı yansıtır. Daha fazla kararlılık daha geniş atom kümelerinde mümkündür. Düşük elektrik direnci ve yumuşaklığı gibi metallerin bilinen özellikleri, metallerdeki elektron değerliklerinin hiçbir belirli atom yanında uzun süre kalamayacağı kavramsal bakış açısını destekler, fakat iyon çekirdeklerinin örgüsünden rasgele sürüklenirler. Bu yüzden metaller, serbest elektronların gazı tarafından birlikte tutulan iyon çekirdeklerinin örgüsü olarak gözümüzde canlandırabiliriz [33].

2.2.4. İkincil (van der Waals) Bağ

Birincil bağlanma türleri olan iyonik, kovalent ve metalik bağlar güçlüdür ve enerjileri 100'den 1000 kJ/mol'e kadardır. Aksine, ikincil bağ zayıftır ve enerjileri 0,1'den 10 kJ/mol'e kadardır. "Kalıntı" olarak da adlandırılan bu bağ türü zayıf olmasına karşın, çevremizin işleyişi için hayatidir. Belirli bir sistemin sıvı ve buhar halleri arasındaki enerji farkı buharlaşma ısısı olarak verilir. Bu enerji farkı, birbirine yakın mesafedeki moleküller arasındaki çekime bağlıdır. İkincil bağ yoluyla olan çekim kuvveti olgusu en iyi şekilde, bir çift molekül arasında bu kuvvetleri daha uzun menzilli kabul ederek görülebilir. moleküller arası dört çeşit kuvvet tanımlanabilir.

1. Dipol – Dipol Etkileşimi : Kalıcı dipole sahip moleküller, (su, alkol ve işlevsel grupların organik bileşenleri gibi) moleküllerinin zıt yüklü kısımlarının değişen açılarla sıralanması sonucunda bir birine net bir çekim gücü uygular. Şekil 2.12. de görüldüğü gibi kısmi elektronik yükleri $\delta q +$ ve $\delta q -$ ($\delta +$ ve $\delta -$ olarak kısaltılmış biçimi verilmişti) olan iki yük arasındaki ayırım mesafesi L ise $\mu = L \cdot \delta q$ biçimindedir. Moleküllerde dipol moment, kutuplu bağların vektörel toplamı olarak verilir bu nedenle moleküler simetri sebebiyle CCl_4 gibi moleküllerin dışarıya karşı net dipol momentleri sıfırdır.



Şekil 2.12. Dipol - Dipol etkileşmesi [33].

μ dipol momentine sahip iki kutuplu moleküller r mesafesi ile birbirlerinden ayrılmışlarsa, aralarındaki çekimin enerjisi,

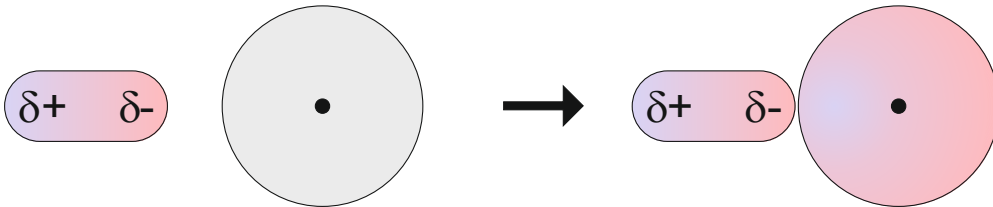
$$E_{Dipol-Dipol} = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{Dr^6} \times \frac{1}{kT} \quad (2.9)$$

şeklinde verilir. Burada k Boltzman sabiti ve T ise K cinsinde mutlak sıcaklıktır. Dipol – dipol etkileşimiyle ilgili çekim kuvvetinin molar enerjisi, 0 dan 10 kJ/mol civarına kadardır. Bu güçler çoğu organik moleküllerinin sıvı hallerinden sorumludur (oda sıcaklığında), dipol-dipol etkileşimleri; oda sıcaklığında H_2O sıvı kalmasına yardımcı, alkolün sıvı kalmasına başlıca etmendir.

2. Dipol – İndüklenmiş Dipol Etkileşimi: Moleküldeki bir dipol, komşu bir kutupsuz molekülle etkileşime geçerek elektronlarını kutuplandırır. Böylece kutuplanma, kutuplayıcı dipol ile indüklenmiş dipol arasında çekim kuvveti oluşur (Şekil 2.13.). Debye modeli, dipol – indüklenmiş dipol etkileşiminden kaynaklanan kutuplanmayı,

$$E_{Dipol-İndüklenmişDipol} = -\frac{2\alpha\mu^2}{Dr^6} \quad (2.10.)$$

biçiminde vermektedir.



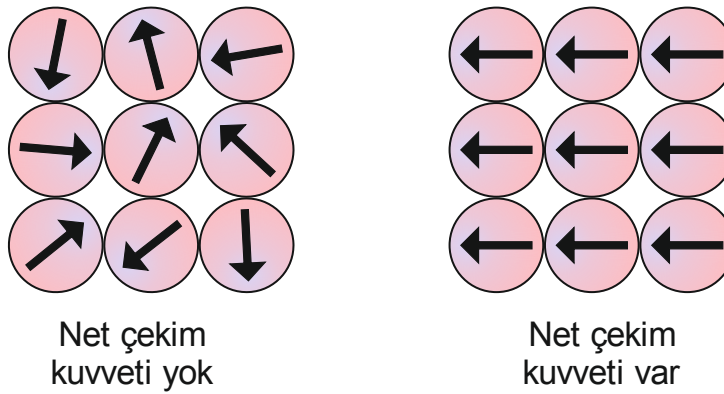
Şekil 2.13. Dipol - İndüklenmiş Dipol etkileşimi [33].

İndüklenmiş dipol etkileşimi sulu çözeltilerde ve aktif katı yüzeylerde asal moleküllerin soğurulması sırasında önem taşır.

3. London Dispersiyon Kuvvetleri: Nadir (soy) gazlar ve hidrojende dahil olmak üzere tüm maddeler, belirli bir sıcaklıkta sıvı halde bulunabilirler. Bu durum, sürekli dipol sistemlerinin yokluğunda bile atomlar ve moleküller arası çekici bir kuvvetin varlığının belirtisidir. Bu gücün kökeni 1930 yılında F. London tarafından öne sürülmüştür. Buna göre yörüngede dönen elektronlar hareket halindeyken oluşan değişikliklerin sonucu olan, "geçici dipol" üretirler. Bir sistemin tüm atomları benzer geçici anlık dipol momentler olduğunda, istatistiksel olarak dipollerin rasgele yönelimleri nedeniyle, etkilerinin sönümlenmesi beklenir. Ancak dipoller belirli bir atom takımında senkronize olmaları durumunda, net bir çekim kuvveti ortaya çıkabilir (Şekil 2.14.). Fakat böyle bir çekim kuvveti sistemin enerjisini azalttığından, senkronizasyon ortaya çıkacaktır. Çünkü tüm sistemler minimum enerji konfigürasyonunda bulunmaya çalışır. London Dispersiyon Kuvveti şu şekilde formüle edilebilir :

$$E_{London} = -K \frac{\alpha^2}{r^6} \quad (2.11.)$$

Çekici London kuvvetleri, hidrojen ve nitrojenin çok düşük kaynama noktaları tarafından açıkça gösterildiği gibi küçüktürler.



Şekil 2.14. London dispersiyon kuvveti [33].

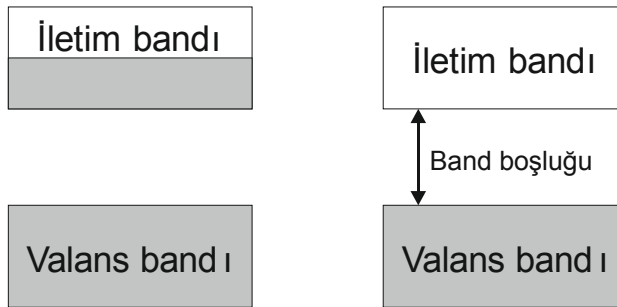
4. Hidrojen Bağı: Moleküler dipol momentlerden hesaplanan kısa ve uzun menzilli dipol etkileşimleri, organik ve bazı inorganik sistemlerin büyüklüğünü açıklamada yetersizdir. L. Pauling, asidik olan hidrojen ile O, F, N ve S nin organik ve inorganik molekülleri arasında oldukça spesifik çekici etkileşme olduğu sonucuna vardı.

Henüz formüleştirelemeyen bu etkileşim *hidrojen bağı* olarak nitelendirilir. Büyüklüğü 40 kJ/mol e kadar uzanarak diğer ikincil bağ türlerinden önemli ölçüde daha büyüktür. Hidrojen bağının, suyun bir çok önemli özelliğini kontrol ettiği düşünülür, nükleik asit yapısında anahtar unsur olduğu kabul edilir [33].

2.3. Katıların Bant Teorisi

Katılardaki optik ve elektriksel çeşitliliğin özelliklerin genişliğini açıklamak için geliştirilen metotların en başarılılarından birisi katıların bant teorisidir. Bu modelde elektronlar, enerji boşlukları tarafından biri diğerinden ayrılan bantlarda bulundurulmasıdır. tamamen doldurulmamış bantlar *iletim bantları* olarak (Şekil 2.15a), diğerler tam olarak doldurulanlar valans bantları olarak adlandırılırlar. Bir iletken banttaki en yüksek enerjiyi işgal eden elektronlar, yansıtma, esneklik, termal ve yüksek elektriksel iletkenlik gibi metallerin karakteristik özelliklerini değiştirirler. Diğer taraftan valans bantların tamamen dolu olduğu (Şekil 2.15b) yerde katılar, elektriği kötü iletirler ve 0 K de kusursuz yalıtıkcıdır. Eğer seramiklerin optik ve elektriksel özellikleri anlaşılacak isteniyorsa, katıhal modelinin anlaşılmasının çok büyük önemi vardır.

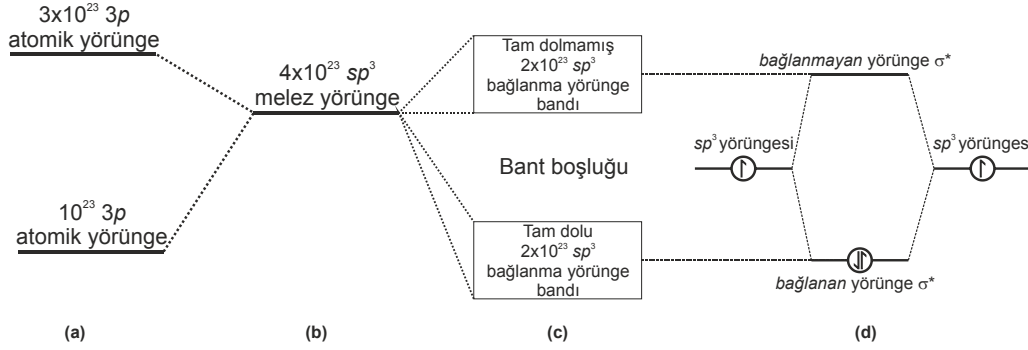
Katıların bant modelinde üç yaklaşım tartışılacaktır. İlki bir basit nitel modelidir. İkincisi katının bant boşlukları ve katıyı oluşturan atomların özellikleri arasındaki ilişkilere ışık tutmayı sağlayan ve biraz daha fazla sayısal olandır. Sonuncu model ise, periyodik olarak düzenlenmiş atomlar tarafından elektronların toplam içsel yansımasının bantların oluşumuna ilgisini içerir [34].



Şekil 2.15. Bant yapısı. **a)** bir metalin tamamıyla dolmamış iletim bandı. **b)** Bir yalıtıcı ya da yarı iletken. 0 K de böyle bir materyalin valans bandı tamamıyla dolu, iletkenlik bandı tamamıyla boştur. Sıcaklığın yükselmesiyle, bazı elektronlar iletim bandına geçmeye ve materyal iletim yapmaya başlar [34].

2.3.1. Bant Teorisinin Tanıtımı

İki hidrojen atomu arasındaki etkileşme ile 2 yörüngenin meydana gelmesiyle aynı şekilde, katı içinde $\approx 10^{23}$ atomun etkileşimi ya da dalga fonksiyonlarının üst üste gelmesi de enerji bantlarını verir. Si un içinde 10^{23} tane taban durumunda atom olduğunu kabul edersek (şekil 2.16a), bant modeli aşağıdaki şekilde oluşur:



Şekil 2.16. a) Si atomlarının taban durumu. b) sp^3 melez yörüngeleri. c) Enerji bantlarını oluşturmak üzere sp^3 yörüngelerinin etkileşimi. d) İki Si atomu arasında yerleşmiş yörünge enerji seviyeleri ile Si_2 molekülün oluşması. Enerji bantlarının, iki atomlu bağların enerjilerinin ortasında hizalandığına dikkat edilmelidir [34].

1. Her bir Si atomuna yerleşmiş dört tetrahedral sp^3 melez yörüngesi, toplam 4×10^{23} melez yörünge belirlenir (Şekil 2.16.b).
2. Şekil 2.16.d de gösterildiği gibi, her iki komşu atomun sp^3 dilimleri birinin üst üste gelmesi ile bir bağlanmayan ve bir bağ oluşturan yörünge biçimlenir.
3. Şekil 2.16.d bağlanma yörüngesini oluşturan iki kabuğa iki elektron eşlik eder.
4. Kristal büyüdükçe, eklenen her yeni atom beraberinde, *bağ yapan bir yörünge ile bağlanmayan yörünge* seti getirir. Yörüngelerin ya da elektronların dalga fonksiyonları üst üste geldiği zaman Pauli dışarlama prensibi yüzünden Şekil 2.16.c de görüldüğü gibi genişlemelidir. Böylece bir katıda yörüngesel enerjinin yayılımı, her yörünge setinin içinde gelişir ve molekülde en çok işgal edilmiş yörünge ile en az işgal edilen yörünge arasındaki ayırmada bant boşluğu oluşur (Şekil 2.16.c). Orijinal iki atomlu bağa ait, bağ kurmayan σ^* ve bağ kuran σ enerjilerinin yakınında yeni yörüngelerin

yaratılması ve kristalin büyüklüğü arttıkça bandın kenarlarına doğru hareket etmesi oldukça önemli bir durumdur (Şekil 2.16.d).

5. Si için, her bir atom başlangıçta 4 değerlik elektronu içerdiğinden, valans bandına toplanan elektron sayısı 4×10^{23} . Fakat bu bantta 2×10^{23} enerji seviyesi var olduğundan ve her seviyeye 2 elektron içerdiğinden, valans bandı tamamen doludur ve iletim bandı tamamen boştur (0 K de).

Bu son cümle geniş kapsamlı kabuller içerir. Eğer bant boşluğu (genellikle E_g ile gösterilir), 0,02 ve 3eV arasında bir yerlerdeyse, materyal yarı iletken olarak düşünülür. E_g nin daha yüksek değerleri için, materyal bir yalıtkan katı olarak düşünülür. Diğer bir değişle eğer bütün elektronlar bağ kurmak için kullanılırsa, elektrik iletmek ve serbest hareket eden hiçbir elektron kalmaz. iki ve üç elemanlı seramiklerin bant boşluklarının verildiği Tablo 2.3 da bir çok seramiği yalıtkan olduğu açıkça görülmektedir.

Yörüngeler arasındaki etkileşimin mertebesi, atomlar arası mesafeye ya da etkileşen elektronların uzanımsal konum değişikliğine bağlıdır. Örneğin C (elmas), Si ve Ge nin bant boşlukları sırasıyla 5,33, 1,12 ve 0,74 eV dir. C da $n=2$ elektronları arasındaki etkileşim söz konusu iken Si ve Ge sırasıyla $n=4$ ve $n=3$ kabuğundaki elektronları etkileşir. Etkileşen atomlar büyüdükçe, yörüngelerinin etkileşimleri artar, bantları daha genişler ve sonuç olarak bant boşluğu azalır.

Yörüngelerin üst üste gelmesi önemli fakat bant boşluğunu belirleyen tek unsur değildir. Bir başka önemli faktör, kristal örgü ile elektronlar arasındaki bağın ne kadar kuvvetli olduğudur. Aşağıda açıklanan model bu durumu açıklamak için kullanılır.

2.3.2. Kronning - Penney Modeli (Sıkı Bağlanma Yaklaşımı)

Bu yaklaşım, bant modelini açıklamak için bir kovalent bağın formasyonunu kullanan modele benzememektedir. elektronların, örgüdeki gibi aynı periyodikliğe sahip E_{pot} periyodik potansiyelinin etkisi altında olduğunu varsayar. Atomlar arası boşluğu a diyerek tek boyutta indirger, çekirdek yakınındaki bölgede $E_{pot}(x) = 0$, aradaki bölgeler için $E_{pot} = E_0$ varsayarsak ve dahası potansiyel engelinin genişliğini w kabul edersek (Şekil 2.17.a) Schrodinger denklemi (denklem 2.12.) çözülebilir.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} [E_{toplam} - E_{pot}(x)] \psi = 0 \quad (2.12)$$

Bu yaklaşımlara rağmen, problemin matematiği hala burada tartışılmayacak kadar karışıktır ve sadece en son sonuç gösterilmiştir. Sadece aşağıdaki sınır koşulları ile bu denklemin çözüme ulaşılabilir. (2.13)(2.14)(2.15)(2.16)

$$\cos ka = P \frac{\sin \phi a}{\phi a} + \cos \phi a \quad (2.13.)$$

burada P,

$$P = \frac{4\pi^2 m a}{h^2} E_0 w \quad (2.14)$$

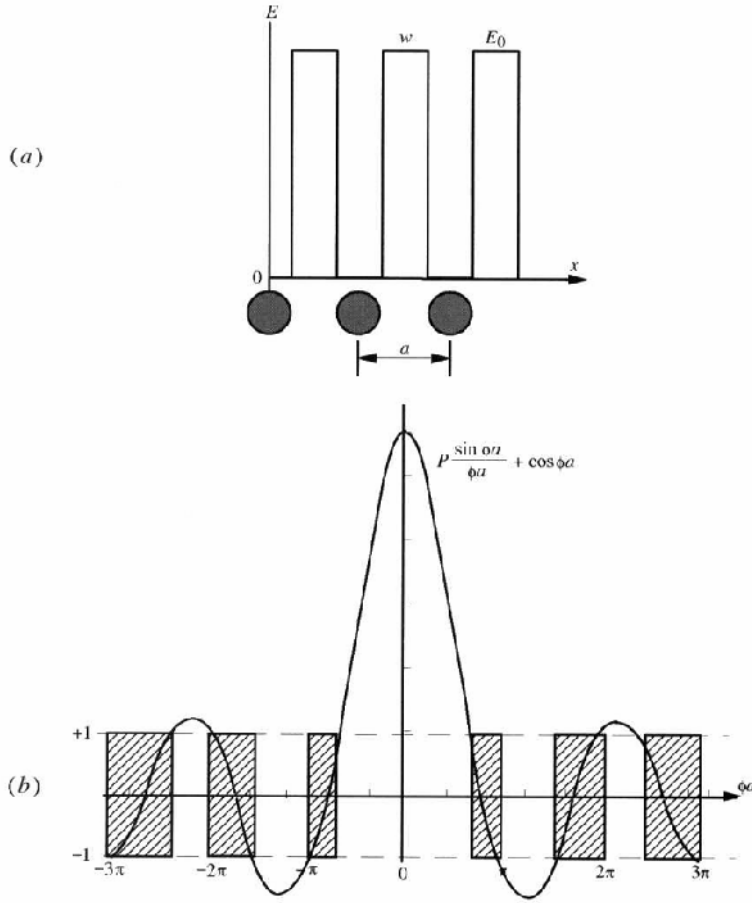
ve

$$\phi = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE_{toplam}} \quad (2.15)$$

k dalga sayısı,

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.16)$$

biçiminde tanımlanmaktadır. Burada λ elektronun dalgaboyudur.



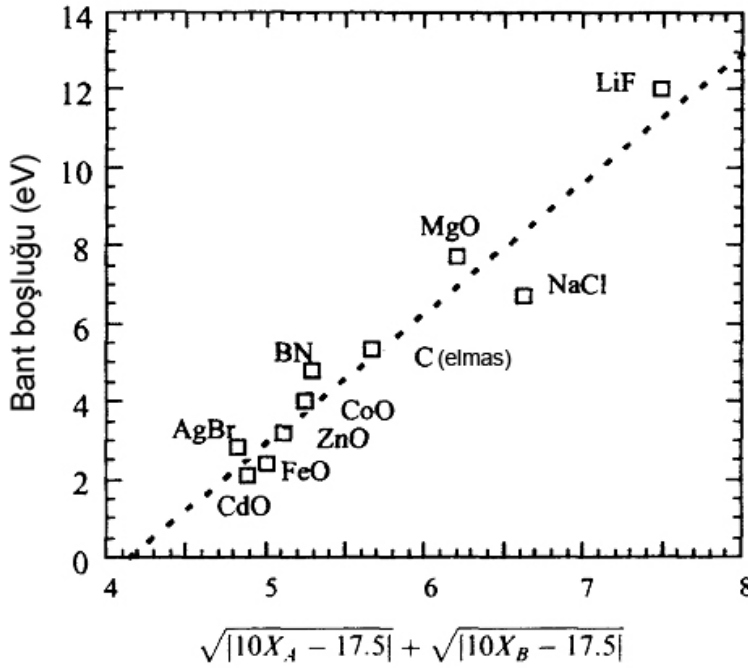
Şekil 2.17. a) a periyodikliğine sahip tek boyutlu bir kristal içinde bulunan elektrona etki eden periyodik potansiyel yaklaşımı. burada w bariyerin genişliği, E_0 enerji kuyusunun derinliğidir. **b)** denklem 2.13 nin sağ tarafına karşılık $-\phi a$ grafiği. x - eksenini elektron enerjisiyle orantılıdır. Grafikte taralı alanlar enerjinin izinli olduğu bölgeleri, taralı alanlar arasında kalan yerle izinli olmayan enerjileri göstermektedir [34].

Denklem 2.13 nin sol tarafı sadece +1 veya -1 arasındaki değerleri alır ve bu denkleme uyan sonuçları bulmanın en kolay yolu, Şekil 2.17.b de gösterildiği gibi ϕa nin fonksiyonu karşılık denklem 2.13 nin sağ tarafının grafiksel çizimiyle bulunur. Ne zaman bu fonksiyon +1 ve -1 arasında yer alırsa (Şekil 2.17.b de gölgelendirilmiş bölgeler) bu bir çözüm temsil eder. Verilmiş olan ϕ , bir elektronun enerjisine bir orandır. (denklem 2.14) taralı alanlar dışında kalan bölgeler yasaklanmış enerji bölgeleri ve (şekil 2.17b de çapraz hatlarla çizilmiş bölgeler) izin verilebilir enerji bölgeleri açıkça görülmektedir. Bunda kastedilen; *elektronun periyodik potansiyel altında sadece, yasaklı enerji bölgeleri tarafından bir birinden ayrılmış izinli bantlar olarak adlandırılan enerjide hareket edebildiğidir*. Bu çözüm, elektronun E_{toplam} enerjisinin, k nin periyodik fonksiyonu olduğunu açıkça göstermektedir [34].

kovalent bağ modeli üzerine bu modeli kullanmanın avantajı, örgü ile elektron arasındaki bağ ve bant boşluğunun genişliği arasındaki ilişki yarı nicel hesaplanabilir. Bu durum, oldukça elektronegatif atomlarda P terimi yansıtır ve P nin büyümesi ile bantlar daralarak yasak enerji bölgesi genişler. Eğer bu model geçerliyse, katıyı oluşturan iyonların ve atomların elektronegatiflikleri ile bant boşlukları arasındaki deneysel ilişki var olmalıdır. Böyle bir ilişki,

$$E_g(eV) \approx -15 + 3,75 \left(\sqrt{|10X_A - 17,5|} + \sqrt{|10X_B - 17,5|} \right) \quad (2.17)$$

şeklindedir ve Şekil 2.18 de deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.18. Katıyı oluşturan atomların elektronegatifliği ve bant boşluğu arasındaki deneysel ilişki [34].

Şekil 2.18. de, X_A ve X_B değerleri katıyı oluşturan atom ya da iyonların elektronegatifliğidir. Diğer modele geçmeden önce yukarıda aktarılan çözümün iki limitine bakarsak bu yol göstericidir.

1. Örgü ve elektronlar arası etkileşim kaybolduğu zaman, denklem 2.13 ye göre E_0 veya P sıfıra yaklaşır. $P = 0$ için $\cos ka = \cos k\phi$ dolayısıyla $k = \phi$ olur. Bu sonuç, denklem 2.15 de yerine konursa,

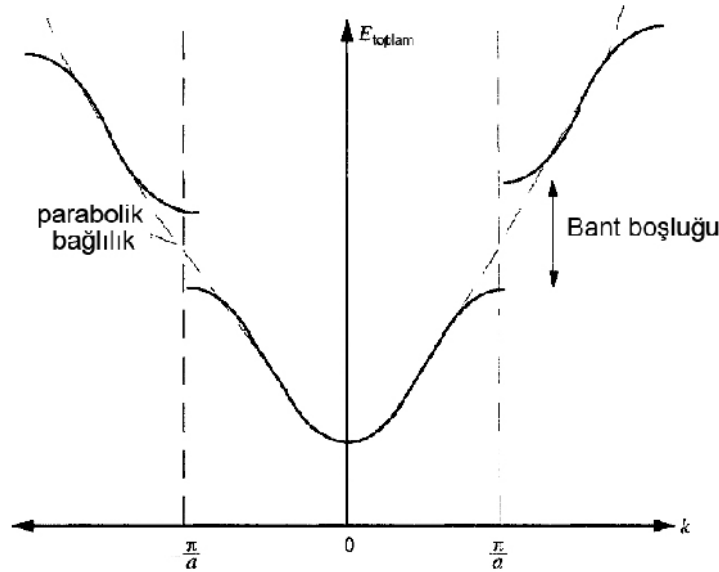
$$E_{toplam} = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m} \quad (2.18.)$$

denklemini elde edilir ki, bu denklem serbest elektronun enerjisini verir.

2. İzinli bandın sınırında, $\cos ka = \pm 1$ ya da

$$K = \frac{n\pi}{a} \text{ burada } n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.19.)$$

Bu durumun gerçekleşmesi, enerjide süreklilik olmadığını göstermektedir. Bu sonuç denklem (2.18) ile birleştirilerek ve k ya karşı enerji grafiği çizildiğinde, Şekil 2.19 da görülen grafik ortaya çıkar. Bu grafiğin önemi; bantların altında elektronun bağlı olduğu k parabolik tir. başka deyişle elektronlar serbestmiş gibi davranırlar. Bununla beraber k değeri periyodik olarak arttıkça, denklem 2.18 uygun olacak şekilde ve bir bant boşluğu ortaya çıkacaktır.

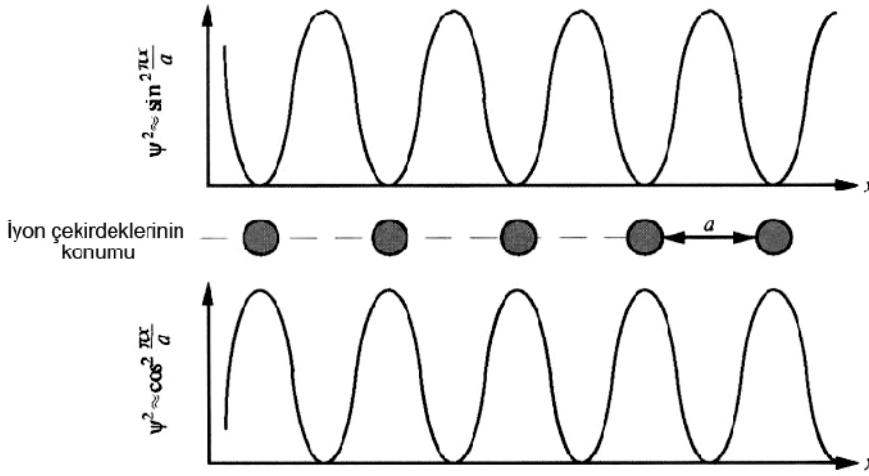


Şekil 2.19. E_{toplam} ın k ya bağlılığının grafiği [34].

2.3.3. Yarı Serbest Elektron Yaklaşımı

Bir önceki model tarafından gösterilen bant boşluğunun fiziksel orijini aşağıdaki gibi anlaşılabilir; tamamen boş bant elektronlarla doldurulduğunda, daha yüksek enerji düzeylerini veya dalga numaralarına yerleşmek zorundadırlar. Sonuç olarak bazı noktada $k = n\pi/a$ durumu doldurulacaktır. Başka bir deyişle, kristal boyunca elektronun dalga fonksiyonunun, ilerleyen ve yansıyan dalgaların üst üste

binmeleri ile duran dalga biçimini alması, elektronların daha fazla serbestçe dağılmamasına sebep olur. Bu kararlı dalgalar, örgü noktalarına denk gelen konumda $\psi^2 = \text{sabit} \cos^2(n\pi x/a)$ (Şekil 2.20. alttaki eğri) ya da örgü noktaları arasında $\psi^2 = \text{sabit} \sin^2(n\pi x/a)$ (Şekil 2.20. üstteki eğri) maksimum genliğe sahiptir. İlk durumda, elektronların çekirdek tarafından çekimi ile sistemin enerjisi düşer ve enerji, valans bandın üst sınırına uygun gelir. Bir sonraki durumda da enerji yükselerek iletme bandının en alt sınırına karşılık gelir. İki durum arasındaki enerji farkı boşluk enerjisini oluşturur.



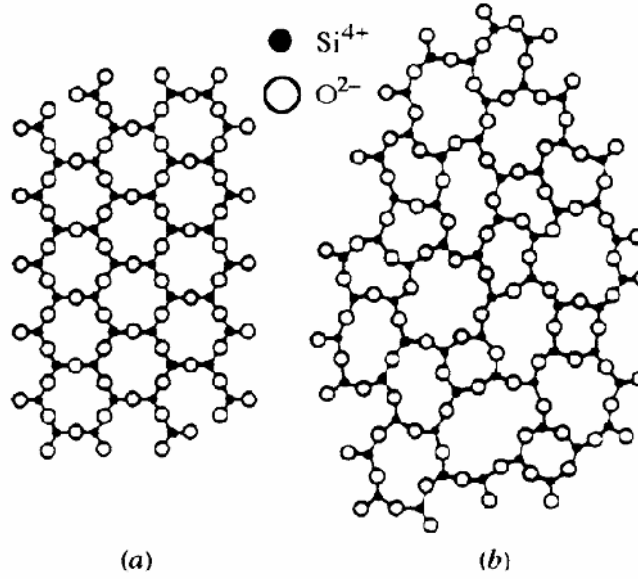
Şekil 2.20. Çekirdeğin konumuna göre iki kararlı dalga biçimi için elektronun bulunma olasılığı grafiği [34].

Katıların özelliklerini tanımlamada kullanılabilecek birkaç yaklaşımdan bir olan katıların bant modelinin basit ve oldukça başarılı bir model olduğunu vurgulamak önemlidir. Bununla beraber aynı sonuçlara, diğer varsayımlardan ulaşılabilir. Örneğin; bant boşluğu iyonik katının içinde iyonize veya kovalent bağlı bir katının içinde kovalent bağı kırmak için ihtiyaç duyulan enerji gibi basit bir şekilde elde edilebilir. Mutlak sıfırda atomik titreşimler yoktur, elektronlar tuzaklanmıştır ve katı bir yalıtkandır. Ölçülebilir sıcaklıklarda, örgü atomları rasgele titreşirler ve bazen titreşimin genişlemesi bağı kırabilir e bir elektron salabilir. Yüksek ısılarda, bağların kırılma olasılığı daha fazladır ve elektron çok daha fazla kaçmaya yakındır.

2.4 Kristaller ve Amorf Katılar

Katılarda ve seramiklerde atomların düzenlemeleri genellikle bir bölümünde *uzun-alan düzeni*, sadece *kısa-alan düzeni* veya her ikisini sergilerler. Kristal katılar olarak gösterilen uzun-alan çeşitlilik düzeni gösterirken bazılarının içinde periyodiklik yoktur. Bu katılar *amorf*, *camsı* ya da *kristal olmayan* katılar olarak bilinir. Tek kristaller sadece uzun-alan düzeni gösterirken, tanecikli yapıda olan polikristal materyallerde uzun-alan düzeni, tanecik sınırında kırılır. bu bölgeler krsital ve amaorf yapının birleşimi olarak ele alınmalıdır.

Her iki yapı arasındaki farklılık şematik olarak Şekil 2.21 de gösterildiği gibi örneklenebilir. Şekilden açıkça anlaşılacağı gibi katılar uzun-alan düzeni gösterdiği zaman atomlar, bağ uzunluklardan çok daha fazla periyodik tekrar ederler. Bir çok metal ve seramik cam seramikleri ve camlar hariç kristaldir. Örgü yapısının detayları seramiğin makroskobik özelliklerini güçlü bir şekilde etkiler, bu nedenle kristal biliminin kurallarını anlamak gereklidir.



Şekil 2.21. Silisyum oksidin iki farklı yapısı **a)** uzun-alan düzeni gösteren kristal yapı. **b)** kısa-alan düzeni gösteren amorf, camsı yapı [34].

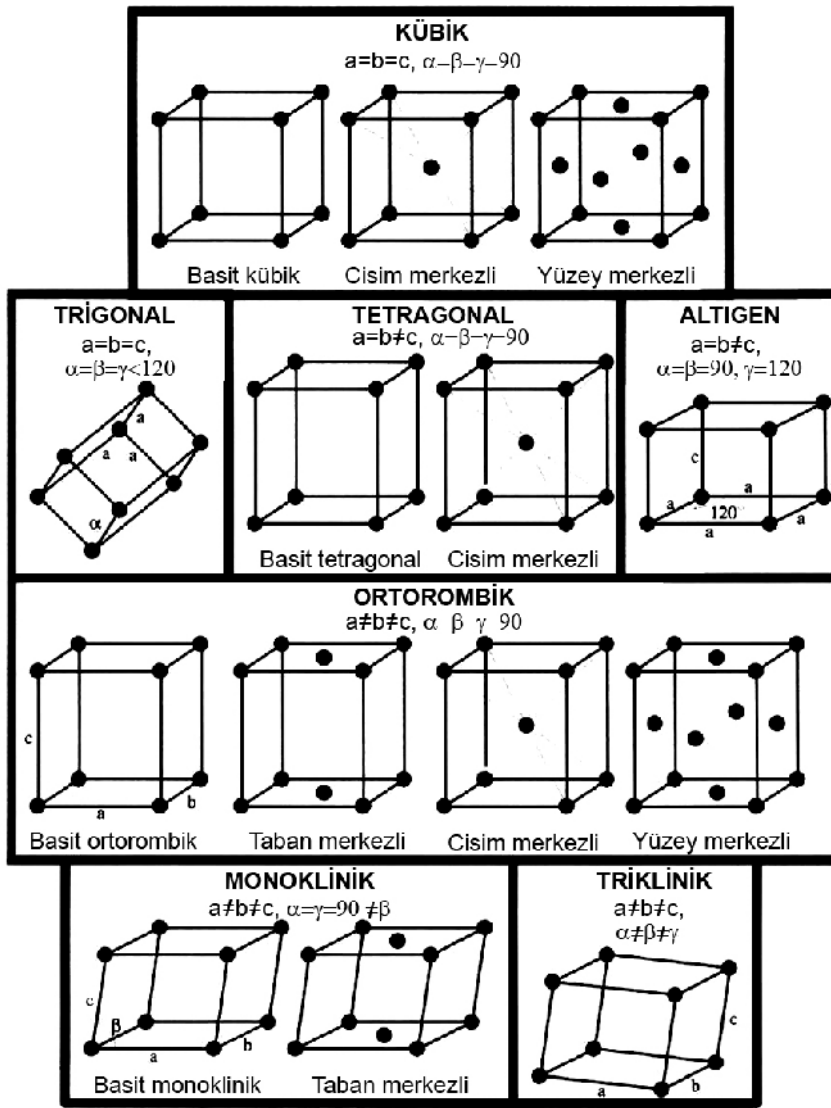
2.4.1 Temel Kristal Bilimi

Yukarıda belirtildiği gibi uzun-alan düzeni, tekrar eden 3 boyutlu yapının atom dizilişini içerir. Bu yapıyı tanımlamanın en basit yolu yapı içindeki *birim hücre* yi tanımlamaktır.

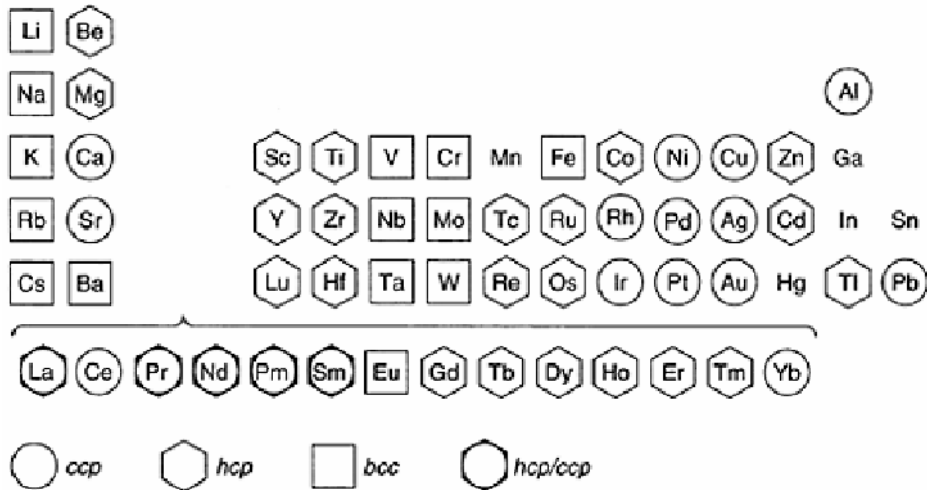
Birim hücre, tekrarlandığı zaman, tamamen kristal atomunun 3 boyutlu yapısını oluşturan uzaydaki en küçük bölgede olarak tanımlanabilir. Geometrik olarak, sadece 7 birim hücre şekli vardır ve hep beraber kümeli bir şekilde bir araya gelmeleri ile kristal sistemleri 3 boyutlu uzayı doldurabilir. 7 sistem, Şekil 2.22 de gösterildiği gibi kübik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, altıgen, trigonal ve 3 eksenli dik olmayan açılarla kesişen triklinik. Farklı sistemler birbirlerinden genellikle birim hücrelerinin kenarları arasındaki açılardan, kenarlarının uzunluklarından, örgü parametreleri ve örgü sabitleri olarak ayırt edilir. Kristal sistemlerini katıları oluşturan tuğla şeklinde düşünmek yararlıdır. Örneğin tuğlalar küp, altıgen, paralelyüz, vb. olabilirler. Kristal yapının tanımlayıcısı olarak tuğlaların şekli çok önemliyken yeterli değildir. Buna ilaveten birim hücrenin şekilleri yanında her bir birim yapı içinde atomların gerçek yerleşimlerini ve örgü yapının simetrisini bilmemizde önemlidir. Bu bilindiğinde tanım tamamlanabilir.

Her birim hücrenin içindeki simetriyi düşünecek olursak, olası permütasyonlarının sayısı 14 ile sınırlıdır. 14 düzenleme şekli Şekil 2.22 de gösterilmiş olup *Bravais örgüleri* olarak adlandırılır. Bir örgü, noktaların hizalanmasındaki düzenli genişleme ve her bir noktanın etrafındaki komşu noktalar grubunun eşdeğer olmasıyla tanımlanabilir.

Sonuçta atomik düzenlemeleri belirlemek için *baz* ın simetrisini tanımlamalıdır ki her bir örgü merkezine yerleşen atom gruplarının veya atomun tanımlamasıdır. Örgülere bazlarında yerleştirilmesi ile olasılıkların toplam sayısı 32 *nokta grubuna* yükselir [34]. Metallere ait paketlenme biçimleri Şekil 2.23 de gösterilmiştir.



Şekil 2.22. Yedi kristal sisteminde mümkün olabilen 14 adet Bravais Örgüsü [34].



Şekil 2.23. Metallerde görülen atomik paketleme biçimleri [1].

BÖLÜM 3 SERAMİK

3.1 Giriş

Elementlerin büyük bir çoğunluğu oda sıcaklığında katıdır. *Metal* olduğu düşünülen elementler parlak, şekillendirilebilir, iyi elektriksel ve termal iletkenlerdir. Elementlerin bir bölümü, oda sıcaklığındaki gazlar (N, O, H, halojenler ve soy gazlar). geri kalan elementler şekillendirilebilir bileşik katılardır ki oda sıcaklığında ya yalıtıcı ya da yarı iletkenler (Si, Ge). Bu sebepten dolayı bu elementlere *metalik olmayan temel katılar* olarak tanınırlar.

Çok az element kendi saf formunda kullanılır, büyük çoğunluğu başka elementlerle birleşerek mühendislik materyalleri oluştururlar. Genel olarak metaller, polimerler, yarı iletkenler veya seramikler olarak gruplandırılırlar ki her bir grup kimyasal bağlılığının doğasındaki farklılıkları yansıtan belirgin özelliklere sahiptir.

Metallerde bağlar çoğunlukla metaliktir. Elektronların konum değiştirmeleri, pozitif iyon çekirdeklerini bir arada tutan “yapışkan” görevi görür. Bağ elektronların konum değiştirmeleri metallerde yansımayı, elektriksel ve termal iletkenliği ve benzeri farklı özelliklerin görülmesini sağlar.

Polimerler, organik molekülleri atomlarla bağlanmış ve bir çok kısımda karbon temelli uzun zincirler içerirler. Zincirlerin içindeki bağlar kuvvetli, düz ve kovalent olmasına karşın zincirler arası bağlar kısmen daha zayıftır. Bundan dolayı polimerler, bir çok metal ve seramikten daha düşük erime noktalarına, yüksek termal genleşme katsayısına ve düşük sertliğe sahiptir.

Yarı iletkenler, kovalent şekilde bağlı katılardır ki bunlara Si, Ge ek olarak GaAs, CdTe ve InP ve gibi örneklendirilebilirler. Güçlü kovalent bağlar, yarı iletkenleri beraber tutarak onların mekanik özelliklerini (kırılganlık ve sertlik) seramiklerin özelliklerine oldukça benzer olmasını sağlar [34].

3.1.1 Seramiğin Tanımı

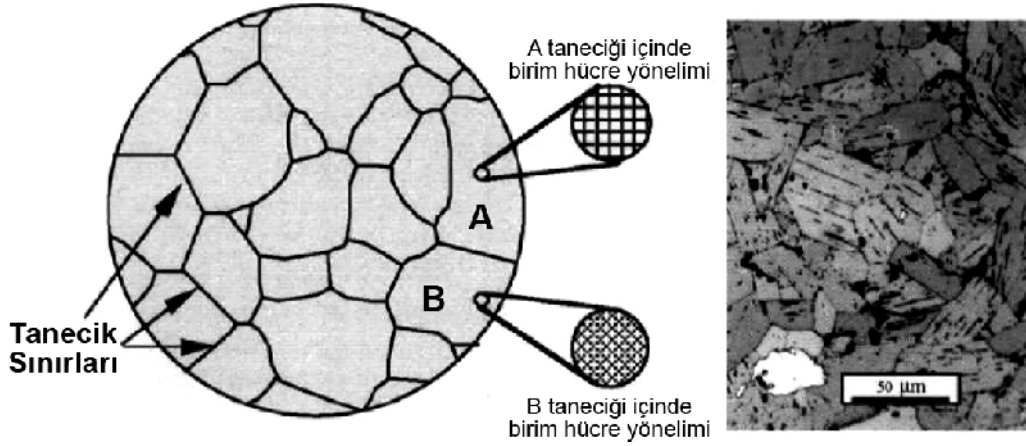
Seramikler, biri metal olmayan en az iki elementin sıcaklık ve bazen basınç yardımıyla biçimlendiği katı bileşikler olarak tanımlanabilmektedir. Diğer elementler olarak metaller ya da diğer metalik elementsel katılar olabilir. Bir diğer deyişle; metal, yarı-iletken ya da polimer olmayan katı seramiktir.

Örnek olarak, Magnesia veya MgO , metal olmayan O_2 ile Mg metali birleştiğinden oluşan katı seramiktir. Silisyum dioksit de metal olmayan element ve bir ametalle birleştiğinden seramiktir. Aynı şekilde TiC ve ZrB_2 de metaller (Ti , Zr) C ve B gibi metal olmayan elementler ile kombine olduğundan beri seramiktir. SiC ise bir seramiktir çünkü iki tane metal olmayan elementler kombine olmuştur. Aynı zamanda seramikler, sadece iki elementli bileşikler olur diye bir sınırlama yoktur. $BaTiO_3$, $YBa_2Cu_3O_3$ ve Ti_3SiC_2 tamamen seramik ailesinin üyeleridir.

Buradan oksitler, nitritler, boritler korpitler ve silikon karışımlarının (silikatlarla karıştırılmamalıdır) hepsi metal ve metal olmayan elementler içerdiğinden seramiklerdir, çok çeşitli birleşim oranına sahiptirler. Bu tanımdan silikatların da seramik olarak değeri anlaşıldığında bu sayı çok fazla olabilir. Çünkü doğada oksijen ve silikonun bol olmasından ötürü silikatlar, kayalar, tuz kil, çamur, dağlar, kum kısaca dünyanın kabuğundaki geniş çeşitlilik silikat temelli metalleri oluşturur. Anlaşılacağı üzere, çimento, tuğlalar, beton temel olarak silikattır. Bu nedenle silikatlar kimyada ayrı bir sınıf olarak kabul görülür [34].

3.1.2 Seramik Mikroyapılar

Seramik katılar ya tek kristaller ya da çoklu kristal katılar şeklinde var olurlar. Bir tekli kristal katı periyodik atomların düzenlemelerinin tekrar ettiği mükemmelliktedir ve hiç kesintiye uğraman örnek boyunca genişler. Bir çok kristalli katı, Şekil 3.1 deki gibi *tanecikler* (grain) adı verilen bir sürü tekli kristal örneği koleksiyonundan oluşmuştur. Tanecikler bir diğerinden tanecik sınırı olarak adlandırılan düzensiz bölgelerle ayrılır.



Şekil 3.1. a) polikristal örneğin şematik gösterimi. Tanecik sınırı adı verilen düzenin bozulduğu bölgelerle ayrılmış birçok tanecikten oluşan polikristal. **b)** Optik mikroskop yardımıyla görülen tipik mikroyapı [34].

Tipik olarak, seramiklerde tanecikler 1den 50 μm aralığındadır ve sadece mikroskop altında görülebilirler. Taneciklerin şekilleri ve genişlikleri, tamamen gözenekli yapının varlığına, ikincil fazlara, vs. ve mikroyapı olarak adlandırılan dağılım tanımına bağlıdır. Seramiklerin bir çok özellikleri onların mikroyapılarına bağlıdır.

3.1.3. Seramiklerin Genel Özellikleri

Bir sınıf olarak seramikler; sert, dayanıklı, termal şoka yatkın, ateşe dayanıklı, elektriksel ve termal olarak yalıtkan, içsel olarak transparan, manyetik olmayan, kırılgan, kimyasal olarak kararlı ve oksitlenmeye dayanıklılığı olan yapılardır. Bütün bu genellemelerde istisna olanlar vardır. Bazı seramikler elektriksel ve termal olarak iyi iletkenler hatta bazıları süper iletkendir. Bazı seramikler de manyetik özellikler gösterirler.

3.1.4. Uygulama Alanları

Geleneksel seramik, hijyenik seramik eşyalardan porselen ürünlere kadar oldukça yaygındır. Uygulamalar seramik makinelerden (motor), optik iletişime, optoelektronik uygulamalardan lazer materyallerine, elektronik devrelerin alt tabakalarından kimyasal aletlerdeki elektrotlara kadar çeşitlilik gösterir. Seramiklerin tipik kullanım alanları tablo 3.1 de gösterilmektedir.

Tablo 3.1. Seramiklerin kullanım alanları [34].

Özellik	Kullanım Alanı ve Örnek Seramik
Termal	
Yalıtım	Yüksek sıcaklık fırınlarında astar ve yalıtım için (oksit fiberleri SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2)
Ateşe dayanıklılık	Yüksek sıcaklık fırınlarının erimiş metal ve gazlar için taşıyıcı
Termal iletkenlik	Elektronik elemanlar için pasif soğutucular (AlN)
Elektriksel ve dielektrik	
İletkenlik	Fırınlar için ısıtıcı elemanlar (SiC , ZrO_2 , MoSi_2)
Ferroelektrik	Kapasitör (Ba-titanate bazlı materyaller)
Düşük voltaj yalıtıcıları	Seramik yalıtım (porselen, steatite, forsterite)
Elektronik yalıtıcı uygulamaları	Genel olarak elektronik malzemelerin yalıtıcı alt katmanı (Al_2O_3 , AlN)
Tehlikeli ortamlardan izolasyon	Ateşleme bujisi (Al_2O_3)
İyon iletimi	Sensör ve yakıthücreleri (ZrO_2 , Al_2O_3 , v.b.)
yarıiletkenler	Termistör ve ısıtıcı elemanlar (Fe, Co, Mn oksitleri)
lineer olmayan I-V karakteristikleri	Yüksek akım koruması (Bi-katkılı ZnO, SiC)
Gaz-duyarlı iletim	Gaz sensörleri (SnO_2 , ZnO)
Manyetik ve superiletken	
Sert mıknatıslar	Ferit mıknatıslar [$(\text{Ba}, \text{Sr})\text{O}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$]
Soft mıknatıslar	Transformatör çekirdekleri [$(\text{Zn}, \text{M})\text{Fe}_2\text{O}_3$, ile M = Mn, Co, Mg]; (NTE taşları)
Superiletkenlik	Teller ve SQUID manyetometreler ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$)
Optiksel	
Geçirgenlik	Pencereler (soda-lime camlar), optik iletişim için fiber kablolar (çok-saf silika)
Yarı saydamlık ve kimyasal tepkimezlik	Sodyum lambaları için korozyon ve ısı dayanıklı malzemeler ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{MgO}$)
Lineer olmayan optik	Optik bilgisayarlarda anahtarlama (LiNbO ₃)
IR geçirgenliği	İnfrared lazer pencereleri (CaF_2 , SrF_2 , NaCl)
Nükleer uygulamaları	
Fisyon	Nükleer yakıt (UO_2 , UC), Yakıt kaplama (C, SiC), nötron modülatör (C, BeO)
Dedeksiyon	Trityum üretici materyaller (zirconates ve silicates of Li, Li_2O); Kişisel ve çevresel dozimetreler, sintilatör kristalleri
Kimyasal	
Kataliz	Filtreler (zeolitler); çıkış gazının saflaştırılması
Biouygulamalar	protezler (Al_2O_3)
Mekanik	
Sertlik	Kesme araçları (SiC güçlendirilmiş Al_2O_3 , Si_3N_4)
Yüksek sıcaklık dayanımı	Statörler ve türbinler, seramik motorlar (Si_3N_4)
Yıpranma dayanımı	Rulmanlar (Si_3N_4)

Tarihsel olarak seramikler çoğunlukla yalıtkan özellikleri için kullanılır ki bunun için alümina Al_2O_3 ve elektrik porselenleri örnek verilebilir. Günümüzde elektriksel veya elektronik seramikler modern teknoloji toplumunda önemli rol

oyunlar. Örneğin, yalıtkan özellikleriyle beraber, düşük dielektrik kayıp faktörleri, mükemmel termal ve çevresel kararlılıkları elektronik materyallerin dış kılıflarında kullanılmalarını sağlar. Seramiklerin gelişiminde, dielektrik yalıtkanların yanında seramik kapasitörlerin market payı da fazlasıyla büyük yer tutar. Benzer bir şekilde demir tuzlarından üretilmiş manyetik seramikler bugünkü ileri teknolojide yer tutar. Seramiklerin diğer kullanım alanları, sensörler ve tekik mekanizmaları için piezoelektrik özelliklere sahip seramikler, lineer olmayan I-V karakteristikleri ile devre koruma ve yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde iletken seramikler katı elektrolit olarak kullanılırlar. Mekanik olarak aşınmaya karşı dayanıklı olmaları, kesme aletleri, rulmanlarda valflerde kullanılmasını sağlar. Bununla beraber seramiklerin düşük yoğunlukları ilgi çekicidir. Seramik motorların birçok avantajı vardır; düşük ağırlık, yüksek ısıli operasyonlarda yüksek verimlilikle çalışma ve az kirliliktir. Bu nedenle ulaşım için kullanılan seramik motorlar ve enerji üreten türbinler geliştirilmiştir. Bu motorlar soğutma ve yağlama gerektirmediğinden, makinenin hareketli parçaların sayısını düşürme ve dizaynı daha kolaylaştırmayı sağlar [34].

3.2. Sinterleme ve Tanecik Büyütme

Mikroyapılar, seramik ürünlerin özelliklerin belirlenmesinde önemli roller oynar. Tablo 3.2 de gösterildiği gibi, bir çok çeşitli özelliğın iyileştirilmesi, bir çok mikro yapının varlığını gerektirir.

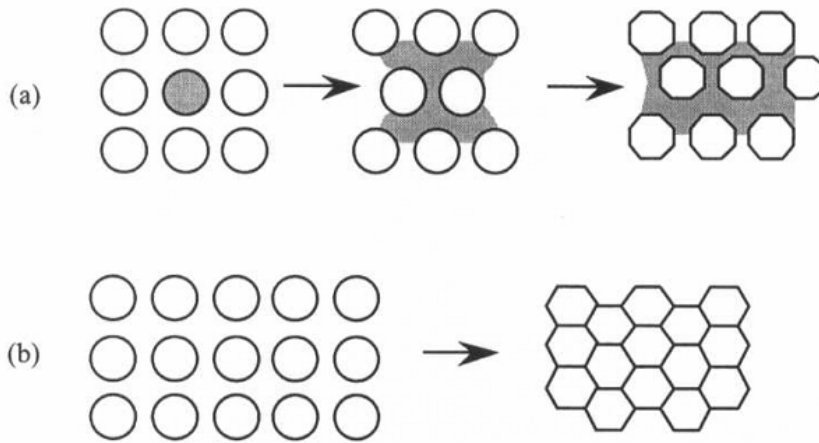
Metaller ve polimerler genellikle eritilip, dökülür ve gerekli olduğu zaman makineyle ya da dövülerek istenilen son şekline sokulur. Ancak seramiği işlemek gevreklik ve sertliklerinden dolayı bir çok zorluğa sahiptir. Camların dikkate değer istisnalarıyla beraber, az miktarda seramik, erime işleminden oluşur ve birleşme enerjisi basitçe çok yüksektir. Bunun yerine, başlama noktası genellikle daha tozdur ve bu toz öğütölür, karıştırılır, çeşitli işlemler sonucu istenilen şekilde sinterlenir ve süregelen şekilde ısıli işlem görerek, yoğun katılara dönüşür. Fırınlanmamış ham malzemeye uygulanan işlemlerin detayları elde edilen son mikro yapıda çok şiddetli bir etkiye sahiptir.

Tablo 3.2. Uygun özellikler için ulaşılması gereken mikroyapılar [34].

Özellik	Mikroyapı
Yüksek dayanıklılık	Küçük tanecik boyutu, homojen mikro yapı ve çatlaksız olması
Yüksek sertlik	Yüksek en-boy oranı ile ikli mikroyapı
Yüksek deformasyon dayanımı	Geniş grainler ve amorf olmayan tanecik sınırları
Optik geçirgenlik	Gözeneksiz mikro yapı geçirilmesi istenilen dalgaboyundan ne çok büyük ne de çok küçük tanecik boyu
Düşük dielektrik kayıp	Küçük homojen tanecikler
Kataliz	Çok büyük yüzey alanı

Sinterleme, sıkıştırılmış tozun ısıya bağlı olarak yoğun, sert seramik cisme dönüştürülmesi işlemidir. Alternatif tanım Herring tarafından belirtilmiştir. "Yüksek ısıya tutulduğunda parçacıkların ya da parçacık kümelerinin düzenli bir kompozisyon şeklini almasıdır". Sinterleme, birbiri ardına oluşan birkaç işlemin karışık bir olgusudur. Sinterleme de arzu edilen en düşük sıcaklıkta maksimum yoğunluğu elde edebilmektir. Bununla beraber, bu amacı elde etmedeki esas güçlük şu gerçeğin altında yatmaktadır, sinterleme için harekete geçen güç, oldukça küçüktür. Genellikle mol başına birkaç joule düşer ki bu kimyasal reaksiyonlardaki birkaç kilo Joule ile kıyaslanabilir.

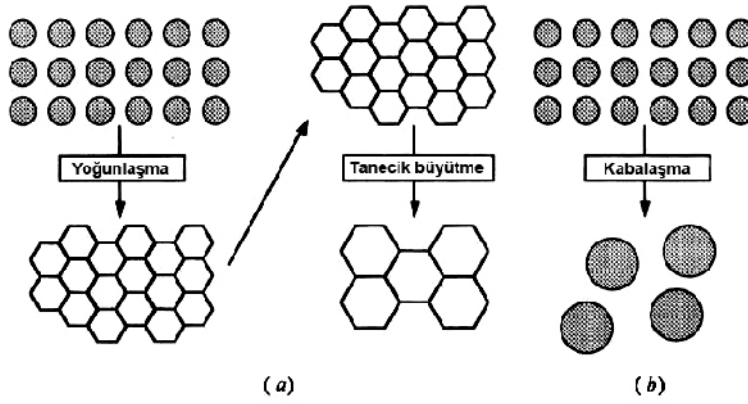
Sinterleme, su fazın varlığında ya da yokluğunda olabilir. Bir önceki durumda *sıvı-faz sinterleme* olarak adlandırılır ki burada kompozisyonlar ve fırınlama sıcaklıkları, işlem sırasında bir miktar sıvı oluşacak şekilde seçilir. Şekil 3.2a da şematik olarak gösterilmiştir. Sıvı fazın yokluğunda oluşan faza *katıhal sinterleme* denir (Şekil 3.2b).



Şekil 3.2. a) Sıvı-faz sinterleme işlemi b) katıhal sinterleme işlemi [34].

3.2.1 Katıhal Sinterleme

Makroskobik itici gücün sinterleme sırasındaki faaliyeti, parçacıkların yüzeyleri ile ilgili fazla enerjinin azaltılmasıdır. kabalaşma adı verilen bu durum, parçacıkların ortalama büyüklüklerindeki artış sayesinde toplam yüzey alanının azalmasıdır (Şekil 3.3b). Katı/buhar arayüzlerinin yok olmasıyla tanecik sınır alanları meydana gelir. Bu işlemi tanecik büyümesi takip eder ve yoğunlaşma meydana gelir (Şekil 3.3a). Bu iki mekanizma rekabet içindedir. Eğer atomik işlemler yoğunlaşmayı baskın kılıyorsa, gözenekler küçülür ve zamanla sıkılaşıp yok olurlar. Fakat atomik işlemler kabalaşmaya daha hızlı öncülük ediyorsa, gözenekler ve tanecikler zamanla büyür.

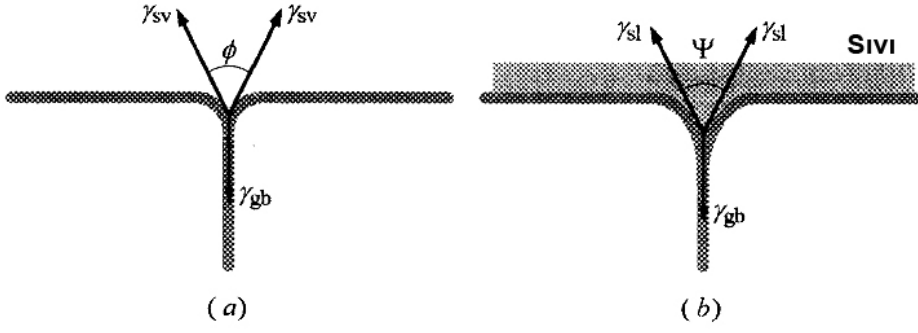


Şekil 3.3. Parçacık topluluklarının enerjisini düşürmek için iki mümkün yol. **a)** Yoğunlaşmayı takip eden tanecik büyümesi. Sıkı bir biçimde bir araya gelerek küçülme görülür. **b)** Kabalaşma ile küçük tanecikler giderek daha büyük [34].

Yoğunlaşma nın meydana gelebilmesi için γ_{gb} tanecik sınırı enerjisinin, katı/buhar enerjisi γ_{sv} den en az iki kat küçük olması gerekir. Formülasyon, Şekil 3.4a. da gösterilen ϕ , iki düzlem arasındaki açıyı da içermektedir.

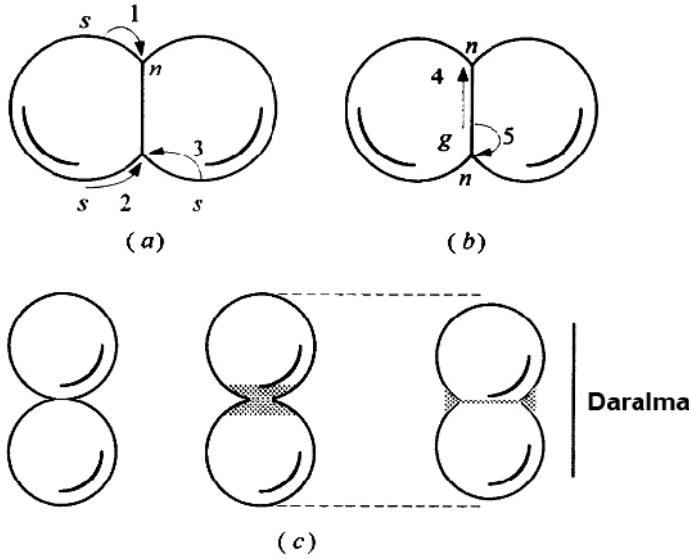
$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sv} \cos \frac{\phi}{2} \quad (3.1)$$

şeklinde gösterilir. ϕ 180° den küçük olmak zorundadır. Bir çok oksit sistemi için ϕ , 120° civarındadır. Bu durum $\gamma_{gb}/\gamma_{sv} \approx 1,0$ gösterirken, metalik sistemlerde bu oran 0,25 ile 0,5 arasındadır.



Şekil 3.4. a) katı/buhar arayüzü ile grain sınırı arasındaki iki düzlem açısı **b)** sıvı faz ile grain sınırı arasındaki açı [34].

Sinterleme Sırasında Oluşan Atomik Mekanizmalar



Şekil 3.5. Atomik mekanizmaların öncülük ettiği **a)** kabalaşma ve gözeneğin şeklinde değişim ve **b)** yoğunlaşma. **c)** parçacıklar arasındaki materyalin gözenekler içine geçecek daralma ve yoğunlaşmanın illüstrasyonu [34].

Tozlar bir araya gelirken, kütle transferi temelde beş atomik mekanizma ile olur:

1. Buharlaştırma-yoğunlaşma, Şekil 3.5.a. da 1.yol da tasvir edilmiştir.
2. Yüzey difüzyonu veya 2. yol, Şekil 3.5.a.
3. Hacim difüzyonu. Burada iki yol vardır. Kütle, yüzeyden boyun bölgesine transfer edilebilir (Şekil 3.5.a. 3. yol) veya tanecik sınır bölgesinden boyun bölgesine transfer edilir (Şekil 3.5.a. 5. yol).
4. Tanecik sınır bölgesinden boyun bölgesinden tanecik sınırına difüzyonu (Şekil 3.5.b. 4. yol).

5. Viskoz veya yayılma akışı. Bu mekanizma yüksek basınçlı alanlardan alçak basınçlı alanlara doğru parçacıkların viskoz akışını veya plastik deformasyonunu gerektirir ki, bu yoğunlaşmaya neden olabilir.

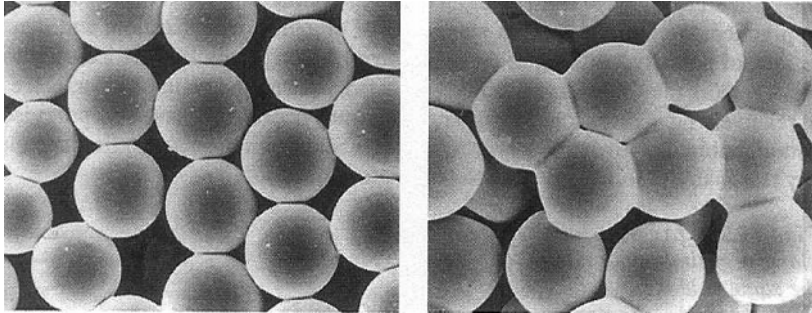
Bu mekanizmaların hangisini kabalaşmaya hangisinin yoğunlaşmaya sebep olduğunu incelersek,

Kabalaşma

Kaynak materyallerin parçacıklarının yüzeylerinin ve boğum bölgelerinin birbirlerine gömülmesi yoğunlaşmaya neden olmaz. çünkü böyle bir mekanizma, parçacık merkezlerini birbirine yakınlıştırmaz. Sonuç olarak; buharlaşma-yoğunlaşma, yüzey difüzyonu, yüzeyden boyun bölgesine örgü difüzyonu yoğunlaşmayı sağlamaz. Bununla beraber gözeneklerin yapısında bir değişikliğe, boyun bölgesi büyüklüğünün gelişmesine ve sıkıştırma gücündeki artışa sebep olurlar. küçük tanecikler daha büyük parçacıkların üzerine birikerek mikroyapının kabalaşmasına neden olacaktır.

Yoğunlaşma

Yüzeyden boyun bölgesine ya da küçük taneciklerden büyük taneciklerin yüzeyine bir kütle transferi varsa bu yoğunlaşmaya neden olmaz. Yoğunlaşma için kaynağı; parçacıklar arasında kalan bölgeden ya da tanecik sınırında olan materyallerin, gözeneğe veya boyun bölgesine gömülmesiyle yoğunlaşma görülür. Burada viskoz ve plastik deformasyon, yoğunlaşmaya neden olur (Şekil 3.6.).

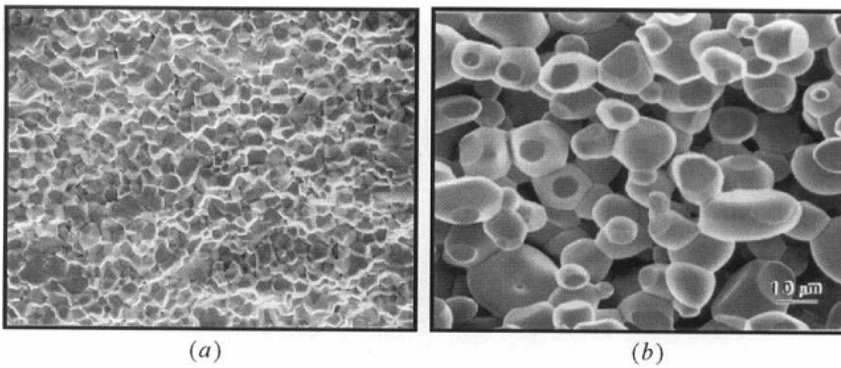


Şekil 3.6. Cam kürelerin hava atmosferi altında sinterlenmesi sırasında, viskoz akışın gözlemlenebildiği sıcaklıkta fotoğrafı [34].

Katıhal Sinterlemesini Etkileyen Faktörler

Katı hal sinterlenmiş seramik, başlangıçtaki parçacıklardan daha büyük tanecik ve bazı kalıntı gözenek içereceği için opak bir materyaldir. Sinterleme işlemini kontrol eden faktörler özetlenirse:

- 1- Sıcaklık: Difüzyon, sinterleme işleminden sorumludur. ortam sıcaklığı büyük ölçüde sinterleme kinetiğini geliştirecektir. Çünkü D termal olarak iyonları harekete geçirilir ve genellikle bulk difüzyonu için gereken aktivasyon enerjisi, yüzey ve tanecik sınır difüzyonu için gerekenden daha yüksektir. Bundan dolayı artan sıcaklık, yoğunlaşmaya sebep olan bulk difüzyon mekanizmalarını güçlendirir.
- 2- Yeşil Yoğunluk: Genellikle yeşil (sinterleme öncesi malzeme) yoğunluğu ile elde edilen ürün yoğunluğu arasında ilişki vardır. Yüksek yeşil yoğunluğu, elemine edilmesi gereken gözenek miktarını düşürür.
- 3- Yeşil mikroyapının homojenliği: Yeşil yoğunluktan çok daha önemli olan yeşil mikroyapıların homojenliği ve yapı içinde topaklanmanın olmamasıdır.
- 4- Atmosfer: Tozların bir araya gelerek yoğunlaştırmasında atmosfer etkisinin kritik önemi vardır. Bazı durumlarda atmosfer difüzyonu güçlendirebilir. Bazı durumlarda belirli bir gazın varlığı buhar basıncını arttırması nedeniyle kabalaşmaya öncülük edebilir ya da yoğunlaşmayı baskılayabilir. Atmosfer etkilerinin en güzel örneği Şekil 3.7 de gösterilmiştir. Fe_2O_3 havada yoğunlaşır, fakat HCl içeren atmosferde yoğunlaşmaz.



Şekil 3.7. 1000 °C de sinterlenen FeO nun **a)** hava atmosferi altında **b)** HCl atmosferi altında mikro yapı gelişimi [34].

5- Safsızlıklar: Birçok başarılı malzemenin anahtarı, yapılarına çok az miktarda katılan safsızlıklardır. Genel olarak safsızlıkların rolü aşağıdaki şekilde etkileri özetlenebilir.

- a-** Sinterleme yardımcıları: Sıvı faz oluşturmak için ilave edilirler. ürün içinde çok fazla bulunmaları genellikle istenmez. bu safsızlıkların varlığı, düşük ısıda en fazla erime yeteneği kazandırmak için katılırlar. Çok küçük konsantrasyonlardaki katkıları bile sinterleme mekanizmalarını geliştirmekle sonuçlanabilir.
- b-** Yüzey difüzyonunu azaltma ve buharlaşma oranının indirilmesiyle kabalaşmayı baskılamak. SiC e boron katılması ile yoğunlaşmayan SiC in yoğunlaşması güzel bir örnektir.
- c-** Tanecik büyümesini baskılamak ve tanecik sınır mobilitasını düşürmek.
- d-** Difüzyon oranını geliştirir. Uygun katlı maddesinin ilavesi çözeltiye gider ve ev sahibi örgüde boşluklar oluşturur ki bu prensipte yoğunlaşma kinetiğini güçlendirir.

6- Büyüklük dağılımı: Tanecik büyüklüklerinin dar bir dağılım göstermesi, normal olmayan tanecik büyüklüğü oluşumunu azaltacaktır.

7- Parçacık büyüklüğü: yüzey alanında yoğunlaşmayı sağlayan kuvvetlerin azalması ile yüzey alanı genişler. Yüzey alanının daha büyümesi daha büyük kuvvetler gerektirir. Bu nedenle başlangıçta mümkün olan en küçük parçacık boyu ile çalışılmalıdır. Teorikte iyi bir tavsiye olsa da pratikte çok ince tozlar ciddi problemler sergilerler. Parçacıkların yüzey / hacim oranının artması ile elektrostatik ve diğer yüzey kuvvetleri baskın hale gelir. Bu kuvvetlerde topaklanmaya neden olurlar. Topaklanmış kitlelerin sinterlenmesi onların bir araya gelerek daha büyük parçacıklara dönüşmesine neden olurlar. Bu durum hem yoğunlaşma kuvvetlerinin dağılmasına hem de kısmen sinterlenmiş topakların arasında gözeneklerin kalmasına neden olur. Topaklanmanın diğer bir kötü yanı matris içinde yoğunluk farkı oluşturmastır. bu durum yapıda geniş çatlakların oluşmasına neden olur [34].

3.2.2. Sıvı Faz Sinterleme

Sıvı-faz sinterleme terimi, sinterleme işlemine başlandığında bir miktar materyalin sıvı fazda olduğunu belirtir (Şekil 3.2a). Seramik ürünlerin bir çoğu bu

teknik ile üretilir. Bunlar arasında ferrit mıknatıslar, ferroelektrik kapasitörler, silikon nitrit ve benzeri birçok materyal, katıhal sinterleme ile üretildiği düşünülse bile sıvı faz sinterleme ile üretilmişlerdir. Yukarıda da bahsedildiği gibi birçok durumda tanecik sınırında ki sıvı fazın önemli rolü vardır.

Sıvı durum sinterleme katı hal sinterlemeye göre dikkate değer iki avantaj sunar. İlki, çok daha hızlı sinterleme sağlamasıdır. İkincisi, homojen yoğunlaşma sağlamasıdır. Bir sıvının varlığı parçacıklar arası sürtünmeyi azaltırken, kılcal kuvvetlerin varlığı ile keskin kenarlar çözünürler ve katı partiküllerde hızlı bir yeniden düzenleme meydana gelir.

Sıvı faz sinterleme sırasında, başlangıç katılarının kompozisyonu, ısıtma ile birlikte sıvı fazın biçimlenmesine benzemeye başlar. katı fazın çözünülebilirliği sıvının olmasıyla birlikte fark edilir derecede artar [34].

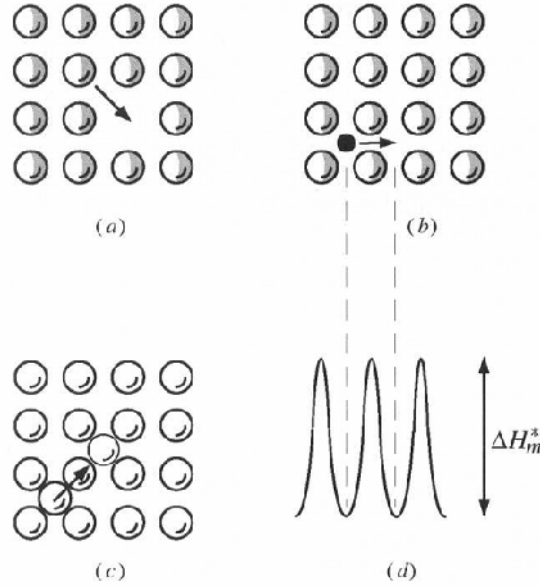
3.3 Difüzyon

Maddenin katıhali durağan değildir. Termal enerji atomları titreştirerek onları örgü pozisyonlarında sürekli etkin olmasını, çevresiyle ve komşu atomlarla enerji takası yapmasını ve devamlı bir diğer atomun üzerinden örgünün başka noktalarına hareketini sağlamaktadır. Her an atom bağlı olduğu noktadan başka yerlere gidebilecek yeterli enerjiyi kazanabilir. Atomun bu hareketi *difüzyon* olarak adlandırılır. Difüzyon olmaksızın, seramiklerin sinterlenmesi, metallerin oksidasyonu, yarı iletkenlerin katılandırılması ve çeliğin tavlanması gibi birçok olay meydana gelemez. Difüzyon, seramikte tanecik büyüme oranını ve yayılmayı belirlemede kritik önem taşır.

Bir çok seramikte, difüzyon ve elektriksel iletkenlik iki sebepten ötürü birbirine ayrılmaz derecede bağlıdır. ilki, iyonik örnekler bir kimyasal potansiyel gradiyenti (difüzyon) ya da bir elektrik potansiyel gradiyenti (elektriksel iletkenlik) etkisi altında harekete geçmeye zorlanır. İkinci önemli bağlantı, kusurların ard arda oluşması için difüzyon ya da elektriksel iletkenliğe gerek vardır. Örnek olarak oksijenin azaltılması, kristal içinde oksijen boşluklarına ve iletim bandında serbest elektronlara neden olur. Bu oksit kristalinin daha iletken olmasını sağlamakla kalmaz, oksit içindeki oksijenin difüzyonunu artırır.

Şekil 3.8.a dan c ye atomların üç temel difüzyon mekanizması şematik olarak görülmektedir. İlki *boşluk mekanizmasıdır*. Bu mekanizmada atom ya da iyon kendi merkezinden bitişikteki boş merkeze atlar (Şekil 3.8.a). İkinci İntersitiyel difüzyondur. Şekil 3.8.b de görülmektedir. Kristal örgü noktaları arasında kalan bir atom ya da

iyon tarafından oluşturulur. Üçüncü ve daha az görülen mekanizma intersitialeyle mekanizmadır, burada bir atom başka bir atomu kendi sitesinden intersitiyel bir merkeze iter (Şekil 3.8.c). Tüm durumlarda atomun atlaya bilmesi için dar bir geçitten geçmesi gerekmektedir. Bu bir aktivasyon ya da enerji engelinin üzerinden geçmeyi ima eder. Enerji engeli göç enerjisi olarak da bilinir Şekil 3.8.d de (b) de gösterilen difüzyon eden intersitiyel atom için şematik olarak gösterilmiştir [34].



Şekil 3.8.a) Boşluk mekanizması. **b)** intersitiyel difüzyon mekanizması. **c)** Intersitialeyle mekanizması. **d)** b de görülen intersitiyel atomun atlayabilmesi için yenmesi gereken ΔH_m^* enerji engeli [34].

3.3.1. Difüzyon Denklemleri

J akısının, itici kuvvet olan F ile doğru orantılı olduğu varsayılırsa,

$$J = KF \quad (3.2)$$

biçimde ifade edilebilir burada K materyalin bir özelliğidir. Difüzyon durumunda, J akısı ile konsantrasyon gradiyenti arasında Fick's kanunu adı verilen,

$$J_A^B \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right) = -D_A^B \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{m}} \right) \quad (3.3)$$

bağıntısı vardır. Burada D_A^B , A matrisinden B ye geçen örneğin kimyasal difüzyon katsayısıdır. D nin birimi, metre kare / saniyedir. c_A , konsantrasyondur. mol ya da

metre küp başına kilogram birimlerinde alınabilir. Sonuçta elde edilen akı birimi seçilen c_A birimini içerir.

bir atom ya da iyonun D öz-difüzyonu, dış bir kuvvetin yokluğunda o atomun kristal örgü içinde atlama frekansı ya da kolaylığının ölçüsüdür. Termal olarak aktive edilmiş D , deneysel bulguların ışığında,

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (3.4)$$

ifade edilebilir. Burada Q sıcaklığın fonksiyonu olmayan difüzyon için aktivasyon enerjisidir. D_0 ise, sıcaklığa zayıfça bağlı aynı zamanda seramik içindeki stokiometri ve saflı derecesine kritik derecede bağlı difüzyon sabitidir.

3.3.2. Difüzyonun Deneysel Ölçümü

Difüzyon sabitlerini ölçmek için birçok teknik mevcuttur. Bu tekniklerden en yaygın olanı iyi tanımlanmış çevre koşulları altında katıyı tavlamaaktır. Burada çevre koşulları sadece sıcaklık değil, difüzyona uğrayan örneğin konsantrasyonunun iyi bilinmesi ve belirli bir konumda ve zamanda konsantrasyon profilini çıkartabilecek şekilde ölçülebilmesidir.

Diğer bir metotta difüzyon özelliği ölçülecek atomun radyo izotoplarının kullanılmasıdır. Örneğin MnO içinde Mn nin difüzyon sabitini ölçmek için uzun bir radyoaktif olmayan MnO çubuğun uç kısmına ince bir film katmanı olarak ^{54}MnO uygulanır. Uygun t süresinde ve sıcaklıkta tavlama sonrası hızlı soğutulularak difüzyon doğrultusuna dik dilimlere ayrılır. Bu dilimlerin aktiviteleri ölçülerek deneysel difüzyon sabitine ulaşılabilir. Burada ulaşılan, öz-difüzyon sabiti değildir D_{tr} iz difüzyon sabitidir ve bir düzeltme sabiti ile öz-difüzyon sabitine ulaşılabilir [34].

3.4. Faz Dengesi

Faz diyagramları, çeşitli sıcaklık, kompozisyon ve basınç altında bulunan materyal sisteminde hangi faz dengelerinin mevcut olduğunu gösteren grafiksel gösterimleridir. Faz, sistem içindeki özellikleri ve kompozisyonu mekansal değişim göstermediği bir bölgede olarak tanımlıdır. denge için koşul, sistemin tüm bileşenlerinin elektrokimyasal gradiyentlerin yok olduğu yerdir. Zamanın geçmesiyle

birlikte sistemin mikroyapı ve özelliklerinde gözlenebilir bir değişim yok ise o sistem dengededir denilebilir. Elbette bu süre boyunca dış koşullarda da bir değişim olmaması gerekir.

Bir sistem içindeki faz diyagramlarını bilmenin önemi üzerinde çok durulmamalıdır. Faz diyagramları mikroyapı dağılımını ve gelişimini gösteren bir haritadır. Bu diyagramlar olmadan materyal özellikleri üzerine derin etkisi olan mikroyapıyı öngörmek ya da yorumlamak çok zordur. Temelde faz diyagramları aşağıdaki bilgileri verir.

1. denge durumunda bulunan fazları,
2. ısıtma ya da soğutma sırasında herhangi bir anda kompozisyondaki mevcut fazları,
3. mevcut her fazın kısımlarını,
4. bir element ya da bileşiğin diğeri içinde çözünebildiği aralığı belirlemek mümkündür.

3.4.1 Faz Kuralı

Faz diyagramları denge diyagramlarıdır. J.W. Gibbs, bir sistemin sergileyebildiği denge alanlarının F serbestlik derecesinde sınırladığı şartını gösterdi. Faz kuralı bu sınırlamayı içermektedir. F sayıda fazlar içinde P tanesi mevcut ve sistem C kadar elemmandan meydana gelmişse,

$$F = C + 2 - P \quad (3.5)$$

olarak tanımlanır. Denklemin sağ tarafında bulunan 2 iki dış değişkenin göz önünde bulundurulduğunu gösterir. genellikle sistemin sıcaklık ve basıncıdır. P fazların sayısı, birbirinden fiziksel olarak ayrı ilke olarak mekanik olarak ayrılabilen sistem kısımlarının sayısıdır. Bölüm 3 de aktarılacağı gibi fazları tanımlamanın en kolay ve en belirgin yolu X-ışını kırınım desenidir. her faz, iyi tanımlanmış açılarda pik veren eşsiz bir desene sahiptir. Durum, katı solüsyonlarda ve stokiyometrik olmayan bileşiklerde biraz daha karışık olsa da fazları hala eşsiz X-ışını kırınım desenine sahip fakat piklerin açıları kompozisyona bağlı olarak değişir.

Sıvı halde, katı duruma göre çok daha sınırlı sayıda faz vardır. sıvı solüsyonların büyük bir çoğunluğu tek fazlıdır (alkol ve su karışımı gibi). Bununla birlikte özellikle silikatlar gibi bazı sistemlerde, sıvı-sıvı karışmazlığı sonucunda iki

ya da daha fazla faz görülebilir (örneğin su ve yağ). Gaz hali daima tek faz olarak düşünülür çünkü gazlar her doğrultuda karışır.

Bileşen sayısı C , tüm fazlarda mevcut olan minimum eleman sayısını tanımlamaktadır. İkili sistemlerle çalışırken eleman sayısı, mevcut elementlerin sayısına eşit iken üçlü sistemlerde C bazen sadece 2 dir. Örneğin herhangi bir ikili sistem üçlü faz diyagramına yerleştirilmesi ile bir elementin ortak kullanılması sonucu eleman sayısı C , 2 olur.

F serbestlik derecesi, değişkenlerin sayısını ifade etmektedir. Bu değişkenler sıcaklık, basınç ve kompozisyon gibi dengedeki sistemi tamamıyla tanımlamak zorundadır.

3.4.2. Tek Bileşenli Sistemler

Tek bileşenli sistemler için $C=1$ ve serbestlik derecesi $F=2$ dir. Bir başka deyişle, sistemi tamamıyla tanımlayacak sıcaklık ve basınç belirtilmelidir. Eğer iki faz varsa, $F=1$ ise sıcaklık ya da basınç belirtilmeli ikisi birden belirtilmemelidir. Örneğin 1 atm basınç altında su ve buz bir sıcaklıkta (0°C) bir arada bulunabilir. üçlü noktada, üç faz mevcuttur ancak serbestlik derecesi kalmamıştır, bu üç faz belirli bir sıcaklık ve basınçta olmalıdır.

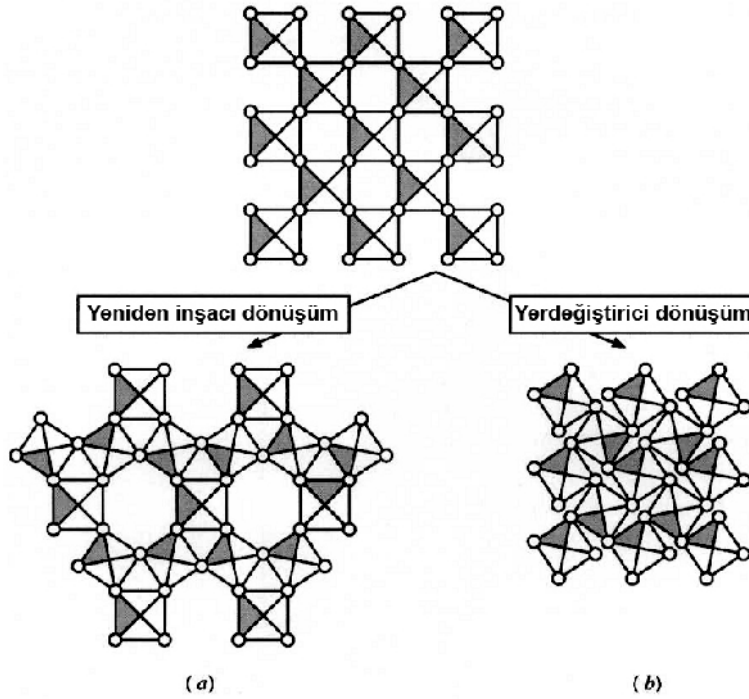
Tek fazlı maddeler ısıtılabilir ya da soğutulabilirler, polimorfik dönüşümler geçirebilir. Polimorf, aynı kimyasal maddenin farklı kristal düzenlemeleridir. Bu tip dönüşümler özellikle camların kristalleşmesi, erime ve bir çok katı-katı faz dönüşümleri sırasında sıklıkla karşılaşılır. Genellikle iki çeşit polimorfik dönüşüm vardır. Bunlar yer değiştirici ve yeniden inşacı dönüşümdür.

Yeniden İnşacı Dönüşümler

Şekil 3.9.a da görüldüğü gibi yeniden inşacı dönüşüm bağların kırılması ve yeniden düzenlenmesi ile ilgilidir. Bu dönüşümler genellikle çekirdeklenme ve tanecik büyümesi sırasında görülür. Bu dönüşümler sırasıyla atomların difüzyon oranlarına bağlı ve ağır işleyip kolayca bastırılabilen dönüşümlerdir. Yeniden inşacı dönüşümler kuvars içinde özellikle α - β dönüşümünde görülürler.

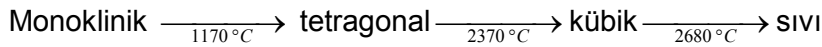
Yer Değiştirici Dönüşümler

Yeniden inşacı dönüşümlerin aksine, yer değiştirici dönüşümler bağları kırmaktan çok atomik düzlemlerin bir diğerine göre yer değiştirmesi ile ilgilidir (Şekil 3.9.b). Bu reaksiyonlar çok hızlı olur ve sonuçta mikro yapı ağır bir biçimde ikizlenir. Bu dönüşümlerde, fazların entalpileri dönüşüm sıcaklığına oldukça yakın olduğu için termal entropinin önemi büyüktür. Bu dönüşüm sonucunda, yüksek sıcaklıklarda daha açık (az yoğun) yapılar ortaya çıkar. Çünkü daha açık yapıların termal entropisi daha yüksektir.



Şekil 3.9. a) Yeniden inşacı dönüşüm ve **b)** Yerdeğiştirici dönüşümün şematik gösterimi [34].

Örnek olarak zirkonia incelenirse, 1 atm basınç altında ısıtılan zirkonia aşağıdaki dönüşümleri gerçekleştirir:



Zirkonia üç iyi tanımlanmış polimorf içerir. monoklinik faz, tetragonal faz ve kübik faz. Düşük sıcaklıklarda monoklinik faz ve 1170 °C ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklıkta tersinebilir şekilde tetragonal faza geçer ve 2370 °C ye kadar kararlı kalır. Bu sıcaklığın üzerinde kübik faza geçer ve 2680 °C ye kadar kararlıdır.

3.4.3. İkili Sistemler

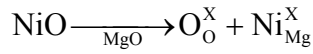
İkili sistemler, iki bileşenden oluşurlar ve üç değişkenin; sıcaklık, basınç ve kompozisyonun etkisi altındadırlar. İki bileşen birbirine karıştırılıp dengeye geldiklerinde, üç sonuç mümkün olur:

1. Karşılıklı çözünülebilirlik ve tüm kompozisyon boyunca katı solüsyon biçimlenmesi (mükemmel katı çözelti)
2. Bir ara faz biçimlenmesi olmadan kısmi katı çözünübilirliği
3. Ara faz biçimlenmesi ile kısmi katı çözünübilirliği

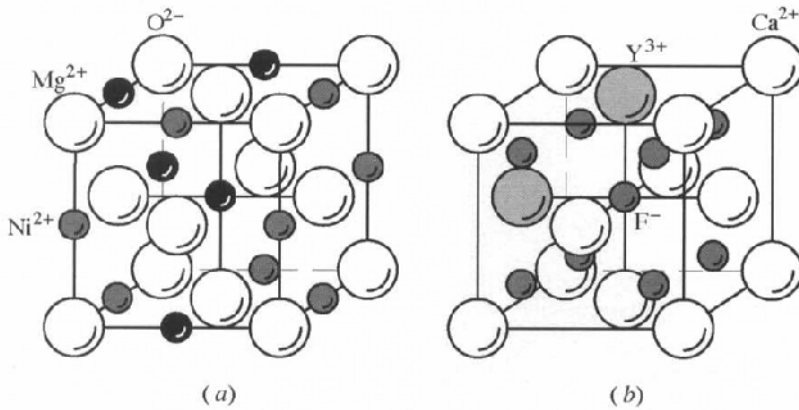
Bu sonuçlar ve elde edilen faz diyagramları arasındaki ilişkiyi incelemeden önce seramik sistemlerde katı çözünmesi ve gözlenen katı çözünme tiplerinin açıklanması gerekir. İki ana tip katı çözünmesi tanımlanmıştır.

Yerine Geçici Katı Çözünmesi

Yerine geçici katı çözünmesinde, çözünen iyon doğrudan elektronegatifliği en yakın olan ev sahibi iyonla yer değiştirmesidir. Burada katyonlar katyonlarla, anyonlar da anyonlarla yer değiştirirler. Örneğin NiO içinde MgO birleşme reaksiyonu,



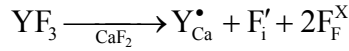
Bişimindedir. Burada Ni^{2+} iyonu Mg^{2+} iyonu ile yer değiştirmiştir. sonuç yer değiştirme katı çözünmesi ($\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x$)O biçiminde ifade edilir.



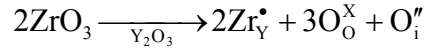
Şekil 3.10.a) ($\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}$)O katı solüsyonunun birim hücre gösterimi. **b)** YF_3 , CaF_2 katı solüsyonunun 0,25 mol lük parçasının birim hücre gösterimi [34].

Örgü Arası Katı Çözünmesi

Eğer çözünen atomlar küçükse, ev sahibi kristal örgüsü arasında çözünebilir. Bu çözünmenin olabilmesi, çözünen iyonlarla ev sahibi örgü içindeki intersiyel merkezlerin büyüklüğüne bağlıdır. Örnek olarak, kaya tuzu gibi sıkıpaketlenmiş bir yapı içinde sadece küçük tetrahedral merkezler intersiyel merkezler olarak mümkündür ve örgü arası çözünebilirlik pek mümkün değildir. tersine flüorit yapıda ThO_2 ve TiO_2 de örgü arası merkezler oldukça geniştir ve örgü arası yerkatı çözünmesi çok daha kolaylıkla olur. Örnek olarak YF_3 , CaF_2 içinde çözünsün. Uygun birleşme reaksiyonu,



Biçimindedir. Başka bir deyişle yük nötrallığını korumak için F iyonları örgü arası merkezlere yerleşmiştir (Şekil 3.10b). Bir başka örnek ZrO_2 nin Y_2O_3 içinde çözünmesidir. Bu duruma karşılık gelen kusur reaksiyonu,



biçimindedir.

Mükemmel Katı Çözünübilirliği

İki son üye (yakın iyon çapına sahip iyonlar) arasında mükemmel katı çözünübilirliği görülebilmesi için aşağıdaki durumlar sağlanmalıdır.

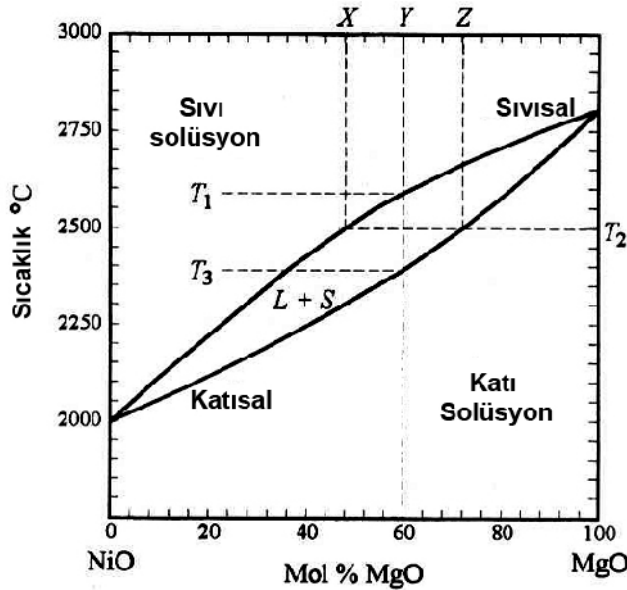
1. Kristal yapı tipi. İki üye aynı yapı tipinde olmalıdır. Örneğin SiO_2 ve TiO_2 mükemmel katı çözünmesi beklenmemeli.
2. Değerliksel faktör. İki son üye aynı değerlikte olmalıdır. eğer bu koşul sağlanmazsa denkleyci kusurlar ile ev sahibi kristal nötral yük dengesini korur. Kusurların meydana gelmesine eşlik eden entropi artışını dengeleyecek enerji sağlanamayacağı için tüm kompozisyon boyunca şekillenen kusurlar sebebiyle mükemmel katı çözünebilirliği görülemez.
3. Büyüklük faktörü. Çözücü ve çözünen iyonların büyüklüğünün birbirini karşılamaması sonucu gerilme enerjisi, bir iyonu diğerinin yerine koyacaktır. mükemmel katı çözünmesinin gözlenebilmesi için, bu aşırı gerilme enerjisinin küçük olması gerekir. Buradan genellersek iki iyon arasındaki büyüklük farkı yüzde 15 den küçük olmalıdır.

4. Kimyasal ilgi. iki son üye birbirine karşı kimyasal ilgileri çok fazla olmamalıdır. Yoksa ara ürün bileşikler kurarak sistemin serbest enerjisini düşürecektir.

Tüm kompozisyon boyunca mükemmel katı çözünme gösteren iki bileşik için tipik bir faz diyagramı, Şekil 3.11 de görülmektedir. NiO ve MgO ikiside kaya tuzu yapısında kristallenir ve katyonik yarıçapları oldukça benzerdir. Faz diyagramlarının ne kadar kullanışlı olduğunun görülmesi açısından örnek bir kompozisyon seçersek, kompozisyonda %60 mol MgO olduğunu varsayalım soğuktan erimeye kadar faz değişimi, T₁ sıcaklığında MgO ve NiO (kabaca %80 mol Mg²⁺) katı solüsyondan çözünmeye başlarlar. T₂ ≈ 2500 °C de iki faz mevcuttur, Z kompozisyonunun katı solüsyonu ve X kompozisyonunun sıvı solüsyonu. Kompozisyonların bağıl oranı lever kuralı ile bulunabilir.

$$\text{Sıvının mol kesri} = \frac{yz}{xz} \text{ ve katının mol kesri} = \frac{xy}{xz}$$

dir. Sıcaklığın düşmesiyle birlikte katı solüsyon, katısal çizgi boyunca NiO doğru hareket ederken sıvı, sıvısal çizgiyi takip eder. T₃ ≈ 2400 °C de son sıvı katılaşır ve kompozisyon başlangıçta aynı kompozisyonda katı solüsyon olur.

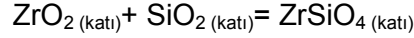


Şekil 3.11. NiO ve MgO faz diyagramı [34].

3.5. Seramik Hazırlama Metotları

3.5.1. Katıhal Reaksiyonu Metodu (Seramik Metot)

Katıları hazırlamada en sık kullanılan ve en basit yol olan seramik metodu, iki uçucu olmayan katıyı ısı yardımıyla bir araya getirmektir. Bu metot, hem endüstride hem de laboratuvarlarda yaygın olarak kullanılmaktadır ve karışık metal oksitler, sülfidler, nitritler, aluminasilikatlar ve bunun gibi daha birçok aralıkta materyal sentezlemek mümkündür. İlk yüksek sıcaklık süperiletkenleri seramik metot kullanılarak sentezlenmiştir. Basit bir örnek olarak banyo seramiklerinde yüksek sıcaklık pigmenti olarak kullanılan $ZrSiO_4$ zirkon biçimini göz önüne alırsak, zirkon ZrO_2 ve silika SiO_2 nin $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ de doğrudan reaksiyonudur.



İşlem, stokiyometrik miktarda ikili oksitlerin, havan da öğütülüp homojen küçük parçacık boyutlarına getirilerek birkaç saat alümina kroze içinde fırında ısıtılmasıdır.

Geniş bir kullanım alanı olsa da basit seramik metodun bazı dezavantajları vardır. Genellikle yüksek sıcaklık gerekmez ($500 - 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında) ve bu sıcaklık büyük bir enerji girişi gerektirir. iyonik ikili bileşiklerin koordinasyon numaraları iyon yükü ve boyutuna göre 4 ile 12 arasında değişmekle birlikte yüksektir. örgü enerjisine fazla gelen bu enerjiyi alan katyon örgüdeki yerinden ayrılarak difüzyon ile örgünün başka bir merkezine taşınır. Ek olarak, bu yüksek sıcaklıkta faz ya da bileşik kararsız olabilir ya da bozulabilir. Katıhal reaksiyonları oldukça yavaş olabilir, reaksiyonu hızlandırmak için sıcaklığın artırılması reaksiyon hızını artırdığı gibi iyonların difüzyon hızını da artırır. Genellikle bu metotta, katıların erime sıcaklıkları kadar yüksek sıcaklıklara çıkılmaz. Bu nedenle reaksiyon, katıhal reaksiyonu olarak adlandırılır.

Bu metotta yaygın olarak elektrik rezistanslı fırınlar kullanılarak 2300 K e kadar ısıtmak mümkündür. Fakat daha üst sıcaklıklara başka metotlar kullanılarak çıkılabilir. reaksiyona girecek materyaller elektrik kıvılcımı doğrudan uygulanarak 3300 K e ya da karbon dioksit lazeri ile 4300 K e çıkmak mümkündür.

Reaksiyonun içinde gerçekleştirildiği taşıyıcı kaplar (kroze) yüksek sıcaklıklara dayanabilmeli ve bileşikler ile reaksiyona girmemeleri için yeterince inert olmalıdır. sıklıkla kullanılan krozeler, silika (1430 K), alümina (2200 K), zirconia (2300 K) ya da magnesia (2700 K) dan olabildiği gibi platin ve tantal gibi metaller ile grafit kaplamalı krozelerde bazı reaksiyonlar için kullanılır.

Bazı bileşikler özel atmosfer altında hazırlanır. Bileşikler oksitlenerek daha yüksek oksidasyon seviyelerine çıkmamaları için inert bir gaz örneğin argon kullanılabilir. Daha yüksek oksidasyon seviyelerine çıkmayı gerektiren uygulamalarda oksijen atmosferi tam tersi durumlarda, daha düşük oksidasyon seviyesi için hidrojen atmosferi kullanılır. Bu uygulamalarda yatay tüp kullanılarak ısıtma ve soğutma sırasında tüpün içinde gaz akışı sağlanır [1].

Parçacık Boyutunu Küçültme ve Sıcaklığı Düşürme

Reaksiyona girecek materyallerin poli kristalinin karışımı, 10µm mertebesinde olmasını bekleriz. dikkatli ve uzun süreli öğütme işlemiyle bu büyüklük 0,1 µm ye düşürülebilir. Bu durumda, katıhal reaksiyonu gerçekleşirken iyonlar 100 ile 10000 birim hücre difüzyon etmek zorundadır. Bazı fiziksel ve kimyasal metotlar kullanılarak daha küçük parçacık boyutları daha fazla yüzey teması sağlanarak difüzyon mesafesinin kısılması sağlanabilir [1]. Bu metotlar:

Sprey-kurutma

Uygun çözücünde çözülen materyaller küçük damlacıklar şeklinde sıcak bir odaya püskürtülürler. Çözücü materyalin buharlaşması ile ince bir toz şeklinde ham materyaller elde edilir.

Soğuk-kurutma

Uygun çözücünde çözülen ham materyaller sıvı nitrojen ile 77K e soğutulur ve çözücü maddenin ortamdan uzaklaştırılması ile küçük taneli toz elde edilir.

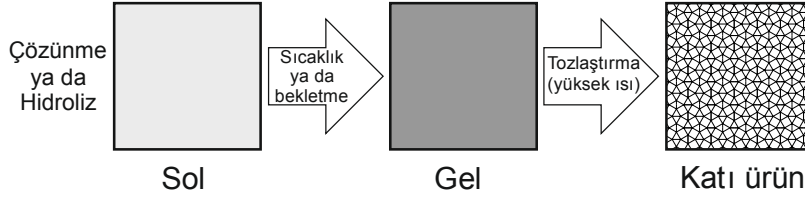
Yardımcı Ön hazırlık ve Ön madde metotları

Ön madde metodunda, başlangıç materyali olarak oksitler yerine nitratlar ve karbonatlar kullanılabilir. Bu maddeler oksitlere göre daha düşük ısılarda bozunurlar, örneklerde bu gazların çıkmasıyla ince daha reaktif toz elde edilir.

Daha homojen başlangıç materyalleri, katıların yardımcı ön hazırlıkla sağlanabilir. metal iyonlarının çözünebilir tuzlarının bir stokiometrik karışımı, hidroksit, sitratlar ya da oksalatlar içinde çözünebilir bu karışım filtrelenip kurutulduktan sonra ısıtılarak son ürün elde edilir [1].

3.5.2 Sol-Gel Metodu

Hazırlık metotlarının dezavantajı, bir ya da daha fazla iyonun solüsyonda kalarak karışımın stokiyometrisinin bozulmasıdır. Sol - gel metodu bu problemin üstesinden gelir. Çünkü reaksiyona girecek maddeler hiç bir zaman çökelti olup atılmazlar. Bu metotta, ilk önce ham malzemelerden konsantre solüsyon ya da koyu kıvamlı süspansiyonlar, "sol" hazırlanır. ardından konsantre edilerek jel, "gel" biçimini alır. bu homojen jele ısı uygulanılarak son ürün elde edilir (Şekil 3.12.).



Şekil 3.12. Sol-Gel sentez adımları [34].

Bu metot ilk defa 19. yy. ortalarında keşfedilse de başarılı uygulamaları 1960 lı yılları bulur. Sol-gel metodu ile kullanılacak katılar, uygun sıvı içinde çözünmemiş katı kalmayana koyu kıvamlı (kolloid) bir sıvı elde edilene kadar çözücü ile reaksiyona girmeleri sağlanır. sol dehidrasyon ya da polimerleşmesi için işlem den geçirilerek jel formuna gelmesi sağlanır. Son ürünü elde etmek için ısıtma gereklidir. Burada ısıtma birçok amaca hizmet eder. çözücünün uzaklaştırılması, alkoksitlerin ya da karbonat oksitlere dönüşmesi gibi anyonların ayrıştırılması, katı yapının tekrar düzenlenmesi ve kristalleşmenin sağlanması için ısı uygulanır. Seramik metoda göre sol-gel metodunda hem sıcaklık hem de bu sıcaklıklarda kalma süresi çok daha düşüktür. sol-gel metodunda süre günlerden birkaç saate düşerken, sıcaklıkta bin dereceyi geçmemektedir [1].

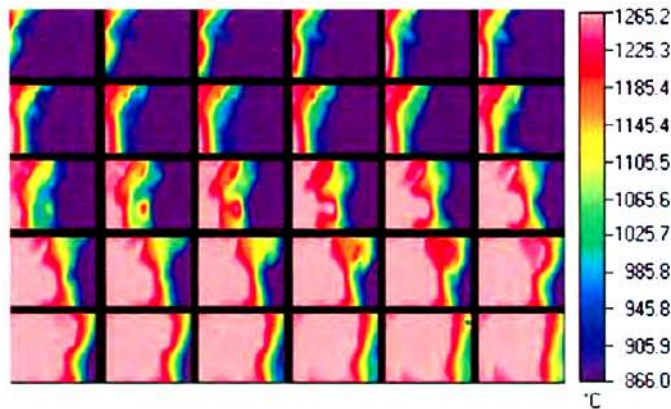
Sol-gel metodunun diğer tekniklere göre avantajları,

- 1- Tepkimeleri gerçekleştirmek için büyük ve karmaşık sistemler gerekmeyp, küçük tepkime kapları yeterli olmaktadır.
- 2- Tepkimelerin gerçekleşmesi için inert bir ortam gerekmemektedir.
- 3- Başlangıçta ortam sulu ya da organik çözücüdür. Tepkimenin akışı üzerinde etkili olan parametrelerin kontrol edilmesiyle, elde edilecek ürünün özellikleri kontrol edilebilmektedir.
- 4- Diğer süreçler ile elde edilemeyen, iyi bir şekilde homojenleştirilmiş çok bileşenli sistemler hazırlanabilmektedir.

- 5- Jellerin yüksek reaktivitesinden dolayı, bilinen cam ve seramik süreçlerinden çok daha düşük sıcaklıklarda çalışılmaktadır.
- 6- Süreçte minerallerin yerine sentetik başlangıç maddelerinin kullanılmasıyla, yüksek saflıkta ürün sentezlenebilmektedir.
- 7- Tepkime sıcaklığının düşük olması, buharlaşma sonucu ortaya çıkan madde kaybının minimum olmasını sağlar.
- 8- Kullanım amacına uygun elyaf, film, seramik, kaplama maddelerinin sentezi mümkün olabilmektedir [35].

3.5.3. Tutuşma Sentezi

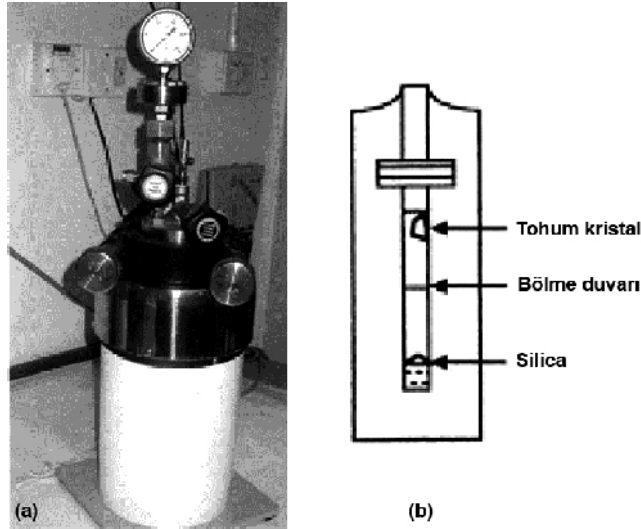
Tutuşma sentezi, aynı zamanda *yüksek sıcaklık kendi kendine tutuşma sentezi* olarak da bilinir. reaksiyona giren malzemelerin içindeki iyonların difüzyonunu temel alan seramik metoda alternatif bir yol izler. Tutuşma sentezi, oldukça ekzotermik hatta patlayıcı reaksiyonların yüksek sıcaklıkta kendi kendine ateşlenmesini kullanır. Bazı tutuşma sentezi metodunda, pelet haline getirilen reaktanlar, lazer, elektrik kıvılcımı ya da ısıcı bobin kullanılarak ateşlenir. Bir kere ateşlendikten sonra reaksiyon pellet üzerine dalgalar halinde yayılır. bu dalga sentez dalgası olarak adlandırılır. Bu işlemin başarıya ulaşması için, reaksiyonun harcadığı enerjiden daha fazlasını üretmesi gerekir aksi durumda reaksiyon söner. Hızlı reaksiyonlarda, 3000K sıcaklığa çıkılabilir. Şekil 3.13 de MgO, Fe, Fe₂O₃ ve NaClO₄ karışımı üzerinde ilerleyen sentez dalgası görülmektedir. Görüntü termal kamera yardımı ile kaydedilmiştir [1].



Şekil 3.13. MgO, Fe, Fe₂O₃ ve NaClO₄ karışımı üzerinde ilerleyen sentez dalgasının termal görüntüleri. Görüntü kareleri 3x2 mm büyüklüğündedir ve 0,06 s de kaydedilmiştir [1].

3.5.4. Hidrotermal Sentez Metodu

Metal tuzlarının veya alkoksitlerinin, organik ve/veya polar bir çözücüdeki çözeltisi ile alkoksi bileşikleri sulu ve zayıf asidik ortamda hidrolizlenmekte ve jelleşme gerçekleşmeden hidrotermal üniteye (otoklav) alınarak değişik sıcaklık ve yüksek basınç altında nano boyutta toz ürünler elde edilebilmektedir [35]. Otoklav, yüksek basınca dayanması için genellikle kalın paslanmaz çelikten üretilir ve üzerinde güvenlik valfleri bulunur (Şekil 3.14a). İç kısmı teflon gibi reaktif olmayan materyallerle kaplanmış olabilir. Otoklav ısıtıldığında basınç artar ve suyun normal kaynama sıcaklığı olan 373 K in üzerinde de sıvı olarak kalır. Bu durumdaki suya, *aşırı ısınmış su* adı verilir ve oluşan ortam hidrotermal durum olarak adlandırılır. Hidrotermal durum doğa koşullarında mevcuttur. Birçok mineral, doğal olarak görülen zeolitler bu işlemle meydana gelmiştir. Sentetik yakutlarda aynı zamanda hidrotermal durum altında yapılır. Diğer metotlara kıyasla hidrotermal metotta basınç yüksektir ancak sıcaklık sol-gel ve katıhal sentezi metoduna göre daha düşüktür. Düşük sıcaklık kullanması bu metodun avantajlarından biridir, ayrıca materyal hazırlama aşamasında diğer metotlardan daha kolaydır. metal oksitleri atmosfer koşulları altında suda çözünmezler. Ancak hidrotermal durum altında suda çözülebilirler, bu nedenle metal oksit sistemler için kullanışlı bir metottur [1].



Şekil 3.14.a) Otoklav sistemi. **b)** Hidrotermal durum altında otoklavda kuvars kristalinin büyütülmesi [1].

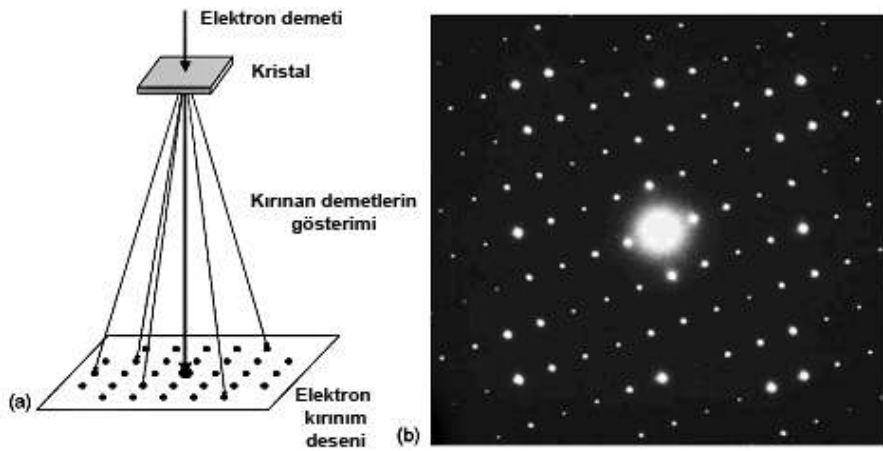
BÖLÜM 4 KATILARI KARAKTERİZASYON METODLARI

4.1. X-Işını Kırınımı

4.1.1. Kırınım

Radyasyon, geçirimsiz (opak) bir cismin kenarından veya dar bir yarıktan geçerken veya çizik bir yüzeyden yansırken, dalgalar sapmış gibi görünürler ve karanlık ve aydınlık bantlar (frekans bölgeleri) verirler. Bu etki en iyi su şeklinde açıklanabilir: radyasyon, yukarıda sayılan cisim, yarık veya yüzeye geldiği zaman, cismin, yarığın veya çizik yüzeyin kenarları, ikincil bir radyasyon kaynağı gibi davranarak gelen radyasyonu her yöne saçarlar. Saçılan bu dalgalar birbirleri ile girişirler. Bir yönde saçılmış bir demetin şiddeti, o yönde saçılmış tüm dalgaların toplamından (süper pozisyonundan) belirlenebilir.

Bir cismi görebilmek için, cisimden daha küçük dalga boyu ile cisim "aydınlatılmalıdır". Bir cisim radyasyonla aydınlatıldığında, cisimden saçılan dalgalar birleştirilerek, cismin görüntüsü oluşturulur. Görünür bölgede, bazı cisimler gözün algılayamayacağı kadar küçük olabilir. Bunlar da mikroskopla veya elektron mikroskobu ile (6×10^{-4} cm ye kadar) görülebilir. Mikroskoplarda cisim tarafından saçılan radyasyon bir mercek tarafından toplanıp birleştirilerek, cismin bir büyütülmüş görüntüsünü verir (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1. Elektron kırınımı deseni, **a)** Elektron mikroskobunda gerçekleşen elektron kırınımının şematik gösterimi. **b)** WNb₁₂O₃₃ nin elektron kırınımı deseni [36].

Yukarıdaki tartışmaya göre, moleküler "ince yapıyı" görebilmek için, atomların boyutuna eşit veya daha küçük dalga boylu bir "ışık" kullanılmalıdır. X-ışınları dalga boyları 0.1-100 Å ile bu tarife uyar. X-ışınları kırınımı ile kristal yapı analizinde dalgaboyu (0.5-2.5) Å olan dalgalar kullanılmaktadır. X-ışınları periyodik

tabloda Cr ve Mo arasındaki hedeflerin hızlı elektronlar (10-50 keV) ile bombardımanı sonucu elde edilir. Görünür isigin cisimlerden saçılması gibi, X-ışınları da atomların elektronlarından saçılır. Ancak, saçılan X- ışınları görünür ışığın saçılmasındaki gibi merceklerle birleştirilerek (odaklanarak), atomlar görülemez. Birleştirme işlemi ileride açıklanacak olan Fourier sentezi ile yapılır.

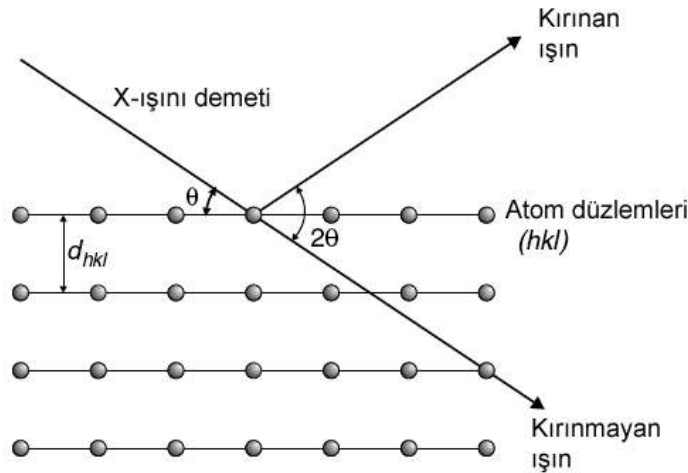
Herhangi bir cisim tarafından saçılan radyasyon, o cismin kırınım deseni olarak adlandırılır. Belirli bir yönde saçılan radyasyon desenin açısal dağılımı ile, saçıcı cismin boyutları, ters orantılıdır. Yani daha küçük bir cisme ait saçılmış demetin açısal dağılımı daha büyük olur. Bunun tersi de doğrudur.

4.1.2 Bragg Yasası

von Laue, Friedrich ve Knipping ile 1912' de kristallerden X-ışınlarının kırınımını keşfetmişlerdir. Öte yandan, W. L. Bragg, babasıyla ilk kristal yapılar üzerinde çalışırken, 1913' de önemli bir sonuç buldu. Saçılan radyasyonun açısal dağılımı, kristal örgüden geçen düzlemlerden yansımış gibi davrandığı varsayılarak açıklanabilmekteydi. Bu yansıma, gelme ve yansıma açılarının eşit olması bakımından ayna yansımasına benzer. Bragg eşitliği :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

dır. Burada λ kullanılan radyasyonun dalga boyu, n yansımanın mertebesini gösteren bir tamsayı, d kristal düzlemleri arasındaki mesafe θ ise, hem radyasyonun geliş, hem de saçılma (yansıma) açısıdır. Düzlemlerden saçılan x-ışınları, gelen x-ışınlarına göre 2θ sapmış gibi düşünülebilir. Bu eşitlik, düzlemlerden yansıyan ışınlar (dalgalar) arasındaki yol farkı dalga boyunun tam katları olduğu zaman yansımanın oluşacağını söyler Bu durumda her iki ışın da es fazlıdır. Bragg yasası şematik olarak şekil 1.1' de açıklanmıştır [36].



Şekil 4.2. Bragg yansıması [36].

4.1.3. Kristal Yapının Belirlenmesi

Sentezlenmiş bir kristalin atomik yapısının belirlenmesi, bir anlamda, kristaldeki atomların koordinasyonunun (bağlanma şekillerinin) fotoğrafının, atomları görecekte şekilde, çekilmesidir. Diğer bir deyişle, asimetrik birimdeki atomların konumlarının birim hücre eksenlerine göre belirlenmesi anlamını taşır. Asimetrik birime, kristalin ait olduğu uzay grubu operasyonu uygulanarak, birim hücredeki atomik düzenleniş (hangi atomdan birim hücre içerisinde kaç tane ve nerede olduğu), birim hücre de üç boyutta ötelenerek, tüm kristal tanımlanabilir. Böylece sentezlenmiş bir kristalin iç yapısı gün ışığına çıkartılmış olur. Bunu gerçekleştirmek için aşağıdaki işlemler sırasıyla yapılmalıdır:

- Kristalin seçimi, kırınım metrete yerleştirilmesi ve merkezlenmesi.
- Kırınım şiddet açılarının (Bragg açılarının) ve şiddetlerinin ölçülmesi.
- Kırınım şiddetlerine etki eden faktörler ve verilerin indirgenmesi
- Faz problemi ve kristal yapının çözülmesi (deneme yapısı)
- Deneme yapısının arıtılması (Fourier ve en küçük kareler yöntemleri) ve kristal yapının doğruluğu.

4.1.4. Kırınım Şiddet Açılarının ve Şiddetlerinin Ölçülmesi

Bir kristale ait kırınım deseninden iki tür bilgi elde edilebilir. İlki kırınım açıları, ikincisi de kırınım şiddetleridir. Kırınım açılarından kristalin birim hücresine ait birim hücre parametreleri, kırınım şiddetlerinden ise, atomların birim hücre içerisindeki konumları birim hücre eksenlerinin kesri cinsinden belirlenir. Kırınım şiddet açılarının ölçülmesi, bir kristal için büyük önem taşır, çünkü bir kristale ait kırınım şiddetlerinin açısal dağılımından, kristalin birim hücre parametreleri (a , b , c , α , β , γ) belirlenir [37].

4.1.5. Kırınım şiddetlerine Etki Eden Faktörler

Kırınım şiddetleri

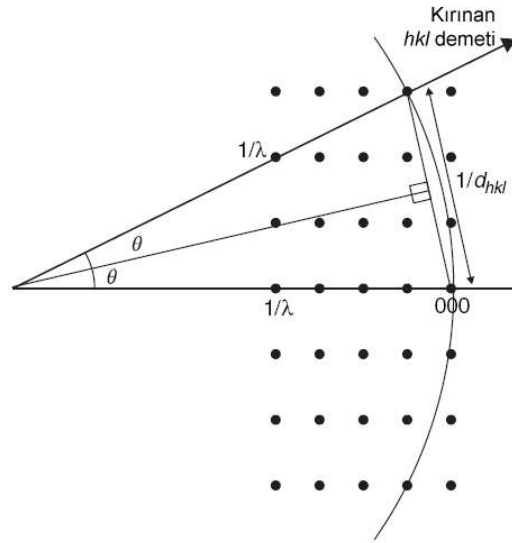
Bir kristal X-ışını demeti ile ışındığında, yapıdaki her bir elektron enerjisinin yalnızca, küçük bir kısmını saçar. Bir elektron üzerine gelen X-ışınlarını tüm doğrultularda saçsa da, saçılan demetin şiddeti, saçılma açısına bağlıdır.

Bir kristal yapıda, x-ışınlarını saçan sadece atomların elektronlarıdır. Elektronlar, atomların hacimlerinin büyük bir kısmını oluştururlar. Bir yansıma için, bir atomun saçma gücü, atomik saçılma faktörü f_0 ile verilir. Bir atomun x-ışınlarını saçma gücü aynı koşullardaki bir elektronun saçma gücüne göre ölçülür.

Bir birim hücrede bulunan tüm atomların belirli bir yönde saçmış oldukları toplam x-ışınları genliğinin, aynı koşullardaki bir elektronun saçmış olduğu toplam x-ışını genliğine oranı yapı faktörünün büyüklüğü $|\vec{F}|$ olarak tanımlanır. Bir başka ifade ile yapı faktörü, $F(hkl)$ bir birim hücrenin (hkl) düzlemlerinden saçmış olduğu toplam X-isini dalgasıdır. Eğer, birim hücre içerisinde, hangi cins atomdan kaç tane olduğu ve bu atomlardan saçılan dalgaların birim hücre orijinine göre fazları da biliniyorsa yapı faktörüne ait A ve B bileşenleri hesaplanabilir. Bir kristalin hkl yansımalarına karşı ölçülen yansıma şiddeti, bir takım fiziksel ve geometrik faktörler tarafından etkilenir. İlgili faktörler bu bölümde incelenmiştir.

Lorentz Faktörü (L)

Bir kristalin yansıma verebilmesi için, Bragg yasasını sağlaması gerekir. Bir diğer ifade ile; λ kullanılan X-ışınlarının dalga boyu olmak üzere, kristalin ters örgü noktaları $(1/\lambda)$ yarıçaplı yansıma (Ewald) küresini kesmelidir (Şekil 4.3). Bu koşulu sağlamak için kristal eksenini etrafında döndürülür. Dönme esnasında yansıma küresini $(1/\lambda)$ ' da kesen pek çok ters örgü noktası belli açılarda Bragg yasasını sağlar ve kristal söz konusu açılarda yansıma şiddetleri verir.



Şekil 4.3. Ewald küresinin, Bragg koşulunu sağlayan geometrisi [36].

Dönme hızına bağlı olarak, her bir ters örgü noktası farklı çizgisel hızlara sahiptir. Dönme eksenine daha uzak mesafedeki ters örgü noktaları daha yakında olanlara kıyasla daha hızlı dönerler. Bu, uzak mesafedeki ters örgü noktalarının yansıma noktasından daha hızlı geçmesi anlamına gelir, bu sebeple verdikleri şiddet değerleri, yakın noktadakilere kıyasla daha zayıf olur. Bu deneysel ölçüm

yönteminden kaynaklanan bir hatadır ve Lorentz faktörü ile düzeltilir. Sadece dönüden kaynaklanan Lorentz faktörü şu şekilde tanımlanır:

$$L \propto \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (4.2)$$

Polarizasyon Faktörü (P)

Kristale gelen X-ışınları polarize değildir, fakat kristalden yansıdıktan sonra polarize olurlar, bu sebeple şiddetleri azalır. Polarizasyondaki bu azalma Eş. 1.2' deki:

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (4.3)$$

çarpanı (polarizasyon faktörü) ile düzeltilir. Saçılma açısı, θ arttıkça polarizasyon etkisi azalır.

Lorentz-Polarizasyon Faktörü (Lp)

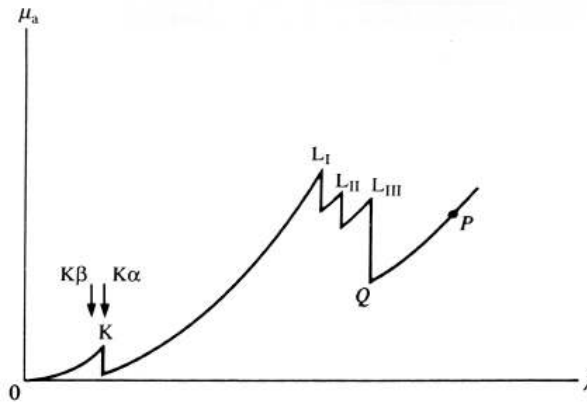
Dönüden ve kutuplanmadan kaynaklanan bu iki etki birleştirilerek Lorentz-polarizasyon (Lp) faktörü elde edilir.

Soğurma Faktörü (A)

I_0 şiddetindeki bir radyasyon madde içerisinde x kadar yol aldığı anda, şiddeti I ya iner:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (4.4)$$

Bilinen bileşime sahip malzemeler için μ hesaplanabilir. Öte yandan bir elemente ait μ_a nın λ ya bağlı değişimi şekil 4.4. deki gibidir. Nikel için, CuK_α ve CuK_β dalgalıboyları gösterilmiştir. Soğurma kenarları arasındaki eğri:



Şekil 4.4. Tipik bir element için, atomik soğurma katsayısının λ ile değişimi [36].

Eğri soğurma kenarları arasında:

$$\mu_a = CZ^4 \lambda^{\frac{5}{2}} \quad (4.5)$$

formuna yakındır. λ radyasyonun dalga boyu, Z burada maddenin atom numarası, C de iki bitişik soğurma kenarının doğasına bağlı bir sabittir. Diğer yandan,

$$\mu_a = \frac{\mu}{\rho} \frac{M}{N_A} = \mu_0 \frac{M}{N_A} \quad (4.6)$$

olduğu gösterilebilir. Burada $\mu_0 = \mu/\rho$ kütle soğurma katsayısıdır ve tek bir elementten oluşmuş madde için türetilmiş olmasına rağmen, kütle soğurma katsayısı, karışık maddeler ve bileşikler için de kullanılabilir. ilgili bileşiğe ait, yoğunluk da biliniyorsa, bileşiğe (ya da karışıma) ait çizgisel soğurma katsayısı hesaplanabilir.

Geçirgenlik (G) ise, şiddetteki azalma ile aynı anlamı taşır, çünkü :

$$G = \frac{I}{I_0} \cong A \quad (4.7)$$

ile verilir. Bu metot kristal seklinin ve yüzeyinin (düzlemlerinin) tam olarak bilinmesini gerektirir. Hesaplar bir bilgisayar programı ile yapılır. Burada kristalin tamamıyla gelen x-isini demeti içerisinde kaldığı varsayılır.

Sıcaklık Faktörü (T)

Bir kristal, atom gruplarının üç boyutta, periyodik aralıklarla aynı yönelimde dizilmeleriyle oluşturdukları bir katıdır. Atomlar bu şekilde kristal yapı oluştururlar, çünkü bu durumda diğer olası tüm bağlanma şekillerinden daha az enerjiye sahiptirler. Doğadaki tüm yapılar, minimum enerjili durumda bulunmayı tercih ederler. Fakat kristallerdeki elektronlar bulundukları konum merkezinde titreşirler. Bu titreşimin büyüklüğü sıcaklığa, atomun kütlesine ve etrafındaki diğer atomlarla yaptığı bağın sağlamlığına bağlıdır. Genellikle yüksek sıcaklık için büyük titreşim olur. Artan sıcaklıkla, atomdan saçılan X-ışınlarının şiddetleri azalır.

Bu sebeple, termal hareket, X-isini şiddetlerine etki eden bir başka faktördür, çünkü normal saçılma faktörleri sabit bir atomun elektron dağılımı için türetilmiştir.

Skala Faktörü (K)

Ölçülen şiddetler bağıl skaladadır. Oysa hesaplanan şiddetler, mutlaklardır. Bu nedenle, hesaplanan yapı faktörü genliklerine uydurmak için, ölçülen yapı faktörü genlikleri, bir skala faktörü ile çarpılır.

$$|F_h| = K|F_\delta| \quad (4.8)$$

Sönüm faktörü (S)

Kristallerde kırınım şiddetini etkileyen iki tür sönüm (extinction) söz konusudur. Birincil ve ikincil olmak üzere iki kısımda incelenir.

1. Birincil sönüm

Kristal derinliklerinin, gelen X-ışınlarının şiddetini daha az alması sonucu verecekleri yansımanın şiddetlerinin azalması olayına verilen addır. Birincil sönüm, mükemmel kristallerde en büyüktür. Öte yandan mozaik yapı gösteren gerçek kristallerde ise, mozaiklik arttıkça birincil sönüm azalır.

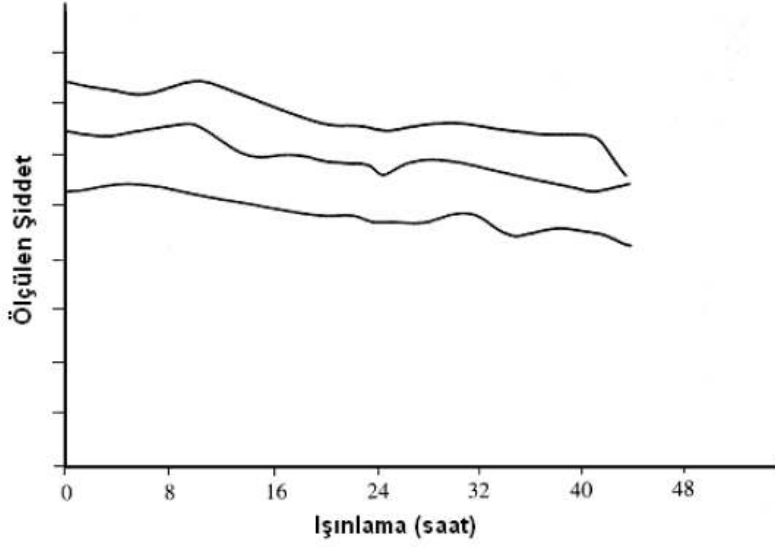
2. ikincil sönüm

Kristal yüzeyi yeterince mükemmelse, kristal, yüzeyine gelen X-ışınlarının büyük bir kısmını yansıtır ve derinlerdeki yansıtıcı düzlemler daha az radyasyon aldıklarından, verecekleri yansıma şiddetleri de daha az olur. Bu etki küçük $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ değerleri için daha büyüktür. Yeterince küçük kristaller için bu etki ihmal edilebilir. ikincil sönümü engellemek için, kristal yüzeyleri, azot buharına tutulur veya yüzeyi ince bir cisimle çizilir.

Bozulma etkisi (R)

Veri toplama sırasında, yüksek enerjili fotonlarla (X-ışınları) ışınlanan kristalde bozulmalar meydana gelebilir. Gerçek kristallerde, daha çok ışınlanma ile kısa veya uzun erimli düzen kaybına bağlı olarak ölçülen şiddetlerde bir azalma görülür. Bir diğer etki de kimyasal hasardır. Bozulma etkisi, kristalin seçilen (genellikle) en kuvvetli üç yansımasının deney süresince periyodik aralıklarla ölçülmesi ile gözlenir. Bozulmayı engellemek için, yaygın yöntem, sıvı azot sıcaklığında çalışmaktır ancak bu oldukça pahalıdır. Şekil 4.5 de bir kırınım metrede,

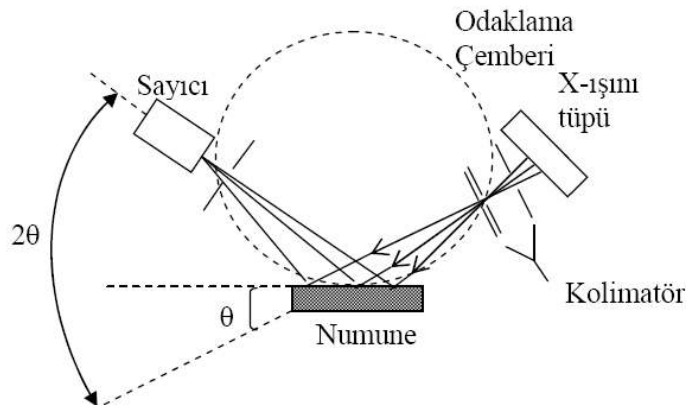
ışınlanmış bir protein kristalinin üç yansımasının zamana göre bağıl şiddetindeki değişimler görülmektedir.



Şekil 4.5. Kırınım metrede ışınlanan bir protein kristalinde şiddetlerin zamanla değişimi [37].

4.1.6. X-ışınları difraktometresi

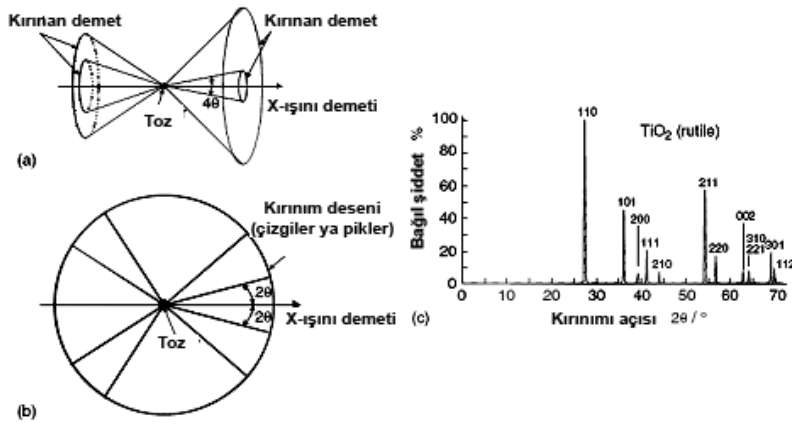
Örnek üzerine gönderilen X-ışını difraksiyonunu film üzerine kaydetmek yerine, difraksiyona uğramış ışınları bir Geiger sayıcısı ile sayarak tespit etmek mümkündür. Şekil 4.6. deki blok diagrama göre monokromatik X-ışını numuneye gönderilir. Açısı değiştirilmek suretiyle, örnek yavaş yavaş bir ω açısal hızıyla döndürülür. Buna uygun olarak sayıcı da 2ω açısal hızıyla odaklama çemberi üzerinde döndürülür. Difraksiyona uğramış ışınlardan açılar ve şiddeti bir kaydedici (bilgisayar veya yazıcı) aracılığıyla çizdirilir. Her bir difraksiyona ait saçılma açıları grafikten ölçülüp $d(h,k,l)$ değerleri ve bu piklerin karşılık geldiği element ya da bileşiklerin kalitatif ve kantitatif analizi belirlenebilir.



Şekil 4.6 X-ışını kırınım ölçeri (XRD) sistemine ait blok diagram [38].

4.1.7. Toz X-ışını Kırınımı

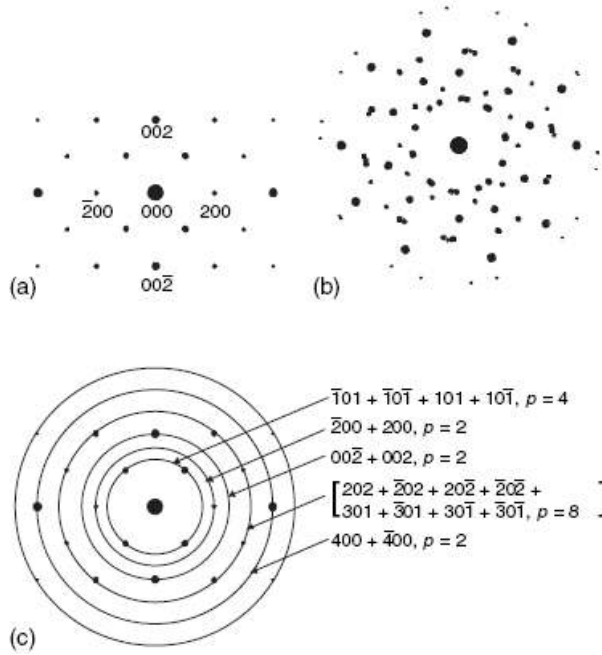
Toz X-ışını kırınımı aslında yapı tayininde kullanmak için ilk seçeneğimiz olmayabilir. Toz X-ışını kırınımı, katıların tanımlanmasında özellikle karışımların ve adli tıptan jeolojiye geniş bir aralıktaki bilimlerde rutin olarak kullanılmaktadır (Toz kristal metodu farklı tipteki toprak örneklerini ayırmakta rutin olarak kullanılmaktadır). x-ışını toz kırınımını deneylerinde iki ana örnek geometrisi kullanılmaktadır. İlk olarak çok ince toz haline getirilmiş incelenecek materyal silindirik biçiminde içi boş cam tüp içine ya da yapışkanla üzerine yapıştırılarak incelenir. İkinci olarak toz, düz bir levha biçiminde yapışkan band ya da benzeri bir yapışkan uygulanır. Her iki durumda da tozlar x ışını demetine maruz bırakılır. Her kristalit (her bir toz kristali) kendi karşıt örgüsüne sahiptir ve eğer kristaller rasgele hizalandırılırlarsa her karşıt örgüde rast gele hizalanmış olacaktır. Bu sebeple ortalama karşıt örgü üst sınırı eş merkezli küresel *hkl* kabuklarından ziyade farklı beneklerden ibarettir. Bu durumda tozlardan kaynaklanan kırınım deseni x ışını yolu boyunca yerleşmiş koni serileri şeklindedir (Şekil 4.7a).



Şekil 4.7 a. Kristal üzerine gelen X-ışınları demetinin koniler şeklinde saçılması. **b.** Kırınana X-ışını demetinin çember şeklinde kaydedilerek, kırınım desenini vermesi. **c.** TiO_2 in kırınım deseni .

Kırınan demetlerin pozisyon ve şiddetleri dar şerit tarafından (şekil 4.7b) kırınım çizgileri ya da pikleri biçiminde kristal karakteristiğine uyacak şekilde kayıt edilir. Çizginin pozisyonu (şiddeti) sadece Bragg yasasını sağlayacak, x-ışını dalga boyu ve kırınım ile ilgili kristal düzlemlerinin uzaklığına bağlı olduğu görülmektedir. Geçen ya da doğrudan ilerleyen demetle kırınan ışığın arasındaki açı 2θ olduğundan kırınan ışınların çizdiği koninin zirve açısı 4θ olmaktadır. Burada θ Bragg açısıdır. Esasında, toz kırınım desenindeki çizgilerin pozisyonu birim hücrenin boyutlarına bağlıdır.

Kırınımaya uğrayan ışınların şiddeti önceden bahsettiğimiz faktörlere bağlıdır. Fakat hesaplanan şiddet ile gözlenen şiddet birbirine uyacak şekilde bazı düzeltmeler yapılmalıdır. Toz desenindeki yansımaların çeşitliliği (p) önemli bir faktördür. Bu doğrultma terimi, tek kristalin kırınım beneklerinden kolaylıkla anlaşılır (şekil 4.7a). Her beneğin şekli iyi tanımlanmıştır ve diğer tüm yansımalarda bağımsız olarak ölçülebilir. Rasgele dizilmiş kristal sırası, gelen x-ışını demeti (tek kristal olması durumunda bile) her kırınım deseni rasgele bir açı üzerine düşecektir. Az sayıda kristal benekli halka biçimini alacaktır (şekil 4.7b) Eğer (şekil 4.7a) da ki tek kristal deseninde 25° , 39° , 43° ve 55° de dönmüş dört farklı özdeş kristal mevcutsa oluşan desen şekil 4.3a da görülmektedir.



Şekil 4.8. Toz kırınım desenleri **a.** Tek kristalin kırınım deseni. **b.** (a)'da kullanılan ile özdeş beş kristalin sırasıyla 25° , 39° , 43° ve 32° de dönmüş hallerinin birlikte verdikleri benekli halka biçimindeki kırınım deseni. **c.** Çok sayıda kristalin verdiği kırınım deseni, tek tek kristallerin verdiği kırınımın süperpozisyonudur.[36]

Prensipte $I(200)$ gibi eşsiz şiddetleri ölçme imkânımız vardır. Fakat çok sayıda küçük kristalin varlığında oluşan halka deseni biçimi zorluk oluşturmaktadır.(şekil 4.8c) bu şekilde (200) yansımaları (200) ve $(\bar{2}00)$ şiddetlerinin süper pozisyonunu içermektedir. Bu durumda $I(200)$ için bir değer ölçmek imkânsızdır. Şu an en iyi gözleyebileceğimiz $I(200)+I(\bar{2}00)$ dür ve bir tek (200) den kırınan demetin beklenen şiddetini iki katı büyüklüğünde şiddeti vardır. Buradan toz kristal metoduyla ölçülen şiddetleri yansıma çoklanmasıyla tek yansımaya göre daha yüksek şiddetli olmaktadır. Bahis edilen (200) yansıması için çoklanma sayısı 2 dir. Diğer halkalar için çoklanmalar şekil 4.8c de gösterilmiştir. Genellikle eşdeğer

yansımaların çoklanması p birim hücrenin tipine bağlıdır. Herhangi bir (hkl) yansıması için çoklanma en az iki tane olacaktır.

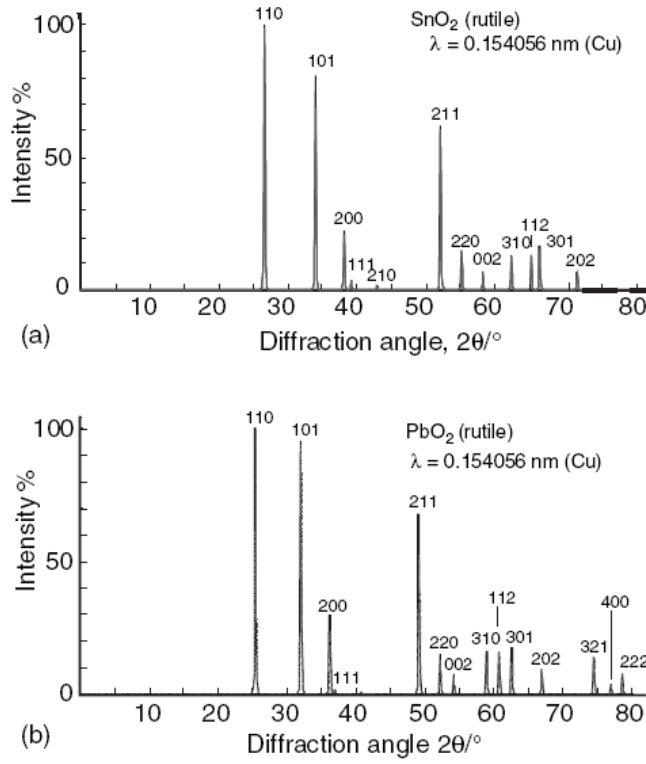
Toz desenlerindeki şiddetleri değerlendirmede göz önünde bulundurulması gereken açıya bağlı iki önemli faktör daha vardır. Bunlardan ilki kırınan demetin polarizasyonudur. Gelen x ışını demeti polarize değildir. Fakat kırınım bize kısmi polarize olmuş ışınlar sağlar. Bu durum açıya bağlı şiddet düşüşüne neden olur. İkinci faktör hkl düzleminin kırınım pozisyonunda geçirdiği zamanla ilişkilidir. Bragg kırınımı, Bragg yasasının verdiği θ değerini tam değerinde olmayan bir açı aralığında yer alır. Karşıt örgüyle ifade edecek olursak her karşıt örgünün bir hacme karşılık gelmesiyle ilişkilidir.

Her kırınım beneği Eward küresine yeterince yakın kırınan ışın buluşmasıyla, açıya bağlı olur. Bu Lorentz faktörü olarak adlandırılır. Lorentz ve polarizasyon faktörleri genellikle bir aradadır. Toz x-ışını kırınımı için tek bir düzeltme terimi, $(1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta)$ ile ifade edilir. Buradan toz kırınımı halkası için,

$$I(hkl) = I_0(hkl) \exp \left[-2B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right] \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \cdot p \quad (4.9)$$

yazılır.

Bir başka düzeltme faktörü ortaya çıkmaktadır. Çünkü x-ışını örnek içinden geçerken soğurulur. X-ışının, örneğin küçük hacimlerinden geçmesine kıyasla büyük hacimler içinden geçerken şiddet düşmesi bu etki yüzünden daha fazladır. Düzeltme faktörleri örneğin şekline ve boyutuna göre ve örnek geometrisine uygulanabilir bir formül verilemediği durumlara bağlıdır. Bununla birlikte bu terim dikkatli bir çalışmanın sonucu olarak uygulanmalıdır.



Şekil 4.9. Kristal yapısıyla birlikte toz kırınım desenleri. **a.** Kalay dioksit, SnO₂. **b.** PbO₂. [36]

Özünde toz kırınım ölçeri, tek kristal deneyinin verdiği kadar bilgiyi neredeyse vermektedir. Şiddet ve pozisyonları dikkate alındığında tek bir içerik için eşsiz bir desen ortaya çıkmaktadır. X-ışını difraksiyon deseni, bir örneğin parmak izine benzetilebilir. Toz difraksiyon desenindeki çizgiler farklı kristallerin karışımından oluşmuş bir desendir ve sanal olarak eşsiz tek bir fazdır. Bunu göstermek için Şekil 4.9 de benzer yapı ve birim hücreye sahip iki materyalin kırınım desenleri gösterilmiştir. Bunlar rutil biçimdeki PbO₂ tetragonal birim hücreye sahip $a=0,4946\text{nm}$ $c=0,3379\text{nm}$ ve aynı rutil yapıya sahip $a=0,4737\text{nm}$ $c=0,3186\text{nm}$ olan SnO₂ dir. Bu yapıların verileri Tablo 4.1de verilmiştir. İki toz deseninden görüldüğü gibi benzer yapıya sahip kristallerin birbirinden kolayca ayrılacak desenler elde edilmiştir. İki fazın karışımının vereceği kırınım desenindeki çizgilerin karşılaştırılmasıyla iki materyalin birbirine oranla ne kadar bulunduğu bağlı olarak bulunabilir.

Tablo 4.1. $\lambda = 0,1540562$ Å olan bakır radyasyonu için PbO₂ ve SnO₂ kristallerinin toz kırınım desenleri [36].

SnO ₂ $a = 0,4737$ nm $c = 0,3186$ nm			PbO ₂ $a = 0,4737$ nm $c = 0,3186$ nm		
hkl	d/nm	Bağıl Şiddet	hkl	d/nm	Bağıl Şiddet
110	0.3350	100	110	0.3497	100
101	0.2644	81	101	0.2790	95.5
200	0.2368	22.4	200	0.2473	29.5
111	0.2309	3.8	111	0.2430	1.5
210	0.2118	1.3	211	0.1851	67.4
211	0.1764	61.7	220	0.1749	15.1
220	0.1675	14.6	002	0.1689	7.4
002	0.1593	7.0	310	0.1564	16.1
310	0.1498	13.2	112	0.1521	16.1
112	0.1439	13.2	301	0.1482	17.4
301	0.1415	16.5	202	0.1395	9.4
202	0.1322	6.3	321	0.1271	13.7
321	0.1215	9.7	400	0.1237	3.8

4.1.8 X-Işını Kırınımı Kullanarak Yapı Tayini

Kristal yapısı sıklıkla örneğin tek kristallerinin x-ışını kırınımıyla belirlenir. Buna karşılık polikristal tozlarında yapı tayininde önemi vardır. Özellikle ileride bahsedilecek olan nötron difraksiyonunda önceki bölümde de belirtildiği gibi difraksiyon desenini çözümlmek, oluşturan yapıyı tayin için gereklidir. Ne yazık ki mercekler kullanarak bunu yapmak mümkün değildir. Bu işlem matematiksel olarak yapılmalıdır. Teknik, prensipte basittir. Materyalin mm boyutunda bir parçası x-ışını demetine tutulur. Kristal içindeki her atom düzlemi bize dar kırınmış demet verir. Her demetin pozisyonu kayıt edilerek her beneğin şiddeti bu kayıt boyunca elde edilir. Sonuçta meydana gelen veri setinde pozisyon şiddet ve hkl indeksini içermektedir. Burada problem, veri setini bir elektron yoğunluk haritasına dönüştürmektedir. Tüm hkl yansımalarından gelen katkı birbirine eklenir, çeşitli tipteki atomların bir çizgisi biçiminde birleşik tek boyutlu kristal göz önüne alınır. Kırınımına uğramamış ışının katkısı $F(000)$, (000) yansıması için yapı faktörü katkılara matematiksel olarak eklenir. $F(100)$ ve $F(\bar{1}00)$ bize düşük çözünürlüklü görüntü vermektedir, eklenen yansıma çiftlerinin sayısı arttıkça atom zincirinin daha gerçekçi bir görüntüsü ortaya çıkmaktadır. Görüntü kontrastı aşağıdaki gibi sunulabilir;

$$\text{Kontrast} = F(000) + F(100) + F(\bar{1}00) + \dots \quad (4.10)$$

Maalesef $F(hkl)$ değerleri x-ışını veri setinde bulunmamaktadır.

$$\bar{F}(hkl) = F(hkl)e^{i\phi_{hkl}} \quad (4.11)$$

$F(hkl)$ değeri ölçülen şiddetin kareköküne eşittir. Bununla beraber faz açısı ϕ_{hkl} yansıma için şiddetten elde edilemez. Bu gerçek kristal yapı tayin eden kişiler için süregelen bir derttir ve faz problemi olarak bilinir. Kontrast denklemi deneysel olarak bilinen $F(h00)$ değerleri ve bilinmeyen $\phi_{100}, \phi_{200}, \phi_{300}$ ve bunun gibi fazlar ile tekrar yazılmak zorundadır. Tek boyutlu zincir için denklem,

$$\begin{aligned} \text{Kontrast} &= F(000) + F(100)\cos 2\pi(x - \phi_{100}) \\ &+ F(200)\cos 2\pi(2x - \phi_{200}) \\ &+ F(300)\cos 2\pi(3x - \phi_{300}) + \dots \\ &= F_{000} + \sum_{h=-\infty}^{+\infty} F_h \cos 2\pi(hx - \phi_h) \end{aligned} \quad (4.12)$$

halini alır. Burada toplanan $h00$ ve $\bar{h}00$ üzerinden alınmaktadır. Çeşitli saçılma faktörlerinin birimleri $F(h00)$ elektronlardır. Kristal içindeki x doğrultusundaki elektron yoğunluğu elektronlar/birim mesafe olarak verilirse buradan $p(x)$,

$$p(x) = (1/d_{100}) \left[F_{000} + \sum_{h=-\infty}^{+\infty} F_h \cos 2\pi(hx - \phi_h) \right] \quad (4.13)$$

Tek boyutlu denklem kristalin birim hücresinin herhangi bir noktasındaki elektron yoğunluğu x, y, z olmak üzere üç boyuta genelleştirilebilir.

$$p(x, y, z) = (1/V) \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F(hkl) \times \exp[-2\pi i(hx + ky + lz - \phi_h)] \quad (4.14)$$

Burada V birim hücrenin hacmi, h, k ve l nin $-\infty$ dan $+\infty$ gitmesini işaret eder. Çünkü $F(hkl)$ nin değerleri deneysel olarak mümkündür. Problem elektron yoğunluğunun hesaplamaktır. Kristal yapının tayini her yansıma için ϕ_{hkl} fazının azaltılmasıyla mümkündür.

Aşağıdaki adımlarla tek kristal x-ışını kırınımı deneyinden yapı tayini işlemi özetlenebilir.

1. Şiddet değerlerinin hassasiyetle belirlenmesi açıkça her şey bu ham veriye hayati olarak dayanmaktadır. Daha önce bahsedilen düzeltme faktörleri aynı zamanda difraktometrenin geometri ve enstrümantal faktörler hesaba katılmalıdır(x-ışını kristologofisinin başlangıcında bu işlemler kolay değildi).
2. Birim hücreyi ve hkl terimleri cinsinden kırınan yansımaların indeksini belirlenen nokta gurubunun ve kristalin uzay gurubunun belirlenmesi
3. Kristal için mümkün bir model belirlemek fiziksel yada kimyasal öngörü yada faz problemini çözmeye yönelik teknikler uygulanarak mümkün kristal yapıyı inşa etmek oluşturmak.
4. Şiddetleri karşılaştırmak ya da genellikle beklenen modelin yapısı ile gözlenen deneyin yapı faktörlerini karşılaştırmak.
5. Model içindeki atom pozisyonlarını ayarlayarak gözlenen ve hesaplanan yapı arasındaki uyumu geliştirmek. Bu işleme geliştirme adı verilir.

Kristal yapı, gözlenen kristolografik R faktörü ve güvenilirlik faktörü mümkün olduğunca düşük değerde olduğunda uygun olduğu genlikle kabul edilir. R faktörünü değerlendirmenin çeşitli yolları vardır, bunların her biri bize farklı sayı vermektedir. En çok kullanılan bağıntısı,

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{obs}| - |F_{calc}| \right|}{\sum_{hkl} |F_{obs}|} \quad (4.15)$$

şeklindedir. Burada F_{obs} ve F_{calc} sırasıyla gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleridir $|F_{obs}|$ alınan yapı faktörünün mutlak değeridir. Yapı faktörünün negatif değeri ihmal edilmiştir. İyi kristalleşmiş inorganik ya da metalik bileşiklerin R değerleri yapı tayini için 0,03 mertebesinde. Organik bileşiklerin yada proteinler gibi kompleks moleküllerin R değerleri genellikle daha yüksektir.

İncelenen tozda kırılan ışınların üst üste binmesiyle yapı tayini zorlaşmaktadır. Toz kırınımı verisi rutin olarak yani materyallerin yapısını tayin etmekte kullanılmaktadır. Önemli bir teknik olan Lietvelt iyileştirilmesi toz kırınımı verilerini uygulanarak kristal yapı tayini elde edilebilmektedir. Bu metot da her kırınımın her kırınım çizgisinin şekli profil olarak adlandırılır. Hesaplanan ve deneysel verilerle uygun hale getirilir. Burada zorluk sadece üst üste binen yansımalarından kaynaklanmaz, aynı zamanda enstrümantal faktörlerde kırılan demetin profiline önemli katkılar yapmaktadır. Yinede Lietvelt iyileştirmesi tek kristal formuna getirilemeyen örnek materyallerinin X-ışını çalışmalarında rutin olarak kullanılmaktadır [38].

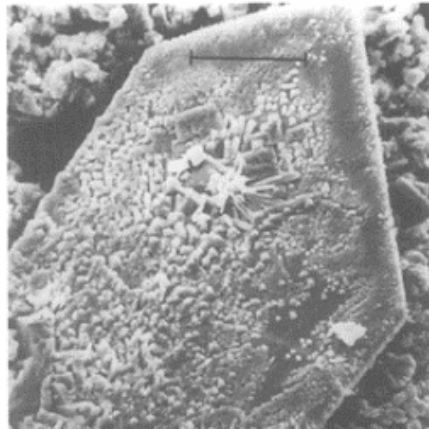
4.2. Elektron Mikroskopisi

Optiksel mikroskopi, örnek hazırlamadaki kolaylığı ve düşük maliyetli olması ile avantajlıdır. Geleneksel mikroskoplar görünür bölge radyasyonunu (dalga boyu 400-700 nm) kullanırlar ve ne yazık ki kullandıkları ışığın dalga boyunun yarısından daha küçük nesneleri çözümleyemezler. Bununla birlikte yakın-alan taramalı optik mikroskopları (near-field scanning optical microscopy - NSOM) olarak bilinen yeni bir teknikle mercek ile örnek üzerinde doğrudan ışığı toplamak yerine dalga boyundan daha küçük boyutlu diyafram açıklığı kullanır. diyafram açıklığının ve örneğin birbirine göre bağlı, nanometre altı bir hassasiyetle hareket etmesi sonucunda örneğin görüntüsü biçimlenir. uzaysal çözünürlüğü 10 ile 100nm arasında elde edilebilen bu teknik henüz geliştirme aşamasındadır. biyolojik ve nanometre ölçeğindeki materyallerin optik ve optoelektronik özelliklerini incelemede başarı ile kullanılmıştır.

Elektron mikroskopisi, katıların yapıları üzerine çalışmalarda, morfolojide ve kristalit boyutunun belirlenmesinde, kusurların ve elementlerin dağılımının araştırılmasında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bir elektron mikroskobu çalışma ilkesi temel olarak optik mikroskoba benzer. Bir tungsten flamanın ısıtılması ile elde edilen elektronlar, yüksek vakum içinde (vakum, elektron demetinin atmosferden gelecek herhangi bir dış parçacıkla etkileşmesini önlemek için kullanılır) manyetik alan kullanılarak örnek üzerine odaklanması ilkesiyle çalışır. Elektronların oldukça küçük dalga boyuna sahip olması sayesinde 0,1 nm ye varan çözünürlüklere ulaşmıştır [1].

4.2.1. Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM)

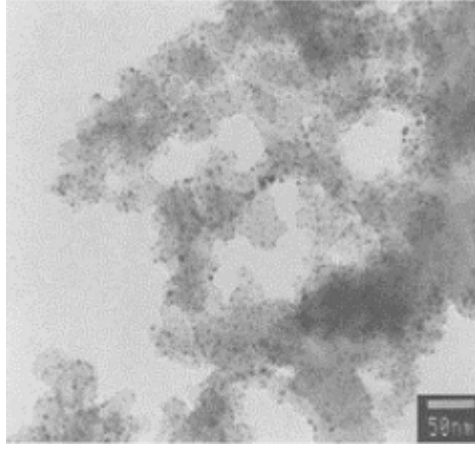
Bu teknikte, çok ince bir demet halinde odaklanmış elektronlar, örneği yüzeyi boyunca tararlar. örneğin yüzeyinden yansıyan elektronlar ve yayınlanan ikincil elektronlar dedekte edilerek, örneğin yüzey topografyasının bir haritasını verirler. Bu mikroskopi tekniği parçacık boyutunu tespit etmek, kristal morfolojisi, manyetik domenleri ve yüzey kusurlarını görmek için kullanışlı bir metottur (Şekil 4.10). Geniş bir aralıkta büyütme kullanılabilir, erişilen en iyi büyütme 2nm civarında ulaşılmıştır. Örnek yüzeyinde yük birikimini önlemek için örneklerin grafit ya da altınla kaplanması gerekmektedir [1].



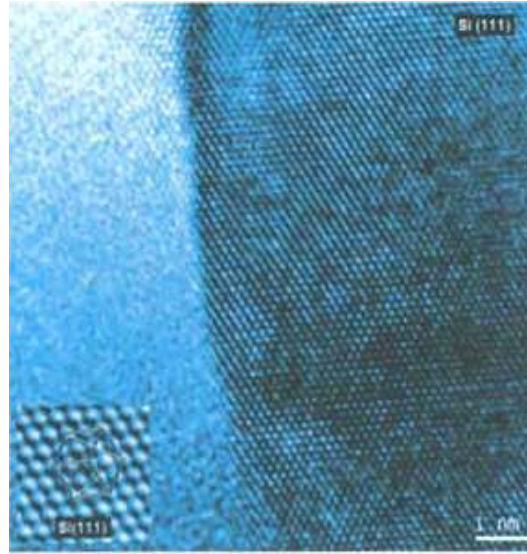
Şekil 4.10. β - Sb_2O_4 ün V_2O_5 ile reaksiyonu sonucunda oluşan VSbO_4 kristalinin SEM görüntüsü. çubuk $40\mu\text{m}$ yi göstermektedir [1].

4.2.2. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM)

TEM de, incelenecek ince bir örnek (200 nm), yüksek enerjili ve yüksek şiddette elektron demetine maruz bırakılır. Bu elektron demetinden bazı elektronlar örnek içinden geçerken örneğin iki boyutlu bir projeksiyonu dedekte edilir (Şekil 4.11). Demetteki elektronlar, örnek tarafından elastik ya da inelastik saçılmaya uğrarlar. TEM sistemi, hem doğrudan demeti (parlak alan görüntüsü) hem de kırınımına uğrayan demeti (karanlık alan görüntüsü) seçebilecek şekilde çalıştırılabilir. Yüksek çözünürlüklü cihazlarda [yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopisi olarak adlandırılır (HREM - high resolution electron microscopy)]. Çok yüksek bir potansiyel alanı (10^6 V dan büyük) elektronları hızlandırır. elektronların artan momentumu verdikleri dalgaboylarının oldukça kısalmasını sağlar. Bu nedenle elektronlar örneğin doğrudan içinden geçerek, TEM/HREM tüm örnek hacminin görüntüsünü verir. Bu sayede, faz sınırları ve kırılma düzlemleri gibi kristal kusurlarının belirlenmesinde kullanılır. Cihaz özelliklerine bağlı olarak 0,5 nm lik çözünürlüğe ulaşılabilir (Şekil 4.12).



Şekil 4.11. Bimetalik Pt/Cr katalizinin TEM görüntüsü [1].



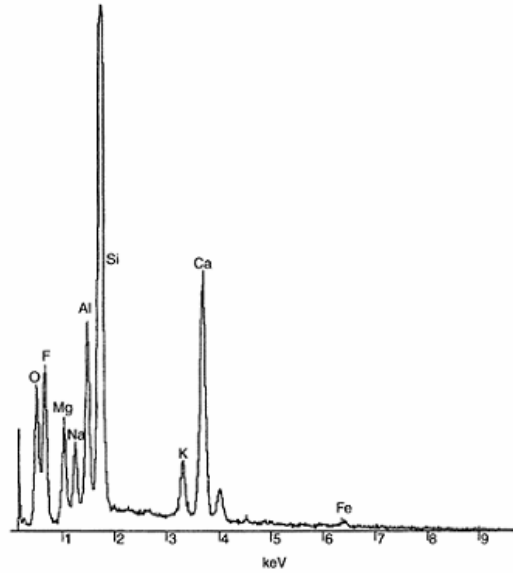
Şekil 4.12. Si kristalinin 111 düzleminde bulunan atomik sitelerin HREM görüntüsü [1].

4.2.3. Taramalı Transmisyon Elektron Mikroskobu (STEM)

Bu elektron mikroskopları TEM ile ulaşılabilen yüksek çözünürlük ile SEM in tarama kabiliyetinin birleştirilmesi ile oluşturulmuştur. Örnek boyunca tarama yapan çokdaha küçük bir prob kullanılır (10-15 nm) [1].

4.2.4. Enerji Ayırıcı X-ışını Analizi (EDAX)

Bölüm başında da belirtildiği gibi yüksek enerjili elektron demeti bir metale gelmesiyle metalden karakteristik X-ışınları yayınlanır. Elektron mikroskopisinde, örnek içindeki elementler de karaktersitik X-ışınları yaymaktadır. yayınlanan bu x-ışınlarının silikon-lityum dedektör tarafından ayrılması, sinyalin toplanması, yükseltilmesi ve soğurma ile diğer etkilerin düzeltilmesi sonucundan ışınlanan örneğin içindeki elementlerin nitel ve nicel analizi yapılabilir. Bu teknik enerji ayırıcı X-ışını analizi (EDAX ya da EDX) olarak bilinir (Şekil 4.13) [1].

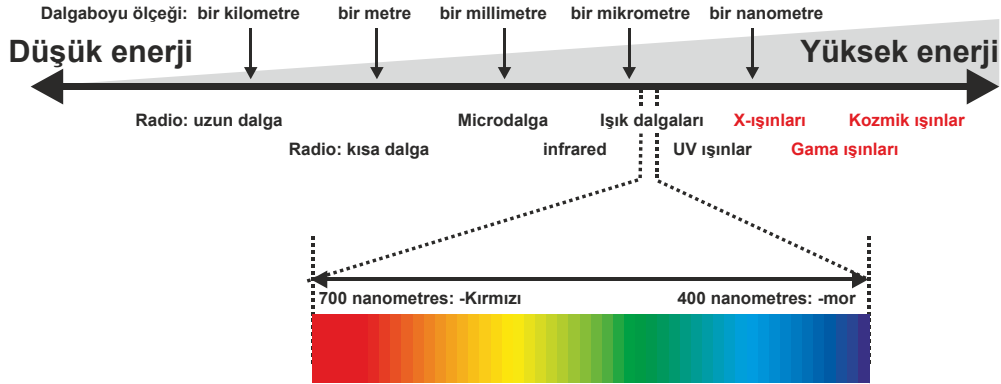


Şekil 4.13. Emayenin EDAX analizi [1].

BÖLÜM 5 LÜMİNESANS, OPTİK SAÇILMA VE SOĞURULMA SPEKTROSKOPİSİ

5.1 Giriş

Alternatif akım, radyo dalgaları, mikro dalgalar, kızılötesi dalgalar, görünür ışık, morötesi ışık, X- ışınları, vb. tümü elektromanyetik dalgaların farklı frekanslarda titreşimleridir. ve tümünün bir arada gösterilmesi ile meydana gelen spektruma *elektromanyetik spektrum* adı verilir (Şekil 5.1). Bu spektrumda görünür bölge, yaklaşık 400 ile 700 nm ya da 1,65 ile 3,0 eV aralıkta küçük bir pencereyi kapsar.



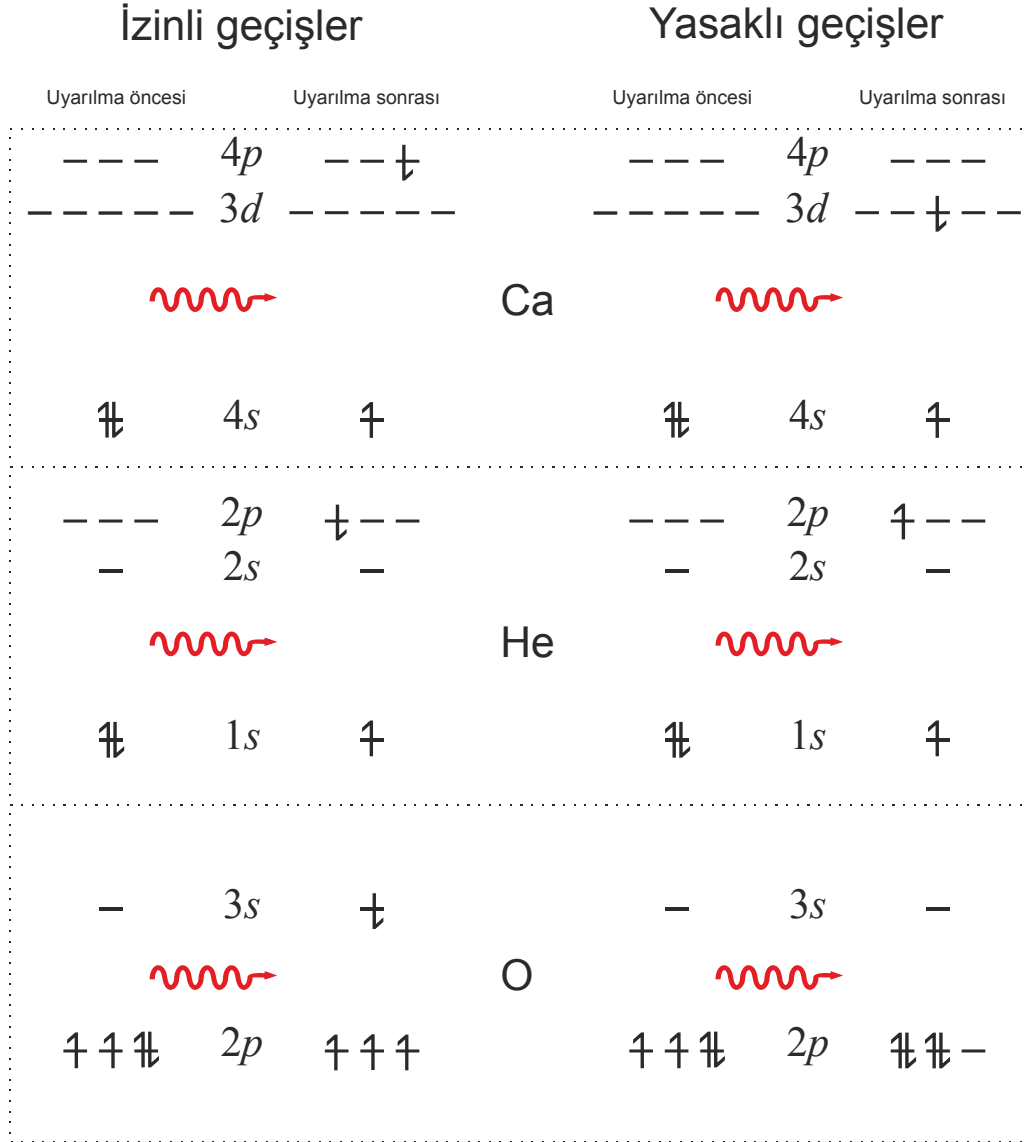
Şekil 5.1. Elektromanyetik spektrum ve görünür bölge [39].

Tüm elektromanyetik spektrum madde ile etkileşimde bulunur. Bu bölümde bu etkileşimlerden soğurma, saçılma ve uyarılma gibi etkileşimlerin doğası detaylı olarak incelenecektir. Ancak maddeyle olan etkileşime geçmeden önce atomik seviyede elektromanyetik dalga ve atom etkileşimi incelemelidir [1].

5.2. Atomlar ile Işığın Etkileşimi

Uygun dalgaboyundaki ışığın atom tarafından soğurulmasıyla, atom daha yüksek enerji seviyelerine çıkar. Bir çok durumda atomun bir elektronun fotonu soğurarak uyarıldığını düşünürüz. elektron, eğer fotonun enerjisi başlangıç ve son seviyeleri arasındaki enerji farkını sağlıyorsa ve seçim kuralları adı verilen kurallara uyuyorsa soğurulacaktır. hafif atomlarda, elektron spin değiştiremez ve yörünge açısal momentumu bir birim değişmelidir. Kuantum sayıları ile ifade edilirse

$\Delta s = 0, \Delta J = \pm 1$ olmalıdır (başka bir düşünce tarzı ile, foton spinsizdir ancak bir birimlik açısal momentum içerir. Spin ve açısal momentumun korunumu bu kural ile saptanır). Örnek olarak sodyum atomu için, $3s$ elektronu bir foton soğurarak $3p$ seviyesine geçsin (birincil kuantum sayının değişmesinde bir sınırlama yoktur). Ancak $3s$ elektronunun $3d$ ya da $4s$ seviyelerine geçemez. Şekil 5.2 de izinli ve yasaklı geçişler görülmektedir [1].



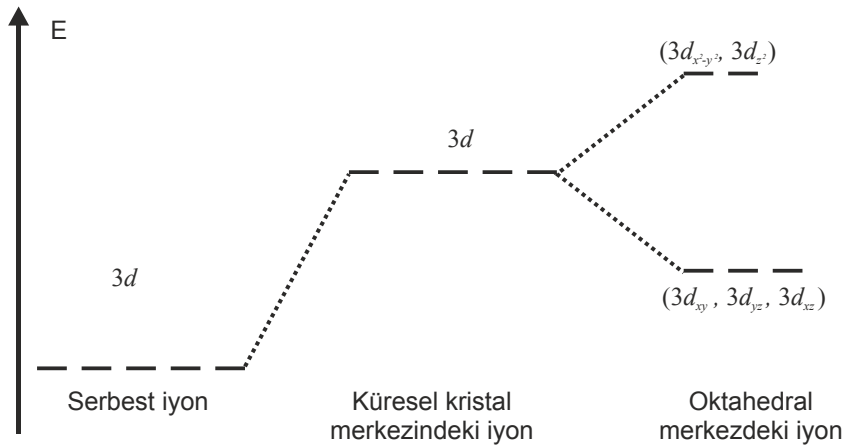
Şekil 5.2. Ca, He ve O atomlarının elektronik geçişinde seçim kuralları, yasaklı ve izinli geçişler [1].

Spin ve yörünge açısal momentumu birbirinden tamamen bağımsız değildir ve bu iki kuantum sayısı arasındaki kuplaj, yasaklı geçişlerin gözlenmesine izin verebilir. Fakat bir elektronun foton soğurarak yasaklanmış seviyeye geçme olasılığı izinli seviyeye geçme olasılığından çok daha düşüktür. Bu nedenle yasaklı geçişlere

karşılık gelen spektral çizgilerin şiddeti, izinli geçişlere karşılık gelen çizgilerden çok daha düşüktür.

Bir elektron yüksek enerji seviyelerine uyarıldığında er ya da geç temel duruma geri dönecektir. Bu işlem birkaç yolla olabilir; elektron bir foton yayınlayıp, uyarıldıktan bir süre sonra temel duruma geri gelir. Bu *kendiliğinden yayınlama* olarak bilinir. Alternatif olarak ikinci bir yol, ikinci bir foton elektrona gelerek onu yayınlama yaparak temel duruma gelmesine sebep olabilir. Bu *indüklenmiş* ya da *kamçılanmış ışımaya* olarak adlandırılır ve lazerlerin çalışmasında önemli bir rol oynar. Son olarak, atom başka bir atomla çarpışarak ona enerjisinin bir kısmını bu işlem sırasında verebilir ya da titreşimsel enerji biçiminde çevresine yayabilir. Bu örneklerde *yayınlayıcı olmayan geçişlerdir*. Kendiliğinden ve kamçılanmış ışımaya, soğurma ile aynı seçim kurallarına uyarlar. Kristal içerisinde bulunan (ya da molekül içinde) atomun, atomik enerji seviyeleri ve seçim kuralları değişir. Örnek olarak kapalı kabuğun dışında bir d elektronu olan iyonu (Ti^{3+}) göz önüne alalım. Serbest iyonunda, $3d$ yörüngesine ait beş altıyörünge aynı enerjidedir. Kristal içinde bu enerji seviyeleri yarılr. Örnek olarak eğer iyon oktahedral boşlukta ise $3d$ seviyesi, aşağıya doğru üçlü ve yukarıya doğru çiftli dejenere seviye olacak şekilde yarılr (Şekil 5.3.).

Bu dejenere seviyeler arası bir elektronik geçiş artık mümkündür. Serbest iyonunda d seviyesi arası geçişler sıfır enerji ile olabilirken, izinli olsa bile böyle bir geçiş görülmez. Kristal içinde böyle bir geçiş şansı vardır ancak yine seçim kuralları nedeniyle yasaklıdır. Yasaklı olmalarına rağmen bu geçişlere ait spektral çizgiler çok zayıf şiddette de olsa gözlenir. Çünkü, kristal içinde kristal titreşimleri diğer elektronik enerjilerle karışır. Bu nedenle $3d$ seviyesi $4p$ ile birlikte küçük bir aralıkta izin verilmiş geçiş yapabilir [1].

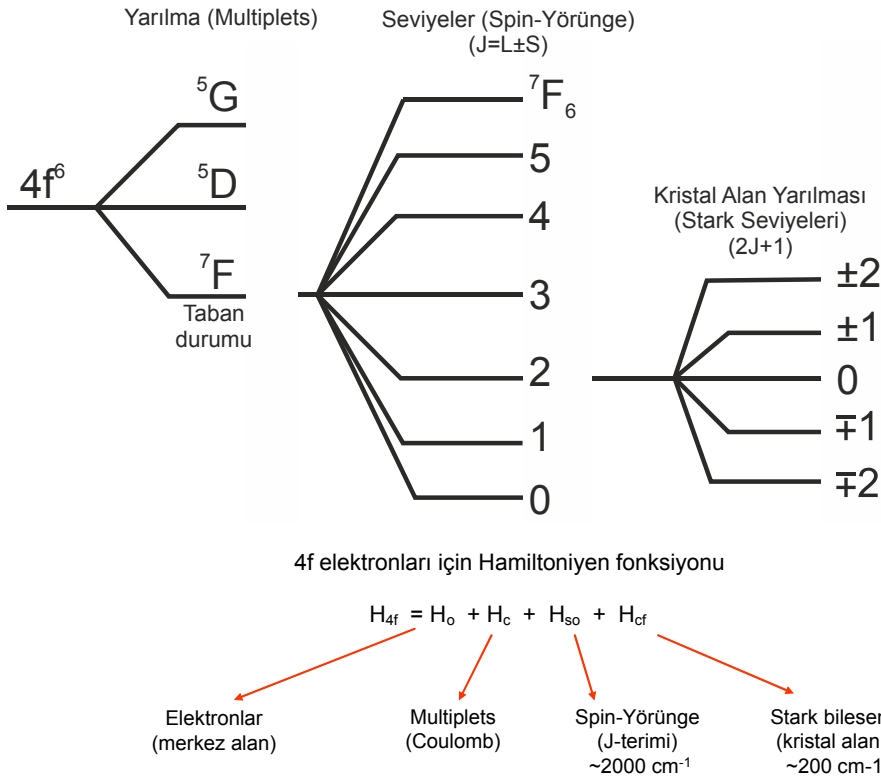


Şekil 5.3. Oktahedral kristal içinde d seviyelerinin yarılrması [1].

Enerji seviyeleri, soğurma ve emisyon spektrumları kullanılarak belirlenebilir. Enerji seviyelerinin hesaplanmasında en basit durum hidrojen atomudur. Burada bir tek elektron, çekirdek çevresindeki doldurulmuş yörüngelerde hareket eder. E enerji seviyesi, $H\Psi=E\Psi$ Schrödinger denklemi çözülerek belirlenebilir. Burada H Hamilton operatörü ve Ψ elektronun dalga fonksiyonudur.

Daha karmaşık sistemlerde Hamilton operatörü elektronun(elektron-elektron, spin-orbital, kristal alan) olası etkileşmelerini tanımlayan terimlerden oluşur. Kristal alanla üç tür etkileşim söz konusudur (Şekil 5.4) [40].

Zayıf	(4f ve 5f iyonları [Eu, Sm, Dy, Nd])	$H_C > H_{SO} > H_{CF}$
Orta	(3d iyonları [Ti, V, Mn])	$H_C > H_{CF} > H_{SO}$
Şiddetli	(4d ve 5d iyonları [Y, Zr])	$H_{CF} > H_C > H_{SO}$

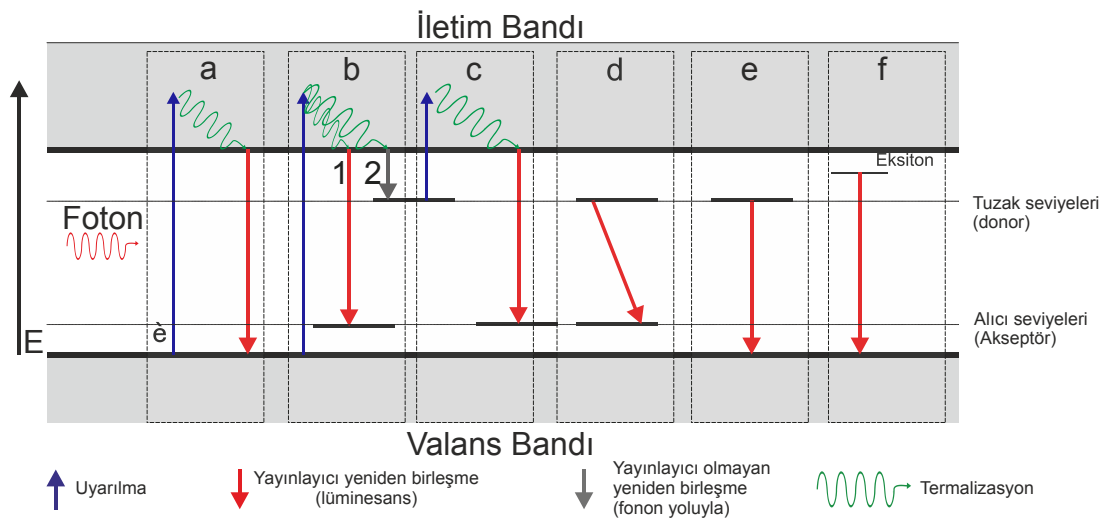


Şekil 5.4. Zayıf kristal alandaki enerji seviyelerinin bazı olası elektron etkileşimleri ve şematik yarılımları. H_C terimi, elektronun Coulomb etkileşmesini, H_{SO} spin-orbital ve H_{CF} kristal alan (Stark yarılımları) etkileşimini tanımlar [40].

5.3. Lüminesans

Elektron veya ışın demeti malzemenin üzerine geldiğinde, bir kısım enerjisi soğurulabilir ve bu soğurulan enerji ışık olarak yayınlanır. Bu işlem fotolüminesans (fotonla ışıma) olarak bilinir. Bu koşullarda ışık yayınlayan bir malzeme, lüminesans malzeme veya fosfor olarak bilinir [41].

Lüminesans iyonize edici radyasyona maruz bırakılan malzemelerin ya termal ya da optiksel uyarılmasından ileri gelir. Maruz bırakılma boyunca, radyasyon enerjisi toplanır ve kristal örgüde depolanır; bu enerji örgüdeki kusurlarda tuzaklanmış olan elektron biçiminde depolanmıştır. Uyarılma boyunca, tuzaklanan yük serbest kalır ve sonuç olarak ışıma sinyali sıfır olur. Radyasyon ile indüklenmiş ışıma, doza bağlı olmadığı için tarihleme ve dozimetre ile ilişkisi olmayan fotoışıma (fotolüminesans) ve fosforesans gibi diğer ışıma olaylarından ayırt edilmelidir. Şekil 5.5'de katı bir malzeme içindeki olası elektron geçişleri ve lüminesans işlemleri gösterilmektedir [41].



Şekil 5.5. Katı bir malzeme içindeki mümkün yayınlıyıcı elektron geçiş işlemleri [41].

5.3.1 Kristallerde Lüminesansı Oluşturan Temel İşlemler

Şekil 5.5 de yarıiletkenlerin lüminesansını oluşturan muhtemel geçişler gösterilmiştir. Bu geçişlerin sırasıyla açıklamaları aşağıdaki başlıklarda verilmektedir:

a. Banttan banda geçişler (elektron-boşluk yenidenbirleşmesi): Uyarma enerjisinin soğurulması sonucunda elektronun iletkenlik bandına geçişi ve buradaki elektronun değerlik bandına geçerken ışın yayınlanması [41].

Uyarılmış elektronun iletim bandından valans bandına geçerek bir boşlukla birleşmesi sonucu bandan banda geçiş gözlenir. Eğer yarıiletken doğrudan bir bant boşluğuna sahipse (yasak banda) ve elektrik dipol geçişi izinli ise bu birleşme yüksek olasılıklıdır. Doğrudan olmayan yasak banda sahip yarı iletkenlerde bu birleşme ancak fonon aracılığı ile meydana getirilmesiyle mümkün olabilir. Bu ikincil merteye bir işlemdir ve olma olasılığı düşüktür ya da daha uzun yayınlayıcı ömre sahiptir [42].

b. İletkenlik bandından yasak bölgeye geçişler: Uyarılma enerjisinin Şekil 5.5b de 1 ve 2 durumlarından akseptör seviyelerine geçişinde ışın yayınlanması [41].

Yukarıda tartışılan bandan banda geçişler, yüksek sıcaklıkta safsızlık iyonları yutulmuşken baskın olarak görülür. Örneğin sıcaklığı düştükçe safsızlık atomları tuzak taşıyıcılar olur. İletkenlik bandındaki serbest elektronlar, akseptörlerdeki boşluklarla yayınlayıcı birleşme yapabilir. Bunlar serbestten yasak bölgeye geçiş olarak adlandırılır. Yayınlanan fotonun enerjisi $\hbar\omega = E_g - E_A$ dır. Burada E_A , akseptörün bağlanma enerjisi ve E_g ise yasak bandın genişliğidir. Bununla birlikte iletim bandından, akseptör'e geçişlerde yayınlanan foton enerjisi safsızlık atomlarının bağlanma enerjilerini ölçmede en kolay yoldur [41].

c. Tuzak seviyelerinden iletkenlik bandına ve yine oradan akseptörlere geçişte ışın yayınlanması [41].

d. Donor-akseptör çifti geçişleri: Tuzaklardan akseptörlere geçiş sonrasında ışın yayınlanması [41].

Bu tip emisyon, bir önce tartışılan serbest-bağlı geçişlerine benzerdir. Dengelenmiş yarı iletkenler içinde sahip olduğu donör ve akseptörlere birçok etkileşim izinlidir. Donör akseptör çifti geçişlerinde, donörlerdeki elektronlar ışıma yaparak akseptörlerdeki boşluklarla birleşebilir. Yayınlanan fotonun enerjisi

$$\hbar\omega = E_g - E_A - E_D + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R} \text{ burada, } E_A, \text{ akseptörün bağlanma enerjisi ve } E_D,$$

donörün bağlanma enerjisidir. $e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon R$ terimi, materyal içinde donör ve akseptörler birbirlerinden R uzaklığı ile ayrılmışlarken, donör ve akseptörler arasındaki Coulomb etkileşimidir [42].

e. Tuzaklardan direkt değerlik bandına geçiş sonrasında ışın yayınlanması.

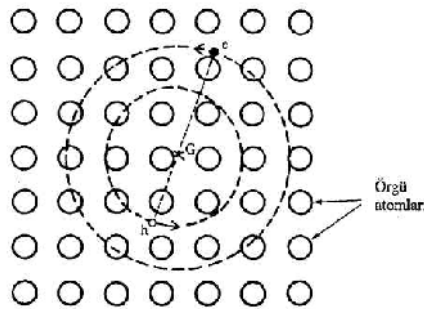
f. Eksiton yayılımı

Uygun safsızlıkların saf yarıiletken maddelere konulmasının iletkenlik bandının hemen altında yerleşmiş elektron enerji seviyelerinin oluşmasına yol açtığını biliyoruz. Bununla birlikte benzer şekilde yerleşmiş elektron enerji seviyeleri saf (doğal) malzemelerde de gözükabilir. Bunlar, bir boşluk için bir elektronun Coulomb çekiminin her ikisini birbirine bağlayabileceği gerçeğinden açığa çıkarlar. Bağlı elektron-boşluk çifti eksiton olarak isimlendirilir. Eksitonu, etkin kütlelerinin tersiyle orantılı yörünge yarıçaplı ortak çekim merkezi etrafında dönen bir elektron ve boşluk olarak ele alabilir (Şekil 5.6). Elektron ve boşluğun m_r^* indirgenmiş kütlesiyle, elektron kütlesinin yer değiştirmesi şartıyla Bohr modeli bu duruma uyarlanabilir:

$$\frac{1}{m_r^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (5.2)$$

ile verilir. Eksitonun E_e bağlanma enerjisi (5.2) eşitliğinin düzeltilmesiyle elde edilebilir:

$$E_e = 13.6 \frac{m_r^*}{m_e} \left(\frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 eV \quad (5.3)$$



Şekil 5.6 Bir eksitonun modellenmesi. Elektron (e) ve Boşluğun (h) birbirlerine bağlandıkları ve etkin kütlelerinin tersiyle orantılı yarıçapa sahip G ortak kütleçekimi merkezi civarında döndükleri varsayılabilir ($m_h^* > m_e^*$ alınmıştır) [42].

m_r^* 'in büyüklüğü m_e^* ve m_h^* 'in mertebesinde olduğundan eksiton enerji seviyelerinin zenginleştirilmiş yarıiletkenlerdeki verici (donor) seviyelerindekine benzer olarak yerleşeceklerini bekleriz.

Eksitonlar bir kristalde örgü boyunca ilerleyebilir ve böylece malzemede bir noktadan başka bir noktaya enerji transferinde önemli bir yol haline gelir. Eksitonlar katıların lüminesansında önemli bir rol oynarlar [42].

Oldukça saf yarıiletkenlerde fotouyarım, sıklıkla serbest-eksiton (bağlı elektron-boşluk çifti) oluşumuna öncülük eder. Eğer bu eksitonlar ışıma yaparak yok olursa, emisyon spektrumunda bir serbest eksiton piki meydana gelecektir (serbest eksiton yayılımı). Basit yayınlayıcı bozunum olarak bir ilk yaklaşımda bulunursak, serbest eksiton yayılımını, eksitonun taban durum enerjisini bir delta fonksiyonuna eşit olarak varsayabiliriz. Eksitonun ömrünün etkilerini genişleterek, delta fonksiyonun çizgi şeklini Lorentzian dağılıma dönüştürebiliriz. Deneysel veriler, birçok serbest-eksiton emisyon piklerinin asimetric şekilli olduğunu göstermektedir. Bunu anlamak için öncelikle eksitonların, eksitonik polariton şeklinde olduğunu düşünmeliyiz. Polaritonlar, bağlı fonon-foton sistemleridir ve bu sistem mevzu geçen eksitonlarla bağlıdır. Bu eksitonik polaritonlar, eksitonik bileşenleri vasıtasıyla düşük enerjilere doğru fononlarla saçılarak enerji verirler. Bununla birlikte polaritonun foton bileşeni fononlarla çok daha zayıf etkileşir. Bu verimliliği az olan etkileşme yüzünden elde edilen emisyon pikinde asimetri gözlenir [43].

g. Sınır-eksiton emisyonu

Son olarak, eğer yarıiletken nötr ya da iyonlaşmış donör ya da akseptörler içeriyorsa van der Waals etkileşimi bir önceki kısımda anlatılan eksitonları safsızlıklara doğru çeker (eksiton enerjisini düşürerek). Buradan da bir eksiton sınırından donör ya da akseptöre enerjisini aktarır. bu geçişlerde enerji, serbest-eksiton emisyon pikinden daha düşük enerjidedir [43].

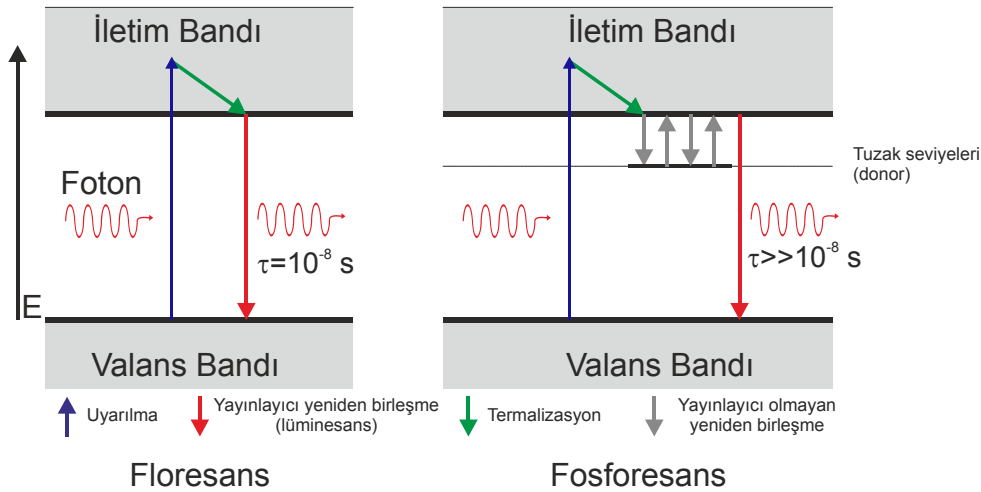
5.3.2. Lümünesans Çeşitleri

Lümünesans işlemi özellikle malzeme içerisindeki elementlerin enerji seviyeleri hakkında bilgi vermektir. Bu bilgi sayesinde numunelerin kristal yapısı hakkında da bilgi edinilmektedir. Lümünesans geniş bir terimdir; atomların uyarıldığı metotlara ve uyarılan seviyelerin ömür sürelerine göre gruplandırılabilir [44].

Yayımlanma Ömürlerine Göre Lümünesans, Floresans ve Fosforesans

Lümünesans yayımlanması, uyarılma ardından yayımlanma ömrü olarak bilinen bir τ_c karakteristik zamanda meydana gelir. Lümünesans çoğu zaman iki alt sınıfa ayrılabilir: $\tau_c < 10^{-8}$ s ise “floresans” ve $\tau_c > 10^{-8}$ s ise “fosforesans” olur. Bundan dolayı floresans, gerçekte uyarılmayla kendiliğinden meydana gelir. Floresans, yayıcı maddenin sıcaklığından bağımsız iken fosforesans güçlü bir şekilde sıcaklığa bağlıdır.

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 5.7 de floresans ve fosforesans olayları şematik olarak gösterilmektedir. 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 dalga boylu ışınların enerjisini emip, bunların yerine daha uzun dalga boylu (gözle görülebilen) ışık üretmelerini sağlar.



Şekil 5.7 Floresans ve fosforesans olaylarının şematik olarak gösterilmesi [44].

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 ya da güne kadar uzayabilir, o zaman oluşan lüminesans türü fosforesanstır [2].

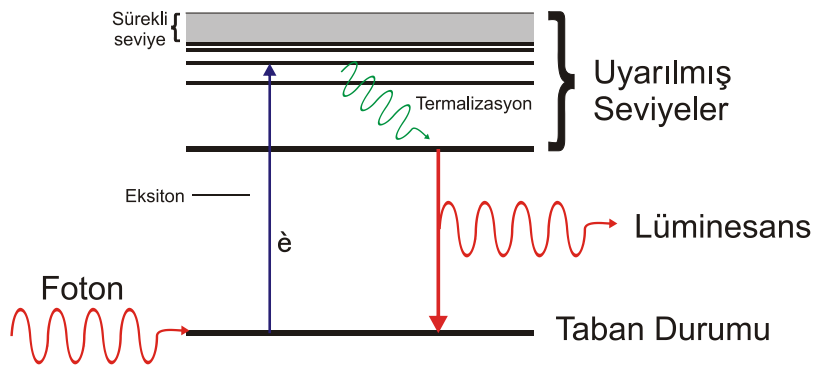
Fosforlar ile yapılan deneylerde uyarma kaynağı olarak daha önce güneş ışığı kullanılmaktaydı. Bu deneylerde malzemenin fosfor yeteneği kullanılarak, bir numune güneş ışığı altından alınıp karanlık bir yere bırakıldıktan sonra ışımaya yapmasının maddenin yeteneği olduğu düşünülmektedir. Malzemenin bu 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 maddelere floresant maddeler denir. Bunların tipik örnekleri; fluorit, şeelit, willemit, kalsit, elmas ve skapolittir. 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 [5].

Uyarılma Türlerine Göre Lüminesans

Fotolüminesans

Fotolüminesans spektroskopisi (PL), Raman ve IR spektroskopilerinden farklıdır. Elektronların sanal seviyelerinden ziyade gerçek uyarılmalarıyla, ışığın saçılmasından ziyade uyarılmış ortamın doğrudan ışık emisyonu ile ilgilenir.



Şekil 5.8. Fotolüminesans diyagramı [44].

PL de bir uyarıcı kaynak, materyali optiksel olarak pompalar. Tipik olarak bu uyarıcı kaynağın enerjisi, materyalin yasak bandından enerjisinden daha büyüktür. Relaksasyon süresi ardından elektron Şekil 5.8'de şematik olarak gösterildiği gibi rekombinasyon yolları üzerinde foton yayınlayarak daha düşük seviyeye geri düşer. Termalizasyon (termal relaksasyon) yüzünden yayınlanan fotonun enerji ile uyarılma işlemi arasında hiçbir ilişki yoktur.

Fotoluminesans Teorisi

Işığın madde içinde soğurulmasını göz önüne almadan ışın yayınlanmasını tartışmak imkansızdır. İki işlem birbirine sıkı sıkıya bağlıdır. Einstein'ın B katsayısı bu iki işlemin oranını tanımlar. Einstein katsayısı A_{nm} , n seviyesinden m seviyesine geçiş yüzünden kendiliğinden ışıma oranını tanımlarken, B_{nm} ise n seviyesinden m seviyesine geçerken kamçılanmış ışıma ve soğulmanın birine oranını tanımlar. Einstein $B_{nm} = B_{mn}$ olduğunu göstermiştir. Fotoluminesansda en çok ilgilenilen durumlardan biride bir materyalin kendiliğinden ışıma yapmasıdır ve kendiliğinden ışıma oranı, kamçılanmış ışıma ile ilişkilidir.

$$A_{nm} = \frac{16\pi^2 \hbar \gamma^3 n_T^3}{c^3} B_{nm} \quad (5.3)$$

Burada γ fotonun dalgaboyu ve n_T ortamın kırılma indisidir. Burada A Einstein katsayısı iki seviye arası geçişlerde yayınlanan ışımayı tanımlar. Eğer t anında üst seviyelerdeki popülasyon N ise,

$$\left(\frac{dN}{dt} \right)_{\text{yayınlanma}} = -A_{nm} N \quad (5.4)$$

Şeklindeir. Bu denklemin çözümü, üst seviyelerdeki popülasyonun zamana bağlı fonksiyonunu verir:

$$N(t) = N(0)e^{-At} = N(0)e^{-t/\tau_R} \quad (5.5)$$

Burada $\tau_R = A^{-1}$, geçişin yayınlayıcı ömrüdür. Bununla birlikte geçiş büyük bir soğurma katsayısına sahip olmasıyla yüksek yayınlama olasılığına ve kısa yayınlayıcı ömür zamanına sahiptir.

Bununla birlikte elektronlar yayınlayıcı olmayan yollarla da enerjisini verebilir. Örnek olarak fonon yayımı ve tuzaklar üzerinden yayınlayıcı olmayan yolla relaksasyonu göz önüne alarak, η_R fotoluminesans etkinliğini tanımlayabiliriz.

Yayınlayıcı olmayan relaksasyon için τ_{NR} kullanılarak uyarılmış seviye için toplam emisyon yazılabilir.

$$\left(\frac{dN}{dt} \right)_{total} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -N \left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \right) \quad (5.6)$$

Fotolüminesans etkinliği, yayınlayıcı emisyonun toplam taban düşmelerine oranıdır. Diğer bir değişle denklem 5.4'in 5.6'ye bölünmesiyle:

$$\eta_R = \frac{AN}{N(1/\tau_R + 1/\tau_{NR})} = \frac{1}{1 + \tau_R/\tau_{NR}} \quad (5.7)$$

Denklem 5.7'deki sadeleştirme, $A = \tau_R^{-1}$ tanımıyla yapılır. Yüksek fotolüminesans etkinliği, materyalin yayınlayıcı olmayan ömre kıyasla yayınlayıcı ömrünün çok daha kısa bir süreye ihtiyaç duyduğunu gösterir.

Katodolüminesans (CL); bir malzeme elektron demeti ile bombardıman edildiğinde oluşur (katot ışınları). Diğer uyarılma metotlarından farklı olarak, katot ışınları malzemenin belirli bölgesinde tüm kristal örgüyü bozabilir.

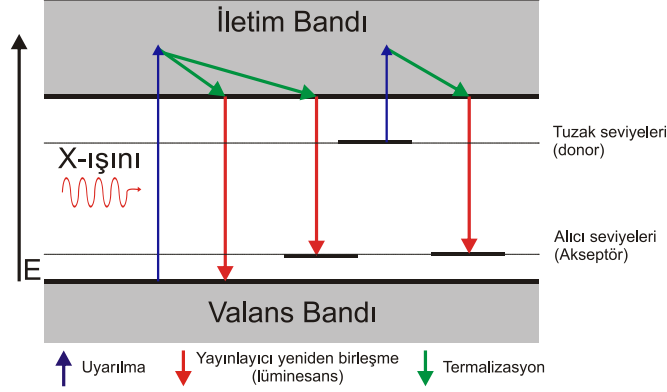
Elektrolüminesans (EL); malzemenin bir elektrik alana maruz kalmasıyla meydana gelir. Katı, sıvı, veya gaz malzemeye bir elektrik alan uygulanmasıyla malzeme içindeki elektronlar uyarılma enerjisine kadar hızlandırılabilir.

Radyolüminesans (RL); Foton kaynakları (X-Işını veya gama-ışını) ve hızlı parçacıklarla oluşturulan bu olay katodolüminesans olayına benzemektedir. CL oluşturmak için kullanılan alfa ve beta parçacıklarına göre daha büyük nüfuz etme derinliğine sahiptir. RL spektrumu ile,

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

Radyolüminesans, sadece X-ışınları ile bombardıman sonucu meydana gelmez. Uygun radyoaktif kaynaklardan biri olan Sr^{90} dan yayınlanan betalarla

ışınlanarak hem radyolüminesans hem de termolüminesans yapılabilir. Burada şunu önemle vurgulamak gerekir ki termolüminesans diğer lüminesans oluşum mekanizmalarından farklıdır. Bunlar birbirleri ile benzer görünseler de birbirlerinden analitik olarak farklıdır. Örneğin CL'da gelen elektron demeti sadece yüzey üzerindeki bilgileri bize aktarır [2].

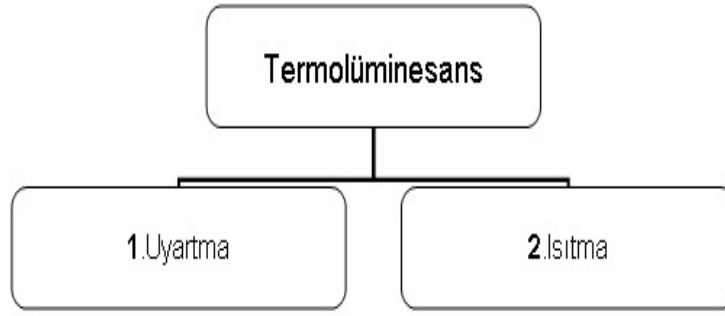


Şekil 5.9. Radyolüminesans oluşumunun enerji diyagramı [44].

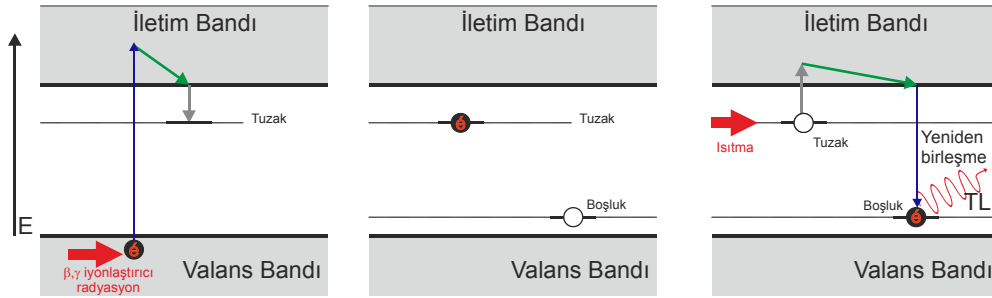
Halbuki RL'de gelen X-ışını demeti tüm örneği ışınladığı için örneğin tamamı hakkında bir bilgi sağlar. Şekil 5.9 da da görüldüğü gibi X-ışınları ile uyarılan bir malzemedeki elektronların iletkenlik bandına geçmesi sağlanır ve iletkenlik bandına geçen elektron tekrar değerlik bandına geçerken bir ışıma yapar. Bu ışıma X-ışını lüminesansı denir. Işıma yapan bu elektronlar sayesinde kristalin yapısı, bant aralığı, hangi dalga boylarında ışık yayınladığı gibi o kristale özgü bilgiler edinilebilir. Bu sayede kristal hakkındaki bilgiler şekillendirilebilir [44] .

Termolüminesans (TL) veya Termal Uyarımlı Lüminesans (TSL); herhangi bir şekilde ışınlanmış malzemenin ısıtılarak ışık yayınlaması olayıdır. TL in en büyük avantajlarından biri fosforun derin bir tuzakta depolanmış enerjiye sahip olmasıdır. Bu nedenle termolüminesans yayılım, herhangi bir termal uyarılma olmaksızın uzun bir süre boyunca açığa çıkabilir.

Termolüminesans, Radyolüminesansdan farklı olarak 2 aşamada gerçekleşir.



1. aşamada malzeme gama yada x-ışınları ile belli bir süre uyartılır.
2. aşamada malzeme ısıtılır.



Şekil 5.10 Termolüminesans oluşturan elektron geçişlerinin şematik gösterimi [44].

Şekil 5.10 de görüldüğü gibi X-ışınları ile belli bir süre uyartılan bir malzemedeki elektronların iletkenlik bandına geçmesi sağlanır ve iletkenlik bandına geçen elektron tekrar değerlik bandına geçerken tuzağa yakalanır. Tuzağa yakalanan elektron bize malzemenin karakteristiği hakkında (örneğin; tuzak derinliği hakkında) bilgi verir. Bu bilgiyi alabilmek için örnek ısıtılır ve ısıtılma esnasında tuzaktaki elektron iletim bandına çıkar ve ışıma yaparak boşluklarla yayınlıyıcı birleşme yapar. Bu ışıma termolüminesans denir. Bu ışıma sonucunda elde edilen sıcaklık-şiddet grafiğine parıldama eğrisi denir.

Lüminesans, kristal kusursuz bir örgüte sahip değilse farklı hata türleri oluşturur. Önemli nokta hataları; boşluklar (F merkezi gibi), intersitiyel hatalar, safsızlık iyonlarıdır ve bu hatalar, tuzakları oluştururlar. Tuzaklanma zamanı tuzağın derinliğine ve sıcaklığa bağlıdır ve Boltzman bağıntısı kullanılarak hesaplanabilir [44].

$$\tau = \frac{1}{s} e^{E/k_b T} \quad (5.8)$$

Burada s frekans faktörü (s^{-1}), T mutlak sıcaklık (K) ve E tuzağın derinliğidir (eV).

Katılarda termolüminesans, önceleri, radyasyon enerjisini soğurmuş bir katının, ısıtıldığı zaman ışık yayması (özellikle görünür bölge) olarak bilinirdi. Aslında TL; daha önce soğurulmuş enerjinin ışık şeklinde salınmasıdır ve yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılan maddeden akkor ışık yayılmasından (siyah cisim ışımamasından) oldukça farklıdır. TL için temel koşul daha önceden radyasyona maruz kalmış materyalin bir yalıtkan ya da bir yarıiletken olmasıdır [44].

Mineral içerikli kayalar, inorganik yarıiletkenler (amorf tek kristal ve poli kristal) ve yalıtkanlar, seramikler başta olmak üzere dielektrik materyallerin çoğunda TL ışımaları gözlenir. LiF , $CaSO_4$, CaF_2 , BeO , Al_2O_3 , $Li_2B_4O_7$ gibi materyaller dozimetrideki uygulamalar nedeniyle yaygın olarak incelenen TL materyalleridir [5].

Yalıtkanların ışık emisyonu karakteri doğal olarak oluşan minerallerin iki-üçten daha çok özelliği olduğunu göstermektedir. Lüminesans kristal örgü içindeki ikili oluşumların bir sonucudur. Minerallerin lüminesans incelemesinde büyük başarılar elde edilmesine rağmen minerallerde gözlenen lüminesans karakterleri yeterince anlaşılamamıştır. Bunun temel nedeni minerallerdeki lüminesant sistemlerinin katı halde incelenen sentetik kristallerden daha karmaşık olmasıdır. Lüminesans davranışları sadece lüminesans merkezlerinin türüne ve konsantrasyonlarına değil aynı zamanda absorpsiyon türü ve kristal içindeki enerji transferlerine de bağlıdır. Bu nedenle minerallerde gözlenen emisyon spektrumlarının çoğu birkaç lüminesans merkezinin üst üste binmiş karakterini içerir [5]

Optiksel olarak uyartılmış lüminesans (OSL); radyasyona maruz kalmış malzemeden UV veya IR ile uyartılarak elde edilen yayınlama türüdür. Malzeme, görünür veya IR fotonlarına maruz kaldığında, ışınlama sonucu oluşan tuzaklanmış elektronlar serbest kalırlar.

İyonlüminesans veya iyon demeti lüminesansı; malzemenin belli enerjiye sahip iyon demeti ile bombardımanı sonucu oluşur. Bu olayda genellikle 3 MeV'a kadar olan protonlar kullanılır. Derinlik olarak yaklaşık 40 mikrona kadar gidilebilir. Malzemedeki safsızlıkların belirlenmesi için oldukça yararlıdır.

Tribölüminesans; bazı malzemelerin basınç ve çizme gibi etkilere maruz kalması sonucu açığa çıkan bir ışımadır [44].

5.3.3 Sıcaklığın Lüminesans Ölçümüne etkileri

Soğurma ve emisyon geçişleri arasındaki temel farklardan biri, tekrar yayınlanmadan önce elektronların iletim bandının kenarında $k_B T$ ye termal olarak relaksasyonudur. Yayınlayıcı yeniden birleşme, sadece termal bir şekilde durulmuş (relaksasyon ya da termalizasyon) olan elektron ve boşluk durumları arasında olur. Elektronlar zamanla $k_B T$ ye gevşediklerinden iletim band kenarı yanındaki çok dar bir enerji aralığını oluşturacaktır. Örneğin sıcaklığı değiştiğinde, band kenarı kayabilir ve aşağıdaki deneysel eşitliği takip eder.

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (5.9)$$

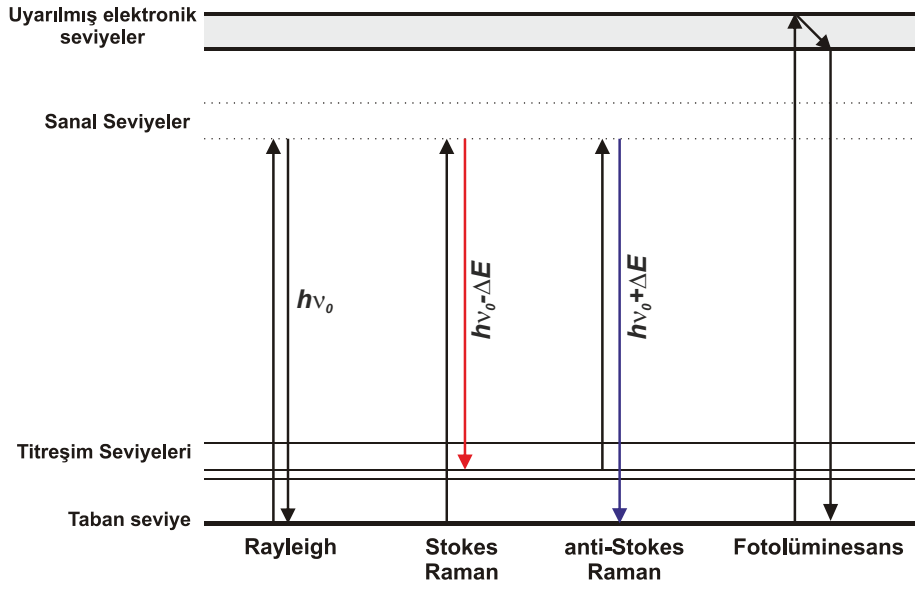
Burada α ve β , her bir malzeme için ölçülen sabitlerdir ve $E_g(0)$, sıfır sıcaklığındaki band aralık enerjisidir. Band kenarı kaydığında, band-band geçişleri emisyon pikide kayar. Çoğu durumda band aralığı, emisyonun kırmızıya kayacağı anlamına gelen, artan sıcakla küçülecektir. Aynı zamanda, malzemenin sıcaklığı arttıkça elektronik seviyeleri genişleyen fononların sayısının artışından kaynaklanan P_α emisyonu, artan sıcaklıkla termal bir şekilde genişler. Bu yüzden, daha yüksek sıcaklık ölçümleri sık sık, ayırması ve analizi daha zor olabilen üst üste binen pikler verir.

Örneğin sıcaklığı, tipik eksiton bağlama enerjisi ($k_B T > E_{bağ}$) dan daha büyük ise eksitonlar termal bir şekilde ayrılacaktır ve (serbest ve bağlı) eksitonlardan gelen emisyon büyük bir şekilde düşecektir [43].

5.4. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi ışığın inelastik saçılmasıdır. Bu tahrip edici olmayan kristalin fonon modları ve titreşim yapısının bir göstergesidir.

Venkata Raman; 1930 yılında ışığın inelastik saçılmasını anlama ve ölçmesiyle Nobel fizik ödülünü kazanmıştır. Temel deney düzeneği, monokromatik ışık kaynağı (çoğunlukla lazer) gerektirir. Saçılan ışığı toplayan mercek sistemi toplanan ışığı enerjilerine göre ayıran bir sistemi (spekrometre ya da spektrograf) ve bir çeşit dedektör (önceleri fotografik kağıt, şimdilerde fotoçoğaltıcı tüpler (PMT) ve CCD dedektörler kullanılır).



Şekil 5.11: Kristal ortamı ve gelen foton arasındaki mümkün etkileşimler [43].

Yüksek şiddetli monokromatik ışıkla materyalin aydınlatıldığını örnek olarak göz önünde bulunduralım. Materyal içindeki moleküller bu ışığı saçacaktır. Saçılmaların büyük bir kısmı elastik olacaktır. Bunun manası saçılan ışınların dalgaboyu gelen ışının dalgaboyuna eşit olmasıdır. Bu olay Rayleigh saçılması olarak adlandırılır ve Şekil 5.11 de görülen diyagramın soldan ikinci işlemidir. Bununla birlikte gelen fotonların çok küçük bir oranı (10^6 da 1), sistemin son seviyesinin başlangıç seviyesinden farklı olduğu Raman saçılmasına uğrayacaktır. Bu durumda çıkan, saçılan foton, gelen monokromatik fotonun enerjisine göre fazla (anti-Stokes saçılması) ya da az (Stokes saçılması) olur. Net enerji kayması, fotonları oluşturan, materyalin içindeki bağların şiddeti ve tipine bağlı olduğu gibi belirli bir materyal için görülen spektrum, o sistem için titreşimsel parmak izi gibidir [43].

5.4.1 Raman Saçılmasının Kuantum Teorisi

Gerçekte Raman etkisi, kuantum mekaniksel bir etkileşimdir. Sistemin taban düzeyindeki tüm elektronlarının $|i\rangle$ başlangıç halinde olduğunu ve ω_i frekanslı gelen fotonların sayısı $N_i(\omega_i)$, ve ω_s frekanslı saçılan fotonların sayısı $N_i(\omega_s)$ ve fononlarının sayısı $N_i(q)$ olduğunu varsayalım. Stokes-Raman saçılma olayından sonra, sistem, taban halinde kalan tüm elektronlarla son durumda $|f\rangle$ olacak ve

$$N_f(\omega_i) = N_i(\omega_i) - 1 \text{ foton,}$$

$$N_f(\omega_s) = N_i(\omega_s) + 1 \text{ foton,}$$

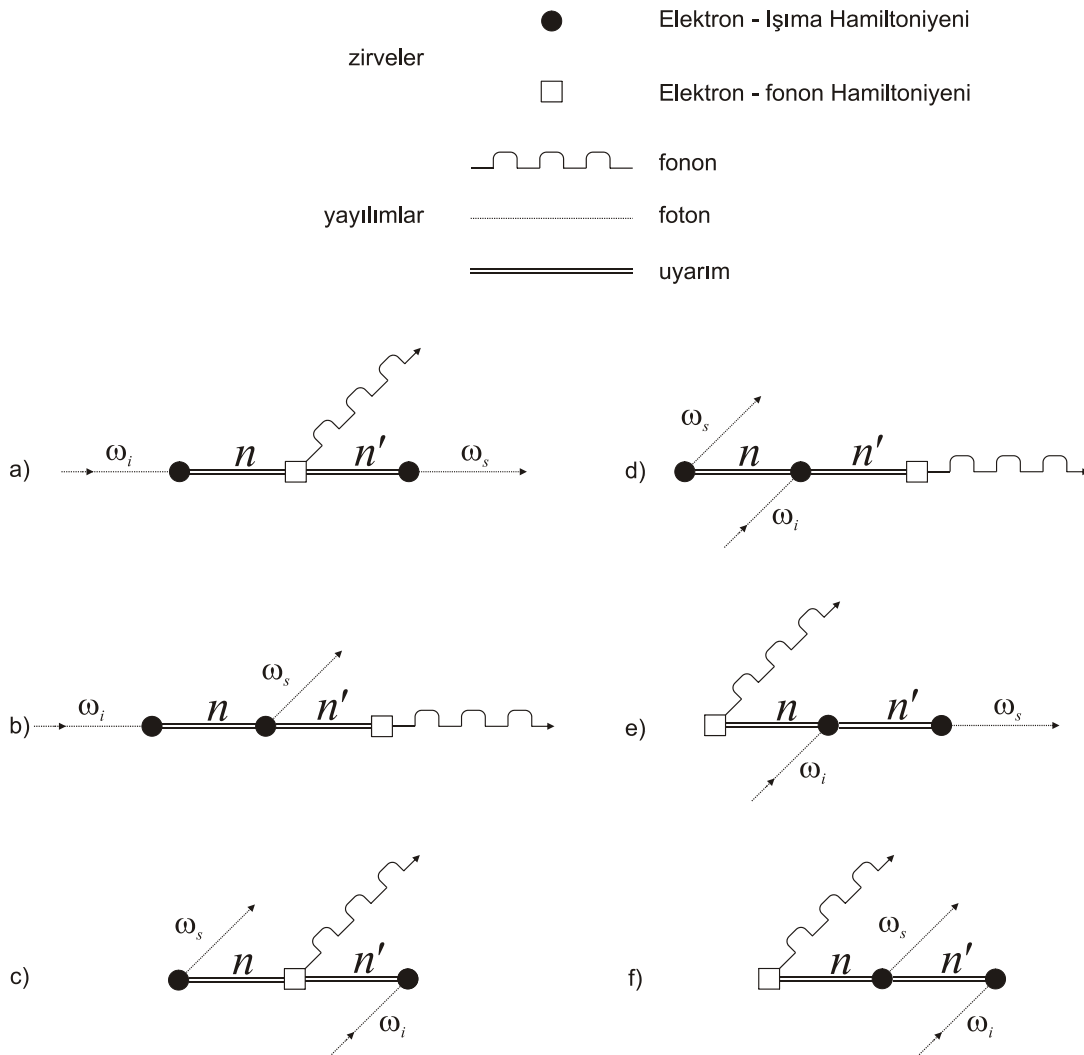
$$N_f(q) = N_i(q) + 1 \text{ fonon olacaktır.}$$

anti-Stokes saçılma olayından sonra, son durum $|f\rangle$, hala taban halindeki tüm elektronlara ve

$$N_f(\omega_i) = N_i(\omega_i) - 1 \text{ foton,}$$

$$N_f(\omega_s) = N_i(\omega_s) + 1 \text{ fotona sahip olur ama}$$

$$N_f(q) = N_i(q) - 1 \text{ fonon olur.}$$



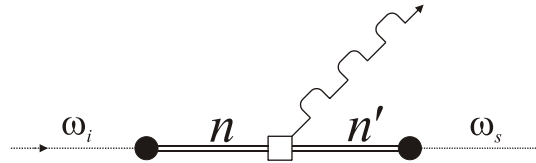
Şekil 5.12: Stokes-Raman saçılmasına katkıda bulunan ve literatürde yaygın olarak bulunan altı çeşit saçılma işlemi için Feynman diyagramları [43].

Fotonlar ve fononlar arasındaki kuplaj çok zayıftır. Tüm elektronlar aynı başlangıç ve son duruma sahip olmalarına rağmen, saçılma işlemi, uyarılmış sanal seviyeler ve bir elektron-fonon etkileşimi Hamiltoniyen $\mathcal{H}_{e-ion}$ tarafından arabuluculuk edilir. Raman saçılma olayı sırasındaki söz konusu etkileşimler için bir Feynman diyagramı çizmemiz mümkündür. Feynman diyagramlarında çizgiler, uyarılmalar (propagators) etkileşimlere (vertices) neden olur. Oklar, bir etkileşimdeki annihilasyonları (bir noktaya doğru işaret eden ok) ya da oluşumları gösteren uyarılmaları gösterir. Bir etkileşim için (Şekil 5.14 a daki gibi) tekli Feynman diyagramı verildiğinde, orijinal işlemin köşelerinin zaman üzerinden permutasyonu ile diğer işlemleri türetmek mümkün olur. Bu yüzden, Stokes saçılmasına neden olacak gerçekte 6 olası saçılma işlemi olduğunu görebiliriz. Şekil 5.14 bu olası saçılma işlemlerini gösteren 6 Feynman diyagramını verir. Sadece şekil (5.14a)'daki işlemi tartışacağız.

Feynman diyagramındaki her bir köşe (vertice) bir etkileşimi gösterdiği için, etkileşim olasılığı, Fermi-Golden kuralından türetilir ve genel şekli aşağıdaki gibi olacaktır.

$$P \propto \left| \sum_n \frac{\langle n | \mathcal{H} | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_n - E_i)]} \right|^2 \quad (5.10)$$

Burada $|i\rangle$, E_i Enerjili başlangıç durumu; $|n\rangle$, E_n Enerjili ara elektronik seviye ve $\mathcal{H}$, i ve n durumları arasındaki özel bir etkileşimi tanımlayan Hamiltoniyendir. Şekil 5.14 a daki etkileşimleri adım adım takip eden köşelerin, ifadelerin çoğaltılmasıyla Stokes-Raman için bütün kuantum mekaniksel etkileşiminin hızlıca yazılmasını sağlar. Özel üç köşenin bir araya gelmesiyle:



$$P = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| \sum_{n,n'} \frac{\langle i | \mathcal{H}_{e-R}(\omega_s) | n' \rangle \langle n' | \mathcal{H}_{e-ion}(\omega_0) | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{e-R}(\omega_i) | i \rangle}{\Delta E_1 \Delta E_2 \Delta E_3} \right| \quad (5.11)$$

$$\Delta E_1 = [\hbar\omega_i - (E_n - E_i)] \quad (5.12)$$

$$\Delta E_2 = [\hbar\omega_i - (E_n - E_i) - \hbar\omega_0 - (E_{n'} - E_i)] \quad (5.13)$$

$$\Delta E_3 = [\hbar\omega_i - (E_n - E_i) - \hbar\omega_0 - (E_{n'} - E_i) - \hbar\omega_s - (E_f - E_{n'})] \quad (5.14)$$

Burada $\mathcal{H}_{e-R}$, sistemin elektronları ile gelen ya da saçılan foton arasındaki elektron-radyasyon etkileşmesinin Hamiltonienidir. $\mathcal{H}_{e-ion}$, elektron-fonon etkileşim Hamiltonienidir ve bir fonon yayınladığında saçılan elektron-boşluk çiftini tanımlar. $|i\rangle, |n\rangle, |n'\rangle$ ve $|f\rangle$ sistemin başlangıç, muhtemel ara ve son halleridir. $\hbar\omega_0$ enerjili fonon saçılırken $\hbar\omega_i$ ve $\hbar\omega_s$ gelen ve saçılan fotonların enerjileridir.

(5.11) denklemini hafifçe sadeleştirebiliriz. Öncelikle denklem (5.13)

$$\Delta E_2 = [\hbar\omega_1 - \hbar\omega_0 - (E_{n'} - E_i)],$$

(5.14) denklemi ise,

$$\Delta E_3 = [\hbar\omega_3 - \hbar\omega_0 - \hbar\omega_s - (E_i - E_f)]$$

halini alır. Daha önce bahsedildiği gibi Raman saçılması sistemin elektronlarının son seviyesini değiştirmez, bu yüzden $E_i = E_f$ dir ve (5.14) eşitliği daha basitleşir. $\Delta E_3 = [\hbar\omega_3 - \hbar\omega_0 - \hbar\omega_s]$ biçimini alır. Eğer enerji korunumluysa saçılma işleminde bu enerji yok olacaktır dolayısıyla fonksiyonu $\delta[\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - \hbar\omega_s]$ şeklinde değiştiririz. Sonraki denklemlerinde sadeleştirmede bu delta fonksiyonunu kullanılmasıyla, $\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 = \hbar\omega_s$ olur. Buradan $\Delta E_2 = \hbar\omega_s - (E_{n'} - E_i)$ elde edilir. Denklem 5.11'de bu basitleştirmelerin yerlerine konulmasıyla mümkün Raman işlemleri için saçılma olasılığını veren fonksiyon H,

$$P = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \sum_{n,n'} \frac{\langle i | \mathcal{H}_{e-R}(\omega_s) | n' \rangle \langle n' | \mathcal{H}_{e-ion}(\omega_0) | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{e-R}(\omega_i) | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_n - E_i)][\hbar\omega_s - (E_{n'} - E_i)]} \times \delta[\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - \hbar\omega_s]$$

Şekil 5.12'de görülen diğer beş Feynman diyagramında görülen mümkün saçılmalar için bu prosedür takip edilerek terimlerin bir araya getirilmesi ile saçılmanın toplam olasılığını hesaplamamız mümkündür.

5.4.2 Raman Saçılmasında Sıcaklık Etkileri

Sıcaklık, tipik olarak *kapalı* ve *açık* sıcaklık etkileri olarak adlandırılan, kristale iki farklı fazda etki edecektir. Bu etkilerin her birinin Raman modunun titreşim enerjisini nasıl değiştirebileceğini ölçebiliriz.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_T - \left(\frac{\alpha}{\beta} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (5.15)$$

Burada,

$\alpha = \left(\frac{1}{V}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, malzemenin genleşebilirliğidir ve,

$\beta = \left(\frac{1}{V}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$, malzemenin sıkıştırabilirliğidir.

Eşitlik 5.15'deki ilk ifade, sıcaklıktaki değişikliklerle birlikte oluşan fonon işgali sayısındaki değişikliklerle ilgili açık sıcaklık etkisidir. İkinci terim, sıcaklıkla kristal örgünün termal genişleme ve daralmasından kaynaklı titreşim frekansındaki değişikliği ölçen kapalı sıcaklık etkisidir. Pratikte, bir malzemenin sıcaklığındaki düşüş, Raman çizgilerinin hem daralmasına hem de yüksek frekanslara kaymasına neden olacaktır. Çünkü zayıf van der Waals kuvveti bağ uzunluklarının termal küçülme esnasında kovalent bağ uzunluklarından daha fazla değişmesi nedeniyle, inter-moleküler modlar, intra-moleküler modlarla karşılaştırılırsa sıcaklıktaki değişikliklere maruz kaldığında orantılı olmayan bir şekilde değişecektir.

5.4.3. Rezonans Raman Etkisi

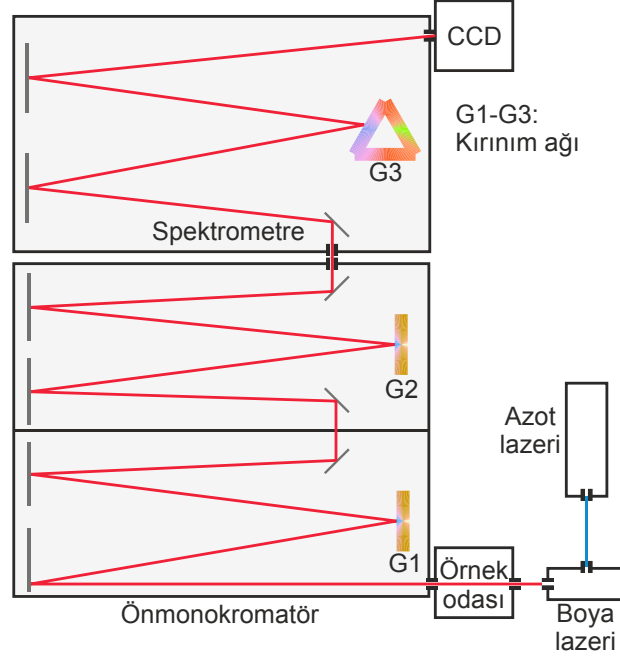
Raman saçılması, çalışılan malzemenin sadece titreşimsel (fonon) modları hakkında bilgi vermez. Denklem 5.15 in paydasına yakından bakıldığında özel bir durumun olma olasılığının mümkün olduğunu görürüz. Sistemin başlangıç seviyesi ve ara sanal seviye arasındaki geçiş enerjisine eşit enerjide gelen ya da saçılan foton olması halinde bu özel durum ortaya çıkar. Farklı bir deyişle, eğer gelen ya da saçılan fotonun enerjisi materyal içindeki bir elektronik geçişin enerjisine eşitse, bu durum saçılma olasılığında büyük bir değişmeye öncülük eder. Oluşan bu rezonans, sistemin elektronik seviyeleri hakkında doğrudan bilgi çıkartmamızı sağlar çünkü 5.15 denklemindeki toplama işlemine, bir (ya da çoğunlukla çok az sayıda) ara seviyeler ile n ve n' toplamalarının parantezleri hakimdir. Denklem 5.15'in paydasına potansiyel diverjansı ekleyerek fiziksel olmayan bir durumdan kurtulmak amacı ile öncelikle ara seviyelerin farklı bozunmalar sebebiyle sonlu bir yaşam süresi olduğunu hatırlayarak $(E_n - E_i)$ enerji seviyesi, kompleks enerji olan $(E_n - E_i) - i\Gamma_n$ ile yer değiştirmelidir. Bununla birlikte tek fotonla Raman saçılması olma olasılığı:

$$P = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) \sum_{n,n'} \frac{\langle i | \mathcal{H}_{e-R}(\omega_s) | n' \rangle \langle n' | \mathcal{H}_{e-ion}(\omega_0) | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{e-R}(\omega_i) | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_n - E_i) - i\Gamma_n][\hbar\omega_s - (E_{n'} - E_i)]} \times \delta[\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - \hbar\omega_s]$$

Bir elektronik geçiş enerjisine yaklaşan enerjide, gelen ya da saçılan foton enerjisine sahip olmasına rağmen, bir titreşim modunu rezonant geliştirmeye yeterli olduğunun garantisi yoktur. Aynı zamanda bu ara seviye için matris elemanı devredilemez

olmak zorundadır. Son olarak, fonon (titreşim modu) ve elektronik ara seviye aynı simetriye sahip olmalıdır ki bu iki seviye bir birine elektronik olarak bağlanabilsin [43].

5.4.4 Raman Spektrometresi



Şekil 5.13: Raman spektrometresi şematik gösterimi [43].

Şekil 5.13 de görüldüğü gibi Raman saçılmalarını belirlemek ve spektrumu oluşturmak için, örnek üzerine düşürülen ışığın 3 cm^{-1} gibi yüksek ayırma gücüne ulaşarak incelenebilmesi ancak kırınım ağıları ile bir kaç kere bileşenlerine ayrılmasıyla olur. Azot lazeri ile uyarılan boya lazeri (dalga boyu ayarlanabilmektedir) örnek odasına gönderilir. örnek üzerinden geçen ışın demeti ön monokromatör ile bir dalga boyu aralığında bileşenlerine ayrılır bu ayrılan ışınlar tekrar bir monokromatör ile daha dar bir dalga boyu aralığında ayrılması sağlanır ve CCD dedektöre ulaşarak sayım gerçekleştirilir.

5.5 İnfrared Soğurma Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi (IR), fiziksel olarak neredeyse Raman spektroskopisi ile aynıdır. Fakat Raman spektroskopisi saçılma işlemi iken, IR spektroskopisi bir absorpsiyon işlemi olmasıyla bir birinden ayrılır. IR deneylerinde gelen enerji infrared bölgedeyken Raman deneylerinde çoğunlukla gelen uyarıcılar görünür bölge aralığındadır. Titreşimlerin seçim kuralları Raman ya da IR aktif olması

birbirinden farklıdır. Eğer titreşim, bağın dipol momentinde meydana gelen değişmelerden kaynaklanıyorsa infrared-aktif bir mod; eğer bağın polarize olabilirliği ile ilgili bir değişim söz konusuysa mod, Raman aktiftir. Değişme (tersine çevirme) noktasına sahip tüm materyaller seçim kuralları tümünü kapsayacak şekilde özeldir. Raman aktif olan modlar IR inaktiftir ve tersi içinde bu geçerlidir. Burada, iki deneyle tüm tamamlayıcı veri setine ulaşılır. Sonuçta ters dönme noktasına sahip moleküller için tüm IR aktif modlar, tektip simetriye sahiptir (Raman aktif modlar çift tip simetriye sahiptir). Çift modlar molekülün ters dönme noktasına bağlı olarak çift pariteye sahipken, tek modlar aynı ters dönme noktasına bağlı olarak tek pariteye sahiptir [43].

5.6. UV-Görünür Bölge Soğurma Spektroskopisi

Soğurma spektrumları, fosfor maddelerde aktivatör atomlarının optiksel davranışlarının incelenmesi amacıyla kullanılan basit bir yöntemidir. UV-görünür bölgesinde soğurma spektrumunun ölçülmesiyle malzemenin soğurma özellikleri karakterize edilir. Aktif safsızlıkların tespitine yardımcı olur ve onun kimyasal çevresi hakkında bilgi verir. Ev sahibi kristallerin soğurma spektrumunun polarizasyonu, grup simetrilerinin ve kristal alan parametrelerinin belirlenmesinde kullanılabilir [35].

5.7. Nadir Toprak Elementlerinin Optiksel Spektroskopisi

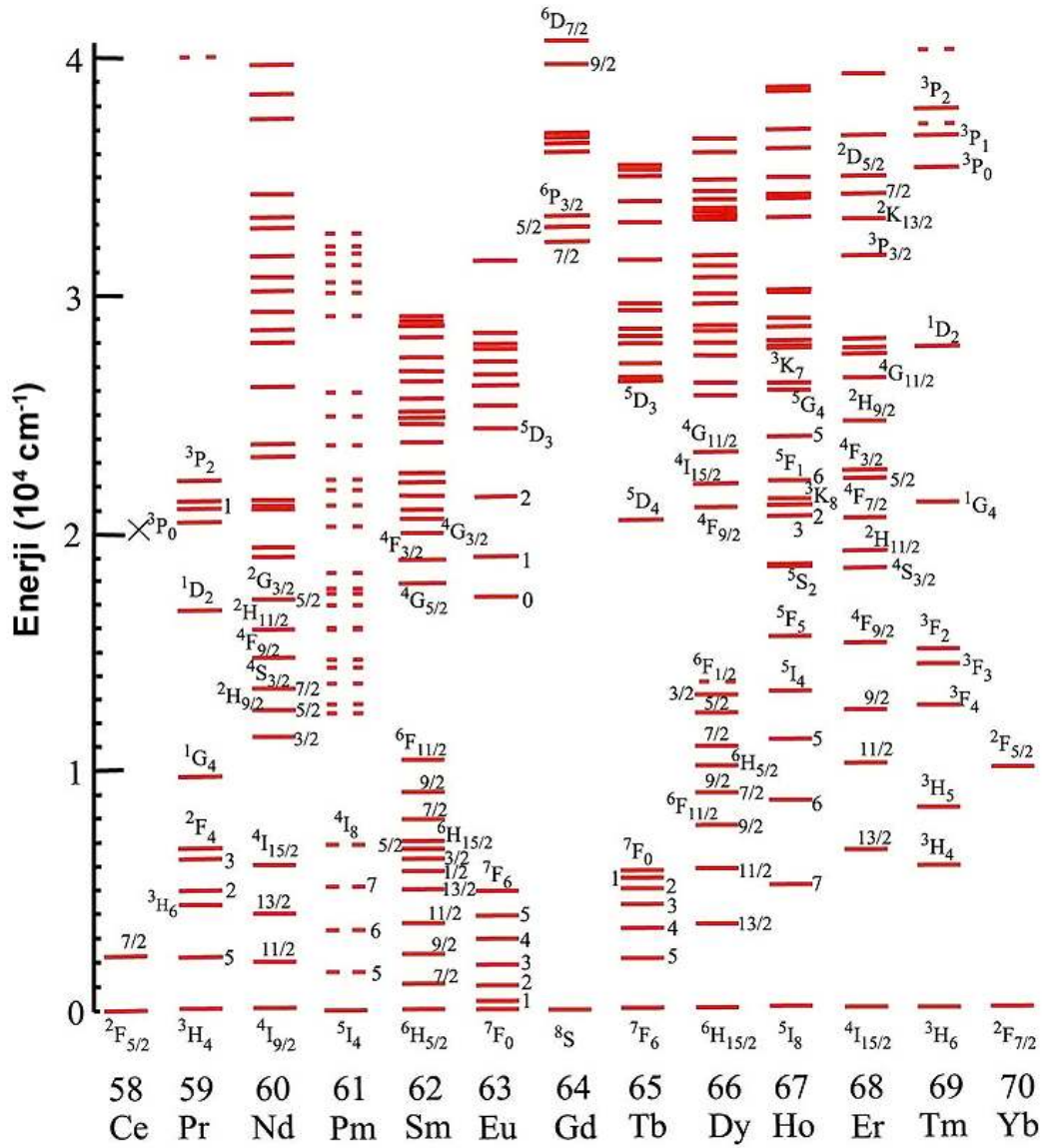
Nadir Toprak iyonları, yoğun bir biçimde lüminesans çalışmalarının içinde yer almaktadır. Kısmi dolu $4f^n$ elektron kabukları ($1 < n < 14$) sayesinde oldukça çok sayıda enerji durumunda bulunabilirler ve tamamıyla dolu $5s^2 5p^6$ elektron kabuklarının zırlama (perdeleme) etkisi ile (bu etki, dış elektrik ve manyetik alanların $4f$ elektronları üzerine etkisini zayıflatır) eşsiz bir kombinasyona sahip elementlerdir. Bu nedenle birçok uygulama için NTE leri çekici kılmaktadır. Katıhal lazerlerinde aktivatör iyon olarak kullanılmaları ve kızılötesi bölgeden, morötesi ve vakum morötesi bölgeye kadar geniş bir spektral aralıkta fosfor olarak kullanılmaları gibi örnekler verilebilir. İlk sistematik deneysel çalışmalar nadir toprak elementleri üzerine 1963 yılında Dieke ve Crosswhite tarafından gerçekleştirilmiştir. 1968 yılında Dieke yaptığı grafik ile bu özellikleri özetlemiştir. Bu çalışma sonucunda *Dieke diyagramı* olarak bilinen trivalent NTE enerji seviyeleri diyagramı elde edilmiştir (Şekil 5.16). Günümüz deneysel araştırmacıları UV ve VUV bölgede gelişen lazer ve fosfor ihtiyacına yönelik olarak daha yüksek enerji seviyelerine kaymışlardır [45].

5.7.1 Dieke Diyagramı

NTE iyonlarının ek kayda değer özelliği, 4f kabuklarının kısmi dolu olmasıdır. kapalı elektron kabuğu, ksenon dağılımına $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ karşılık gelir ki bu durum La^{3+} ya da Ce^{4+} iyonlarının spektroskopik taban seviyesidir. devam eden iyonların elektronlarının 4f kabuğuna eklenmeleri ile Yb^{2+} ve Lu^{3+} da 14 elektron eklenmesi sonucu 4f kabuğu dolar. UV ya da VUV uyartım NTE iyonlarının 4f elektronlarından birini, elektronik konfigürasyonunu $4f^n$ den $4f^{n-1}5d$ durumuna değiştirerek 5d yörüngesine çıkmasını sağlayabilir. Tablo 5.1 de NTE^{3+} iyonlarının temel ve birinci uyarılmış elektron konfigürasyonları hakkında temel bilgi verilmiştir. Özellikle NTE serisinin orta bölümünde yer alan iyonların geniş bir spektral aralıkta yayınlama sergileyebildikleri ayrıca, NTE iyonlarının birlikte kullanılması ile bir diğerine efektif enerji transferi sağlamakta mümkündür [45].

Tablo 5.1. Üç değerlikli NTE iyonlarının taban ve birinci uyarılmış durumların temel karakteristikleri [45].

Atom No	İyon	Taban konfigürasyonu $2S+1 L_J$	Taban durumu	Taban konfigürasyonunda bulunan durum sayısı	Uyarılmış konfigürasyon	Uyarılmış konfigürasyonda bulunan durum sayısı
57	La^{3+}	$4f^0$	1S_0	1	-	-
58	Ce^{3+}	$4f^1$	$^2F_{5/2}$	14	5d	10
59	Pr^{3+}	$4f^2$	3H_4	91	$4f^1 5d$	231
60	Nd^{3+}	$4f^3$	$^4I_{9/2}$	364	$4f^2 5d$	1274
61	Pm^{3+}	$4f^4$	5I_4	1001	$4f^3 5d$	4641
62	Sm^{3+}	$4f^5$	$^6H_{5/2}$	2002	$4f^4 5d$	12012
63	Eu^{3+}	$4f^6$	7F_0	3003	$4f^5 5d$	23023
64	Gd^{3+}	$4f^7$	$^8S_{7/2}$	3432	$4f^6 5d$	33462
65	Tb^{3+}	$4f^8$	7F_6	3003	$4f^7 5d$	37323
66	Dy^{3+}	$4f^9$	$^6H_{15/2}$	2002	$4f^8 5d$	32032
67	Ho^{3+}	$4f^{10}$	5I_8	1001	$4f^9 5d$	21021
68	Er^{3+}	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	364	$4f^{10} 5d$	10374
69	Tm^{3+}	$4f^{12}$	3H_6	91	$4f^{11} 5d$	3731
70	Yb^{3+}	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	14	$4f^{12} 5d$	924
71	Lu^{3+}	$4f^{14}$	1S_0	1	$4f^{13} 5d$	141



Atom Numarası ve Sembolü

Şekil 5.14. Dieke Diyagramı [45].

BÖLÜM 6 MATERYAL ve METOT

6.1. Giriş

Bu bölümde öncelikle sentezleme için bölümümüzde yeni kurulan laboratuvar hakkında detaylı bilgi verilerek, katıhal reaksiyonunu gerçekleştirme amacıyla yapılan tüm işlemler ve kullanılan ekipmanlar hakkında ayrıntılı bilgiler sunulacaktır. Ayrıca sentezleme sonucunda elde edilen örneklerin karakterizasyonunda kullanılan sistemler ve varsa örneklerin bu sistemlerde ölçüme hazır hale getirilmesi için uygulanan işlemlerden bahsedilecektir.

6.2. Katıhal Reaksiyonu Metodu Deneysel Kurulumu

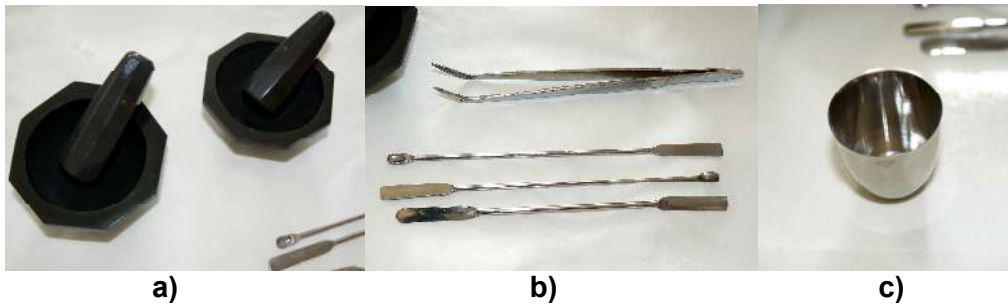


Şekil 6.1. Gaz karıştırma sistemi, buna bağlı H₂ gazı tüpü ve yüksek sıcaklık fırını.

Bölüm 3 de belirtildiği gibi, katıhal reaksiyonu diğer adıyla seramik metot, materyal sentezlenmede sıklıkla kullanılan en temel metottur. En basit bir anlatımla, bu metotta reaksiyona girmesi istenilen katılar öğütülür vetepkimeye girene kadar ısıtılır. Bölümümüzde katıhal metodunu gerçekleştirebilmek için kurulan laboratuarda; Carbolite CTF-17 1700 °C yüksek sıcaklık fırını ve gaz karıştırma sistemi (Şekil 6.1.), 10^{-4} g hassasiyette Sartorius marka analitik terazi, agat havan, platin kroze (Şekil 6.2.), alümina kroze kayığı ve kuvöz (Glove box) olarak adlandırılan, karıştırma ve tartma işlemleri sırasında ham materyali ve örnekleri atmosfer gazlarından korumayı sağlayan kapalı düzenek bulunmaktadır (Şekil 6.3.).



Şekil 6.2. Kuvöz ve analitik terazi.



Şekil 6.3. a) agat havanlar b) mikrospatül ve cımbız c) platin kroze.



Şekil 6.4. Desikatör içinde ev sahibi ve katkı malzemeleri oluşturacak ham kimyasallar.

Sentezleme aşamasında kullanılan ham materyaller atmosfer gazlarından ve nemden etkilenmemeleri için desikatöre yerleştirilmiştir (Şekil 6.4). Sentezleme aşamasına geçmeden önce, kullanılacak ham malzemeler desikatör içinden alınarak, kuvöze konulur. Agat havan, platin kroze ve karıştırma ile tartım için kullanılacak tüm ekipmanlar kuvöze yerleştirilir ve kuvöz kapatılır. Kuvöz içindeki hava ve nemin uzaklaştırılması için azot gazı en az 20 dakika açık olarak tutulmalıdır. Kullanılan ev sahibi malzemelerin tümü hidroskopik özellik göstermekte ve havadaki nem ile şiddetli reaksiyona girmektedir. Örneğin SrO su ile reaksiyonu sonucu $\text{Sr}(\text{OH})_2$ formunu almaktadır. Bu nedenle tartım ve karıştırma işlemlerinin kuvöz içinde olması büyük önem taşımaktadır. Ham materyaller azot atmosferi altında mikrospatül ile alınarak analitik terazide tartılır ve ardından agat havana aktarılır. Deneyde kullanılan malzemelerin tümü Sigma - Aldrich firmasından temin edilmiş yüksek saflıkta (materyallerin fazlarının da saf olması önem taşımaktadır) olup ham materyaller, $2\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_3\text{BO}_3-\%1\text{NTE}$ (Eu_2O_3 , Er_2O_3 , Dy_2O_3 , Sm_2O_3) stokiometrisine uygun miktarda tartılarak agat havana aktarılmış ve 2 g lık örnekler hazırlanmıştır. Tablo 6.1 ve Tablo 6.2 de çalışmada sentezlenen fosforların hazırlanmasında kullanılan ham materyaller ve kimyasal özellikleri hakkında bilgiler verilmektedir.

Tablo 6.1. SrAl_2O_4 fosforun ev sahibi için kullanılan ham malzemeler ve miktarları.

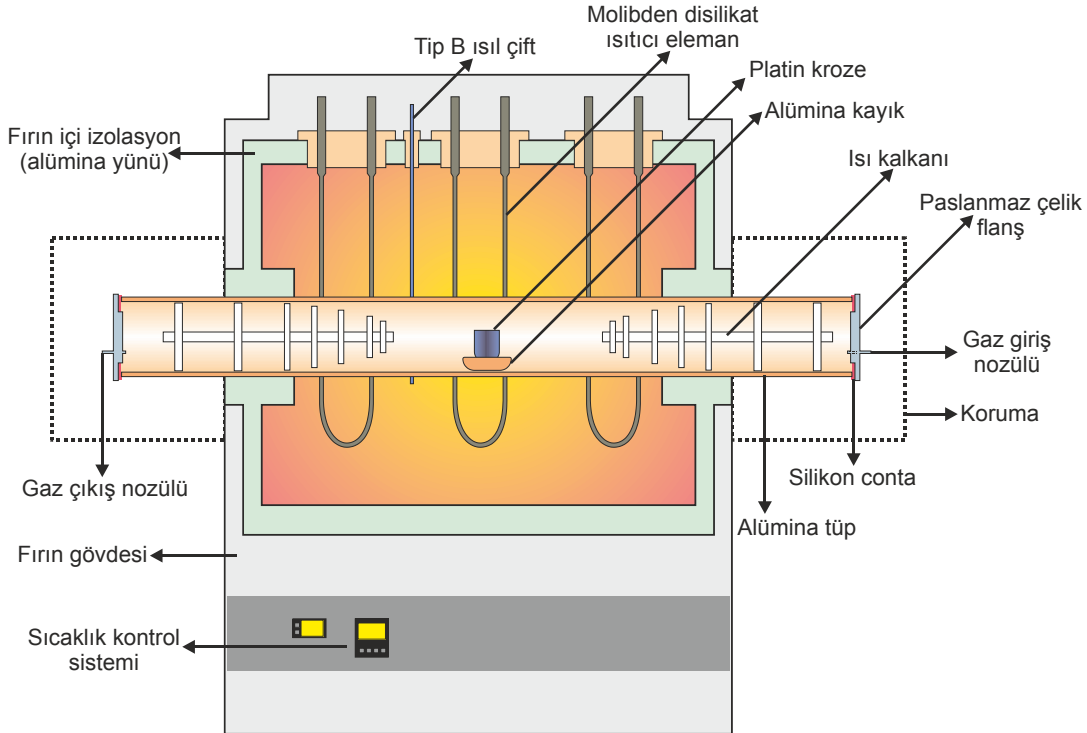
Kimyasal	Faz	Molekül ağırlığı g/mol
SrO	kübik	103,63
Al_2O_3	trigonal	101,96
H_3BO_3	trigonal- düzlemsel	61,83

Tablo 6.2. SrAl_2O_4 fosforuna katkı olarak kullanılan NTE oranları.

	Eu_2O_3	Er_2O_3	Dy_2O_3	Sm_2O_3
Bağıl %mol	1	1	1	1
Molekül ağırlığı	351,92	382,51	372,99	348,71

Agat havanda uzun süre öğütülen ham materyaller platin krozeye aktarılarak tekrar tartılmışlardır. Örneklerin uzun süre agat havanda öğütülmesi katıhal reaksiyonunun başarı ile gerçekleşmesi için önem taşımaktadır. Öğütme ham materyallerin homojen karışmasını sağlamakla birlikte reaksiyona giren maddelerin difüzyon mesafelerini kısaltır ve küçülen kristal büyüklüğü nedeniyle temas yüzeyi artar. Kristal cephelerinin birbirleriyle doğrudan temasını arttırmak için pelet haline getirmek de faydalıdır.

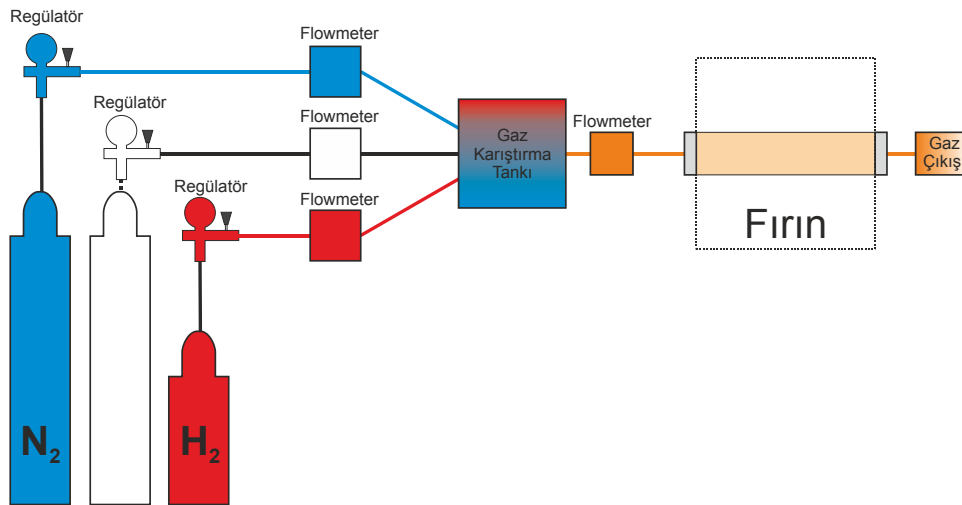
Krozeeye aktarılan karışım, kroze kayığı ile yüksek sıcaklık tüp fırınına yerleştirilir (Şekil 6.5.). Tüp, 120 cm uzunluğunda yeniden kristallendirilmiş alüminadan üretilmiştir. Sıcaklığın etkin olarak uygulandığı bölge tüpün ortasındaki 30 cm lik bölümüdür ve fırın çalışırken tüp üzerinde büyük bir termal stres oluşur. Burada platin ya da başka bir metalin alümina tüpe temas etmemesi önemlidir. Termal gradiyenten dolayı kroze materyali tüpün kırılmasına neden olabilir. Bu nedenle deneyde mutlaka kroze kayığı kullanılması gerekmektedir.

**Şekil 6.5.** Yüksek sıcaklık tüp fırını şematik görünümü ile kroze ve kroze kayığının yerleşimi.

Fırın içerisine örneğin ve ısı kalkanının yerleştirilmesinin ardından tüp sonundaki flanşlar sıkıca kapatılır. Flanşların silikon contalarının tam olarak tüp hizasında olduğu ve arada boşluk kalmadığı kontrol edilmelidir. Aksi takdirde tüp içinde oluşturulmak istenen atmosfer, dışarıya sızabilir ya da tüp içine hava girebilir. Fırın çalıştırılmaya başlamadan 30 dakika önce gaz karıştırma sistemi aracılığı ile tüp içerisine N₂ ya da Ar gazı 110 cc/dk akış hızında verilmeye başlanmalıdır. Reaksiyonun inert bir ortamda olması ve atmosfer gazlarıyla oluşacak etkileşimlerin önlenmesi için bu gazlardan faydalanılır. Fırının çalıştırıldığında gaz karıştırma sistemi aracılığı ile H₂ gazı da açılarak 10-20 cc/dk akış hızında fırın tüpüne aktarılır (Şekil 6.6). H₂ gazı NTE oksitlerinin oksijenleriyle bağlanarak su molekülü oluştururken, NTE kopan oksijen bağları nedeniyle nötr durumdan + değerlikli iyonlar haline indirgenirler. Bu nedenle %85 N₂ ve %15 H₂ gaz karışımı indirgeyici (reducing) atmosfer olarak adlandırılmaktadır. H₂ dışında, CO (karbon monoksit) de indirgeyici atmosfer olarak iyi bilinen bir gazdır. CO, tepkime sıcaklığının düşürülmesi amacıyla da kullanılabilir. H₂ ve CO indirgeyici atmosfer altında gözlenen indirgenme reaksiyonu Tablo 6.3 de gösterilmiştir[46].

Tablo 6.3. İki indirgenme reaksiyonu örneği ve tepkime sıcaklıkları [46].

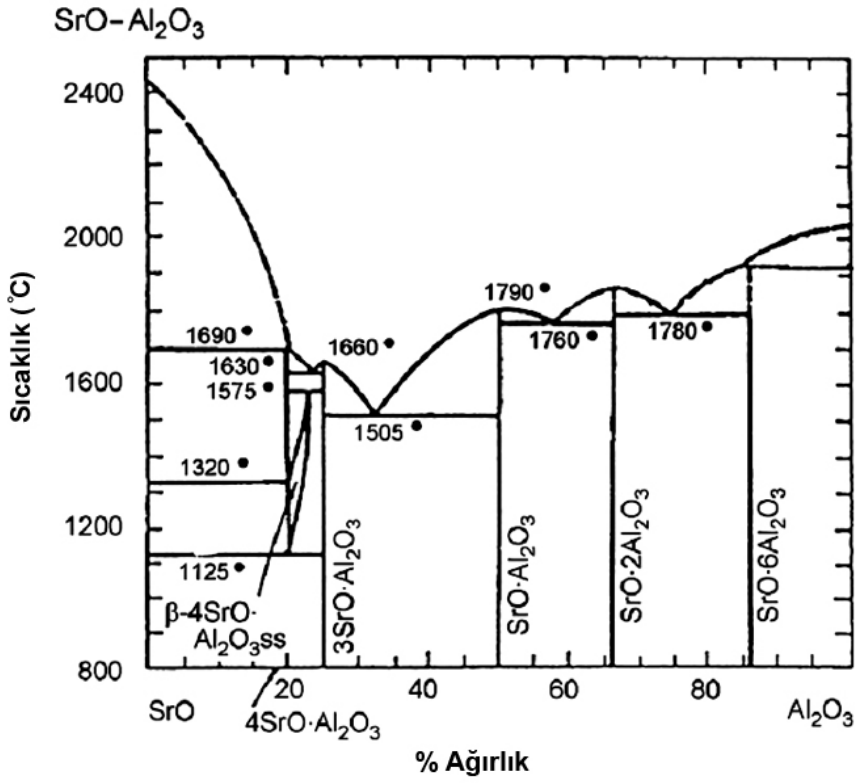
Denklem	Tepkime sıcaklığı
$2\text{Eu}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_2 + 8\text{H}_2 \rightarrow \text{Eu}_4\text{O}_4\text{Se}_3 + 5\text{SeO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	490 - 530 °C
$2\text{Eu}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_2 + 8\text{CO} \rightarrow \text{Eu}_4\text{O}_4\text{Se}_3 + 5\text{SeO}_2 + 8\text{CO}_2$	400 - 450 °C



Şekil 6.6. Gaz karıştırma sistemi, tüp ve fırın bağlantılarının şematik gösterimi.

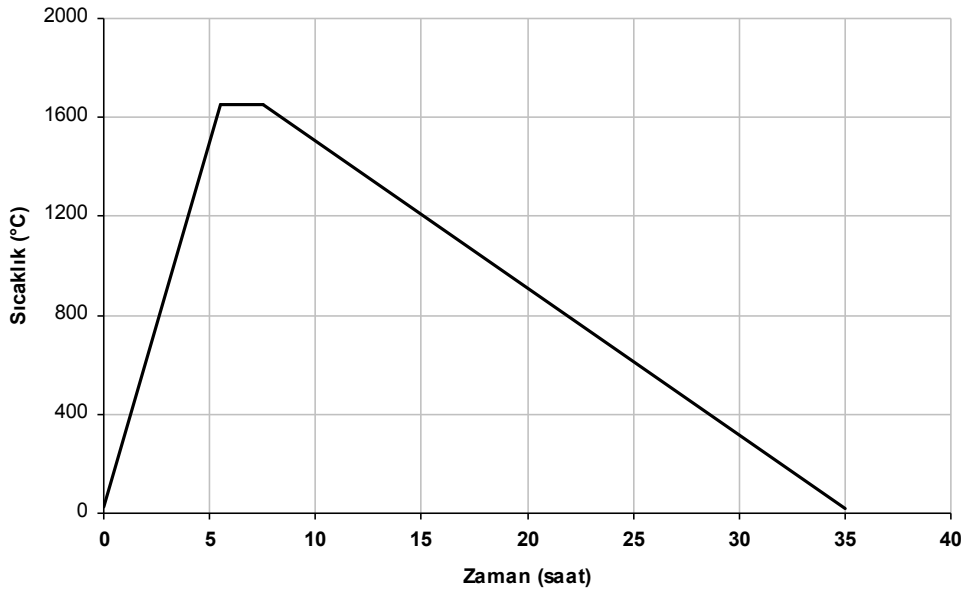
Günümüzde seramik malzemeleri, katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlemek için, yine gelişmiş seramik materyallerden yararlanılmaktadır. Şekil 6.5 de görüldüğü gibi yüksek sıcaklık fırını için kullanılan ekipmanların çoğu gelişmiş

seramiklerdir. Isıtıcı elemanlar molibden disilikat, tüp ise yeniden kristallendirilmiş alüminadan imal edilmiştir. 1700 °C ye çıkabilen fırın da Tip B ısı çift (thermocouple) kullanılmaktadır. Bu ısı çift platin-rodyum alaşımlıdır ve çiftlerden biri %30 rodyum içerirken diğeri %6 rodyum içermektedir. 0 ile 42 °C arasında aynı çıkış sinyali verdiği için 50 °C altında kullanılmaları uygun değildir. Tip B ısı çiftler 600 °C nin altında çok düşük potansiyel vermektedirler. Bu nedenle yüksek sıcaklık fırınının 600 °C altında çalıştırılması sağlıklı değildir. Tip B ısı çiftlerle, 1800 °C gibi yüksek sıcaklığa kadar ölçüm alınabilmektedir. 1650 °C üzerinde düzenli olarak kullanımlarında çıkış voltajı zamanla düşerek fırının aşırı ısınmasına neden olabilir. Bu nedenle, kalibrasyon için düzenli potansiyel ölçümleri almak gerekmektedir [47]. Fırın üzerinde bulunan sıcaklık kontrol sistemi 8 programda ayarlanabilmektedir. Her program ısıtma hızı, çıkılacak ya da inilecek sıcaklık ve bu sıcaklıkta kalma süresini içerir. Isıtma yüksek sıcaklıklara çıkarken, ısıtma hızının 400/"fırın tüpü iç yarıçapı (mm)" (°C/dk) değerinden daha büyük seçilmemesi gerekmektedir. Değerin yüksek seçilmesi fırın tüpünün kırılmasına ya da çatlamasına neden olabilir. Bu çalışmada en yüksek ısıtma hızı 5 °C/dk seçilmiştir. Sentezleme işleminde seramik elde edebilmek için soğutma hızı da oldukça önem taşımaktadır. Örneklerin hızlı soğutulması camsı yapıda kalmalarına neden olmaktadır. Bu nedenle mutlaka düşük soğutma hızları ile çalışılması gerekmektedir. Çalışmada sentezlenen bütün materyaller için aynı işlemler uygulanmış ve ısıtma hızı, maksimum sıcaklık ve soğutma hızlarında herhangi bir değişim yapılmamıştır. Sentezleme işleminde çıkılacak sıcaklık literatürde verilen ve SrO - Al₂O₃ sistemi için Şekil 6.7 de gösterilen faz diyagramı yardımıyla belirlenmiştir. Ham materyal karışımının yaklaşık kütlece %28 ile %33 arasında Al₂O₃ bulunmaktadır (eritken olarak kullanılan borik asit 300°C üzerinde buharlaşmaktadır). Bu karışım aralığında, faz diyagramı incelendiğinde, SrO-Al₂O₃ sisteminin sıvı olduğu sıcaklık değerinin yaklaşık olarak 1600 °C olduğu görülmektedir. Fırın üzerinde okunan sıcaklık değeri ile tüp içi sıcaklık değeri arasında yaklaşık 50 °C lik bir fark olduğundan 1650 °C maksimum sıcaklık değeri olarak belirlenmiştir. Eritken olarak kullanılan borik asitin (H₃BO₃) tepkime sıcaklığını düşürdüğü (yaklaşık 200 °C) bilinmektedir [25]. Bu nedenle sentezleme amacıyla belirlediğimiz 1650 °C yeterli bir sıcaklıktır.



Şekil 6.7. SrO - Al₂O₃ sistemi için faz diyagramı [27].

Şekil 6.8 de çalışmada kullanılan sentez için yüksek sıcaklık fırınına tanımlanan program grafiksel olarak gösterilmiştir. Fırın yaklaşık 5,5 saatte 1650 °C sıcaklığa çıkmakta, bu sıcaklıkta 2 saat kalarak, 1 °C/dakika hızında ve yaklaşık 28 saatte oda sıcaklığına geri dönmektedir.



Şekil 6.8. Fırın zamanlama programının grafiksel gösterimi.

Fırın içi sıcaklığın oda sıcaklığına düşmesiyle birlikte fırın flanşları açılarak örnek çıkartılır. Kütle kaybını belirlemek için tekrar tartılan örnek kazedan çıkartılır. Borik asidin buharlaşması ile her örnekte yaklaşık %15 kütle kaybı olduğu tespit edilmiştir. Karakterizasyon için elde edilen malzemenin bir kısmı tekrar agat havanda öğütülerek her bir ölçüm için ayrı ayrı eppendorf tüplerde saklanır.

6.3 Karakterizasyon İçin Kullanılan Sistemler

6.3.1 X-Işını kırımı Sistemi

XRD Ölçümleri Er katkılı örnekte Philips X'Pert Pro X-Işını kırınım ölçeri ile bakır $K\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) çizgisi kullanılarak alınmıştır. Kristalografik fazların tanımlanmasında Bragg Brentano geometrisi kullanılmıştır. Diğer örneklerin XRD verileri bakırın $K\alpha_1$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) ve $K\alpha_2$ ($\lambda = 1.54439 \text{ \AA}$) çizgilerinin kullanıldığı Cubi-XRD sistemiyle toplanmıştır. Her iki sistemde de ölçüm için, Sentezlenen örneklerden 10 mg lık miktarlar alınmış ve agat havanda toz haline getirilerek ölçüme gönderilmiştir.



Şekil 6.9. Philips Expert Pro X-ışını kırınım ölçer sistemi [48].

6.3.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Sentezlenen Eu ve Er katkılı örneklerin morfoloji ve parçacık boyutu, Jeol JSM 6335F NT marka ve model alan etkili taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelenmiştir. SEM mikroskopisi için oldukça az miktarda örnek yeterlidir. İnceleme için toz halinde getirilmiş örnekler kullanılmıştır.



Şekil 6.10. Jeol JSM SEM mikroskobu [49].

6.3.3. Raman Spektrometresi

Ayırıcı eş odaklı mikro-Raman (dispersive confocal micro-Raman DCMRS) çalışmaları, karanlık fonda ve oda sıcaklığında Horiba Jobin Yvon Scientific XPLORE DCMRS spektrografa entegre edilmiş yüksek çıkış aparatı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örneklerin Raman kayması ölçümleri, 532 nm dalgaboylu tekrenkli lazer ışığı kullanılarak alınmıştır. Raman çizgilerinin frekans kalibrasyonları, silisyumun 520 cm^{-1} Raman çizgisi kullanılarak yapılmıştır. Toplanan spektrumun çizgi genişlikleri 3 cm^{-1} den küçüktür.



Şekil 6.11. Horiba Jobin Yvon Raman mikroskobu [50].

6.3.4. Optik Soğurma Sistemi

Optik soğurma ölçümleri, bölümümüzde bulunan Perkin-Elmer Lambda 950 UV/Vis/NIR Spektrofotometresi kullanılarak, 1nm çözünürlükte ve 200-800 nm spektral aralığında ölçülmüştür. Spektrofotometreye PbS küre detektör aparatı takılıdır ve örnek bu aparatın penceresine yerleştirilerek ölçümler alınmıştır. Örneklerin küçük parçaları ölçümler için kullanılmıştır.



Şekil 6.12. Perkin Elmer Lambda 950 [51].

6.3.5. Uyarma ve Yayınlama (PL) Spektrometre Sistemi

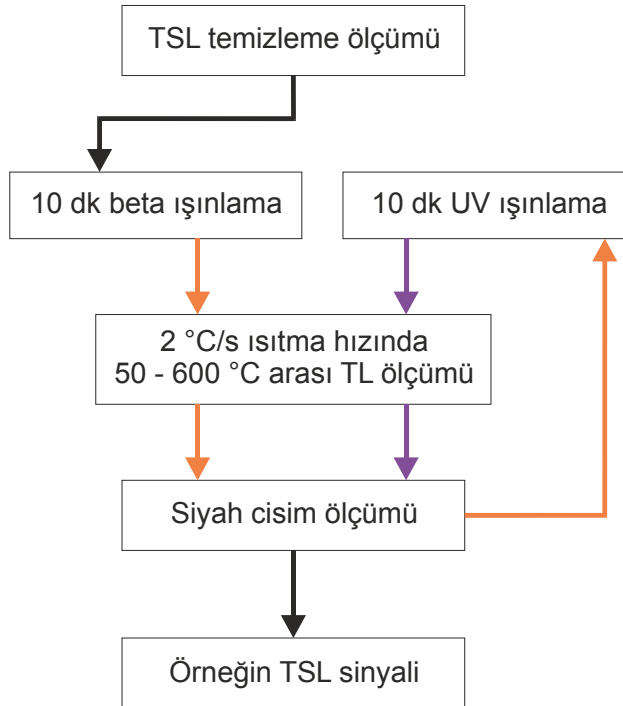
PL ölçümleri oda sıcaklığında Varian Cary Eclipse fluorescence spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler için agat havanda dövülerek toz haline getirilen örnekler kullanılmıştır.



Şekil 6.13. Varian Cary Eclipse fluorescence spektrometre sistemi [52].

6.3.6. Termal Uyarımlı Lüminesans (TSL) Ölçüm Sistemi

Termal uyarımlı lüminesans ölçümlerinde örnekler, beta kaynağı olarak 650 MBq aktiviteye sahip ^{90}Sr - ^{90}Y ve UV kaynak olarakta 311 nm dalgaboylu Philips 100W/01 SLV lamba kullanılarak ışınlanmıştır. Tüm ölçümlerde ışınlama süresi olarak 10 dakika seçilmiştir. Sönümlleme etkisini en aza indirmek için TSL ölçümleri, ışınlamanın ardından beklemeden alınmıştır. Ayrıca örneklerin TSL sinyalinin etkilenmemesi için, tüm bu işlemlerin karanlık ortamda yapılması ve örneklerin ışık görmemesine dikkat edilmiştir. Her örnek için önce temizleme ölçümü alınarak örneklerdeki olası parıldama sinyali silinmiştir. Daha sonra ışınlanan örneklerin, Thermo Sci. Harshaw 3500 model TLD Okuyucu sistem ile 2 Cs^{-1} lineer ısıtma hızında $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında TSL ölçümleri alınmıştır. TLD okuyucu sistemin fotoçoğaltıcı tüpünün önüne sıcaklıktan kaynaklanan parıldamaların soğurulması amacıyla Schott KG-1 filtresi yerleştirilmiştir. Her TSL ölçümünün ardından aynı koşullarda örneğin artortam sinyali kaydedilmiştir. Bu sayede hem örnek üzerinde varsa kalıntı TSL sinyali silinmiş hem de ölçümde siyah cisim (blackbody) radyasyonundan kaynaklanan kısım elde edilmiştir olur. Her bir ölçüm için örneğin parıldama eğrisinden bu artortam sinyali çıkartılarak, TSL parıldama eğrisi elde edilir. TSL ölçümleri için uygulanan işlemler akış diyagramı olarak Şekil 6.9 da gösterilmektedir.



Şekil 6.14. TSL ölçümleri için uygulanan işlemleri gösteren akış diyagramı.

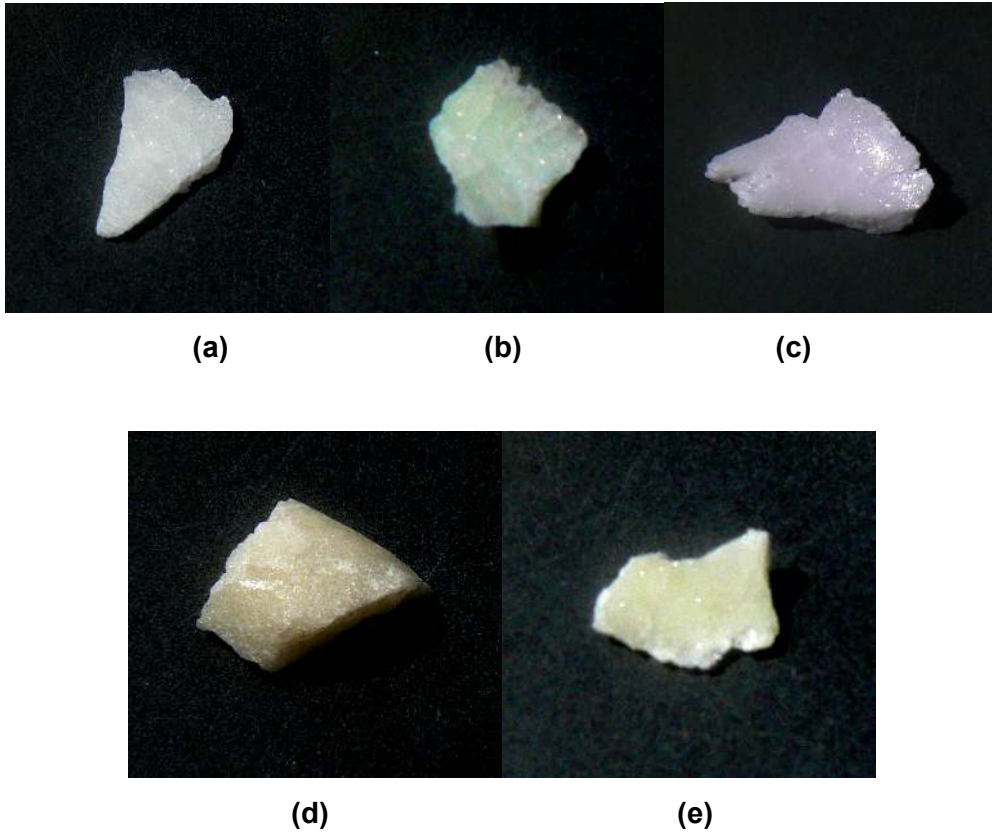


Şekil 6.15. Harshaw 3500 TLD okuyucu sistem [53].

BÖLÜM 7 BULGULAR ve TARTIŞMA

7.1. Giriş

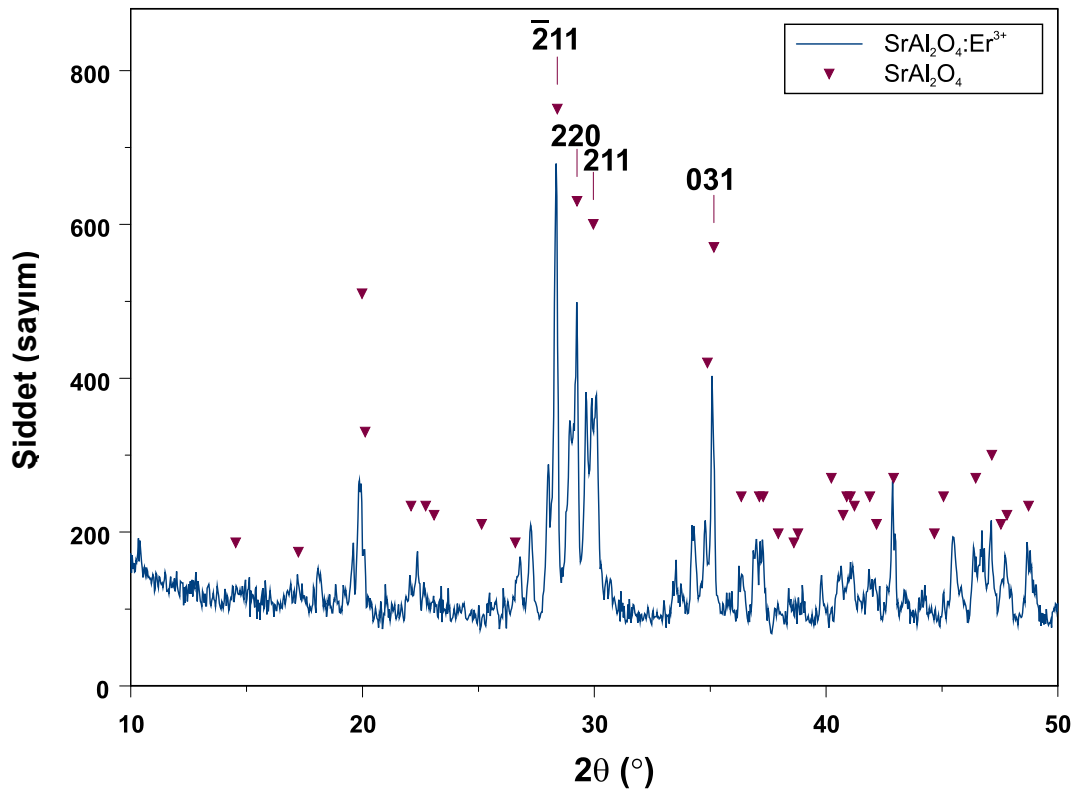
Katıhal reaksiyonu kullanılarak sentezlenen örnekler Şekil 7.1 de görülmektedir. Katkılandırılmamış SrAl_2O_4 örnek beyaz renge sahipken (şekil 7.1.a.), katkılandırılmış örneklerin tümünde eklenen nadir toprak elementine özgü renklenmeler görülmüştür. Özellikle Eu iyonu katkılı örnekte sentezleme sonrasında belirgin bir yeşil renklenme gözlenmiştir.



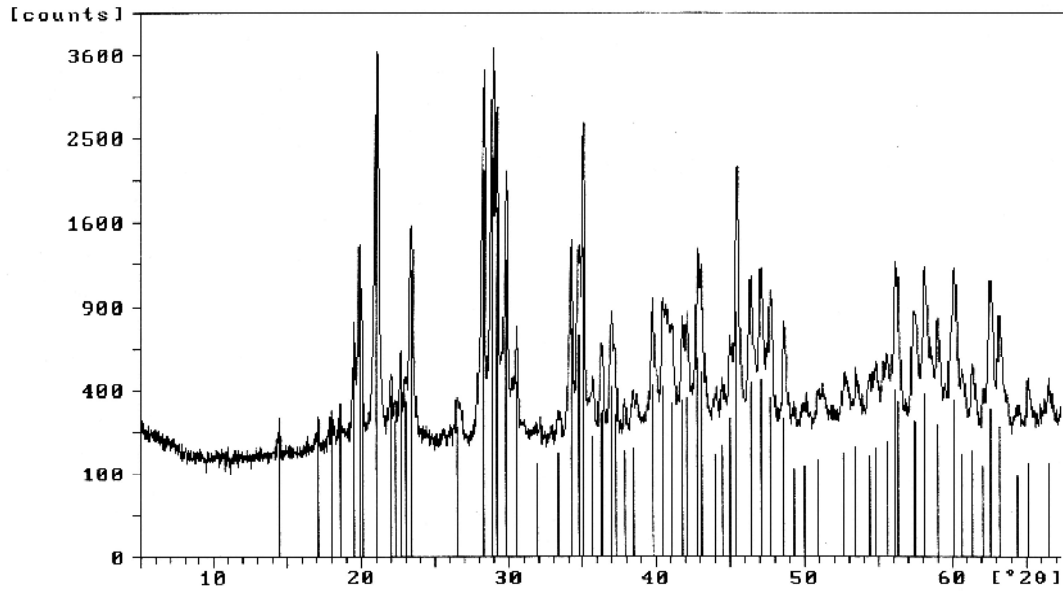
Şekil 7.1. Sentezleme sonrasında elde edilen katkısız ve %1 NTE katkılı SrAl_2O_4 örneklerinin görünüşleri. **a)** Katkısız, **b)** $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ **c)** $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}$ **d)** $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$ **e)** $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Sm}^{3+}$

7.2 X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri

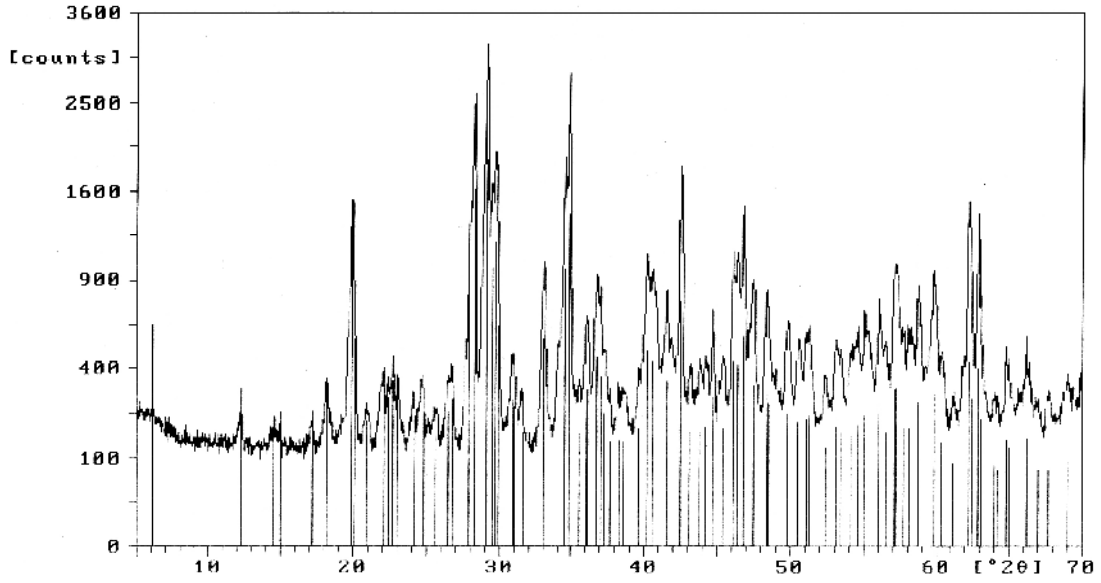
XRD ölçümleri ile, kristal yapı içerisinde SrAl_2O_4 ın farklı kristal yapılarının oluşturdukları faz safsızlıklarının varlığı araştırılmıştır. Şekil 7.2 de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}$ örneğinden elde edilen XRD deseni görülmektedir. XRD deseni üzerinde karşılaştırma yapabilmek amacıyla ev sahibi SrAl_2O_4 yapıya ait olan çizgiler kırmızı üçgenlerle belirtilmiştir. Şekil 7.3, 7.4 ve 7.5. de görülen kırınım desenleri, Cubi-XRD sistemiyle toplanmıştır. Şekil 7.3 de Eu^{3+} iyonu ile katkılandırılmış, Şekil 7.4 de Dy^{3+} iyonu ile katkılandırılmış, Şekil 7.5 te de Sm^{3+} iyonu ile katkılandırılmış SrAl_2O_4 yapılarına ait X-ışını kırınım desenleri görülmektedir.



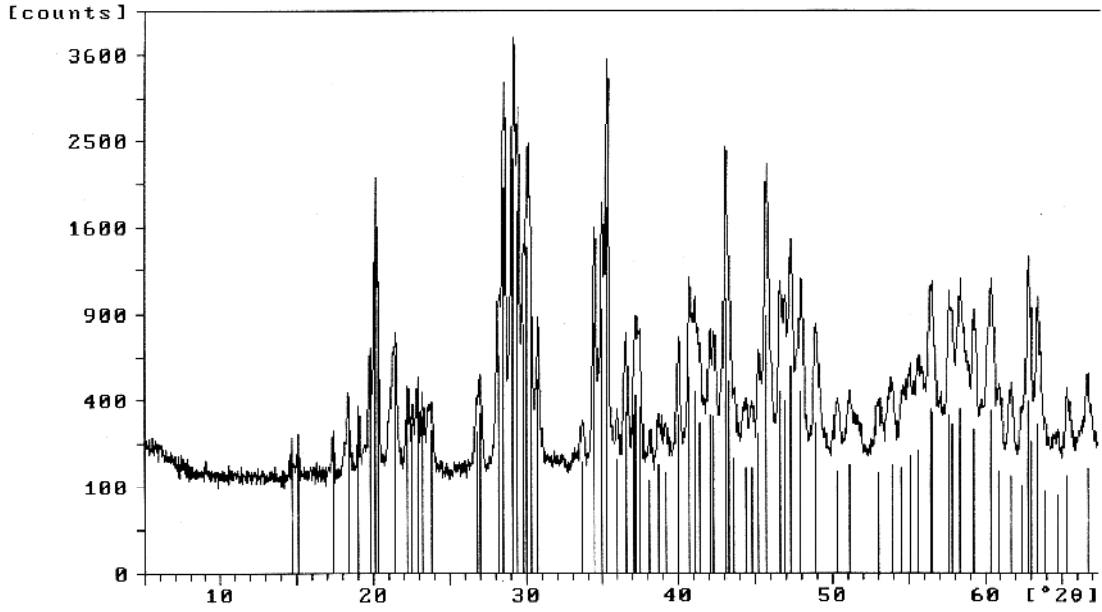
Şekil 7.2. Er^{3+} katkılandırılmış SrAl_2O_4 örneğin XRD deseni.



Şekil 7.3. Eu^{3+} katkılanırılmış SrAl_2O_4 örneğın XRD deseni.

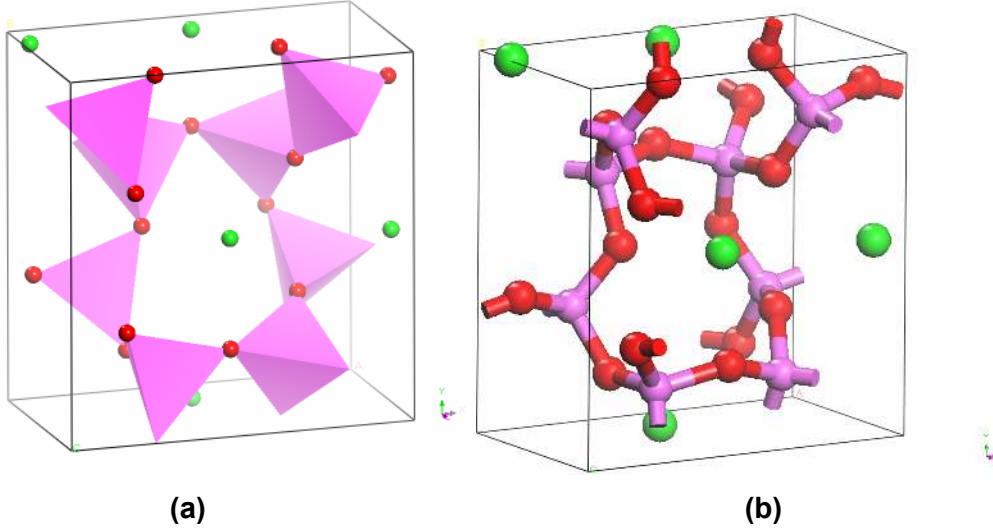


Şekil 7.4. Dy^{3+} katkılanırılmış SrAl_2O_4 örneğın XRD deseni.



Şekil 7.5. Sm^{3+} katkılanırılmış SrAl_2O_4 örneğın XRD deseni.

XRD desenleri incelendiğinde ev sahibi SrAl_2O_4 in monoklinik yapıya sahip olduğu referans kırınım deseni[54] ile karşılaştırılarak görülmüştür. XRD desenlerinde başka faz yapılarına ait desenler görülmediğinden, biçimlenmenin tek fazlı olduğunu söylemek mümkündür. SrAl_2O_4 ev sahibi malzeme temel alınarak, XRD verileri yardımıyla kristal yapı parametreleri hesaplanmıştır. Monoklinik yapıdaki SrAl_2O_4 için hesaplanan örgü parametreleri $a \approx 8.440 \text{ Å}$, $b \approx 8.821 \text{ Å}$, $c \approx 5.157 \text{ Å}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \approx 93.4^\circ$ dir. Elde edilen XRD deseni hücre hacminin değişmediğini göstermektedir. XRD spektrumlarından da anlaşılacağı üzere %1 mol NTE (Er^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} ve Eu^{3+}) katkılanırılmış örneklerin, SrAl_2O_4 in temel monoklinik yapısında bir değişikliğe sebep olmadığı görülmektedir. Aynı zamanda Şekil 7.2 de, SrAl_2O_4 in kristal yapısında $(\bar{2}11)$, (220) , (211) ve (031) düzlemlerine ait olan piklerde tanımlanmıştır. Tanımlama, uluslararası kırınım verileri merkezi (ICDD) veritabanı esas alınarak yapılmıştır (JCPDS 74-0794)[54]. Stronsiyum alüminatın bu kristal yapısı, hekzagonal yapısıyla karşılaştırıldığında literatürde daha nadir görülmektedir [55,56].

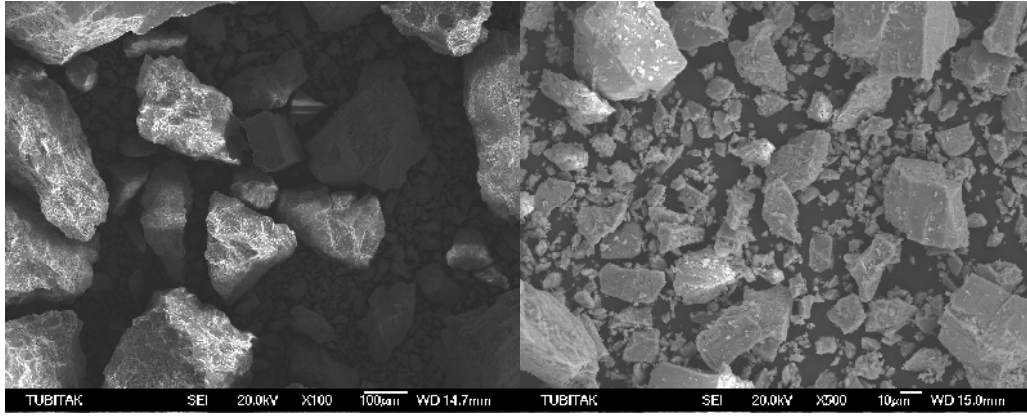


Şekil 7.6. Monoklinik yapıda SrAl₂O₄ ın kristal yapısı. **a)** polyhedron gösterim. **b)** küre ve çubuk gösterim. Şekilde yeşil küreler "Sr", mor "Al" ve kırmızı "O" atomlarını göstermektedir.

Şekil 7.6 da monoklinik yapı şematik olarak gösterilmiştir. Sr²⁺ iyonu için iki ayrı kristalografik bölge olduğu görülmektedir. Bunların her biri özdeş koordinasyon numarasına sahiptir. Sr²⁺ iyonunu içeren iki ortam birbirinden, sadece köşegen düzlemlerin birbirine göre hafifçe kaymasıyla ayrılmıştır. Sr²⁺ ve Eu²⁺ iyonlarının iyon yarıçapları birbirine oldukça yakındır (sırasıyla 1.21 ve 1.20 Å). Bu nedenle Sr²⁺ iyonun bulunduğu iki farklı bölgenin, Eu²⁺ iyonları ile işgal edilmesi halinde düzlemlerde benzer yerel bozulmalar olacaktır.

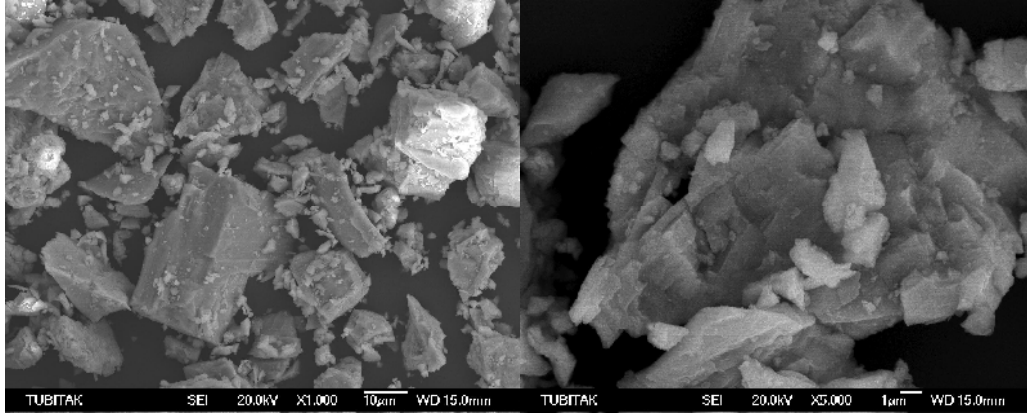
7.3. Kristal Morfolojisi ve Parçacık Boyutu

Şekil 7.7 ve 7.8 de Eu ve Er ile katkılandırılmış SrAl₂O₄ örneklerin, SEM görüntüleri görülmektedir. Farklı büyütme oranlarında çekilen resimlerde, kristal yapının varlığı net olarak görülmektedir. Görüntülerde kristalit büyüklüklerinin bir kaç mikrondan onlarca mikrona varan değişimler gösterdiği görülmektedir. Farklı katkılara bakmaksızın, gözlenen kristal boyutu ve şekillerinin neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Dikkati çeken bir diğer nokta ise, kristalit boyutlarının katıhal reaksiyonu dışında başka teknikler kullanılarak hazırlanan fosforlara göre daha geniş taneciklerden oluştuğudur.



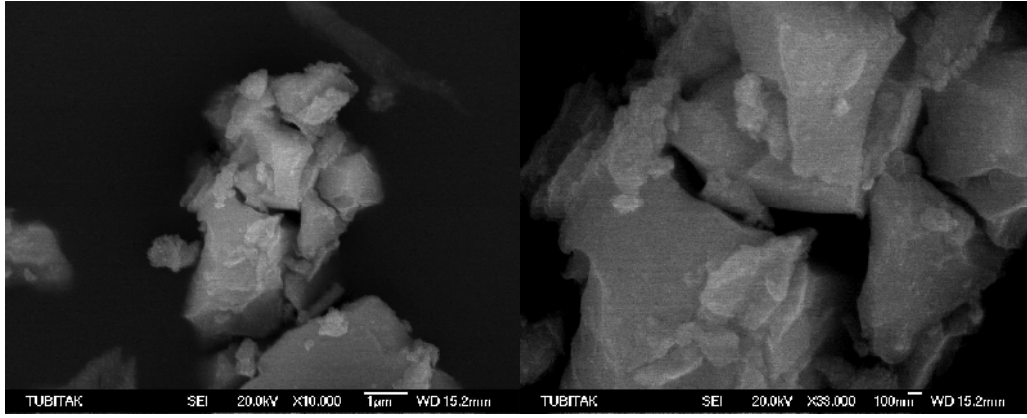
(a)

(b)



(c)

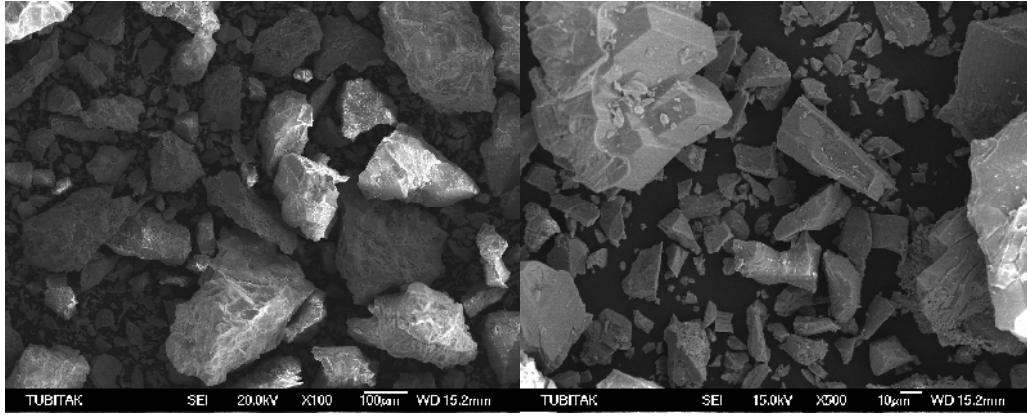
(d)



(e)

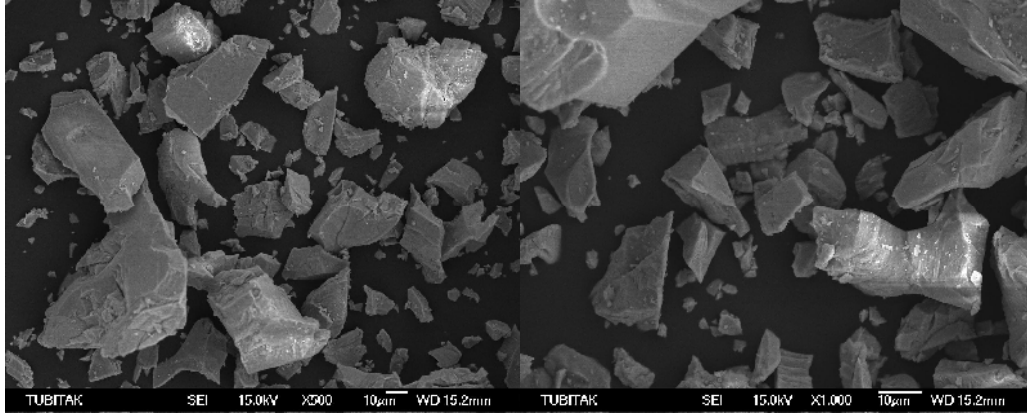
(f)

Şekil 7.7. SrAl₂O₄:Er³⁺ örneğinin SEM görüntüleri. a dan f ye sırasıyla 100, 500, 1000, 5000, 10000 ve 33000 kat büyütülmüş resimleri görünmektedir.



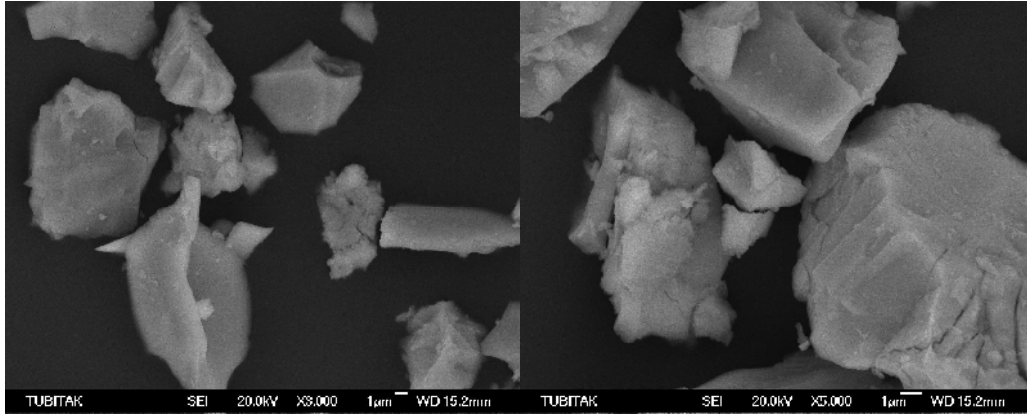
(a)

(b)



(c)

(d)



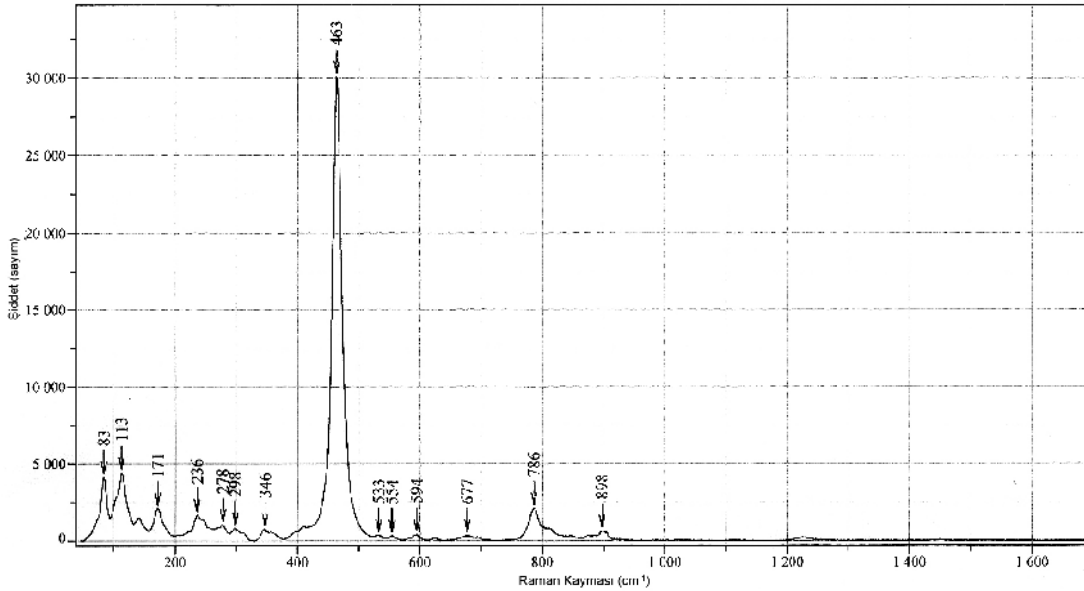
(e)

(f)

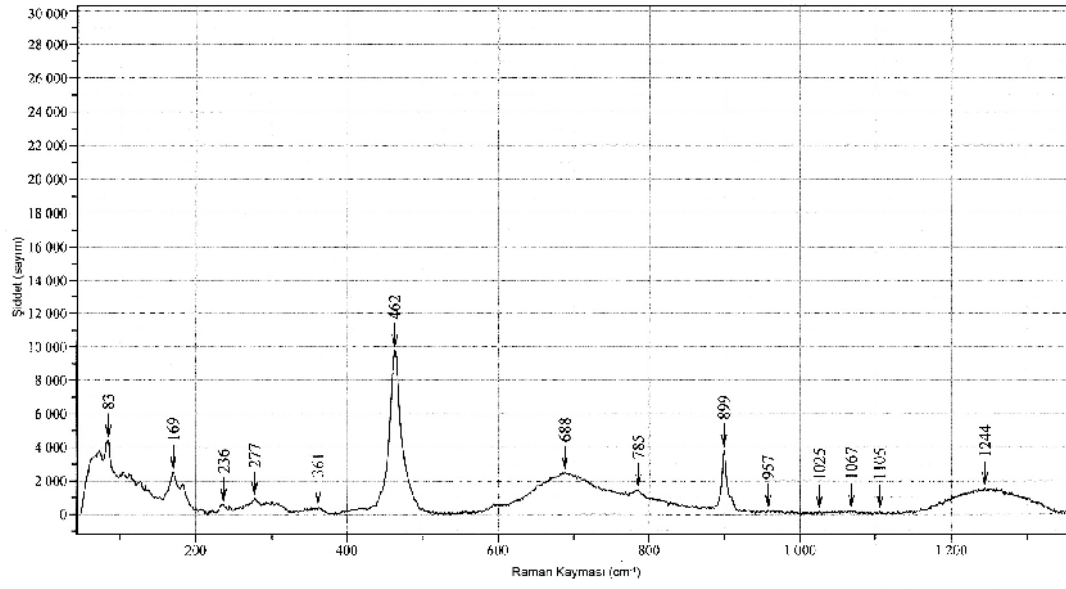
Şekil 7.8. SrAl₂O₄:Eu³⁺ örneğın SEM görüntüleri. a dan f ye sırasıyla 100, 500, 500,1000, 3000 ve 5000 kat büyütölmüş resimleri görünmektedir.

7.4. Raman Spektroskopisi

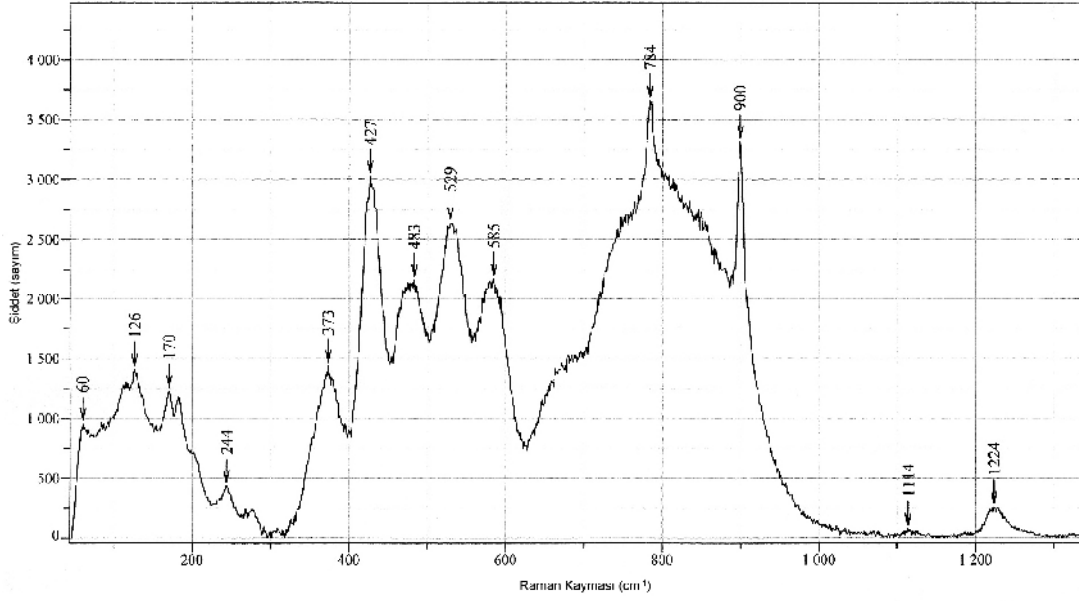
Raman spektroskopisi, metal oksitlerin bağ düzenine ve yapısına oldukça duyarlıdır. Özellikle metal - oksijen arası bağların gerilme modlarının bulunduğu bölgede birçok Raman frekansı bulunur ve yapının bağ düzenine bağlıdır. Bir yüksek metal - oksijen düzeni, bağın daha kısa olmasına karşılık gelir ve bağın Raman çizgisi daha yüksek dalga sayısına doğru kayar. Raman spektroskopisi, monoklinik ve hekzagonal yapıdaki farklılıkların tespit edilmesi ve XRD verilerinin tamamlayıcısı olarak bazı çalışmalarda kullanılmıştır [57]. Bu konu ile ilgili literatürde oldukça az çalışma bulunmaktadır. Şekil 7.9 ile 7.13 arasında görülen Raman Spektrumlarındaki her pikin kesin manasını belirtmek neredeyse imkansızdır çünkü, örneklerin fazında çok fazla sayıda mod bulunduğu tahmin edilmektedir (Eu katkılı örnek için yaklaşık 81 mod). Fakat bu tekniğin duyarlılığı sayesinde, örnek içinde bulunabilecek fazların yüzdesini bilme imkanımız vardır. Bu nedenle örneklerin Raman spektrumları, faz tanımlamak ve modların sebepleri hakkında genel bir yorum yapmak için yararlı olacaktır. Karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla Şekil 7.9 da katkısız, şekil 7.10-7.13 de sırasıyla Eu, Er, Dy ve Sm iyonları ile katkılandırılmış SrAl_2O_4 örneklerin Raman spektrumları verilmiştir.



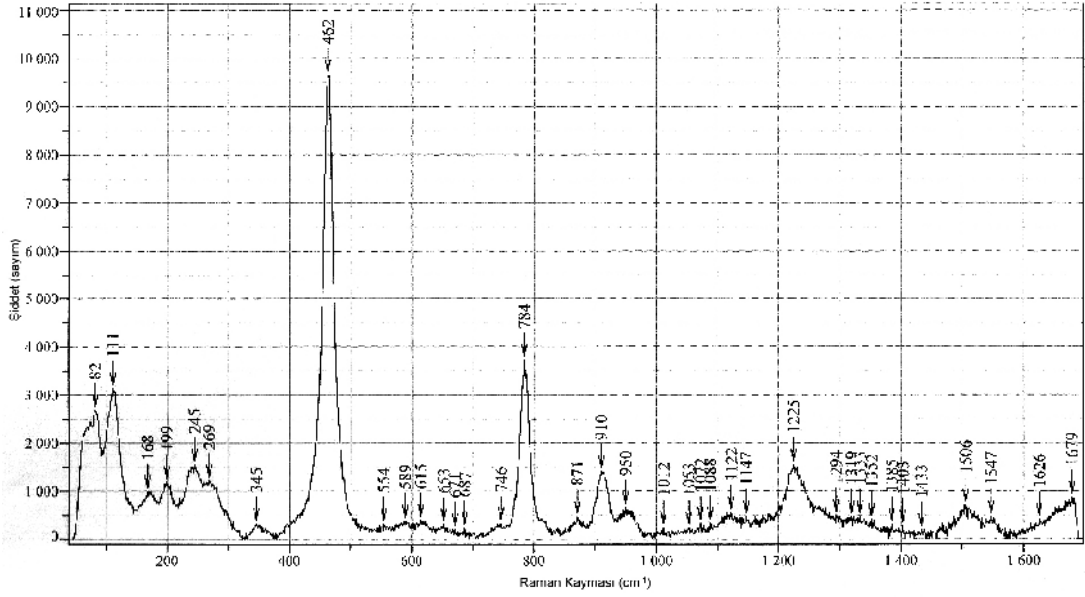
Şekil 7.9. katkısız SrAl_2O_4 örneğinin Raman spektrumu.



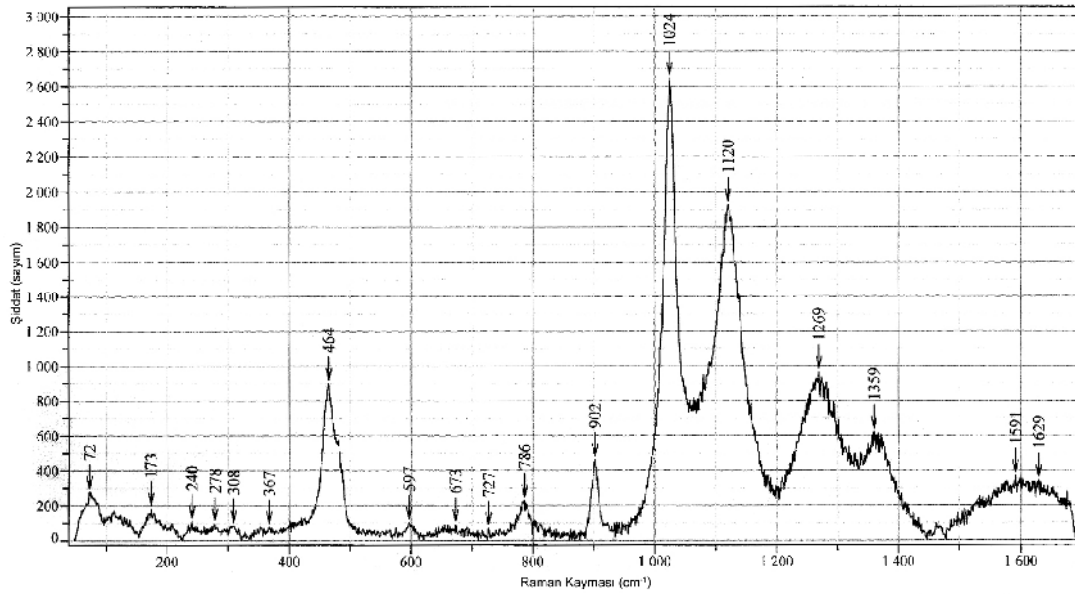
Şekil 7.10. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ örneğinin Raman spektrumu.



Şekil 7.11. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}$ örneğinin Raman spektrumu.



Şekil 7.12. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$ örneğinin Raman spektrumu.



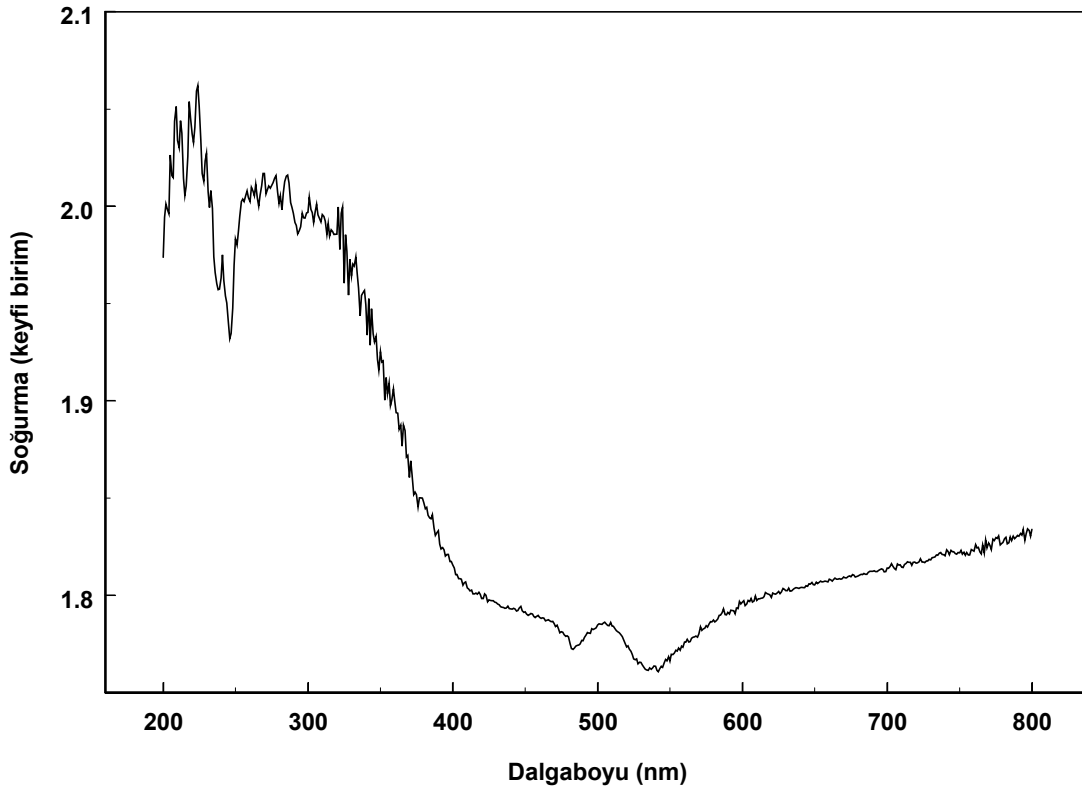
Şekil 7.13. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Sm}^{3+}$ örneğinin Raman spektrumu.

Raman spektrumlarında bulunan 465 cm^{-1} bandı, köşeleri paylaşan tetrahedral yapının O-Al-O bağlarının bükülme modu ile ilişkilidir. Bu durum, yapı içinde bulunan farklı biçimlerin birbirine çok yakın yapılara ait olduğuna işaret etmektedir. Kutuplanma ölçümleri olmadan Raman spektrumunun yorumlanması, beklenen atomik kaymaların karıştırılmasına ve dolayısıyla modu tanımlamayı engellemektedir. Çalışmada oluşturulan yapılar birbirine bağlı tetrahedral birimler oluşturmuştur. MO_4 biriminin iç titreşimlerini tartışılacak olursa, ilk yaklaşımımız 600 cm^{-1} den daha yüksek dalga sayılı piklerdir. Bu pikler Al-O bağının geriliminden

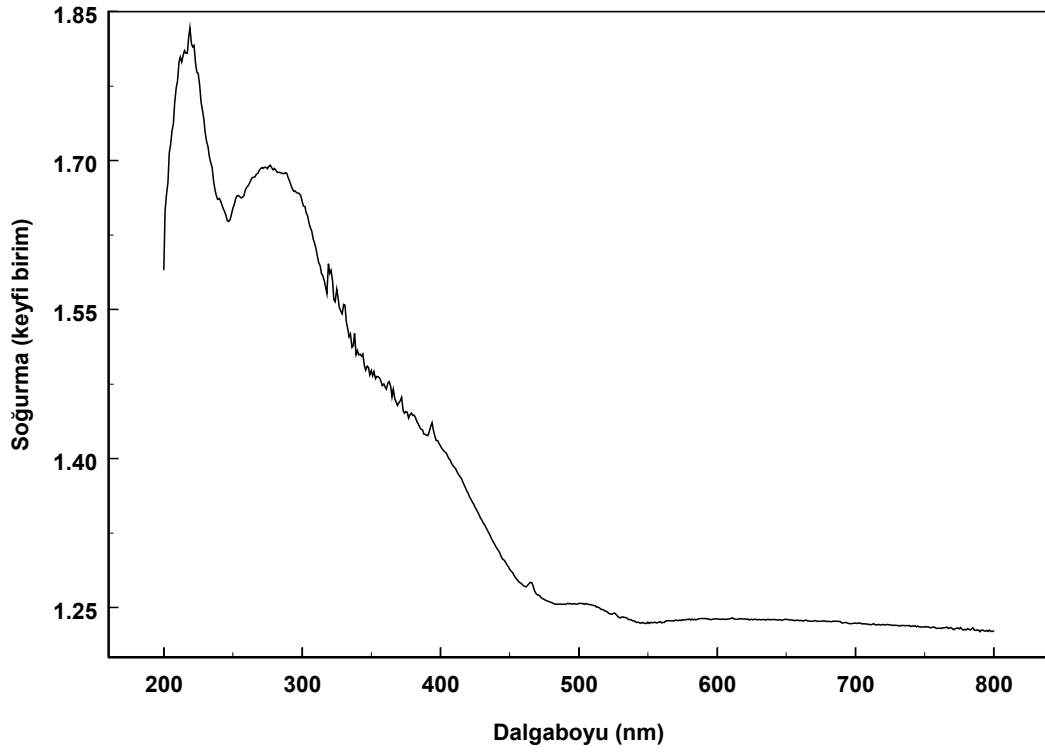
kaynaklanmaktadır. Dar ve 150 cm^{-1} in altında düşük dalga sayılı pikler ise tetrahedral titreme ya da bükülmelere aittir. Orta bölgede olan pikler için bir tanımlama yapmak neredeyse imkansızdır. Başka bileşiklerin spektrumları ile bir karşılaştırma yapacak olursak, 465 cm^{-1} de görülen şiddetli bant daha öncede belirtildiği gibi O-Al-O açısının titreşmesine aittir. Burada dikkate değer bir diğer nokta da, 465 cm^{-1} modun oldukça bozunmaya uğramış ya da kristallenmemiş bileşiklerde bu kadar şiddetli olmasıdır. Örnek olarak düşük sıcaklıklarda tavlama ile $[\text{Al}_2\text{O}_4]$ birimin ilk önce sabitlendiği, ardından oksijenin hafifçe yer değiştirdiği önerisini getirebiliriz. Daha yüksek Raman kaymaları muhtemelen çoklu fonon ya da elektronik Raman işlemine aittir.

7.5. Optiksel Soğurma Ölçümleri

Şekil 7.14. de katkısız SrAl_2O_4 örneğin optik soğurma spektrumu görülmektedir. Soğurma 400 - 800 nm arasında düşüken, 400 nm altında UV bölgede şiddetli artış göstermektedir. Ayrıca 500 nm de bir soğurma piki gözlenirken, bu pikten uzaklaştıkça soğurma miktarında artış meydana gelmiştir. 260 nm de görülen yüksek şiddetli soğurma bandı, ev sahibi kristalin değerlik ve iletkenlik bandı arasındaki karakteristik elektron geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

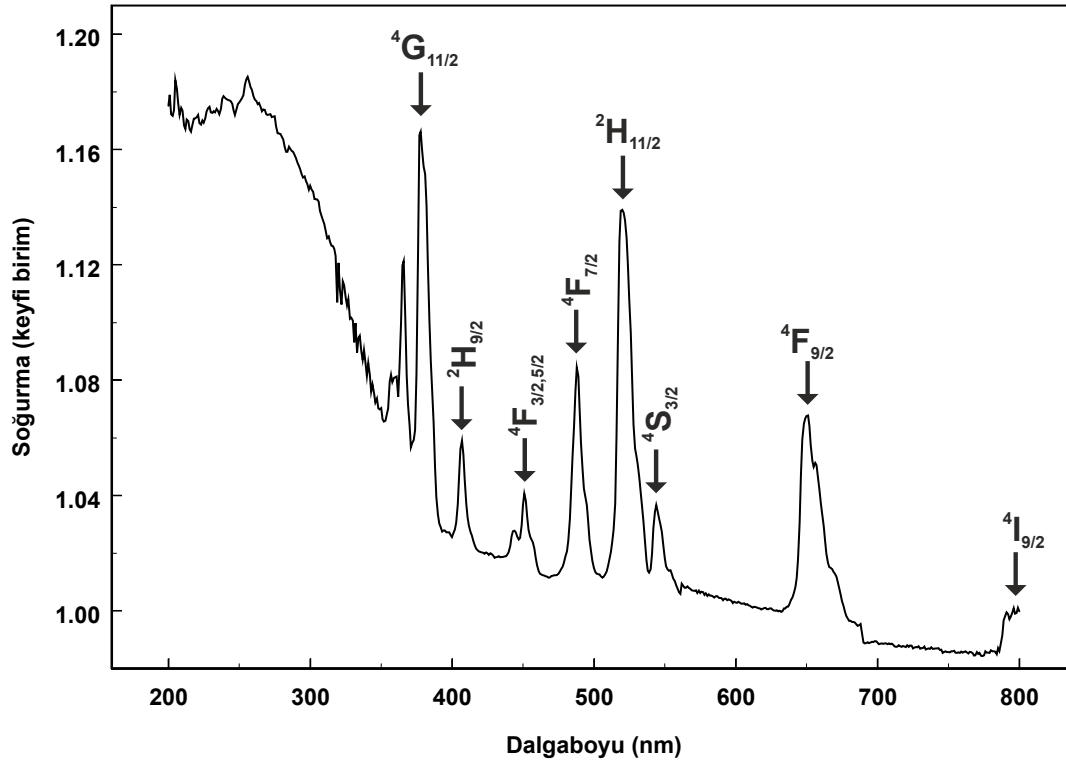


Şekil 7.14. Katkısız SrAl_2O_4 örneğin optik soğurma spektrumu.



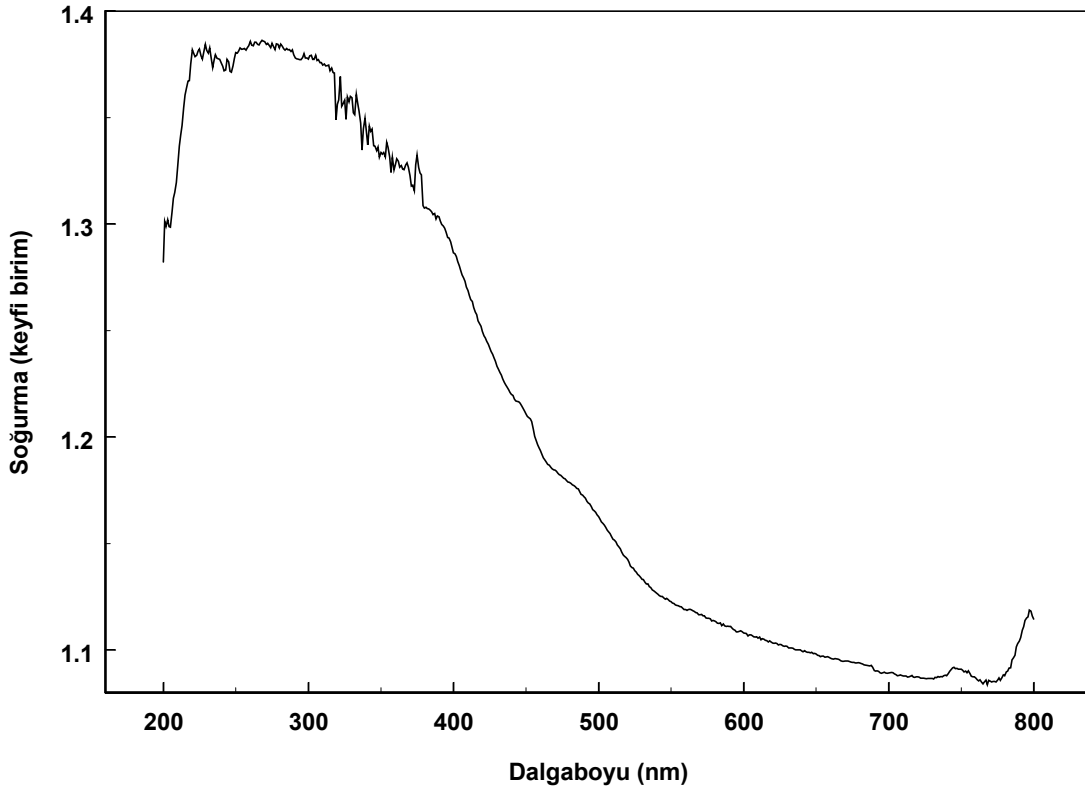
Şekil 7.15. Eu iyonu katkılandırılmış SrAl_2O_4 örneğin optiksel soğurma spektrumu.

Şekil 7.15 de Eu katkılandırılmış SrAl_2O_4 örneğin 200-800 nm spektral bölge arasında oda sıcaklığında elde edilen soğurma spektrumu görülmektedir. Spektrum 350 nm nin altında (UV bölgede) geniş soğurma profili sergilemektedir. 275 nm kısa UV bölgede görülen bant, $\text{Eu}^{2+}-\text{O}^{2-}$ bağına ait yük transfer bandından ileri gelmektedir. [58]. Bu bandın enerji konumu, kovalent $\text{Eu}^{2+}-\text{O}^{2-}$ bağıyla ve Eu^{2+} iyonunun koordinasyon numarasıyla yakından ilişkilidir. SrAl_2O_4 yapısına ait temel soğurma bandı 200 nm civarında gözlenmektedir [59,60]. Bu örnekte temel soğurma bandı 217 nm de konumlanmıştır. Bununla birlikte 265 nm deki bant soğurma matrisi ve $\text{Eu}^{2+}-\text{O}^{2-}$ bağı ile ilgili olabilir.

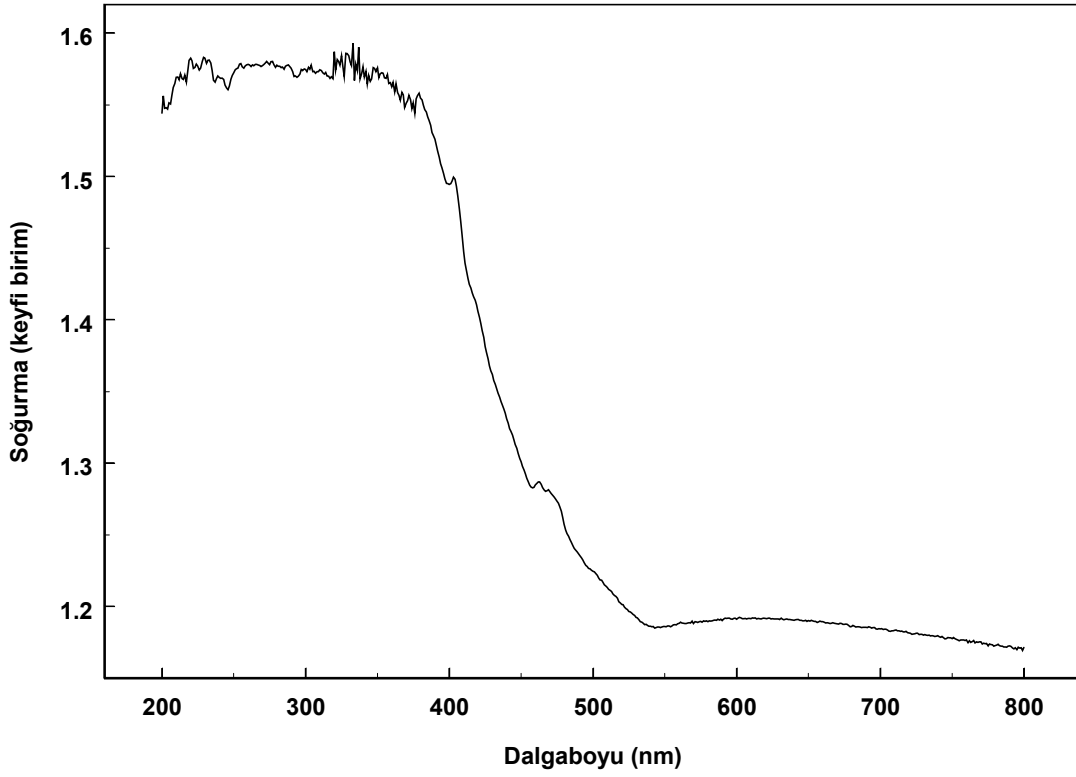


Şekil 7.16. %1 Er iyonu katkılandırılmış SrAl_2O_4 örneğin optiksel soğurma spektrumu ve piklerin $f-f$ elektronik geçişleri.

Şekil 7.16 da oda sıcaklığında, 200-800 nm dalga boyu aralığında alınmış Er iyonu katkılı SrAl_2O_4 in soğurma spektrumu görülmektedir. Literatürde bulunan enerji seviye diyagramı verileri göz önünde alındığında; gözlenen tüm soğurma bantlarına karşılık gelen Er^{3+} iyonlarının $^4\text{I}_{15/2}$ taban durumundan $^4\text{G}_{11/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$ ve $^4\text{I}_{9/2}$ seviyelerine olan $f-f$ elektronik geçişleri pikler üzerinde belirtilmiştir [61]. Optik soğurma spektrumunda Er^{2+} iyonuna ait hiçbir bant gözlenmemiştir. Bu durum, SrAl_2O_4 içinde valans durumunda Er^{3+} iyon safsızlıklarının bulunduğunu doğrulamaktadır. Bununla birlikte, 200 - 400 nm aralığının düşük dalgaboyu bölgesinde oldukça şiddetli ve üst üste binen bantların şiddetli doğal fon soğurması sergilediği görülmektedir. Saf SrAl_2O_4 fazı içinde bulunan Er iyonlarının optik soğurma davranışları üzerine herhangi bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bu konu ile ilgili olarak tarafımızdan gerçekleştirilen ilk çalışmadır. Şekil 7.17 ve 7.18 de Sm ve Dy iyonları ile katkılandırılmış SrAl_2O_4 optik soğurma spektrumu görülmektedir.



Şekil 7.17. Dy iyonu katkılılandırılmış SrAl_2O_4 örneğin optiksel soğurma spektrumu.

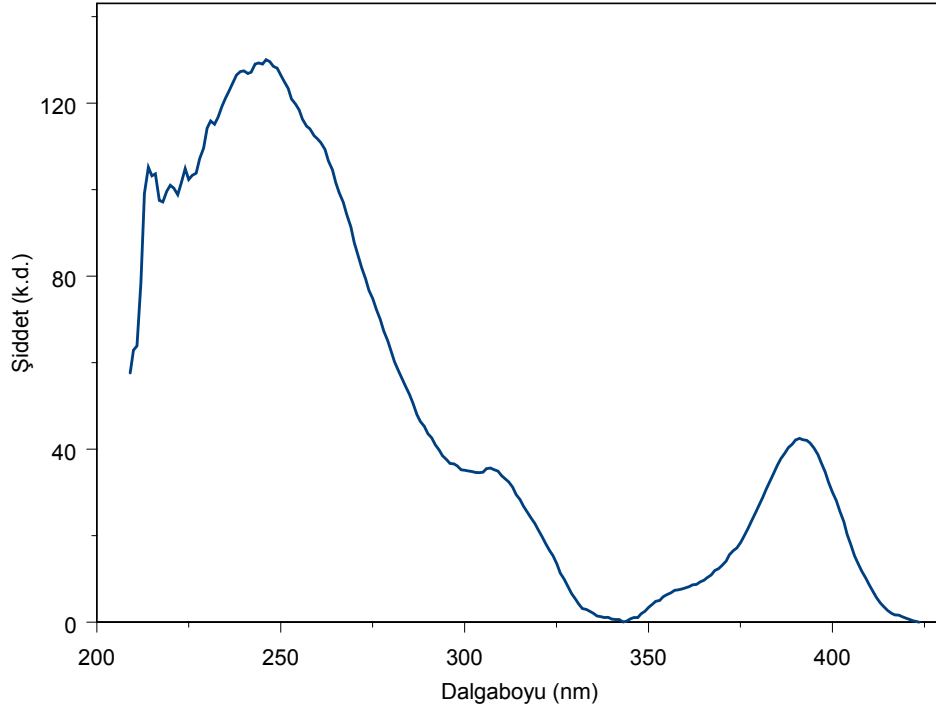


Şekil 7.18. Sm katkılılandırılmış SrAl_2O_4 örneğin optiksel soğurma spektrumu.

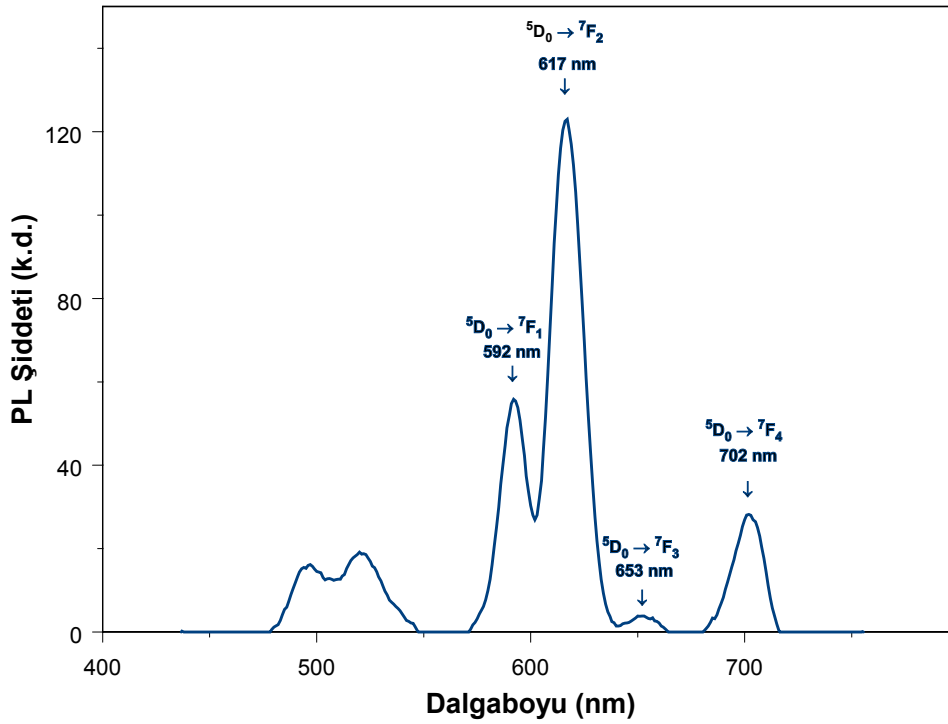
7.6. Uyarılma ve yayınlama Spektroskopisi (PL)

Literatürde bulunan çalışmalarda Eu^{3+} iyonun elektronik geçişleri ile ilişkili makul sayıda spektral çizgi açıklanmamıştır. Page ve arkadaşları Eu^{3+} iyonun farklı konsantrasyonları için yayınlama spektrumunu göstermiş ancak elektronik geçişleri tam olarak tanımlamamışlardır [62]. Sharma ve arkadaşları, Eu^{3+} nın emisyon spektrumunda bulunan $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 3, 4$) geçişlerine ait yayınlama çizgilerini göstermemektedir [4,64] ve Pan ve arkadaşları Eu^{3+} için yayınlama spektrumunda $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ çizgilerini tanımlamışlardır [63]. Şekil 7.19 ve şekil 7.20 de Eu iyonu katkılı SrAl_2O_4 in sırasıyla uyarılma ve yayınlama spektrumu görülmektedir.

Eu katkılı SrAl_2O_4



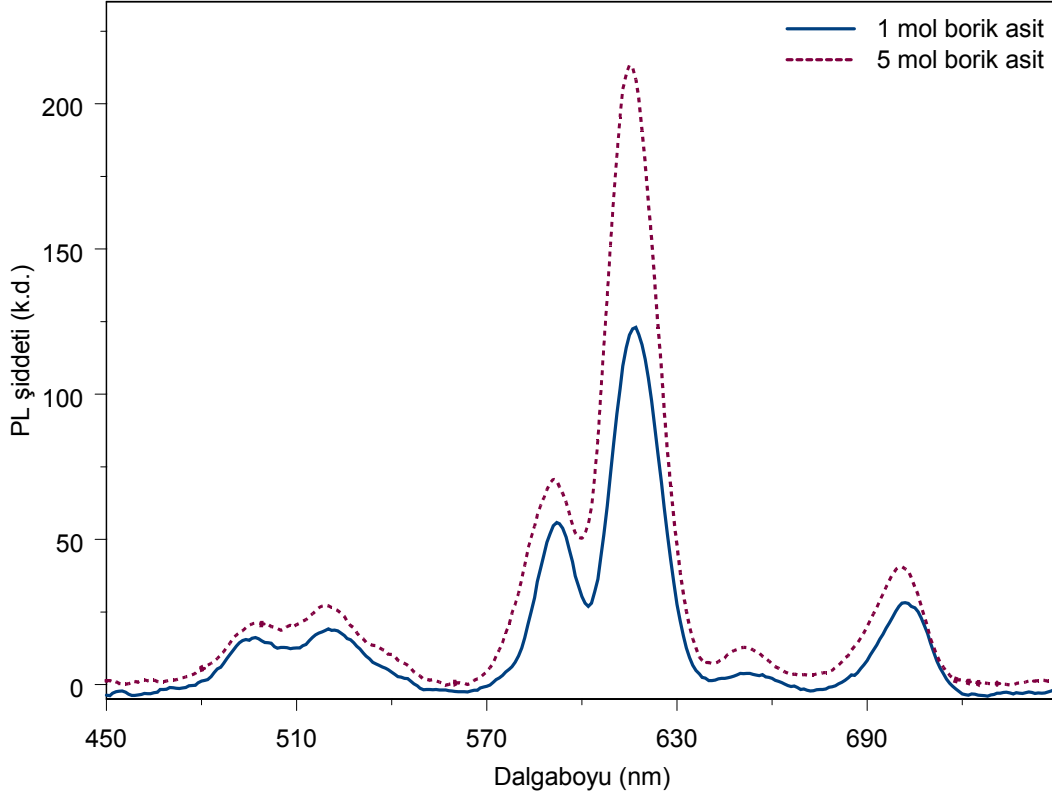
Şekil 7.19. Eu katkılı SrAl_2O_4 in uyarılma spektrumu.



Şekil 7.20. Eu katkılı SrAl_2O_4 ın PL yayınlama spektrumu.

Uyarılma spektrumu sırasıyla, 250, 310 ve 370 nm de merkezlenmiş üç bant içermektedir (Şekil 7.19). 250 nm de bulunan bant, O^{2-} in tamamıyla dolu 2p-yörüngeleri ile kısmi dolu olan Eu^{3+} un $4f^7$ seviyeleri arasındaki metal yük transferi durumunu oluşturan ligant (iyon ya da molekülün bir metalle bağ kurması) ile ilişkilidir [63]. 370 nm deki pik merkezi Eu^{2+} iyonunun 4f-5d geçişlerine karşılık gelir. Bu sonuç, sentezlenen materyalin UV ve görünür ışık ile uyarılabileceğini göstermektedir. Eu iyonunun 5d elektronları en dış kabukta bulunurlar ve zırhlanmadıkları, açıkta kaldıkları için enerji seviyelerindeki yarılmalar kristal alanından oldukça şiddetli etkilenirler. Bu durum Eu^{2+} iyonunun $4f^65d \rightarrow 4f^7$ ($^8\text{S}_{7/2}$) geçişine ait pikin geniş olmasına neden olur. Ev sahibi malzemede borik asit konsantrasyonun artması ile emisyon şiddetinin arttığı gözlenmiştir (şekil 7.21). Borik asit, reaksiyon işlemlerini destekleyerek kristallenme sıcaklığını düşürmekte ve Eu^{2+} iyonunun kristal örgü içindeki konsantrasyonunu arttırmaktadır. Çok fazla borik asit eklenmesi durumunda ise, ev sahibi yapı içinde camsı durumda borat bulunması nedeniyle lüminesans şiddeti düşmektedir. Uyarım spektrumundaki 370 nm de merkezlenmiş geniş bant, ara tuzak seviyelerin varlığından kaynaklanabilir. Grafikte 250 nm deki yük geçişi 370 nm deki geçişten daha şiddetlidir. Eu^{3+} iyonu ile aktive edilmiş fosforlarda soğurma bandında görülen şiddetli yük transfer geçişleri yaygın olarak görülen bir durumdur. Bununla birlikte, beklendiği gibi ev sahibi ile

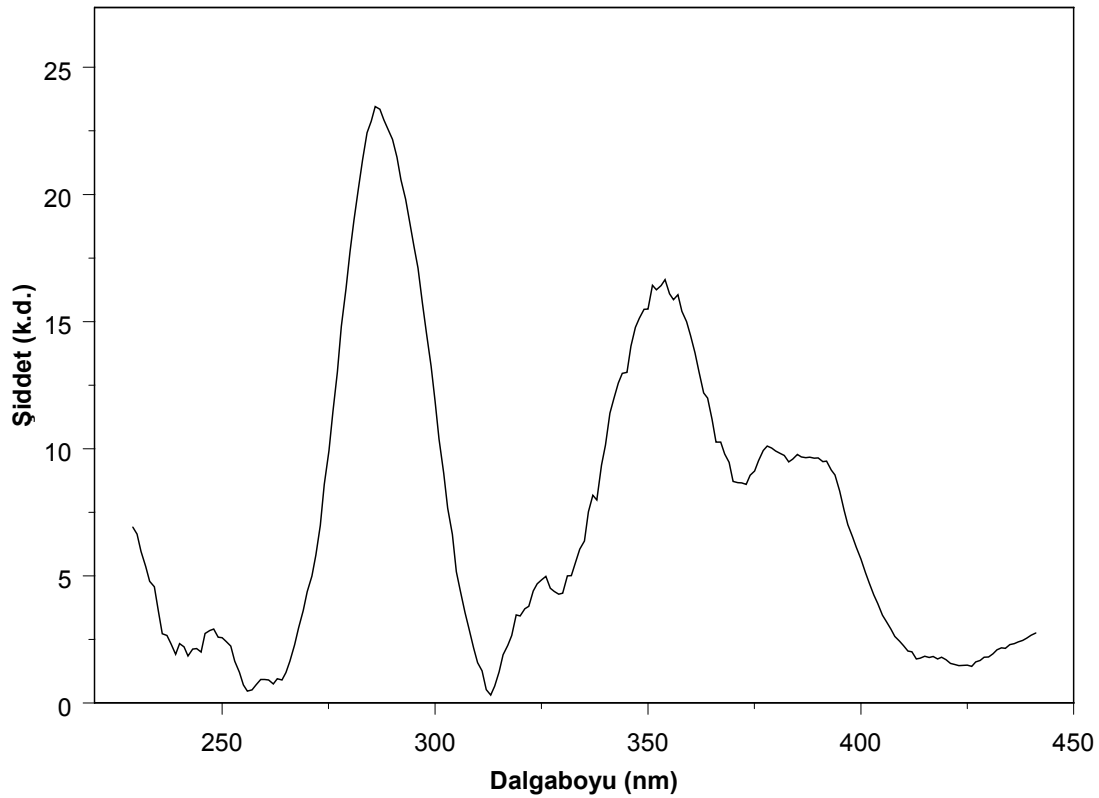
aktivator arasındaki yeterli enerji geçişi gerçekleşmektedir. Sonuç olarak $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ örneğinde 313 nm uyarım dalgaboyu altında yayınlama spektrumu kaydedilmiştir.



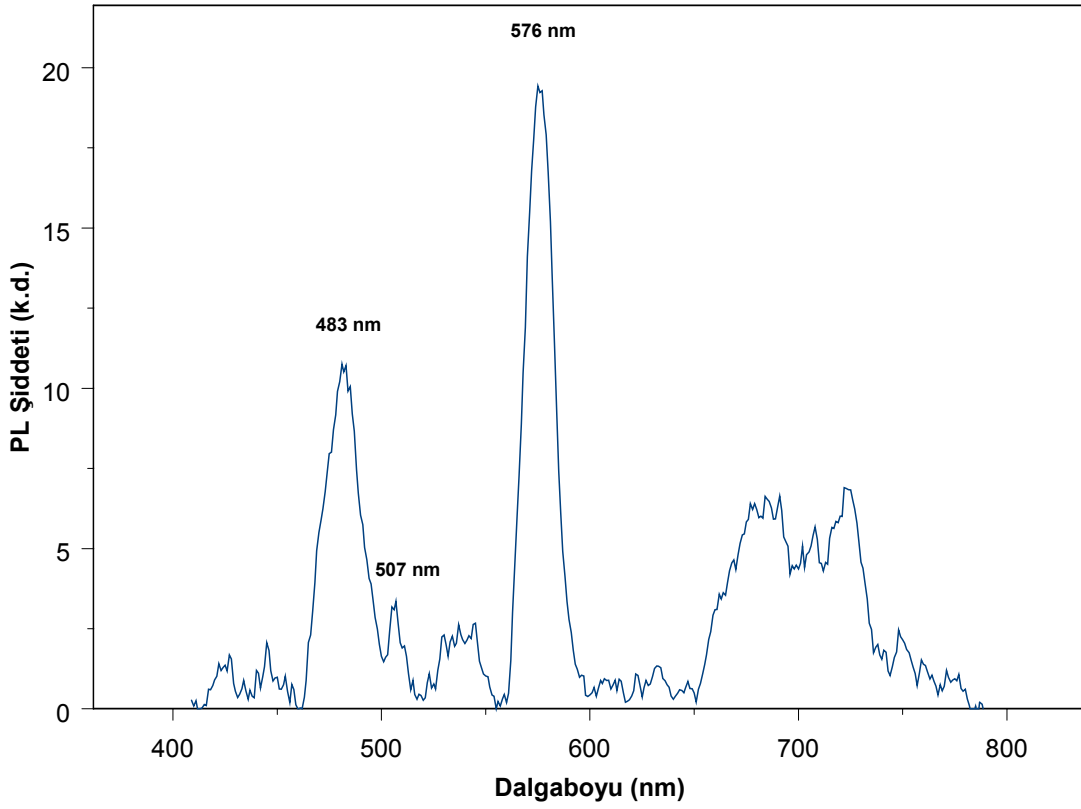
Şekil 7.21. Eu katkılı SrAl_2O_4 ın farklı konsantrasyonlarda (1 ve 5 mol) borik asit içeren ev sahibi yapının PL spektrumlarının karşılaştırılması.

Sonuçta elde edilen PL yayınlama spektrumu şekil 7.21 de görülmektedir. 520 nm de bulunan şiddetli pik, Eu^{2+} geçişleriyle ilgilidir [64] ve örnek içinde indirgenmiş evropiyum bulunduğunu göstermektedir. Uyarılma sonrasında elde edilen emisyon spektrumunda, Eu^{3+} iyonuna ait iyi bilinen $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3, \dots$) geçişlerinden kaynaklanan yayınlama çizgileri ve 620 nm de ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) geçişine ait şiddetli yayınlama piki görülmektedir. 620 nm deki yayınlama pikini oluşturan ara seviyenin en düşük $^5\text{D}_0$ seviyesinin doldurulmasının öncülük ettiği düşünülmektedir. Diğer yayınlama bantlarının 590 nm, 650 nm ve 700 nm de olduğu gözlenmektedir. Eğer nadir toprak elementi iyonunun sitesinde terslenme mevcut değilse, elektrik dipol momentleri mevcuttur ve 650 nm de en yüksek emisyon piki görülmektedir. Bu durum ligant ortama duyarlıdır. Fakat 620 nm bandı baskın ise, bu durumda manyetik dipol geçişi etkindir ve Eu^{3+} iyonlarının simetrik sitelerin merkezinde konumlandığına işaret etmektedir. Herhangi bir simetri içinde geçişin olasılığını seçim kuralları belirlemektedir. Herhangi bir terslenme simetri merkezi içermeyen

sistemlerde, elektron dipol geçişleri görülür ve seçim kuralı $\Delta J = \pm 2$ ye karşılık gelir. Fakat kristal yapı içinde Eu^{3+} iyonu, çevresindeki atomlara göre bir terslenme simetrisinin merkezinde ise sadece manyetik dipol moment geçişleri izinlidir ve $\Delta J = \pm 1$ seçim kuralları işlevseldir. $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ geçişi, elektrik dipolleri için yasaklı olsa da manyetik dipoller için izinlidir ve yayınlama spektrumundaki tüm çizgiler yerel simetri tarafından karar verilmiş bileşenlere ait geçişlere karşılık gelir. 590, 650 ve 700 nm deki yayınlama çizgileri sırasıyla $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ve $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ geçişlerine karşılık gelmektedir. Literatürde bakıldığında, Eu katkılı SrAl_2O_4 materyallerin bu bölgelerde yayınlama yapabildiği görülmektedir [4, 65].

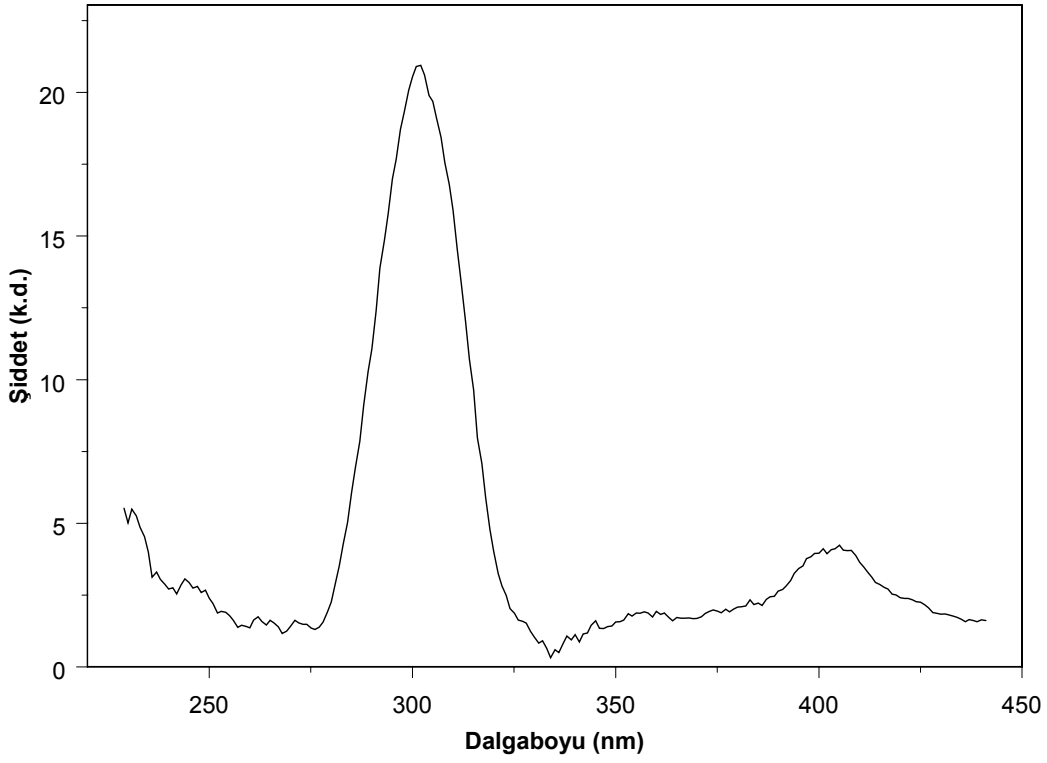


Şekil 7.22. Dy katkılı SrAl_2O_4 in uyarılma spektrumu.

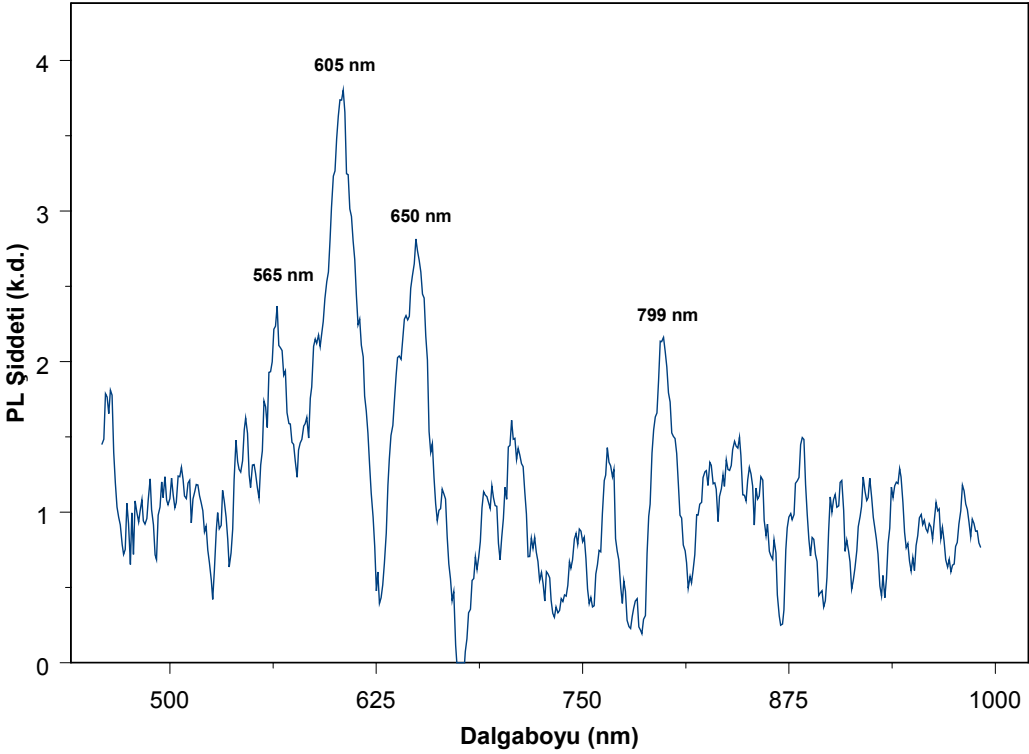


Şekil 7.23. Dy katkılı SrAl_2O_4 ın PL yayınlama spektrumu.

Şekil 7.22. da Dy^{3+} katkılı SrAl_2O_4 ın uyarılma spektrumu görülmektedir. Uyarılma spektrumunda yaklaşık 275 nm ve 350 nm de iki uyarılma bandı görülmektedir. Şekil 7.23 de görülen PL yayınlama spektrumunda, 483 nm deki pik $^4\text{F}_{9/2}$ den taban durumuna olan $^6\text{H}_{15/2}$ geçişi, 507 nm deki ise $^4\text{G}_{11/2}$ seviyesinden $^6\text{F}_{13/2}$ seviyesine geçişe aittir. Ayrıcasppektrumda $^4\text{F}_{9/2}$ seviyesinden $^6\text{H}_{13/2}$ seviyesine geçişte yayınlanan Dy^{3+} iyonuna ait karakteristik oldukça keskin 578 nm piki 576 nm de görülmektedir. Dy^{3+} iyonu son yörüngesinde tek sayıda elektron içerdiği için f-f geçişlerinde elektrik dipolu yasaklıdır ve manyetik dipol geçişleri izinlidir. Bu durum seçim kuralları tarafından belirlenmektedir.



Şekil 7.24. Sm katkılı SrAl_2O_4 in uyartım spektrumu.



Şekil 7.25. Sm katkılı SrAl_2O_4 in PL yayınlama spektrumu.

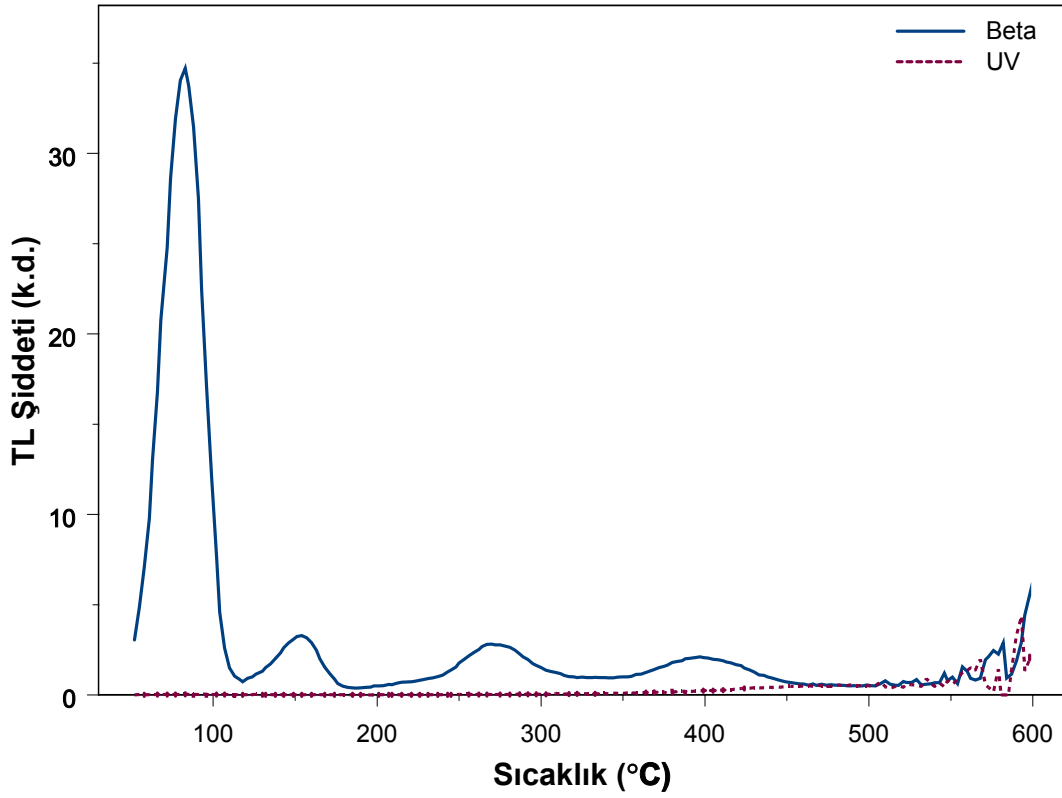
Sm iyonu ile katkılandırılmış SrAl_2O_4 in uyartım ve yayınlama spektrumu sırasıyla şekil 7.24 ve şekil 7.25 de görülmektedir. Uyartım spektrumunda 300 nm de geniş bir soğurma bandı mevcuttur. Örneğin PL yayınlama şiddetinin diğer

örneklere göre oldukça düşük olması az miktarda örnekle PL spektrumu alınmış olmasından kaynaklanabilmektedir. Gürültü seviyesine yakın olan spektrumda belirgin olan 565 nm, 605 nm, 650 nm ve 799 nm pikleri işaretlenmiştir. Dieke nin yapmış olduğu diyagramdan yararlanılarak [45], Sm iyonunun PL yayınlama spektrumuna ait pikler incelendiğinde, 565 nm, $^4G_{5/2} - ^6H_{5/2}$ geçişine, 605 nm $^4G_{5/2} - ^6H_{7/2}$ geçişine, 650 nm $^6F_{5/2}$ ile yine $^6H_{9/2}$ elektronik geçişine karşılık gelir. 799 nm de görülen pik ise $^4F_{3/2}$ den $^6H_{3/2}$ geçişe ait olabilir.

Sentezlenen örneklerin uyarılma ve yayınlama spektrumlarından elde edilen bulgular özetlenecek olursa Eu iyonu ile katkılanırılmış $SrAl_2O_4$ örneği en şiddetli PL ışımasını vermiştir. Bor konsantrasyonunun artırılması ile örneğin lüminesans şiddeti artmış, ancak seramik yapıdan camsı yapıya geçiş olmuştur. Farklı oranda Eu katkılı örneğin her ikisinde, UV ışık altında kırmızı - turuncu renginde ışıma vermektedir. Er katkılı $SrAl_2O_4$ örnek, 450-1000 nm aralığında PL vermemiştir. Er iyonuna ait karakteristik pikin 1540 nm civarında olması sebebiyle bu sonuç beklenen bir sonuçtur. Örneğin kızılötesi bölgede PL spektrumunun ölçümü ülkemizde gerçekleştirilememiş ve örnek yurtdışına gönderilmiştir. Dy iyonu katkılı örnek beklendiği kadar şiddetli bir PL spektrumu vermemiştir. Bu durum Sm ve Dy katkılı örneklerin miktarlarının çok az olmasından kaynaklanabildiği gibi, örneklerin sentezlenmesinde kullanılan borik asidin ev sahibi matriste oluşturduğu boşluk kusurlarının örneklerin PL şiddetinde azalmaya neden olması da de olabilir. Beklendiği gibi katkılanırılmamış stronsiyum alüminat örnek, 450-1000 nm aralığında PL spektrumu vermemiştir.

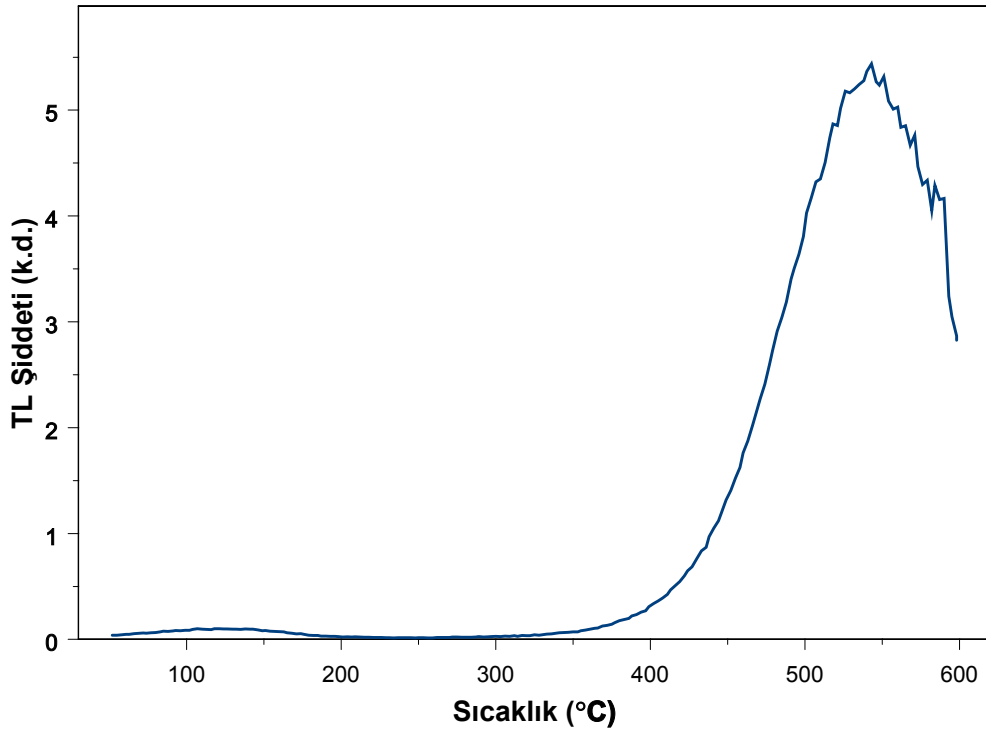
7.7 Termal Uyarımlı Lüminesans Ölçümleri (TSL)

TSL ölçümlerinde örnekler eşit sürelerde (10 dakika) beta ve UV ile ışınlanmışlardır. Örneklerin TSL sinyallerinin kararlılığını belirlemek için aynı koşullarda ölçümler tekrarlanmıştır. Örneklerin aynı koşullarda alınan iki TSL sinyali karşılaştırıldığında pik şekillerinin, pik yüksekliklerinin ve maksimum pik sıcaklıklarının değişmediği gözlenmiştir. İki ölçüm alarak bu yargıya varmak sağlıklı olmasa da asıl amaç örneklerin dozimetrik karakterizasyonunu belirlemek olmadığı için, bu karşılaştırma sentezlenen örneklerin 600 °C ye kadar ısıtıldıklarında yapısal bozulmaya uğramadıklarını ve kimyasal olarak kararlı olduklarını göstermektedir.

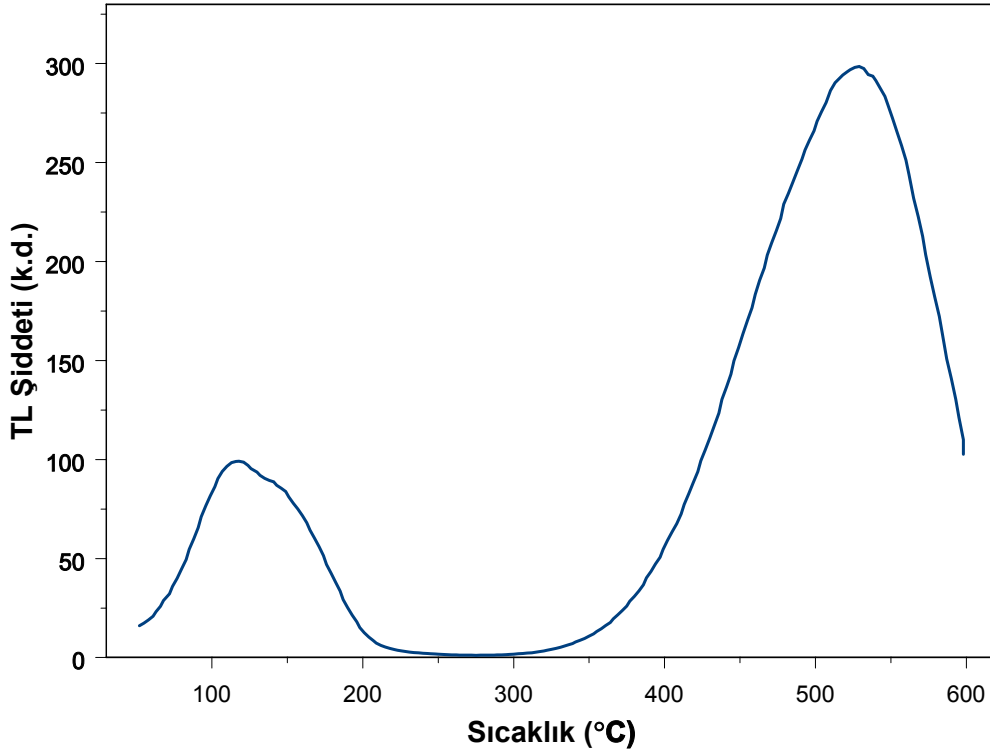


Şekil 7.26. Katkısız SrAl_2O_4 ın beta ve UV radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra elde edilen TL parıldama eğrisi.

Şekil 7.26 da 10 dakika beta ve UV radyasyonuna maruz bırakılan katkısız SrAl_2O_4 ın TL parıldama eğrisi görülmektedir. Örnek beta ya karşı duyarlıyken, UV uyartım sonrasında gürültü seviyesinde oldukça zayıf TSL sinyali vermiştir. Grafikte beta ışınlanmasıyla elde edilen parılda eğrisinde 82, 153, 270 ve 397 °C de dört tane parıldama piki görülmektedir. Sığ tuzaklardan kaynaklanan 82 °C düşük sıcaklık pikinin, diğer piklerden çok daha şiddetli olduğu gözlenmiştir.

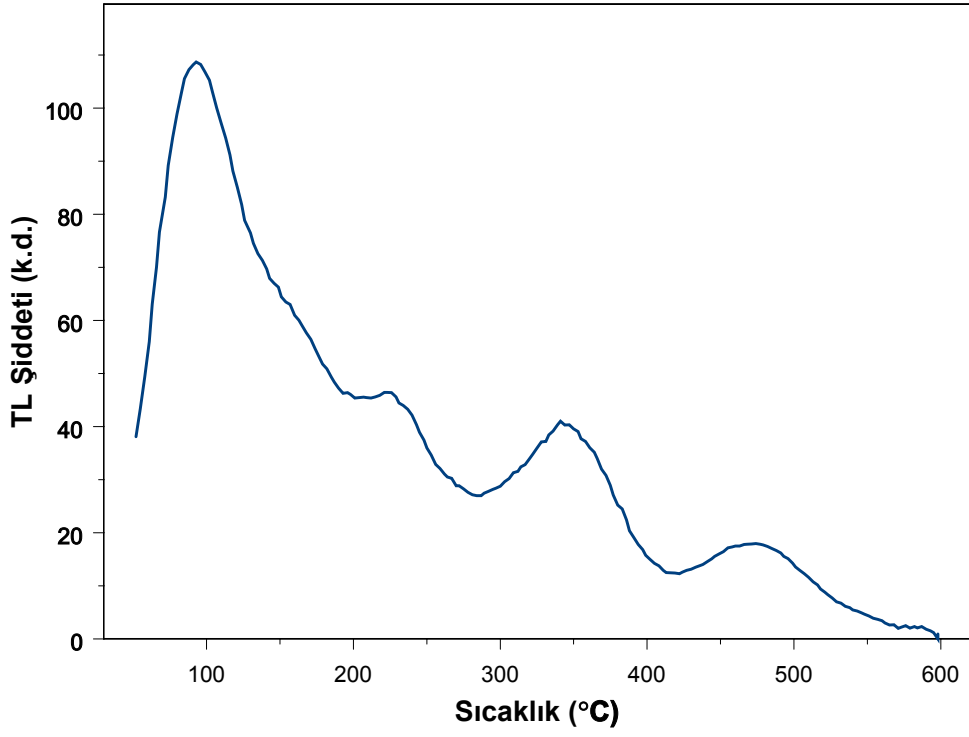


Şekil 7.27. Eu katkılandırılmış SrAl_2O_4 ın beta ışınlamasının ardından alınan TL parıldama eğrisi.

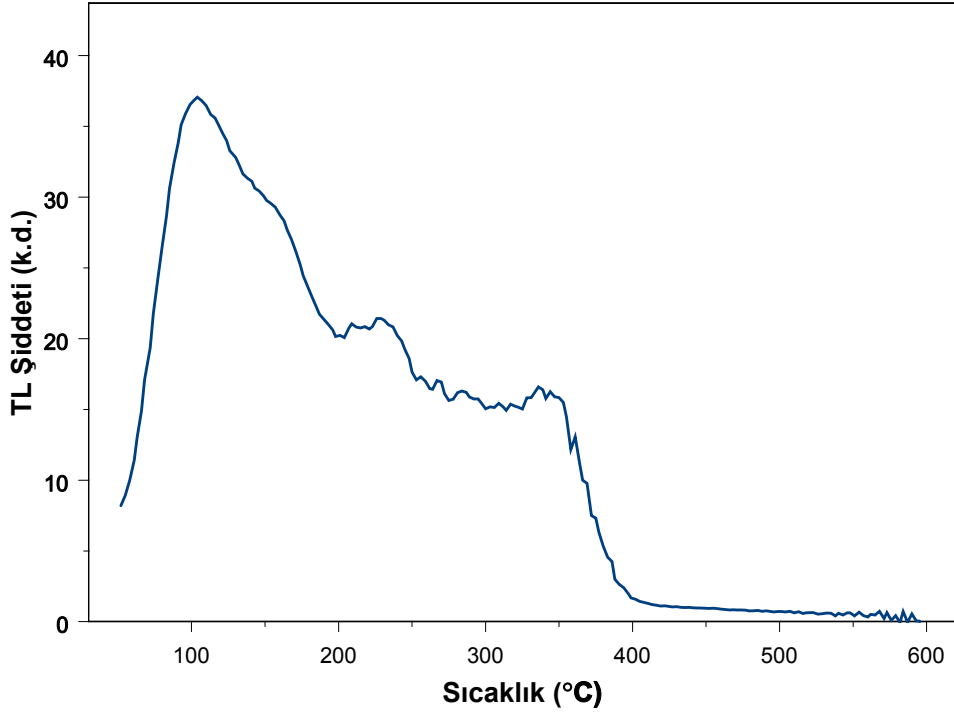


Şekil 7.28. Eu katkılandırılmış SrAl_2O_4 ın UV radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra alınan TL parıldama eğrisi.

Eu katkılandırılmış örneğin beta ile ışınlanması ardından elde edilen TL parıldama eğrisi şekil 7.27 de görülmektedir. UV radyasyonu ile ışınlanan örneğin TL parıldama eğrisi de Şekil 7.28 de verilmiştir. İki farklı uyartım altında da benzer pik şekillerine sahip Eu katkılı örneğin TSL sinyali UV uyartım altında 117 ve 527 °C de iki pik içermektedir. Beta radyasyonu ile uyartılan örneğin parıldama eğrisinde ise bu pikler 125 ve 545 °C ye kaymaktadır. İki grafik karşılaştırıldığında beta radyasyonuna maruz kalmış örneğin yaklaşık 527 °C de bulunan piki UV uyartıma kıyasla 60 kat daha zayıf sinyal vermiştir. Diğer NTE katkıları ile kıyaslandığında, Eu katkılı SrAl_2O_4 örneğin TL parıldama eğrisinde maksimum pik şiddetinin 500 °C civarında bulunması nedeniyle daha derin tuzaklara sahip olduğu söylenebilir. SrAl_2O_4 :Eu fosforunda, Eu^{2+} iyonlarının lüminesans merkezleri olduğu ve Eu^{2+} iyonlarının 5d seviyesinden 4f seviyesine geçişlerin lüminesansı oluşturduğu bilinmektedir. UV lamba ile mor ötesi ışığa maruz bırakıldığında, Eu^{2+} iyonlarının elektronları 4f seviyesinden 5d seviyesine geçerek uyarılmakta ve boşluklar üretilmektedir. Bazı serbest boşluklar termal yolla valans bandına yayılmaktadır. Uyartım kaynağının kaldırılması ile, uyarılmış Eu^+ yarı kararlı $(\text{Eu}^+)^*$ durumuna geçebilmektedir. Tuzaklanmış boşluklar, yarı kararlı $(\text{Eu}^+)^*$ sitelerdeki fazlalık elektronlarla yeniden birleşerek uzun süreli parıldamaya öncülük etmektedirler. Uzun süreli fosforesans, boşluk tuzaklarının derinliğine ve yoğunluğuna bağlıdır.

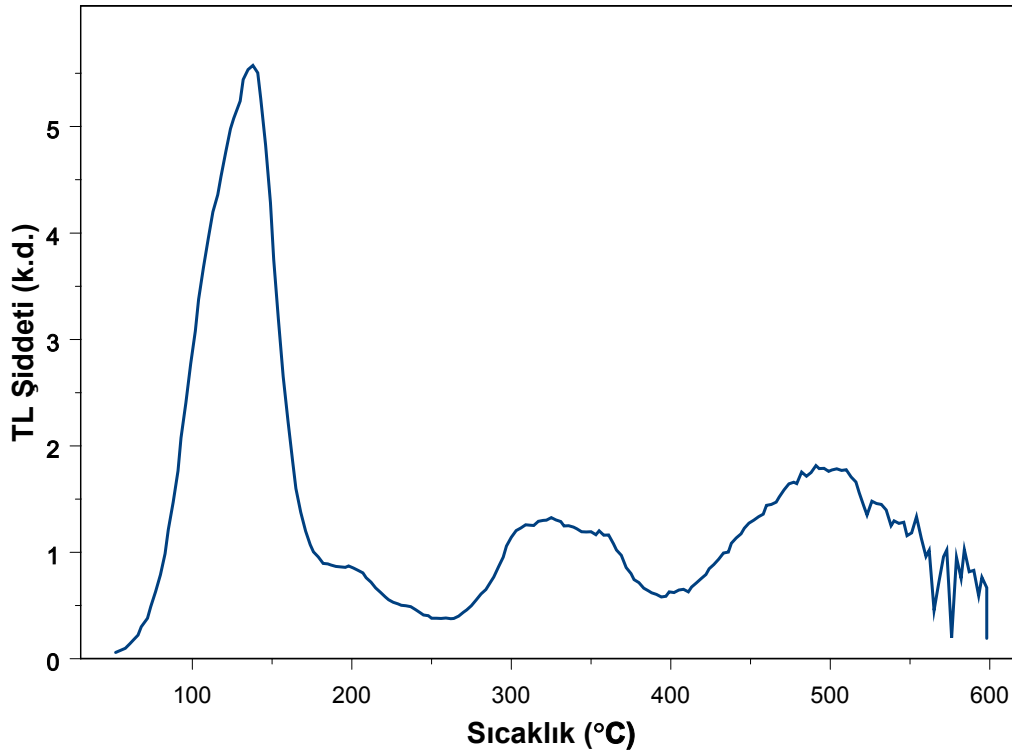


Şekil 7.29. Er katkılanırılmış SrAl_2O_4 ın beta radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra alınan TL parıldama eğrisi.

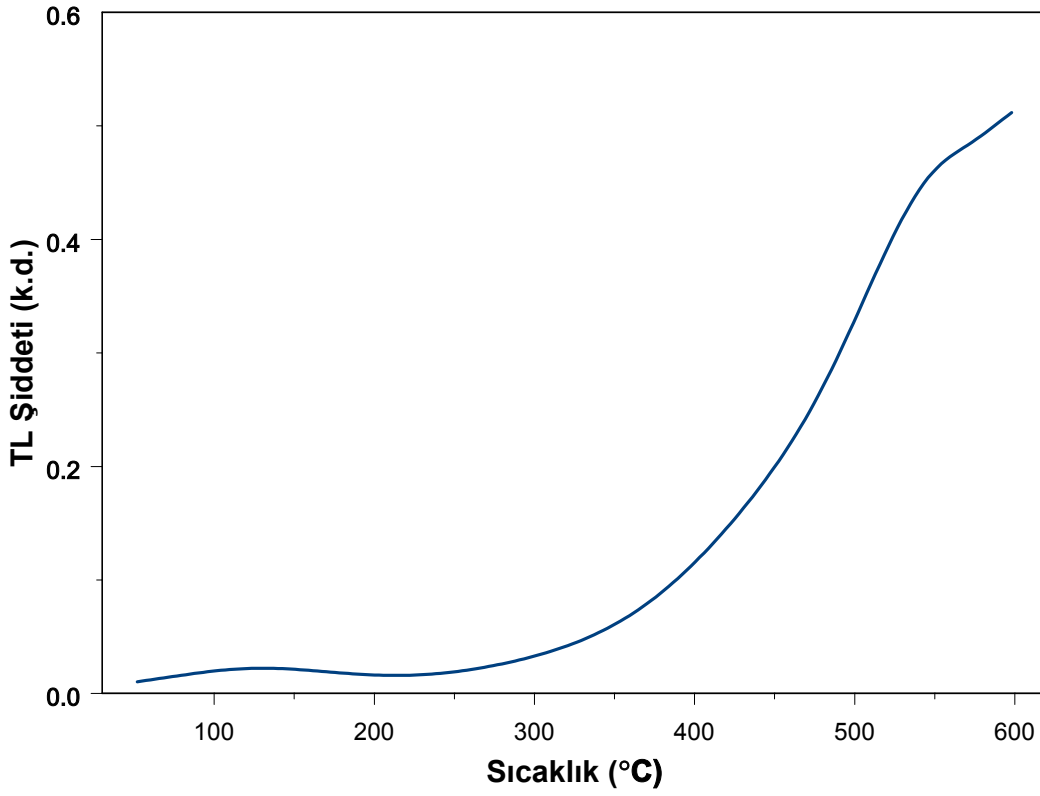


Şekil 7.30. Er katkılanırılmış SrAl_2O_4 ın UV radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra alınan TL parıldama eğrisi.

Şekil 7.29 da $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Er}$ örneğin beta radyasyonu ile ışınlandıktan sonra elde edilen TL parıldama eğrisi görülmektedir. Er katkılı (Şekil 7.29) ve katkısız SrAl_2O_4 (Şekil 7.26) örneklerin beta ile ışınlandıktan sonra alınan TL parıldama eğrileri kıyaslandığında, pik şekli ve pik sıcaklıkları açısından büyük benzerlik gösterse de, Er katkılı SrAl_2O_4 örneğin beta radyasyonuna dahayüksek TL parıldama şiddeti verdiği gözlenmiştir. Beta ışınlamasıyla elde edilen Er katkılı örneğin parıldama eğrisinde, 93, 225, 345 ve 471 °C de dört pik bulunmaktadır. Beta ile elde edilen parıldama eğrisi, da görülen UV dozuna maruz bırakıldıktan sonra elde edilmiş parıldama eğrisine (Şekil 7.30) şekil olarak benzerlik göstermektedir. Ancak beta ile ışınlanmış örneğin parıldama eğrisinde, yüksek sıcaklıklardaki piklerin yer değiştirdiği görülmektedir. Diğer bir ilgi çekici nokta ise, Er katkılı örneğin beta radyasyonuna karşı duyarlılığının UV ye nazaran yaklaşık iki kat daha yüksek olmasıdır. Şekil 7.30 da görülen parıldama eğrisi iç içe geçmiş birçok pikten oluşmuştur. Bu piklerden 104, 157, 230 ve 337 °C de olanları ayırt edilebilir olanlardır. Tuzak merkezlerinin içinde yüklerin katkılardan etkilendiğini söylemek mümkündür ve beklendiği gibi iki farklı radyasyonlara maruz bırakılmış olsa da, Er iyonu için parıldama eğrisinin benzer olması bize termolüminesansın, tuzak ve nadir toprak lüminesans merkezleri ile yakından ilişkili olduğunu göstermektedir.

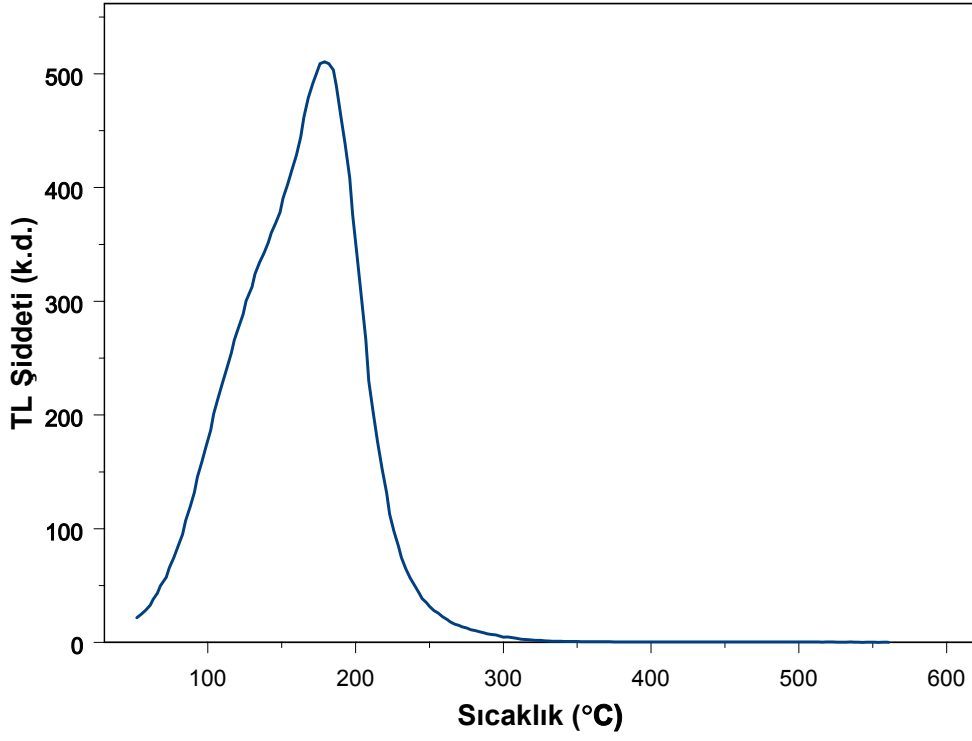


Şekil 7.31. Sm katkılılandırılmış SrAl_2O_4 örneğinin beta radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra alınan TL parıldama eğrisi.

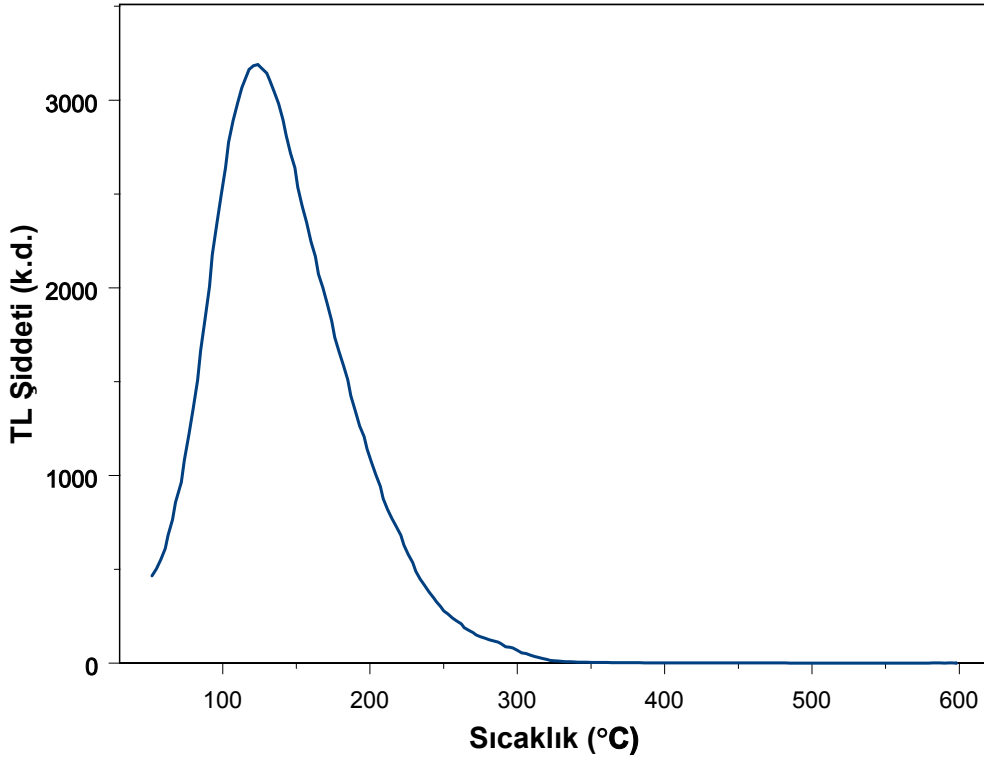


Şekil 7.32. Sm katkılı SrAl₂O₄ örneğin UV radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra alınan TL parıldama eğrisi.

Sm iyonu katkılı SrAl₂O₄ örneğin beta ve UV radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra elde edilen TL parıldama eğrileri sırasıyla şekil 7.31 ve 7.32 de görülmektedir. Sm katkılı SrAl₂O₄ örneğin, UV ışınlanmasının ardından elde edilen TSL sinyali gürültü mertebesinde okunmuştur. Şekil 7.31 de beta ile dozlandıktan sonra elde edilen TSL sinyali görülmektedir. Örnekte birbirine yakın 138 ve 198 °C de belirgin pikler görülmektedir. 300 - 350 °C arasında ise yakın tuzaklardan kaynaklanan iç içe geçmiş ve geniş bir band şeklinde görülen pikler vardır. 500 °C de görülen yapı ise art ortam çıkartmasının ardından oluşmuş bir pik yapısıdır ve siyah cisim ışımasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 7.32 de görülen parıldama eğrisi UV ışınlanmasının ardından alınan TL parıldama eğrisidir. Yaklaşık 130 °C de, beta ile ışınlanmış örnekteki ile yaklaşık aynı konumda ve çok düşük şiddette bir pik olduğu görülmektedir. Grafikte 250 °C den sonra görülen artış siyah cisim ışımasından kaynaklanıyor olabilmektedir.



Şekil 7.33. Dy katkılanırılmış SrAl_2O_4 ın beta radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra alınan TL parıldama eğrisi.



Şekil 7.34. Dy katkılanırılmış SrAl_2O_4 ın UV radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra alınan TL parıldama eğrisi.

Dy katkılı SrAl₂O₄ örnek her iki ışınlamaya karşı en duyarlı TL şiddeti veren örnektir. Beta radyasyonu ile ışılandıktan sonra elde edilen parıldama eğrisinde 180 °C de görülen maksimum pik şiddeti (şekil 7.33), UV ile ışılandıktan sonra 123 °C de görülmektedir (şekil 7.34). Dy katkılı örneğin yüksek sıcaklık piki gözlenmemiş sadece 123 °C ve 180 °C derecede iki pik tespit edilmiştir. Katkılı ve katkısız SrAl₂O₄ örneklerin TL parıldama eğrilerinde gözlenen pikleri sıcaklığı tablo 7.1 de gösterilmektedir.

Tablo 7.1. Katkısız ve katkılı SrAl₂O₄ örneklerin pik sıcaklıkları ve parıldama şiddetleri.

SrAl ₂ O ₄	UV ışınlama	T °C	-	-	-	-
		TL şiddeti	-	-	-	-
Beta ışınlama		T °C	82	153	270	397
		TL şiddeti	34,7	3,2	2,8	2,12
SrAl ₂ O ₄ :Er	UV ışınlama	T °C	104	157	230	337
		TL şiddeti	37	29,5	21,4	16,5
Beta ışınlama		T °C	93	225	345	471
		TL şiddeti	108,7	46,4	40,3	17,9
SrAl ₂ O ₄ :Eu	UV ışınlama	T °C	117	527	-	-
		TL şiddeti	99,1	298,5	-	-
Beta ışınlama		T °C	125	545	-	-
		TL şiddeti	0,1	5,4	-	-
SrAl ₂ O ₄ :Sm	UV ışınlama	T °C	130	-	-	-
		TL şiddeti	0,03	-	-	-
Beta ışınlama		T °C	138	198	-	-
		TL şiddeti	5,4	0,8	-	-
SrAl ₂ O ₄ :Dy	UV ışınlama	T °C	123	-	-	-
		TL şiddeti	3184	-	-	-
Beta ışınlama		T °C	180	-	-	-
		TL şiddeti	509	-	-	-

Pik konumları açısından katkısız örnek ile Er katkılı örnek büyük benzerlik göstermektedir. Eu katkılı örnek çok yüksek sıcaklıklarda en şiddetli TL parıldaması vermiştir. Dy katkılı örnek düşük sıcaklıkta (123-180 °C arasında) hem beta hem de UV ışınlamaya karşı en şiddetli parıldamayı gerçekleştirmiştir. Beta kaynağı ile ışılandıktan sonra örneklerin TL parıldama eğrilerinin şiddetleri karşılaştırıldığında en yüksek değer Dy katkılı örneğe aittir. Katkısız örneğin TL şiddeti, Er katkılı örneğin ardından, yaklaşık 5 kat daha düşüktür. Sm ve Eu katkılı örneklerin maksimum değerleri yaklaşık eşit ve Dy katkılı örneğe göre 100 kat daha düşük TL parıldama şiddeti vermiştir. Aynı sonuçlar, UV ile ışılandıktan sonra alınan TL ölçümleri için de geçerlidir. UV ile ışılanmış Dy katkılı olan örnek 3184

gibi oldukça yüksek bir maksimum parıldama şiddeti gösterirken, Eu katkılı örneğin 527 °C de bulunan piki 298 maksimum değerini vermiştir. Er katkılı SrAl_2O_4 örneğin 104 °C deki piki en fazla 37 TL şiddetine ulaşırken, Sm katkılı ve katkısız örnekler UV ye karşı çok zayıf, gürültü mertebesinde cevap vermişlerdir. Burada belirtilmesi gereken bir başka noktada, TL okuyucu sistemde kullanılan fotoçoğaltıcı tüpün frekans cevabıdır. Örnekler çok farklı spektrum bölgelerinde ışıma yapan fosforlardır ve bu parıldamaların tümü fotoçoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyebilir. Bu nedenle başka spektral aralıklarda (örneğin kırmızı duyarlı) fotoçoğaltıcı tüp kullanarak elde edilen TL parıldama eğrilerinin karşılaştırılması gerekmektedir. Örneklerin, bu çalışmada kullanılan sisteme ait fotoçoğaltıcı tüpün duyarlı olmadığı spektral bölgelerde ışıma yapabildiği düşünülmektedir.

Bölüm 7 SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, Fizik Bölümünde ilk defa gerçekleştirilen katıhal reaksiyonu metodu ile materyal sentezlemeye yönelik laboratuvar kurulumu ve kurulan sistemlerle literatürde bulunan ve bulunmayan nadir toprak elementleri ile katkılanırılmış SrAl_2O_4 seramik fosforları başarı ile sentezlenmiştir. Sentezleme sonrasında katkısız stronsiyum alüminatın beyaz olan kristali, farklı nadir toprak elementlerinin katkılanırılmasıyla elementlere özgü renklenmelerin olduğu görülmüştür.

Farklı nadir toprak elementleri ile sentezlenmiş SrAl_2O_4 fosforlarının karakterizasyonu için XRD, SEM, Raman, optik soğurma, PL ve TSL gibi spektroskopik yöntemler kullanılmış ve buradan elde edilen veriler yorumlanmıştır. XRD ölçümleri ile sentezlenen $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{NE}^+$ ($\text{Eu}^{+3}, \text{Er}^{+3}, \text{Dy}^{+3}, \text{Sm}^{+3}$) fosforların monoklinik yapıda oldukları ve katkılarının ev sahibi yapının birim hücre hacmini değıştirmedikleri, monoklinik yapının bozulmadığı görülmektedir. Eu^+ ve Er^+ ile katkılanırılmış SrAl_2O_4 fosforun SEM sonuçları da XRD sonuçlarını doğrulamaktadır. Örneklerde benzer kristal yapının olduğunu ve tanecik büyüklüklerinin de katkılara göre değışmediğı görülmektedir. Elde edilen SEM görüntüleri literatür ile karşılaştırıldığında, kullanılan katıhal reaksiyonu metodu ile büyük tanecik boyutlu örneklerin sentezlendiğı görülmektedir.

Raman saçılması ölçümleri ile örneklerin içerisinde bulunan faz safsızlıkları incelenmiştir. Örneklerin Raman spektrumunda bulunan 465 cm^{-1} piki, O-Al-O bağlarının bükülme modu ile alakalı olup tüm örneklerin çok yakın yapılarda olduğunu göstermektedir. Ancak bu pikin çok yüksek değerde çıkması, özellikle Dy^+ ile katkılanırılmış ve katkısız örnekteki birim hücrede dejenerasyon olduğu ve tavlama sırasında O atomunun hafifçe yer değıştirmesiyle bu dejenerasyonun oluştuğı düşünülmektedir. Örneklerin tam bir titreşim karakterizasyonunun gerçekleştirilebilmesi için FTIR spektrumunda alınması gerekmektedir. IR spektroskopi olmaksızın titreşim modu tanımlamak imkansızdır. Raman spektrumlarında dikkate değeri bir diğeri nokta da, yüksek dalga sayılı piklerin

katkısız SrAl_2O_4 da bulunmamasıdır. Bu durum, çoklu fonon ya da elektronik Raman geçişlerinin, katkılılandırılan nadir toprak elementlerinden kaynaklandığını gösterir. Optik soğurma ölçümleri 200 - 800 nm aralığında alınmıştır. Ancak erbiyum gibi IR bölgede pikleri olan bir katkının tam karakterizasyonu için 200 - 3000 nm aralığında optiksel soğurma ölçümlerinin alınması daha kesin sonuçlar verecektir. İncelenen aralıkta 200 nm civarında ev sahibi yapıya ait absorpsiyon kenarı tüm örneklerde görülmektedir. Katkılılandırılmış örneklerde, $\text{NTE}^+ - \text{O}^-$ bağından kaynaklandığı düşünülen 275 nm de soğurma bandı görülmüştür. Optik soğurma spektrumlarında en dikkate değer sonuç, Er iyonu ile katkılılandırılmış SrAl_2O_4 örneğinde görülmüştür. Enerji seviye diyagramı verileri göz önünde bulundurularak gözlenen tüm soğurma bantlarının Er^{3+} iyonuna ait olduğu ve $^4\text{I}_{15/2}$ taban durumundan $^4\text{G}_{11/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $4\text{I}_{9/2}$ ve $^4\text{I}_{9/2}$ seviyelerine olan $f-f$ elektronik geçişlerinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Er^{2+} iyonunun geçişlerine ait herhangi bir band görülmemiştir. Bu durum sentezlenen örnekte sadece Er^{3+} iyonunun bulunduğunu göstermektedir.

Fotoluminesans ölçümleri ile elde edilen sonuçlarda yine optik soğurma ölçümleri gibi kızıl ötesi bölgeyi kapsayacak nitelikte olmaması bir eksiklikler. Ülkemizdeki araştırma laboratuvarlarında, IR bölgede PL alınamadığını ayrıca belirtmek gerekir. Bu nedenle Er iyonu katkılı SrAl_2O_4 örneğin PL sonucu bulunmamaktadır. Bu durumun dışında beklendiği gibi katkısız SrAl_2O_4 örnek PL vermemiştir. Diğer örneklerde Özellikle Eu iyonu ile katkılılandırılmış örnekte şiddetli PL spektrumu gözlenmiş ve UV ışık altında kırmızı-turuncu renkte parıltı yapıldığı tespit edilmiştir. Ayrıca borik asit yani bor katkısının PL şiddetini arttırdığı, %5 bor katkılı örneğin %1 bor katkılı örneğe göre daha şiddetli PL yayınlaması verdiği, görülmüştür. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ için uyarılma spektrumunda görülen 370 nm piki Eu^{2+} iyonlarının 4f-5d geçişlerine karşılık gelmekte ve örneğin UV ve görünür bölgedeki ışık ile uyartılabileceğini göstermektedir. Eu^{3+} iyonun manyetik dipol geçişlerinin izinli olması bu iyonların kristal içindeki merkezlerin simetri merkezlerinde bulunduğuna işaret etmektedir. PL yayınlama spektrumunda 620 nm de gözlenen pik, izinli manyetik dipol geçişi olan $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ geçişine aittir. Bununla birlikte 590, 650 ve 700 nm deki yayınlama çizgileri sırasıyla $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ve $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ elektronik geçişlerine aittir. Dy iyonu ile katkılılandırılmış örneğin 483, 507 ve 576 nm deki geçişleri sırasıyla $^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{15/2}$, $^4\text{G}_{11/2} - ^6\text{F}_{13/2}$ ve $^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{13/2}$ seviyeleri arasındaki geçişlerden kaynaklanmaktadır. Dy katkılı örneğin Raman spektrumunda görülen 462 cm^{-1} pikin çok yüksek şiddette olması kristallenmemiş fazların olduğu ya da kristal yapıda dejenerasyon olduğunu belirtmektedir. PL şiddetinin düşük olmasına bu durum neden olmuş olabilir. Ayrıca Dy katkılı örneğin XRD spektrumunda, diğer

katkılı örneklerin sonuçlarına göre daha geniş pikler içermesi, fazlarında dejenerasyon olabileceğinin işaretidir. Sm katkılılandırılmış örnek en zayıf PL sinyalini vermiştir. Ancak Sm iyonuna ait karakteristik pikler spektrumdan seçilebilmektedir. 565, 605, 650 ve 799 nm görülen pikler sırasıyla $^4G_{5/2} - ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} - ^6H_{7/2}$, $^4G_{5/2} - ^6H_{9/2}$ ve $^4F_{3/2} - ^6H_{3/2}$ seviyeleri arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklanır. Örneklerin kuantum verimi, lüminesans sönümlenme süresi gibi araştırmalar ilerleyen çalışmalarda gerçekleştirilecektir.

Örneklerin TSL ölçümlerinin iki kere alınmış olması ve ölçüm sonuçlarında hiç bir örneğin TL parılda eğrilerinin değişmediğinin görülmesi, örneklerin 600 °C kadar ısıtıldıklarında yapısal bozulmaya uğramadıklarını göstermektedir. Örneklerin dozimetrik karakterizasyonunu yapmayı amaçlamayan bu çalışmada, örneklerin tuzak parametrelerinin hesabı ya da doz cevabı gibi araştırmalar henüz yapılmamıştır. Farklı nitelikteki ışınlamaların TSL sinyaline olan etkileri ve duyarlılıkları karşılaştırılmıştır. İlerleyen çalışmalarda örneklerin dozimetrik karakterizasyonu üzerinde durulacaktır. TSL sinyalleri karşılaştırıldığında hem beta hem de UV ile ışınlamaya karşı en şiddetli sinyali Dy katkılı örnek vermektedir. TL parılda eğrisinin diğer katkılara göre daha sade olması ve doz hassasiyetinin yüksek olması özellikle Dy katkılı $SrAl_2O_4$ ın dozimetrik özelliklerini ilgi çekici yapmaktadır. $SrAl_2O_4:Er^{3+}$ örnek hem beta hem de UV ye duyarlılık gösterse de, iç içe geçmiş pikleri yüzünden deneysel ya da teorik olarak tuzak parametrelerini incelemek oldukça güç olabilir. Ayrıca bu örneğin kızıl ötesi bölgelerde de ışıma yaptığı düşünülmektedir. Kırmızı duyarlı bir fotoçoğaltıcı tüp kullanılarak TL parılda eğrisinin incelenmesi gerekmektedir. Katkısız örnek ve Sm iyonu ile katkılılandırılmış örnek UV ışınlamaya karşı duyarlı değilken, Eu katkılı örnek de beta ışınlaması sonrasında oldukça zayıf bir TSL sinyali vermiştir. Bu durum bize, farklı katkıların ev sahibi kristal içinde farklı tuzak mekanizmaları oluşturduğunu göstermektedir. Yine Dy katkılı örneği göz önüne alırsak, içinde barındırdığı amorf ya da dejenere yapı, boşluk tuzaklarının sayısında önemli bir artışa neden olmuştur. Bu durum örneğin, en şiddetli TL sinyalini verirken PL şiddetinin çok düşük kalmasına neden olmuş olabilir.

Çalışmada katıhal metodu tercih edilmiş ve başarı ile uygulanmıştır. Ancak farklı metotlarla hazırlanmış $SrAl_2O_4$ kristallerinin değişen tanecik boyutuyla özelliklerinin incelenmesi ilgi çekici olabilir. Tutuşma metodu kullanılarak nano boyuttaki kristalitlerin ya da sol-gel metodu ile elde edilmiş tek kristal yapıdaki $SrAl_2O_4$ ilerleyen çalışmalarda gerçekleştirilerek bu çalışmada elde edilen sonuçlarla karşılaştırılacaktır. Diğer bir çalışma konusu da farklı oranda oluşturulmuş örnek kompozisyonlarının karakterizasyonlarının yapılmasıdır. Ev sahibi yapıda ya da

katkı olarak kullanılan NTE oranlarındaki değişiklerin lüminesans özelliklerine etkileri araştırılabilir.

9. REFERANSLAR

- [1]. L. E. Smart, E. A. Moore, *An Introduction Solid State Chemistry*, Taylor & Francis Group, 2005.
- [2]. T. Katsumata, K. Sasajima, T. Nabae, S. Komuro, T. Morikawa, Characteristics of Strontium Aluminate Crystals Used for Long-Duration Phosphors, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 2 (1998), 413–416.
- [3]. T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, and Y. Murayama, A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 8 (1996) 2670–2673.
- [4]. S. K. Sharma, Shreyas S. Pitale, M. Manzar Malik, M.S. Qureshi, R.N. Dubey Spectral and kinetic characterization of orange-red emitting $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{:Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ phosphor *J. Alloy. Compd.* 482 (2009) 468–475.
- [5]. F. Clabau, X. Rocquefelte, S. Jobic, P. Deniard, M.-H. Whangbo, A. Garcia, T. Le Mercier, Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu^{2+} -Doped SrAl_2O_4 with Codopants Dy^{3+} and B^{3+} , *Chem. Mater.*, 17 -15 (2005) 3904–3912.
- [6]. Y. Li, P. Niu, C. Tang, L. Hu, Blue-excited luminescence of Eu-doped strontium boroaluminate glasses, *Journal of Luminescence* 128 (2008) 273–276.
- [7]. J. Niittykoski, T. Aitasalo, J. Hölsä, H. Jungner, M. Lastusaari, M. Parkkinen, M. Tuika, Effect of Boron substitution on the Preparation and luminescence of Eu^{2+} doped Strontium Aluminates, *J. of Alloys and Comp.*, 374 (2004), 108–111.
- [8]. O. Arellano-Tanori, R. Melendrez, M. Pedroza-Montero, B. Castaneda, V. Chernov, W.M. Yen, M. Barboza-Flores, Persistent luminescence dosimetric properties of UV-irradiated $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ phosphor, *Journal of Luminescence* 128 (2008) 173–186.
- [9]. Y.L. Chang, H.I. Hsiang, M.-T. Liang, Characterization of strontium aluminate phosphors prepared from milled SrCO_3 , *Ceramics International* 35 (2009) 1027–1032.
- [10]. H. Ryu, K.S. Bartwal, Defect structure and its relevance to photoluminescence in $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$, *Physica B* 404 (2009) 1714–1718.
- [11]. M. Pedroza-Montero, B. Castaneda, M.I. Gil-Tolano, O. Arellano-Tanori, M. Barboza-Flores, R. Melendrez, Dose effects on the long persistent luminescence properties of beta irradiated $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ phosphor, *Radiation Measurements* 45 (2010) 311–313.
- [12]. Jorma Hölsä, Taneli Laamanen, Mika Lastusaari, Janne Niittykoski, Pavel Novák, Electronic structure of the $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ persistent luminescence material, *Journal Of Rare Earths*, Vol. 27, No. 4, Aug. 2009, p. 550.
- [13]. R. Zhang, G. Han, L. Zhang, B. Yang, Gel combustion synthesis and luminescence properties of nanoparticles of monoclinic $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, *Materials Chemistry and Physics* 113 (2009) 255–259.

- [14]. L. Xingdong, S. Wangen, Roles of crystal defects in the persistent luminescence of Eu^{2+} , Dy^{3+} co-doped strontium aluminate based phosphors *Rare Metals* Vol. 26, No. 4, Aug 2007, p. 305.
- [15]. S. K. Sharma, S. S. Pitale, M. M. Malik, T. K. GunduRao, S. Chawla, M. S. Qureshi, R. N. Dubey, Spectral and Defect Analysis of Cu-doped Combustion Synthesized New SrAl_4O_7 Phosphor, *J. of Luminescence*, 130 (2010) 240-248.
- [16]. F. Clabau, X. Rocquefelte, S. Jobic, P. Deniard, H. Whangbo, A. Garcia, T. Le Mercier, On the phosphorescence mechanism in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ and its codoped derivatives, *Solid State Sciences* 9 (2007) 608-612.
- [17]. Z.C. Wu, J.X. Shi, J. Wang, H. Wu, Q. Su, M.L. Gong, Synthesis and luminescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ green-emitting phosphor for white LEDs, *Materials Letters* 60 (2006) 3499–3501.
- [18]. J. S. Kim, Y.-N. Kwon, K.-S. Sohn, Dynamic visualization of crack propagation and bridging stress using the mechano-luminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu},\text{Dy},\text{Nd})$, *Acta Materialia*, 51, (2003) 6437-6442.
- [19]. Y. Cheng, Y. Zhao, Y. Zhang, X. Cao, Preparation of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ fibers by electrospinning combined with sol-gel process, *Journal of Colloid and Interface Science*, 344 (2010) 321–326.
- [20]. V. Singh, J. J. Zhu, M. Tiwari, M. Soni, M. Aynayas, R. Narayanan, M.j Mohapatra, V. Natarajan, S. H. Hyun, Characterization, luminescence and EPR investigations of Eu^{2+} -activated strontium aluminate phosphor, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 2491–2495.
- [21]. R. Melendrez, O. Arellano-Tanori, M. Pedroza-Montero, W.M. Yen, M. Barboza-Flores, Temperature dependence of persistent luminescence in β -irradiated $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ phosphor, *Journal of Luminescence* 129 (2009) 679–685.
- [22]. S. K. Sharma, S. S. Pitale, M. M. Malik, M.S. Qureshi, R.N. Dubey, Spectral and kinetic characterization of orange-red emitting $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ phosphor, *Journal of Alloys and Compounds* 482 (2009) 468–475.
- [23]. J. Hassinen, J. Hölsä, J. Niittykoski, T. Laamanen, M. Lastusaari, M. Malkamäki, P. Novák, UV–VUV spectroscopy of rare earth doped persistent luminescence materials, *Optical Materials* 31 (2009) 1751–1754.
- [24]. H. N. Luitel, T. Watari, T. Torikai, M. Yada, C.-N. Xu, K. Nanoka, R. Chand, Highly water resistant surface coating by fluoride on long persistent $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ phosphor, *Applied Surface Science* 256 (2010) 2347–2352.
- [25]. X. Luo, W. Cao, Z. Xiao, Investigation on the distribution of rare earth ions in strontium aluminate phosphors, *Journal of Alloys and Compounds* 416 (2006) 250-255.
- [26]. K. Vishista, F.D. Gnanam, Microstructural development of $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ in aluminastrontia composites, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 77-83.
- [27]. J. Sanchez-Benitez, A. de Andres, M. Vallet Regi, M. Marchal, P. Escribano, E. Cordoncillo, Optical study of $\text{SrAl}_{1.7}\text{B}_{0.3}\text{O}:\text{Eu}$, R (R=Nd, Dy) pigments with long-lasting phosphorescence for industrial uses, *Journal of Solid State Chemistry* 171 (2003) 273–277.
- [28]. B.M. Mothudi, O.M. Ntwaeaborwa, J.R. Botha, H.C. Swart, Photoluminescence and phosphorescence properties of $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (M=Ca, Ba, Sr) phosphors prepared at an initiating combustion temperature of 500 °C, *Physica B*, 404 (2009) 4440–4444.
- [29]. C. Chang, W. Li, X. Huang, Z. Wang, X. Chen, X. Qian, R. Guo, Y. Ding, D. Mao, Photoluminescence and afterglow behavior of Eu^{2+} , Dy^{3+} and Eu^{3+} , Dy^{3+} in $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ matrix, *Journal of Luminescence* 130 (2010) 347-350.

- [30]. R. L. DeKock, H. B. Gray, *Chemical Structure and Bonding*, Maple-Vail Group, 1980.
- [31]. T.L. Brown, , *Chemistry, The Central Science* , 5th Ed., Prentice Hall, 1991.
- [32]. D.A. Davies, *Waves, Atoms and Solids* , Longman, 1978.
- [33]. L. Pauling, *General Chemistry*, W.H. Freeman and Co., 1970.
- [34]. M. W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, IoP, 2003.
- [35]. F. M. Emen, *Silikat ve Aluminat Bazlı Yeni İşıldarların Hazırlanması ve Karakterizasyonu* Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2009.
- [36]. R. J. D. Tilley, *Crystals and Crystal Structures*, John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- [37]. M. B. Tercan, *X-Işını Kırınımı Yöntemiyle Kripta-Fosfazen Türevlerinin Kristal Yapı Analizi*, Hacettepe Üniversitesi, Doktora Tezi, 2006.
- [38]. H. Güney, *Geniş Band Aralıklı ZnO'nun Elektrokimyasal Yöntemlerle Tek Kristal Büyütülmesi*, Atatürk Ün., Y.L. Tezi, 2006.
- [39]. N. Can, M. Hatipoğlu, T. Karali, R. Kibar, A. Cetin, A. Canimoglu, Color Enhancements by Additional Irradiations for Pale Colored Amethyst and Smoky Quartz Crystals as Industrial Gem Materials of Turkey, *XIV. International Symposium on Luminescence Spectrometry*, Prag, 2010
- [40]. G. Liu, B. Jacquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, Springer, 2005
- [41]. B.G. Yacobi, D.B. Holt, *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*, Plenum Press, 1990.
- [42]. J. Wilson, J.F.B. Hawkes, *Optoelektronik*, Değişim Yayınları.2001.
- [43]. J. Weinberg-Wolf, *Optical Characterization of Organic Semiconducting Single Crystals*, PhD. 2006.
- [44]. N.Keleş, *Sanadin ve Turkuazın Termoluminesans özelliklerinin İncelenmesi*, Celal Bayar Ün. Y.L. Tezi, 2005.
- [45]. K.A. Gschneidner Jr., J.-C.G. Bünzli and V.K. Pecharsk, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol . 37*, 2007 Elsevier B.V.
- [46]. K.A. Gschneidner Jr., J.-C.G. Bünzli and V.K. Pecharsk, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol . 35*, 2007 Elsevier B.V.
- [47]. Installation, Operation & Maintenance Instructions 1700-1800°C Tube Furnaces, Carbolite, 2008.
- [48]. http://www.chebe.wsu.edu/~suha/webpage/equipments/list_files/image009.jpg
- [49]. http://www.ept.tkk.fi/images/Services/FESEM/FESEM_Jeol_JSM_6335F.jpg
- [50]. <http://www.horiba.com/us/en/scientific/news-events/latest-news/article/horiba-jobin-yvon-introduce-the-xplora-the-smart-raman-microscope-113/>
- [51]. <http://las.perkinelmer.com/Catalog/ProductInfoPage.htm?ProductID=L950>
- [52]. <http://www.varianinc.com/image/vimage/docs/products/spectr/fluoro/brochure/1757.pdf>
- [53]. <http://www.envinet.cz/pt/files/thermo/TLDModel3500.pdf>
- [54]. J. Carlson, *Strontium Aluminum Oxide*, Powder Diffraction, Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.), 54, 332, (1955).
- [55]. K. Fukuda, K. Fukushima, Crystal structure of hexagonal SrAl₂O₄ at 1073 K, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2709-2714.
- [56]. S. H. M. Poort, W. P. Blokpoel, G. Blasse, Luminescence of Eu²⁺ in barium and strontium aluminate and gallate, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1547–1551.
- [57]. E. Cordoncillo, B. Julian-Lopez, M. Martinez, M. L. Sanjuán, P. Escribano, New insights in the structure–luminescence relationship of Eu:SrAl₂O₄, *J. Alloy. Compd.* 484 (2009) 693-697.

- [58]. X. Yu, C. Zhou, X. He, Z. Peng, S. Yang, The influence of some processing conditions on luminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ nanoparticles produced by combustion method, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1087-1091.
- [59]. P. Dorenbos, Energy of the first $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds, *J. Lumin.*, 104 (2003) 239-260.
- [60]. P. Dorenbos, Mechanism of Persistent Luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} Codoped Aluminate and Silicate Compounds, *J. Electrochem. Soc.* 152, 7 (2005) H107-H110.
- [61]. L. C. Courrol, L. R. P. Kassab, M. E. Fukumoto, N. U. Wetter, S. H. Tatumi, N. I. Morimoto, Spectroscopic properties of heavy metal oxide glasses doped with erbium, *J. Lumin.*, 102–103 (2003) 91-95.
- [62]. P. Page, R. Ghildiyal, K.V.R. Murthy, Synthesis, characterization and luminescence of $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ phosphor with trivalent rare earth dopant, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 1854-1860.
- [63]. Y. Pan, H. H.-Y. Sung, H. Wu, J. Wang, X. Yang, M. Wu, Q. Su, Hydrothermally-mediated preparation and photoluminescent properties of $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{:Eu}^{3+}$ phosphor, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006), 225-231.
- [64]. [18] H. Ryu, K.S. Bartwal, Defect structure and its relevance to photoluminescence in $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Nd^{3+} , *Physica B*, 404 (2009) 1714-1718.
- [65]. [19] P.J.R. Montes, M. E.G. Valerio, G. M. Azevedo, Radioluminescence and X-ray excited optical luminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ nanopowders, *Nucl. Instrum. Meth. B.*, 266 (2008) 2923-2927.

Ek-1. Tablo : Elementlerin efektif iyon çapları.

İyon	Koordinasyon no	İyon çapı (pm)	İyon	Koordinasyon no	İyon çapı (pm)	İyon	Koordinasyon no	İyon çapı (pm)
Ac ³⁺	4	126,0	Br ⁻	6	182,0	Cr ²⁺	6 YS	94,0
Ag ⁺	2	81,0	Br ³⁺	4 KR	73,0	Cr ³⁺	6	75,5
	4	114,0	Br ⁵⁺	3 PR	45,0	Cr ⁴⁺	4	55,0
	4 KR	116,0	Br ⁷⁺	4	39,0		6	69,0
	5	123,0		6	53,0	Cr ⁵⁺	4	48,5
	6	129,0	C ⁴⁺	3	6,0		6	63,0
	7	136,0		4	29,0		8	71,0
	8	142,0		6	30,0	Cr ⁶⁺	4	40,0
Ag ²⁺	4 KR	93,0	Ca ²⁺	6	114,0		6	58,0
Ag ²⁺	6	108,0		7	120,0	Cs ⁺	6	181,0
Ag ³⁺	4 KR	81,0		8	126,0		8	188,0
	6	89,0		9	132,0		9	192,0
Al ³⁺	4	53,0		10	137,0		10	195,0
	5	62,0		12	148,0		11	199,0
	6	67,5	Cd ²⁺	4	92,0		12	202,0
Am ²⁺	7	135,0		5	101,0	Cu ⁺	2	60,0
	8	140,0		6	109,0		4	74,0
	9	145,0		7	117,0		6	91,0
Am ³⁺	6	111,5		8	124,0	Cu ²⁺	4	71,0
	8	123,0		12	145,0		4 KR	71,0
Am ⁴⁺	6	99,0	Ce ³⁺	6	115,0		5	79,0
	8	109,0		7	121,0		6	87,0
As ³⁺	6	72,0		8	128,3	Cu ³⁺	6 DS	68,0
As ⁵⁺	4	47,5		9	133,6	D ⁺	2	4,0
	6	60,0		10	139,0	Dy ²⁺	6	121,0
At ⁷⁺	7	76,0	Ce ³⁺	12	148,0		7	127,0
Au ⁺	6	151,0	Ce ⁴⁺	6	101,0		8	133,0
Au ³⁺	4 KR	82,0		8	111,0	Dy ³⁺	6	105,2
	6	99,0		10	121,0		7	111,0
Au ⁵⁺	6	71,0		12	128,0		8	116,7
B ³⁺	3	15,0	Cf ³⁺	6	109,0		9	123,5
	4	25,0	Cf ⁴⁺	6	96,1	Er ³⁺	6	103,0
	6	41,0		8	106,0		7	108,5
Ba ²⁺	6	149,0	Cl ⁻	6	167,0		8	114,4
	7	152,0	Cl ⁵⁺	3 PR	26,0		9	120,2
	8	156,0	Cl ⁷⁺	4	22,0	Eu ²⁺	6	131,0
	9	161,0		6	41,0		7	134,0
	10	166,0	Cm ³⁺	6	111,0		8	139,0
	11	171,0	Cm ⁴⁺	6	99,0		9	144,0
	12	175,0		8	109,0		10	149,0
Be ²⁺	3	30,0	Co ²⁺	4 YS	72,0	Eu ³⁺	6	108,7
	4	41,0		5	81,0		7	115,0
	6	59,0		6 DS	79,0		8	120,6
Bi ³⁺	5	110,0		6 YS	88,5		9	126,0
	6	117,0		8	104,0	F ⁻	2	114,0
	8	131,0	Co ³⁺	6 DS	68,5		3	116,0
Bi ⁵⁺	6	90,0		6 YS	75,0		4	117,0
Bk ³⁺	6	110,0	Co ⁴⁺	4	54,0		6	119,0
Bk ⁴⁺	6	97,0		6 YS	67,0	F ⁷⁺	6	22,0
	8	107,0	Cr ²⁺	6 DS	87,0	Fe ²⁺	4 YS	77,0

Tablo Ek-1: Devamı

İyon	Koordinasyon no	İyon çapı (pm)	İyon	Koordinasyon no	İyon çapı (pm)	İyon	Koordinasyon no	İyon çapı (pm)
Fe ²⁺	4 KR YS	78,0	K ⁺	7	160,0	Pt ⁴⁺	6	76,5
	6 DS	75,0		8	165,0	Pt ⁵⁺	6	71,0
	YS	92,0		9	269,0	Pu ³⁺	6	114,0
	8 YS	106,0	K ⁺	10	173,0	Pu ⁴⁺	6	100,0
Fe ³⁺	4 YS	63,0		12	178,0		8	110,0
	5	72,0	La ³⁺	6	117,2	Pu ⁵⁺	6	88,0
	6 DS	69,0		7	124,0	Pu ⁶⁺	6	85,0
	YS	78,5		8	130,0	Ra ²⁺	8	162,0
	8 YS	92,0		9	135,6		12	184,0
Fe ⁴⁺	6	72,5		10	141,0	Rb ⁺	6	166,0
Fe ⁶⁺	4	39,0		12	150,0		7	170,0
Fr ⁺	6	194,0	Li ⁺	4	73,0		8	175,0
Ga ³⁺	4	61,0		6	90,0		9	177,0
	5	69,0		8	106,0		10	180,0
	6	76,0	Lu ³⁺	6	100,1		11	183,0
Gd ³⁺	6	107,8		8	111,7		12	186,0
	7	114,0	Mg ²⁺	4	71,0		14	197,0
	8	119,3		5	80,0	Re ⁴⁺	6	77,0
	9	124,7		6	86,0	Re ⁵⁺	6	72,0
Ge ²⁺	6	87,0		8	103,0	Re ⁶⁺	6	69,0
Ge ⁴⁺	4	53,0	Mn ²⁺	4 YS	80,0	Re ⁷⁺	4	52,0
	6	67,0		5 YS	89,0		6	67,0
H ⁺	1	24,0		6 DS	81,0	Rh ³⁺	6	80,5
	2	4,0		YS	97,0	Rh ⁴⁺	6	74,0
Hf ⁴⁺	4	4,0		7 YS	104,0	Rh ⁵⁺	6	69,0
	6	85,0		8	110,0	Ru ³⁺	6	82,0
	7	90,0	Mn ³⁺	5	72,0	Ru ⁴⁺	6	76,0
	8	97,0		6 DS	72,0	Ru ⁵⁺	6	70,5
Hg ⁺	3	111,0		YS	78,5	Ru ⁷⁺	4	52,0
	6	133,0	Mn ⁴⁺	4	53,0	Ru ⁸⁺	4	50,0
Hg ²⁺	2	83,0		6	67,0	S ²⁻	6	170,0
	4	110,0	Mn ⁵⁺	4	47,0	S ⁴⁺	6	51,0
	6	116,0	Mn ⁶⁺	4	39,5	S ⁶⁺	4	26,0
	8	128,0	Mn ⁷⁺	4	39,0		6	43,0
Ho ³⁺	6	104,1		6	60,0	Sb ³⁺	4 PR	90,0
	8	115,5	Mo ³⁺	6	83,0		5	94,0
	9	121,2	Mo ⁴⁺	6	79,0		6	90,0
	10	126,0	Mo ⁵⁺	4	60,0	Sb ⁵⁺	6	74,0
I ⁻	6	206,0		6	75,0	Se ²⁻	6	184,0
I ⁵⁺	3 PR	58,0	Mo ⁶⁺	4	55,0	Se ⁴⁺	6	64,0
	6	109,0		5	64,0	Se ⁶⁺	4	42,0
I ⁷⁺	4	56,0		6	73,0		6	56,0
	6	67,0		7	87,0	Si ⁴⁺	4	40,0
In ³⁺	4	76,0	N ³⁻	4	132,0		6	54,0
	6	94,0	N ³⁺	6	30,0	Sm ²⁺	7	136,0
	8	106,0	N ⁵⁺	3	4,4		8	141,0
Ir ³⁺	6	82,0	Pr ³⁺	9	131,9		9	146,0
Ir ⁴⁺	6	76,5	Pr ⁴⁺	6	99,0	Sm ³⁺	6	109,8
Ir ⁵⁺	6	71,0		8	110,0		7	116,0
K ⁺	4	151,0	Pt ²⁺	4 KR	74,0		8	121,9
	6	152,0		6	94,0		9	127,2

Tablo Ek-1: Devamı

İyon	Koordinasyon no	İyon çapı (pm)	İyon	Koordinasyon no	İyon çapı (pm)	İyon	Koordinasyon no	İyon çapı (pm)
Sm ³⁺	12	138,0	Th ⁴⁺	9	123,0	V ³⁺	6	78,0
Sn ⁴⁺	4	69,0		10	127,0	V ⁴⁺	5	67,0
	5	76,0		11	132,0		6	72,0
	6	83,0		12	135,0		8	86,0
	7	89,0	Ti ²⁺	6	100,0	V ⁵⁺	4	49,5
	8	95,0	Ti ³⁺	6	81,0		5	60,0
Sr ²⁺	6	132,0	Ti ⁴⁺	4	56,0		6	68,0
	7	135,0		5	65,0	W ⁴⁺	6	80,0
	8	140,0		6	74,5	W ⁵⁺	6	76,0
	9	145,0		8	88,0	W ⁶⁺	4	56,0
	10	150,0	Tl	6	164,0		5	65,0
	12	158,0		8	173,0		6	74,0
Ta ³⁺	6	86,0		12	184,0	Xe ⁸⁺	4	54,0
Ta ⁴⁺	6	82,0	Tl ³⁺	4	89,0		6	62,0
Ta ⁵⁺	6	78,0		6	102,5	Y ³⁺	6	104,0
	7	83,0		8	112,0		7	110,0
	8	88,0	Tm ²⁺	6	117,0		8	115,9
Tb ³⁺	6	106,3		7	123,0		9	121,5
	7	112,0	Tm ³⁺	6	102,0	Yb ²⁺	6	116,0
	8	118,0		8	113,4		7	122,0
	9	123,5		9	119,2		8	128,0
Tb ⁴⁺	6	90,0	U ³⁺	6	116,5	Yb ³⁺	6	100,8
	8	102,0	U ⁴⁺	6	103,0		7	106,5
Tc ⁴⁺	6	78,5		7	109,0	Yb ³⁺	8	112,5
Tc ⁵⁺	6	74,0		8	114,0		9	118,2
Tc ⁷⁺	4	51,0		9	119,0	Zn ²⁺	4	74,0
	6	70,0		12	131,0		5	82,0
Te ²⁻	6	207,0	U ⁵⁺	6	90,0		6	88,0
Te ⁴⁺	3	66,0		7	98,0		8	104,0
	4	80,0	U ⁶⁺	2	59,0	Zr ⁴⁺	4	73,0
	6	111,0		4	66,0		5	80,0
Te ⁶⁺	4	57,0		6	87,0		6	86,0
	6	70,0		7	95,0		7	92,0
Th ⁴⁺	6	108,0		8	100,0		8	98,0
	8	119,0	V ²⁺	6	93,0		9	103,0

YS = yüksek spin, DS = düşük spin; KR = Kare, PR = Piramit

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehmet AYVACIKLI

Doğum Tarihi : 31.10.1976

Doğum Yeri : İzmir

Eğitim Durumu

Lisans : Celal Bayar Üniv. Fen - Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü 1994-1998.

Yüksek Lisans: Celal Bayar Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü 1998-2001.