

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

**KROM KATKILANMIŞ OKSİT KRİSTALLERİN
SPEKTROSKOPİSİ**

Hümeyra ÖRÜCÜ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Recep YANIK

Fizik Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu : 404.01.01

Sunuş Tarihi : 10.02.2010

Bornova-İZMİR

2010

Hümeýra ÖRÜCÜ tarafından **Doktora tezi** olarak sunulan “**Krom Katkılanmış Oksit Kristallerin Spektroskopisi**” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 10 Şubat 2010 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday **oybirliği** ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Kayhan KANTARLI

Raportör Üye: Doç. Dr. Turgay KARALI

Üye : Prof. Dr. Recep YANIK

Üye : Prof. Dr. Nevzat KAVCAR

Üye : Prof. Dr. Nurdoğan CAN

ÖZET**KROM KATKILANMIŞ OKSİT KRİSTALLERİN
SPEKTROSKOPİSİ****ÖRÜCÜ, Hümeýra**

Doktora Tezi, Fizik Bölümü
Tez Yöneticisi: **Prof. Dr. Recep YANIK**
Şubat 2010, 151 sayfa

Doldurulmamış d^3 elektron kabuğuna sahip geçiş metal iyonları (Cr^{+3} , Mn^{+4} , V^{+2} , ...) en çok garnet yapılı oksit kristallerde, katıhal lazer sınıfı için yeni aktif ortam arayan araştırmacılar tarafından çalışılmaktadır. Bu çalışmanın temel amacı dört garnet kristaline katkılanan Cr^{+3} iyonunun emisyonunun konak kristale ve sıcaklığa bağlılığını incelemektir. Cr^{+3} katkılanmış garnet kristallerin luminesans özellikleri 25 ile 800 K sıcaklık aralığında incelenmiştir.

Kristaller giderek azalan kristal alan şiddetine sahip $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG), $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ (GSGG) ve $CaY_2Mg_2Ge_3O_{12}$ (CMYGG) dir. Bu çalışmada soğurma, emisyon, zamana bağlı luminesans spektrumları, darbeli uyarma ölçümleri ve yaşam süresi hesapları yapılmıştır.

Sıcaklık çalışmaları fononları incelemek üzere YAG için 800 K, GGG ve GSGG için 700 K değerine kadar genişletilmiştir. Daha önce literatürde yer almayan CYMGG kristali için 25-700 K sıcaklıkları arasında emisyon spektrumları ve darbeli uyarma ölçümleri yapılmıştır. Cr ile katkılanmış garnet kristallerinin emisyon spektrumlarının kristal alan şiddetine ve sıcaklığa bağlı olarak nasıl değiştiği incelenmiş ve her bir kristal içinde Krom iyonunun işgal ettiği merkezlerin sayısı bulunmuştur.

Kristal alan şiddeti azaldıkça 4T_2 seviyesinin etkisinin giderek arttığı tespit edilmiştir. GSGG ve CMYGG kristalleri için R çizgisinin emisyonu $kT > \Delta E$ durumuna karşılık gelen sıcaklıklarda bile gözlenmektedir. Fakat YAG ve GGG kristalleri için bu durum söz konusu değildir. Ayrıca 2E ile 4T_2 seviyeleri arasındaki ΔE enerji boşluğu azaldıkça, R çizgilerinin yaşam sürelerinin kısaldığı

gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda yaşam süreleri YAG:Cr için 9.3 ms, GGG:Cr için 1.41 ms, GSGG:Cr için 280 μ s ve CYMGG:Cr için 280 μ s olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, R çizgisi bölgesinde kaydedilen emisyon spektrumları ve darbeli uyarma sonuçlarından her bir kristal için Krom iyonunun birden fazla bölgeyi işgal ettiği anlaşılmıştır. Buna göre YAG:Cr için üç, GGG:Cr için beş, GSGG:Cr ve CMYGG:Cr için en az beş olmak üzere farklı Krom iyon merkezleri tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Garnet, Krom katkılı, Fotolüminesans, Yaşam süresi.

ABSTRACT**SPECTROSCOPY OF CHROMIUM DOPED
OXIDE CRYSTALS****ÖRÜCÜ, Hümeýra**

Doctorate Thesis, Physics Department

Supervisor: **Prof. Dr. Recep YANIK**

February 2010, 151 pages

The transition metals with an unfilled shell, such as (Cr^{3+} , Mn^{4+} , V^{2+} , ...) are mostly studied by the investigators searching for new active media for solid-state lasers in oxide crystals with the garnet structure. The main purpose of this study is to investigate the temperature and host crystal dependence of the emission of Cr^{3+} in four garnet crystals. The luminescence behavior of a number of garnet crystals doped with chromium ions is investigated in a temperature range of 25 to 800 K.

The crystals we considered are, in order of decreasing crystalline field, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG), $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (GSGG) and $\text{CaY}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (CMYGG). In this study absorption, emission, time resolved luminescence spectra, response to the pulsed excitation measurements and the calculation of the lifetimes were done.

We have extended the temperature studies up to 800 K for YAG, 700 K for GGG, and GSGG in order to study the phonons. The temperature dependence of the emission from the CYMGG crystal has not been previously reported and this work presents its emission spectra and response to the pulsed excitation measurements from 25 to 700 K. We have also investigated the influence of the temperature and crystal field strength on the emission spectra of Cr doped garnet crystals and results revealed the number of Cr sites.

It has been determined that as the crystal field strength decrease, the effect of the $^4\text{T}_2$ level increases. The R-line emissions have been observed to exist even

at temperatures such that $kT > \Delta E$. However this is not the case for YAG and GGG. Moreover the lifetime associated with the R-line emission decreases as the energy difference ΔE between the 4T_2 and 2E level changes. At low temperatures, the lifetimes of the emissions have been calculated as follows: 9.3 ms, 1.41 ms, 280 μ s, and 280 μ s for YAG:Cr, GGG:Cr, GSGG:Cr and CYMGG:Cr, respectively.

In conclusion, from the emission spectra recorded at R-line region and the response of the pulsed excitation results, it has been concluded that all four crystals exhibit evidence of multiple centers due to the different Cr sites in each crystal. We have determined three centers for YAG:Cr, five centers for GGG:Cr, at least five centers for GSGG:Cr and CMYGG:Cr.

Keywords: Garnet, Chromium dopant, Photoluminescence, Lifetime.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmam sırasında bana yol gösteren ve karşılaştığım zorlukların çözümlenmesinde değerli bilgileri ve tecrübeleri ile yardımlarını esirgemeyen Danışmanım Sayın Prof.Dr. Recep YANIK’a, çalışmalarımın deneysel kısmını gerçekleştirmemde sağlamış olduğu imkanlardan dolayı ve sonuçların değerlendirilmesinde derin bilgilerinden faydalandığım Boston Üniversitesi (Boston College) Fen Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Baldassare Di BARTOLO’ya sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Başta emeği geçen çalışma grubu arkadaşlarım Prof.Dr John COLLINS, Prof.Dr Gönül ÖZEN ve Müh. Ottavio FORTE olmak üzere, bu süreçte benden hiçbir motivasyon ve desteğini esirgemeyen Boston ve Ege Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyelerine ve arkadaşlarıma çok teşekkür ediyorum.

Ve ailem. Hayatımın her aşamasında olduğu gibi bu aşamada da beni hiç yalnız bırakmayan, maddi ve manevi desteklerini her an yanımda hissettiğim annem, babam, kardeşim ve sevgili eşime sonsuz teşekkürler...

Hümeysra ÖRÜCÜ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
TABLolar DİZİNİ	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Genel Bakış.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	4
1.3 Tez düzeni.....	5
2. LÜMİNESANS TEORİSİ.....	6
2.1 Lüminesans Nedir?.....	6
2.2 Lüminesansın Tarihsel gelişimi.....	8
2.3 Katı İçindeki İyonun Hamiltoniyeni.....	9
2.4 Kristal İçindeki Geçiş Metal İyonları	10
2.4.1 Kristal İçindeki Geçiş Metal İyonlarının Enerji Seviyeleri.....	11
2.4.2 Kristallerdeki Geçiş Metal İyonlarının Spektral Özellikleri.....	15
2.4.3 Konfigürasyon Koordinat Modeli.....	16

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.5 Lokalize Sistemlerdeki İşlemler.....	23
2.5.1 Giriş.....	23
2.5.2 Işınımlı ve Işınımsız (Çok-fononlu) Geçişler.....	23
2.5.3 Vibronik Geçişler.....	29
2.5.4 Enerji Transferi.....	31
2.6 Spektral Çizgi Şekli ve Genişlemesi.....	32
2.6.1 Doğal Çizgi Genişlemesi.....	32
2.6.2 Doppler Çizgi Genişlemesi.....	33
2.7 YAG Kristalindeki Cr^{+3} İyonunun Yaşam Süresi için Modelleme.....	34
3. GARNET KRİSTALLER.....	38
3.1 Giriş.....	38
3.2 Garnet Kristallerin Yapısı.....	38
3.2.1 İtiryum Alüminyum Garnet (YAG).....	42
3.2.2 Gadolinyum Galyum Garnet (GGG)	43
3.2.3 Gadolinyum Skandiyum Galyum Garnet (GSGG).....	43
3.2.4 Germanyum Garnet (CMYGG).....	44
4.DENEYSEL SİSTEMLER VE TEKNİKLER.....	45
4.1 Soğurma Spektrofotometresi.....	45
4.2 Fotolüminesans (PL) Sistemi	47
4.2.1 Nitrojen ve Dye Lazer.....	48

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2.2 Argon Lazer.....	49
4.2.3 Sıcaklık Kontrol Sistemi.....	49
4.2.4 Monokromatör.....	50
4.2.5 Fotoçoğaltıcı Tüp.....	51
4.2.6 Osiloskop.....	51
4.2.7 Box-car.....	52
4.2.8 Direnç.....	52
4.2.9 Veri Kaydedici Sistem.....	52
4.3 Deneysel Teknikler.....	53
4.3.1 Soğurma Spektrumu.....	53
4.3.2 Lüminesans Spektrumu.....	54
4.3.3 Zamana Bağlı Lüminesans.....	58
4.3.4 Yaşam Süresi Ölçümleri.....	59
4.3.5 Uyarma Spektrumu.....	61
5 BULGULAR VE TARTIŞMA	62
5.1 YAG:Cr.....	63
5.1.1 Soğurma Spektrumları.....	63
5.1.2 Lüminesans Spektrumları.....	64
5.1.3 Zamana Bağlı Lüminesans Spektrumları.....	69
5.1.4 Darbeli Uyarma Ölçümleri.....	75

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.1.5 Tartışma.....	79
5.2 GGG:Cr.....	81
5.2.1 Soğurma Spektrumları.....	81
5.2.2 Lüminesans Spektrumları.....	82
5.2.3 Zamana Bağlı Lüminesans Spektrumları.....	87
5.2.4 Darbeli Uyarma Ölçümleri.....	93
5.2.5 Tartışma.....	97
5.3 GSGG:Cr.....	102
5.3.1 Soğurma Spektrumları.....	102
5.3.2 Lüminesans Spektrumları.....	103
5.3.3 Zamana Bağlı Lüminesans Spektrumları.....	106
5.3.4 Darbeli Uyarma Ölçümleri.....	111
5.3.5 Tartışma.....	114
5.4 CMYGG:Cr.....	115
5.4.1 Soğurma Spektrumları.....	115
5.4.2 Lüminesans Spektrumları.....	116
5.4.3 Zamana Bağlı Lüminesans Spektrumları.....	119
5.4.4 Darbeli Uyarma Ölçümleri.....	124
5.4.5 Tartışma.....	127

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6 SONUÇLAR.....	131
6.1 Giriş.....	131
6.2 R Çizgi Yapısının Karmaşıklığı.....	131
6.3 R Çizgisi ve Geniş Bant Emisyonu	133
6.4 Bozunma Sabiti Ölçüm Sonuçları.....	135
6.5 ΔE ile 2E ve 4T_2 Emisyonlarının Değişimi	139
6.6 Gelecekte Yapılabilecek Çalışmalar için Öneriler.....	142
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	144
ÖZGEÇMİŞ.....	149
YAYINLAR	150

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Garnet yapı içindeki oktahedral simetrik bölgelere yerleşen geçiş metal iyonu.....	12
2.2	Oktahedral bölgedeki 3d sisteminin dalga fonksiyonları. Taban seviyesi dalga fonksiyonları (a) d_{xz} , (b) d_{yz} , ve (c) d_{xy} , olarak ve uyarılmış durumlar (d) d_z^2 ve (e) $d_{x^2-y^2}$ olarak isimlendirilir.....	13
2.3	3d sistemi için oktahedral alandan dolayı taban konfigürasyonunun ayrılması.....	13
2.4	d^3 konfigürasyonuna sahip seviyelerin oktahedral alan ile ayrılması (Tanabe and Sugano, 1954). E ve Dq enerjileri B iç kabuk elektron enerjisi cinsinden yazılmıştır.....	15
2.5	Stokes Kayması.....	16
2.6	Lokalize bir merkezin konfigürasyonel koordinat modeli.....	17
2.7	Nefes modunda moleküler kompleks. Merkezdeki Cr^{+3} iyonu siyah ve onu çevreleyen altı O^{2-} iyonu (ligandlar) beyazdır. a) Ligandlar merkezdeki iyonla doğru düzenli bir şekilde hareket ediyor. b) Ligandlar merkezdeki iyonla düzenli bir şekilde uzaklaşmaktadır.....	22
2.8	Kendiliğinden Emisyon.....	24
2.9	Işınımlı (W_R) ve çok-fononlu (W_{MP}) bozunma işlemlerini gösteren iki seviyeli sistem.....	26
2.10	$ v_m\rangle$ seviyesinden $ u_n\rangle$ seviyesine ışınımsız geçişi gösteren konfigürasyonel koordinat diyagramı.....	29
2.11	Vibronik geçişler (a) ve (b) emisyon (c) ve (d) soğurma. (b) ve (d) sadece yüksek sıcaklıklarda (a) ve (c) ise her sıcaklıkta gerçekleşebilir.....	29
2.12	Denklem (2.16) da Pekarian dağılımına göre çeşitli S_0 değerleri için, Vibronik emisyon şiddetinin fonon sayısına bağlı olarak değişimi.....	30
2.13	Enerji transfer işlemleri: (a) ışınımlı (b) ışınımsız rezonans (c) fonon-destekli ışınımsız (d) ışınımsız çapraz-relaksasyon.....	31
2.14	Lorentzian ve Gaussian çizgi şekli.....	34

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Garnet yapısı içinde koyu siyah küreler oksijen atomlarını, çizgili küre tetrahedral bölgeyi (D), beyaz küre oktahedral bölgeyi (A), noktalı küre dodekahedral bölgeyi (C) göstermektedir	39
3.2 Garnet yapısı.....	40
3.3 GSGG kristaline ait birim hücrenin dörtte biri.....	44
4.1 Soğurma spektrometresinin şematik gösterimi.....	46
4.2 Farklı iki açıdan Fotoluminesans sistemi.....	47
4.3 a) Kapalı devre helyum soğutucu, b) Örnek odası.....	49
4.4 Kuvars fırın.....	50
4.5 Monokromatörün kalibrasyon eğrisi.....	51
4.6 Osiloskop veya box-car ın giriş direnci ile yük direncinin paralel konumu.....	52
4.7 Düşük sıcaklıklarda (25-300 K) lüminesans ölçümleri için blok şema.....	56
4.8 Yüksek sıcaklıklarda (300-800 K) lüminesans ölçümleri için blok şema.....	57
4.9 Zamana Bağlı lüminesansa ait zamanlama grafikleri.....	58
5.1 Garnet içindeki Cr^{+3} iyonunun enerji seviyeleri.....	62
5.1.1 YAG: Cr^{+3} kristalinin 300 K de alınan optiksel soğurma spektrumu.....	63
5.1.2 YAG: Cr^{+3} kristalinin 25-800 K sıcaklık aralığındaki emisyon spektrumları.....	64
5.1.3 YAG: Cr^{+3} kristalinin 25-800 K sıcaklık aralığındaki lüminesans spektrumları.....	65
5.1.4 YAG: Cr^{+3} kristalinin 25 K sıcaklığında R çizgileri bölgesinde emisyon spektrumu.....	66
5.1.5 YAG: Cr^{+3} kristalinin R çizgilerinin yarı genişliğinin sıcaklığa bağlılığı.....	67

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.1.6 YAG:Cr ⁺³ kristalinin R çizgilerinde sıcaklık artışı ile a) Dalgaboyunun, b) Sıcaklığın fonksiyonu olarak gözlenen termal kayma.....	68
5.1.7 YAG:Cr ⁺³ kristalinin 25 K sıcaklığında (a,b) Zamana bağlı lüminesans spektrumları (c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.....	70
5.1.8 YAG:Cr ⁺³ kristalinin 77 K sıcaklığında (a,b) Zamana bağlı lüminesans spektrumları (c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.....	71
5.1.9 YAG:Cr ⁺³ kristalinin 300 K sıcaklığında (a) Zamana bağlı lüminesans spektrumları (c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.....	72
5.1.10 YAG:Cr ⁺³ kristalinin farklı sıcaklıklarda R ₁ çizgisinin şiddetinin, yan bantda bulunan en baskın pikin şiddetine oranı.....	73
5.1.11 YAG:Cr ⁺³ kristalinin a) R çizgilerinin ve geniş bandın, b) R çizgilerinin altında kalan alanların oranlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	74
5.1.12 YAG:Cr ⁺³ kristalinin a)25 K, b)130 K, c)160 K, d)200 K, e)300K ve f)600K sıcaklıkları için farklı dalgaboylarında alınan bozunma eğrileri.....	76
5.1.13 YAG:Cr ⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve yan bandın yaşam süresinin sıcaklığa bağlılığı.....	78
5.1.14 YAG:Cr ⁺³ kristalinin ² E seviyesinin yaşam süresinin sıcaklığa bağlılığı.....	79
5.2.1 GGG:Cr ⁺³ kristalinin 300 K de alınan optiksel soğurma spektrumu.....	81
5.2.2 GGG:Cr ⁺³ kristalinin 25-500 K sıcaklık aralığındaki emisyon spektrumları.....	82
5.2.3 GGG:Cr ⁺³ kristalinin 25-700 K sıcaklık aralığındaki lüminesans spektrumları.....	83

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.2.4 GGG:Cr ⁺³ kristalinin 25 K sıcaklığında R çizgileri bölgesinde emisyon spektrumu.....	84
5.2.5 GGG:Cr ⁺³ kristalinin R çizgilerinde sıcaklık artışı ile a) Dalgaboyunun, b) Sıcaklığın fonksiyonu olarak gözlenen termal kayma.....	85
5.2.6 GGG:Cr ⁺³ kristalinin R çizgilerinin yarı genişliğinin sıcaklığa bağlılığı.....	86
5.2.7 GGG:Cr ⁺³ kristalinin 25 K sıcaklığında (a,b) Zamana bağlı lüminesans spektrumları (c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.....	88
5.2.8 GGG:Cr ⁺³ kristalinin 77 K sıcaklığında (a,b) Zamana bağlı lüminesans spektrumları (c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.....	89
5.2.9 GGG:Cr ⁺³ kristalinin 300 K sıcaklığında (a) Zamana bağlı lüminesans spektrumları (c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.....	90
5.2.10 GGG:Cr ⁺³ kristalinin farklı sıcaklıklarda R ₁ çizgisinin şiddetinin, yan bantda bulunan en baskın pikin şiddetine oranı.....	91
5.2.11 GGG:Cr ⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve geniş bandın altında kalan alanların oranlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	92
5.2.12 GGG:Cr ⁺³ kristalinin a)25 K, b)130 K, c)300K ve d)550K sıcaklıkları için farklı dalgaboylarında alınan bozunma eğrileri.....	94
5.2.13 GGG:Cr ⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve yan bandın yaşam süresinin sıcaklığa bağlılığı.....	96
5.2.14 GGG:Cr ⁺³ kristalinin ² E seviyesinin yaşam süresinin sıcaklığa bağlılığı.....	97

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.3.1 GSGG:Cr ⁺³ kristalinin 300 K de alınan optiksel soğurma spektrumu.....	102
5.3.2 GSGG:Cr ⁺³ kristalinin 25-800 K sıcaklık aralığındaki emisyon spektrumları.....	103
5.3.3 GSGG:Cr ⁺³ kristalinin 25-700 K sıcaklık aralığındaki lüminesans spektrumları; a) R çizgileri bölgesinde b) bütün emisyon bölgesinde.....	104
5.3.4 GSGG:Cr ⁺³ kristalinin 25 K sıcaklığında R çizgileri bölgesinde emisyon spektrumu.....	105
5.3.5 GSGG:Cr ⁺³ kristalinin R çizgilerinin yarı genişliğinin sıcaklığa bağlılığı.....	106
5.3.6 GSGG:Cr ⁺³ kristalinin 25 K sıcaklığında (a,b) Zamana bağlı lüminesans spektrumları (c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.....	107
5.3.7 GSGG:Cr ⁺³ kristalinin 77 K sıcaklığında (a,b) Zamana bağlı lüminesans spektrumları (c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.....	108
5.3.8 GSGG:Cr ⁺³ kristalinin 300 K sıcaklığında (a) Zamana bağlı lüminesans spektrumları (c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.....	109
5.3.9 GSGG:Cr ⁺³ kristalinin farklı sıcaklıklarda R ₁ çizgisinin şiddetinin, yan bantda bulunan en baskın pikin şiddetine oranı.....	110
5.3.10 GSGG:Cr ⁺³ kristalinin a) geniş bandın b) R çizgilerinin altında kalan alanların oranlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	111
5.3.11 GSGG:Cr ⁺³ kristalinin a)25 K, b)130 K, c)300K ve d)500K sıcaklıkları için farklı dalgaboylarında alınan bozunma eğrileri.....	112
5.3.12 GSGG:Cr ⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve yan bandın yaşam süresinin sıcaklığa bağlılığı.....	113

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.4.1 CMYGG:Cr ⁺³ kristalinin 300 K de alınan optiksel soğurma spektrumu.....	115
5.4.2 CMYGG:Cr ⁺³ kristalinin 25-300 K sıcaklık aralığındaki emisyon spektrumları.....	116
5.4.3 CMYGG:Cr ⁺³ kristalinin farklı sıcaklıklarda a) 690-706 nm b) 630-870 nm dalgaboyu aralığındaki lüminesans spektrumları....	117
5.4.4 CMYGG:Cr ⁺³ kristalinin R çizgisi bölgesinde sıcaklık artışı ile dalgaboyuna bağlı olarak gözlenen termal kayma.....	118
5.4.5 CMYGG:Cr ⁺³ kristalinin R ve X çizgilerinin yarı genişliğinin sıcaklığa bağlılığı.....	119
5.4.6 CMYGG:Cr ⁺³ kristalinin 25 K sıcaklığında (a) Zamana bağlı lüminesans spektrumları (b) Zamana bağlı şiddet sonuçları.....	120
5.4.7 CMYGG:Cr ⁺³ kristalinin 77 K sıcaklığında a) 690-800 nm b) 680-720 nm dalgaboyunda Zamana bağlı lüminesans spektrumları (c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.....	121
5.4.8 CMYGG:Cr ⁺³ kristalinin 300 K sıcaklığında (a) Zamana bağlı lüminesans spektrumları (c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.....	122
5.4.9 CMYGG:Cr ⁺³ kristalinin farklı sıcaklıklarda R ₁ çizgisinin şiddetinin, yan bantda bulunan en baskın pikin şiddetine oranı.....	123
5.4.10 CMYGG:Cr ⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve geniş bandın altında kalan alanların oranlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	124
5.4.11 CMYGG:Cr ⁺³ kristalinin a)25 K, b)100 K, c)300K ve d)550K sıcaklıkları için farklı dalgaboylarında alınan bozunma eğrileri.....	125
5.4.12 CMYGG:Cr ⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve yan bandın yaşam süresinin sıcaklığa bağlılığı.....	127

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Geçiş metal iyonlarının değerlik değerleri ve elektronik konfigürasyonu.....	11
3.1	Garnet yapıda bulunan elementler.....	41
3.2	YAG kristalinin temel termal ve optik özellikleri.....	43
5.1.1	YAG:Cr ⁺³ kristalinin 25-800 K sıcaklık aralığında R çizgilerinin ve yan bandın üzerinde alınan pik değerleri.....	77
5.2.1	GGG:Cr ⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve yan bandın 25-550 K sıcaklık aralığında alınan pik değerleri.....	95
5.2.2	Işınımlı ve Işınımsız parametreler.....	101
5.3.1	GSGG:Cr ⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve yan bandın 25-700 K sıcaklık aralığında alınan pik değerleri.....	113
5.4.1	CMYGG:Cr ⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve yan bandın 25-700 K sıcaklık aralığında alınan pik değerleri.....	126

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Z	Atom numarası
D_q	Kristal alan parametresi
B, C	Racah parametreleri
ΔE	Enerji farkı
A_{vib}	Vibronik geçiş olasılığı
A_{sf}	Sıfır-fonon çizgileri geçiş olasılığı
A_{top}	Toplam geçiş olasılığı
A_{nr}	Işınımsız geçiş olasılığı
I_0	Sıfır-fonon çizgisinin şiddeti
τ	Yaşam süresi
$\mathbf{k}$	Dalga vektörü
H_{FI}	Serbest iyon Hamiltoniyeni
H_L	Örgü Hamiltoniyeni
H_{CF}	Kristal alan Hamiltoniyeni
H_0	Her bir elektronun elektrostatik etkileşimi içeren Hamiltoniyen
H_C	Doldurulmamış kabuktaki elektronlar arasındaki elektrostatik etkileşimleri içeren Hamiltoniyen
H_{SO}	Spin-yörünge etkileşimini içeren Hamiltoniyen
ϕ_n	n. titreşimsel seviyeye eşlik eden dalgafonksiyonu
ϕ_m	m. titreşimsel seviyeye eşlik eden dalgafonksiyonu
P_i	Bir elektronun i. titreşimsel enerji seviyesini işgal etme olasılığı
k_B	Boltzmann sabiti
T	Sıcaklık
$\hbar$	Dirac sabiti
k	Titreşimin kuvvet sabiti
a	Sapma
S_0	Huang-Rhys parametresi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$W_{m,n}$	Franck-Condon faktörleri
c_s	Ses hızı
T_D	Debye Sıcaklığı
Ω	Foton frekansı
N	Uyarılmış durumdaki ışık kaynakları sayısı
A_{21}	Kendiliğinden emisyon sabiti
$N(t)$	t anında uyarılmış durumdaki atom sayısı
$N(0)$	t=0 anında uyarılmış durumdaki atom sayısı
Γ_{rad}	Geçişin ışınlı bozunma sabitidir.
Γ_{nrad}	Işınımsız bozunma sabiti
Γ_{tot}	Toplam bozunma sabiti
QE	Kuantum verimi
V	Elektronların gördüğü potansiyel
Q_i	Normal örgü titreşim modları
$W_{MP}(n)$	n fonon işlemlerinin multifonon bozunma sabiti
$W_{MP}(n-1)$	$n-1$ fonon işlemlerinin multifonon bozunma sabiti
τ_{ir}^{-1}	Işınımlı bozunma olasılığı
τ_{iv}^{-1}	Vibronik bozunma olasılığı
τ_{inr}^{-1}	Işınımsız bozunma olasılığı
$I_i(\lambda)$	λ dalga boylu gelen demetin şiddeti
$I_0(\lambda)$	λ dalga boylu çıkan demetin şiddeti

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$\alpha(\lambda)$	λ dalgaboyu için maddenin soğurma katsayısı
L	Örneğin kalınlığı
OD	Optiksel yoğunluk
$\frac{1}{\tau_{rad}}$	Işınımlı bozunmanın olasılığı
$\frac{1}{\tau_{non-rad}}$	Işınımsız bozunmanın olasılığı

Kisaltmalar

YAG	İtriyum Alüminyum Garnet
GGG	Gadolinyum Galyum Garnet
GSGG	Gadolinyum Skandiyum Galyum Garnet
CMYGG	Germanyum Garnet
YAG:Cr	Krom katkılanmış İtriyum Alüminyum Garnet
GGG:Cr	Krom katkılanmış Gadolinyum Galyum Garnet
GSGG:Cr	Krom katkılanmış Gadolinyum Skandiyum Galyum Garnet
CMYGG:Cr	Krom katkılanmış Germanyum Garnet
ESR	Elektron Spin Rezonans
EP	Elektron-fonon çiftlenimi

1. GİRİŞ

1.1 Genel Bakış

Eser miktarda Krom iyonu ile katkılandırılmış garnet kristaller olası lazer uygulamalarında kullanılan katı malzemelerdir. Oktahedral bölgelerde bulunan Cr^{+3} iyonu dalgaboyu ayarlanabilir (tunable) lazer çıkışını kırmızı ve NIR (Yakın Kızıl Ötesi) spektral bölgesinde değiştirebilen aktif lazer merkezi olarak görev yapar ve nadir toprak iyonlu lazer maddelerinde de enerji donörü olarak rol oynar (Hömmereich and Bray, 1995).

Cr^{+3} iyonu için konak malzemeler içinde en önemli sınıf oksit garnetlerdir. Garnet kristalleri $\text{C}_3\text{A}_2\text{D}_3\text{O}_{12}$ kimyasal formülüne sahiptir. Burada C; örgü içinde dodekahedral bölgeleri, A; oktahedral bölgeleri ve D; tetrahedral bölgeleri temsil eder. C bölgeleri İtiryum (Z=39), Lantan (Z=57), Gadolinyum (Z=64) gibi nadir toprak iyonları ve Lutenyum (Z=71) gibi +3 değerlikli büyük iyonlar tarafından, A ve D bölgeleri Alüminyum (Z=13), Galyum (Z=31), ve Skandiyum (Z=21) gibi küçük iyonlar tarafından işgal edilirler (Hömmereich and Bray, 1995; Yamaga ve arkadaşları, 1993).

Cr^{+3} safsızlıkları çoğunlukla oktahedral A bölgelerinde bulunan elementlerin konumlarını işgal eder. Bu bölgeler [111] yönü boyunca zayıf trigonal değişime maruz kalır. Bu durumda A bölgesinin inversiyon simetrisi korunabilir veya kaybolabilir. İnversiyon simetrisinden dolayı optik olarak aktif $3d^3$ elektronik konfigürasyonu için elektrik-dipol geçişler parite yasaklıdır (Struve and Huber, 1985). Fakat Cr^{+3} iyon seviyelerinin kristalin asimetric titreşim modları ile çiftlenimi, sıfır-fonon çizgileri manyetik dipol karakterlerini korurken elektrik dipol fonon-destekli geçişlere izin verebilir.

Garnetin kimyasal kompozisyonunu değiştirerek, Cr^{+3} iyonuna etki eden kristal alan şiddetini sistematik olarak değiştirmek ve dolayısı ile lüminesans özelliklerini etkilemek mümkündür. Bu tezde dört farklı kristal yapıya sahip sistem incelenmiştir: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{+3}$ (YAG:Cr), $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{+3}$ (GGG:Cr), $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{+3}$ (GSGG:Cr) ve $\text{CaMg}_2\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{+3}$ (CMYGG:Cr).

Cr^{+3} iyonunun bu kristallerdeki enerji seviye diyagramı $^4\text{T}_1$ ve $^4\text{T}_2$ olarak adlandırılan iki geniş bant, bu bantların altında birbirine yakın R_1 ve R_2

seviyelerinden oluşan 2E bandı ve 4A_2 taban durumundan oluşur. Kristal alan şiddetine bağlı olarak Cr^{+3} iyonunun en düşük ışıma seviyesi 4T_2 veya 2E seviyeleridir. $\Delta[E(^4T_2)-E(^2E)]$ enerji farkı kristal alan şiddetine bağlıdır ve emisyon üzerinde güçlü bir etkisi vardır.

YAG:Cr, GGG:Cr, GSGG:Cr ve CMYGG:Cr kristalleri için düşük sıcaklıklarda Cr^{+3} iyonuna etki eden kristal alan şiddeti kuvvetliden zayıfa doğru değişir (Yamaga ve arkadaşları, 1992). Kristal alan şiddetinin bu farklılığı artan örgü sabitleri (YAG, GGG ve GSGG kristalleri için sırası ile 1.201, 1.2384 ve 1.2567 nm) ile de ilişkilidir (Monteil ve arkadaşları, 1990). Örgü sabitlerindeki değişim oktahedral bölgedeki Cr^{+3} iyonu ve en yakın komşu altı O^{2-} iyonu arasındaki mesafenin değişimini temsil eder. Bu mesafe Cr^{+3} iyonu için oktahedral kristal alan şiddetini belirler (Yamaga ve arkadaşları, 1989).

Lazer etkisi geniş bant emisyonu veren 4T_2 ile 4A_2 geçişine veya R çizgisi ile sonuçlanan 2E ile 4A_2 geçişine dayalıdır. 2E seviyesi lazer ışığı üretimine direkt olarak katılmasa da 4T_2 seviyesine katkıda bulunur. Bu nedenle $\tau(^2E)/\tau(^4T_2)$ oranı dalgaboyu ayarlanabilir lazer kristalleri için çok önemli bir parametredir (Zundu and Yidong, 1992).

Bu tezde çalışılan kristallerin lüminesansı 400-500 nm bölgesinde bulunan 4T_1 bandı pompalanarak elde edilmiştir. Bu durumda 4T_2 geniş bandından ve R_1 ve R_2 seviyelerinden gelen bir emisyon oluşur.

Enerji seviyeleri başlıca elektrostatik etkileşim (B ve C iki Racah parametresi ile temsil edilir) ve kristal alan şiddeti (Δ ile temsil edilir) ile tespit edilir. Kristal alan şiddetini değerlendirme kriteri Dq kristal alan parametresinin, B Racah parametresine oranı ile bulunan değerdir (Dq/B). Cr^{+3} iyonu için, 2.3 Dq/B değeri orta dereceli kristal alan şiddetine karşılık gelmek üzere konak kristal örgüsü için bu değer üstü yüksek, altı ise düşük kristal alan şiddetini belirtir (Fabeni ve arkadaşları, 1991)

Krom ile eser miktarda katılanmış garnet kristaller araştırmaların konusu olmuş ve olmaya devam etmektedir. Yüksek basınç lazeri, Floresans Çizgi daraltma-Zeeman, Raman, EPR, ESR, Lüminesans spektroskopisi teknikleri ve teorik çalışmalar Krom katkılı garnet kristallerde gerçekleştirilmiştir (Monteil ve arkadaşları, 1990; Monteil, 1990; Zundu and Yidong, 1992; Wood ve arkadaşları,

1963; Wall ve arkadaşları, 1971; Hehir ve arkadaşları, 1974; Denisov ve arkadaşları, 1986; Bray, 2001; Zhang and Grattan, 1994; Vink and Meijerink, 2000; O'Donnell ve arkadaşları, 1989; Donnelly ve arkadaşları, 1988; Morrison ve arkadaşları, 1991; Halperin ve arkadaşları, 1979; Padlyak ve arkadaşları, 2003; Wosik and Butashin, 1986; Lewis, 1992; Gao ve arkadaşları, 1992).

Bu çalışmaların büyük bir kısmı düşük sıcaklıkta tamamlanmıştır. Bu çalışmada Krom katkılı garnet kristallerin spektral özellikleri düşük sıcaklıklardan başlayıp 800 K sıcaklığına kadar genişletilerek incelenmiştir. İncelenen başlıca konular:

- 1) 4T_2 seviyesinin lüminesans sonuçlarına katkısı,
- 2) Darbeli uyarma ölçüm sonuçlarında etkili olan mekanizma,
- 3) Farklı iyon merkezlerinin varlığının etkileri,
- 4) Konak örgünün elektron-fonon çiftlenimi üzerindeki etkisidir.

2E ve 4T_2 seviyelerinin doluluk oranları sıcaklığa bağlı olduğu için, son madde yukarıda verilen 1 ve 2 nolu maddeler üzerinde önemli bir rol oynamaktadır.

Elektron-fonon çiftlenimi (EP) konak örgüye ait elektronik geçişler ile fononlar arasındaki etkileşimdir. Bu etkileşim birkaç farklı yolla incelenebilir. Bunlar içinde üç tanesi burada açıklanacaktır. İlk metod A_{vib} vibronik geçiş olasılığının hesaplanmasıdır. Bu olasılık τ yaşam süresinin ve sıfır-fonon çizgileri ile vibronik çizgiler arasındaki şiddet dağılımının ölçümü ile kararlaştırılır. R değeri, $R = I_{vib}/I_{sf} = A_{vib}/A_{sf}$ oranı ile A_{top} toplam geçiş olasılığı, $A_{top} = A_{sf} + A_{vib} + A_{nr} = 1/\tau$ ile tanımlanır. Burada A_{vib} , vibronik geçiş olasılığı, A_{sf} , sıfır-fonon çizgileri geçiş olasılığı ve A_{nr} , ışıınımsız geçiş olasılığıdır. Eğer ışıınımsız geçiş olasılığı ihmal edilirse, vibronik olasılık $A_{vib} = R/\{\tau(1+R)\}$ denklemi ile verilir (Vink ve Meijerink, 2000 (I); Wood ve arkadaşları, 1963).

EP çiftlenimini tespit etmek için diğer iki metod sıcaklığa bağlı olarak çizgi genişliğindeki ve spektral kaymadaki artışın hesaplanmasını içerir. Yüksek sıcaklıklarda spektral çizgilerin genişlemesi, başlangıç ve son seviyeler arasında birkaç farklı fonon aşamalı işlemlerin τ yaşam süresinin ksalmasına sebep olduğu ve ΔE enerji geçişinin büyük ölçüde belirsizliğe sahip olduğu anlamına gelir (Vink ve Meijerink, 2000 (II)).

1.2 Tezin Amacı

Bu tez Krom iyonunun dalgaboyu ayarlanabilir lazer sistemleri için büyük öneme sahip bir kristal sınıfında katkı olarak kullanılması ile elde edilen fonon-destekli elektronik (vibronik) emisyon çalışmalarını içermektedir. Bu tür bir çalışma Krom iyonunun oktahedral koordinasyona sahip bölgelere yerleştiği uygun oksit kristallerin spektroskopik incelemesini ve bu sistemlerin kristal alan şiddeti ve simetrisi ile spektral karakteristikleri arasındaki ilişkiyi içerir.

Bu tezin önemi örgü titreşim modlarının frekans dağılımına ve spektral çıktının kristal alan şiddetine bağlılığına ilişkin sağlayacağı bilgi üzerine kuruludur. Elde edilen bilgiler bu kristallerin dalgaboyu değiştirilebilir lazer olarak kullanılabilme olasılığını belirler. Lazer emisyonunun geniş spektral bant üzerinde değişim olasılığı bu materyalleri bilimsel araştırmalarda, ilaç uygulamalarında, test ve ölçüm tekniklerinde ve ultra hızlı lazer darbeleri üretiminde iyi birer aday yapmaktadır (Küçük, 2001).

Eser miktarda Krom katkılanmış oksit kristallerin lüminesans spektrumları sıcaklığa kuvvetlice bağlıdır. Spektrum tipik olarak R çizgisi denilen iki yakın çizgi ve buna eşlik eden sıcaklık arttıkça artan geniş bandlara sahiptir. Bu yan bantlar optikçe aktif iyonun radyasyon alanı ile ve dinamik kristal alan tarafından sağlanan termal örgü titreşimleri ile eş zamanlı (simultane) etkileşimine dayanarak analiz edilebilir (Di Bartolo, 1968). Bu etkileşimden dolayı ortaya çıkan ikinci mertebeden etkileşimler **vibronik** adını alır ve bir veya daha fazla fononun soğurma veya emisyonunu içerir.

Kristalin bütün bileşenleri termal titreşimlere maruz kalır ve dolayısı ile optikçe aktif iyonun çevresi ile etkileşimi zamana bağlıdır. Titreşimler elektronik geçişe eşlik eden frekansı modüle ederler. Optikçe aktif iyonun düşük sıcaklık lüminesans spektrumunda gözlenen R çizgileri modüle edilmeyen frekanslara karşılık gelir, yan bant ise modülasyon etkisi ile oluşmuştur. Vibronik etkileşimleri ele alırken yararlı bir yaklaşım mükemmel (ideal) örgü ile titreşimsel pikleri modüle etmek ve pertürbasyon etkisini ihmal etmektir.

Katkı iyonunun varlığı sistemin öteleme (translational) simetrisini bozduğu için vibronik geçişlerde örgü modlarına ait $\mathbf{k}$ dalga vektörlerinin aktif olması gibi bir ön şart yoktur. Bu sebeple yan bantlar seçim kuralları ile katılımına izin

verilen veya bölgesel pertürbasyon etkileri ile değiştirilen (modifiye edilen) örgü modlarının frekans dağılımını yansıtır. Seçim kuralları oktahedral koordinasyonda çok fazla kısıtlayıcı olmadığı için ve pertürbasyon etkileri de çok zayıf olduğu için, prensip olarak vibronik yan bant katı içinde fonon dağılımı ve sistemin dinamik davranışı hakkında çok değerli bilgiler verebilir.

Bu çalışmada lüminesans spektroskopisi yöntemleri Krom katkılanmış oksit kristallerde kullanılmıştır. Çalışmanın temel amacı dört garnet kristaline (İtriyum Aluminyum Garnet (YAG), Gadolinyum Galyum Garnet (GGG), Gadolinyum Skandiyum Galyum Garnet (GSGG) ve Germanyum Garnet (CMYGG)) katkılanmış Cr^{+3} iyonunun emisyonunun ve darbeli uyarma ölçüm sonuçlarının sıcaklığa ve konak kristale bağlılığını incelemektir. YAG, GGG ve GSGG için sıcaklık çalışmaları 700 K değerine kadar genişletilmiştir. Daha önce literatürde yer almayan CMYGG kristali için 25 ile 700 K sıcaklıkları arasında emisyon spektrumları ve darbeli uyarma ölçümleri sunulmaktadır.

1.3 Tez Düzeni

Hazırlanan tez altı bölümden oluşmaktadır.

Bölüm 1 Çalışmanın amacı ayrıntılı bir şekilde açıklanmaktadır.

Bölüm 2 Lüminesans, kristal içindeki geçiş metal iyonları ve spektral özellikleri gibi temel kavramlar hakkında ayrıntılı teorik bilgi verilmektedir.

Bölüm 3 Bu çalışmada kullanılan ve spektroskopik özellikleri geniş bir sıcaklık aralığında araştırılmış olan garnet kristaller tanıtılmış, yapıları ve simetriteri hakkında bilgi verilmiştir.

Bölüm 4 Boston Üniversitesi (Boston College) Spektroskopi Laboratuvarında bulunan ve bu tezde kullanılan fotolüminesans ve optiksel soğurma sistemlerinin kurulumu ve çalışma prensipleri ayrıntılı bir şekilde verilmektedir.

Bölüm 5 Deneysel ölçümler sunulmuş ve sonuçlar tartışılmıştır.

Bölüm 6 Yapılan çalışmanın sonucunda elde edilen sonuçlar özetlenmiş ve gelecekte yapılabilecek çalışmalar hakkında bazı önerilerde bulunulmuştur.

2. LÜMINESANS TEORİSİ

2.1 Lüminesans Nedir?

Enerji soğuran bir madde iki şekilde ışık kaynağı haline dönüşebilir:

- 1) Soğurulan enerji düşük kuantum enerjili ısıya dönüşerek madde içine nüfuz eder daha sonra termal radyasyon olarak yayılır (ışırma yapar).
- 2) Soğurulan enerji, atomların yüksek kuantum enerjisi gibi kısmi lokalizedir ve daha sonra lüminesans adı da verilen bir ışıma yapar.

Bu iki ışıma arasındaki fark şu şekilde özetlenebilir:

- 1) Termal radyasyonun nitelik ve niceliği maddenin yapısından ziyade öncelikle sıcaklığa bağlıdır.
- 2) Lüminesans radyasyonunun nitelik ve niceliği kuvvetli bir şekilde ışıma yapan maddenin yapısına bağlıdır.

Bu nedenle, lüminesans inceleme sonuçları madde yapısı ile yakından ilgilidir (Vij, 2006).

Özellikle görünür bölgede ışık yayabilen maddeler ve cisimler **lüminesant madde** adını alır. Elektron veya ışın demeti malzemenin üzerine geldiğinde, bir kısım enerjisi soğurulabilir ve bu enerji genellikle kısa bir süre içinde ışık olarak geri verilir. Bu işlem **lüminesans** olarak bilinir. Lüminesans aslında katı içindeki atom ve moleküllerin elektronik geçişlerini içerir. Lüminesans, uyarılmış bir atom veya molekülün temel haline dönerken bir ışık kuantumu yayımlamasıyla meydana gelir.

- Uyarma mor ötesi ışın (UV), kızıl ötesi ışın (IR), X-ışını, γ -ışını, elektronlar, elektrik alan...vs ile yapılır.
- Yayılan ışığın dalgaboyu ışıma yapan maddenin cinsine bağlıdır.
- Işıma aktivatör olarak görev yapan safsızlık atomunun karakteristik özelliğine bağlıdır.

Konak örgüde bulunan safsızlık atomları (aktivatör) veya yapısal kusurlar maddenin yasak bandında farklı enerji durumları oluşturur. Bu kusurlara **lüminesans merkezleri** denir. Bazı malzemelerde bulunabilecek olası lüminesans merkezleri arasında: geçiş metal elementleri (Mn^{+2} , Cr^{+3} , Fe^{+3} ,...), nadir toprak

elementleri (Tb^{+3} , Eu^{+3} ,...), ağır metaller (Pb^{+2} , Tl^{+} ,...), elektron-boşluk merkezleri (S^{-2} , O^{-2} , F^{-} merkezleri) ve örgü kusurları yer alır.

Lüminesant merkezler katı içinde lokalize ve lokalize olmayan olmak üzere iki gruba ayrılır. İlk grup için soğurma ve emisyon işlemleri katı içinde uzaysal olarak belirli bölgelere lokalize olmuş optikçe aktif merkezlerin kuantum durumları ile ilgilidir. İkinci grup için ise bu işlemler katının tamamının kuantum durumları ile ilgilidir.

Lokalize lüminesant merkezler belirli bir merkeze eşlik eden durumlar arasında ışınlı geçişlerin meydana geldiği lüminesant sistemleri içerir. Lokalize lüminesant merkezlerin en önemli sınıfı çoğunlukla iyonik yalıtkan maddelere katılanan geçiş metal ve nadir toprak iyonlarıdır. Bu sistemlerin lüminesans özellikleri katkı iyonuna ve konak kristale bağlıdır. Lokalize merkezler sınıfına diğer bir örnek ise katı içindeki kusurlardır. Böyle bir merkeze örnek olarak boş örgü bölgesinde tuzaklanan elektron gösterilebilir. Bu tuzaklar genelde optik bölgede soğurma gerçekleştirerek kristale rengini verir dolayısı ile **renk merkezleri** olarak anılır.

Lokalize optikçe aktif merkezler için konak malzemeler geniş bant boşluğuna (genellikle > 6 eV) sahip iyonik katılardır. Geniş bantlar konak kristali şeffaftan görünür renkli bir kristale çevirir ve elektronların boşluğu termal olarak köprülemelerini engeller. Böylece katılanmamış konak malzeme optikçe ve elektrik olarak nötrdür. En çok rastlanılan konak malzemeye örnek olarak alkali halojenler, oksitler, kloritler, florürler, tugstatlar, fosfatlar ve garnetler verilebilir. Bu çalışmada geçiş metal iyonu Krom ile katılanmış bazı garnet kristaller incelenmiştir.

Lüminesans işlemleri maddenin UV, X-ışını, γ -ışını, elektronlar, elektrik alan, alfa parçacıkları veya kimyasal reaksiyonlarda serbest bırakılan enerji ile uyarılması ile başlar. Uyarma adımıyla sonra elde edilen sonuçlar uyarma metoduna bağlı olarak tarihsel olarak kategorize edilmiştir. Örneğin; X-ışını lüminesansı, elektrolüminesans, radyolüminesans, vb... gibi. Bu tez kapsamında ışık ile uyarma sonucu spektrumun optik bölgesinde elde edilen lüminesans çeşidi olan fotolüminesans çalışılmıştır. Malzemenin uyarılması görünür veya mor ötesi ışığın soğurulması ile oluşuyorsa bu ışıma **fotolüminesans** denir. Fotolüminesant boya güvenlik ve emniyet sistemlerinin bir parçası olarak

kullanılır. Ayrıca çeşitli doğal afetlerde veya terör saldırılarında elektrik kesilmesi gibi olası karanlık durumlarda acil çıkışları göstermek, belirli bir ışık oluşturmak ve benzeri gibi durumlarda kullanılmaktadır.

Uyarmanın çeşidine veya sistemin yapısına bakılmaksızın genel anlamı ile lüminesant sistem uyarıldıktan sonra hiçbir dış etki olmaksızın yalnız bırakılırsa **kendiliğinden (spontane)** bir ışıma yapabilir.

2.2 Lüminesansın Tarihsel Gelişimi

Lüminesans çok eski zamanlardan beri bilinen bir terim olmuştur. Denizdeki bakteriler bozunan organik maddeler, ateş böcekleri gibi parlak organizmaların varlığı hep insanları meraklandırmış ve yüzyıllarca insanları etkilemiştir.

- İlk kez M.Ö 1200-1100 yıllarında Çince şiir kitabında (Shih-Ching) ateş böceklerinden bahsedilmiştir.
- M.Ö 384-322 yıllarında Aristo balıktan yayımlanan ışıktan söz etmiştir.
- 1603 yılında İtalyan simyacı Vincenzo Cascariolo Bologna yakınındaki Padermo dağında bariti bulmuş (gümüşü beyaz taş) 'Bologna' taşı olarak adlandırılan taşı toz halindeyken ısıtmış ve bir gece boyunca ışık yaydığını görmüştür. Cascariolo bilimsel bir amaçla değil fakat filozof taşı olarak ta adlandırılan taşın herhangi bir metali altına çevirmesini ummuştur. Bu taşta pek çok isim verilmiş, en son fosfor denilmiştir. Sonradan bu terim bütün diğer katı ve sıvı lüminesant maddeler için kullanılmıştır.
- 1852 yılında İngiliz Fizikçi Stokes floritin (CaF_2) mavi ışık altında sarı emisyon verdiğini gözlemiştir. Stokes bu olayı tanımlamıştır. Stokes kanununa göre yayılan ışığın dalga boyu, uyarıcı radyasyonun dalga boyundan daha uzundur.

2.3 Katı İçindeki İyonun Hamiltoniyeni

Katı içinde optikçe aktif iyonun Hamiltoniyeni aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$H = H_{FI} + H_L + H_{CF} \quad (2.1)$$

Burada H_{FI} , H_L ve H_{CF} sırası ile serbest iyon, örgü ve kristal alan etkileşimlerini temsil eden Hamiltoniyenlerdir. Serbest iyon Hamiltoniyeni, H_{FI} , iyon içindeki bütün elektrik ve manyetik etkileşimleri içerir. Çok fazla elektrona sahip atomlar için geçersizdir. Bu terim yalnızca önemli etkileşimler düşünülerek aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$H_{FI} = H_0 + H_C + H_{SO} \quad (2.2)$$

H_0 elektronların kinetik enerjisini ve çekirdek ve diğer elektronlardan dolayı ortalama potansiyele (küresel simetrik) sahip her bir elektronun elektrostatik etkileşimini içerir. Bütün valans elektronları aynı potansiyele maruz kaldığı için belirli bir düzene karşılık gelen H_0 ın özdeğerleri dejeneredir.

H_C doldurulmamış kabuktaki elektronlar arasındaki elektrostatik etkileşimlerden sorumludur. Bu etkileşim taban konfigürasyonunu farklı spektral terimlere ayırır. S ve L genel değerlerine sahip enerji seviyeleri örnek olarak verilebilir. Bu terimler ^{2S+1}L notasyonu kullanılarak tanımlanır. L, S, L_Z ve S_Z hepsi H_C ile iletişim halindedir. Bu nedenle kuantum sayıları (sırası ile L, S, M_L ve M_S) geçerlidir. Enerji durumları M_L ve M_S den bağımsızdır dolayısı ile $(2L+1)(2S+1)$ kadar dejeneredir.

Nadir toprak iyonları için H_{SO} , spin-yörünge terimi, H_{CF} kristal alan etkileşiminden sonra ikinci önemli etkileşimdir. Bu nedenle zayıf kristal alan terimi denilir. Geçiş metal iyonları için H_{CF} , H_{SO} den daha büyüktür. Hem orta hem de kuvvetli alan için geçerlidir (Vij, 2006).

2.4 Kristal İçindeki Geçiş Metal İyonları

İlk grup geçiş metal iyonları atom numaraları $Z=21$ (Sc) den $Z=30$ (Zn) kadar değişen elementlerdir. Kristal içindeki geçiş metal iyonlarının optiksel aktivitesi aşağıda verilen taban elektronik konfigürasyonları ile anlaşılabilir:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n = [\text{Ar}] 3d^n \quad (n < 10)$$

Geçiş metal iyonları sınıfı, doldurulmamış d kabuklarına sahip elementlerden oluşur. Katkı olarak kullanılan geçiş metal iyonları yalıtkan kristaller içinde sıklıkla optikçe aktif merkezleri oluşturur. En saf halde metaldirler ve elektrik ve termal özellikleri genellikle metallere benzerdir. Fakat yalıtkanlara katkılındığı zaman bazı benzerlikler daha az gözlenir. Spektroskopik özellikleri belirgin bir şekilde iyon ve konak kristale bağlı olarak değişir.

3d elementleri katı içine katkılандırıldığı zaman değerlikleri konak kristale bağlı olmak üzere, pozitif iyon haline dönüşürler. Dış kabuktaki 4s elektronları iyondan ayrılarak katının anyonlarına yakın bir yere yerleşir. Her bir iyon a it en sık rastlanan değ erlik değ erleri ve kabuk konfigürasyonları Tablo 2.1 de verilmektedir (Vij, 2006).

Tamamlanmamış 3d kabuğ una sahip iyonlar optiksel geçişlerin meydana gelebileceğ i düşük enerji seviyelerine sahiptir. Optikçe aktif 3d elektronları iyon çekirdeğ inin dışında olduğ u için, yakında bulunan iyonların elektrik alanları ile kuvvetli bir şekilde etkileş ir. Kristal alan bölgelerinde $3d^n$ iyonlarının enerji seviyelerini bulmak için, 3d elektronlarının komş u iyonlarla olan etkileş imi hesaba katılmalıdır (Henderson and Imbush, 1988).

Geçiş metal iyonu kristale katkılındığı zaman en dış kabukta bulunan optikçe aktif 3d elektronları doğ rudan örg üye geçerler. Kristal içindeki geçiş metal iyonlarının genellikle çevresinden etkilenmesinin ve geniş spektral bantlar sergilemesinin sebebi budur.

Tablo 2.1 Geçiş metal iyonlarının değerlik değerleri ve elektronik konfigürasyonu (Vij, 2006).

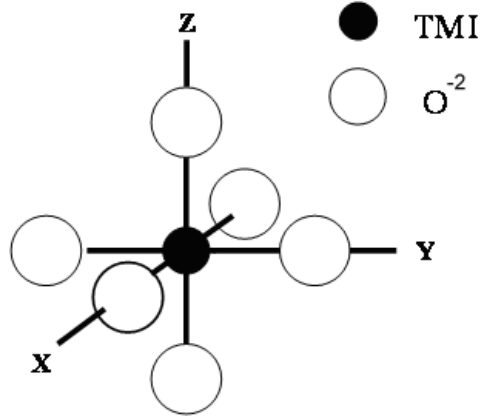
Geçiş Metal İyonları	Elektronik Konfigürasyonu
$\text{Ti}^{+3}, \text{V}^{+4}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$
$\text{V}^{+3}, \text{Cr}^{+4}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$
$\text{V}^{+2}, \text{Cr}^{+3}, \text{Mn}^{+4}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$
$\text{Cr}^{+2}, \text{Mn}^{+3}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$
$\text{Mn}^{+2}, \text{Fe}^{+3}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$
$\text{Fe}^{+2}, \text{Co}^{+3}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$
Co^{+2}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$
Ni^{+2}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$
Cu^{+2}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$

2.4.1 Kristal İçindeki Geçiş Metal İyonlarının Enerji Seviyeleri

Kuantum mekanik sistemlerin, fotonların soğurma veya emisyonu eşliğinde bir enerji durumundan diğerine geçişi **optiksel geçişler** olarak isimlendirilir. Merkezlerdeki optiksel geçişler en dış kabukta bulunan ve kristal alana geçen 3d elektronlarını içerir. Bundan dolayı H_{CF} etkisi, H_{SO} den daha büyüktür ve 3d elektronları arasındaki H_C etkileşimi ile genelde aynı büyüklüğe sahiptir.

En basit geçiş metal iyonunun [TMI] yalnızca bir tane 3d elektronu vardır böylece H_C sıfır olur. Merkezsel alandaki etkileşimden sonraki Hamiltoniyenin en kuvvetli terimi H_{CF} dir.

Garnet yapı içindeki geçiş metal iyonu, birkaç farklı kristal alan simetrisi arasında oktahedral simetrikli bölgelere veya yakınına yerleşir (Şekil 2.1).

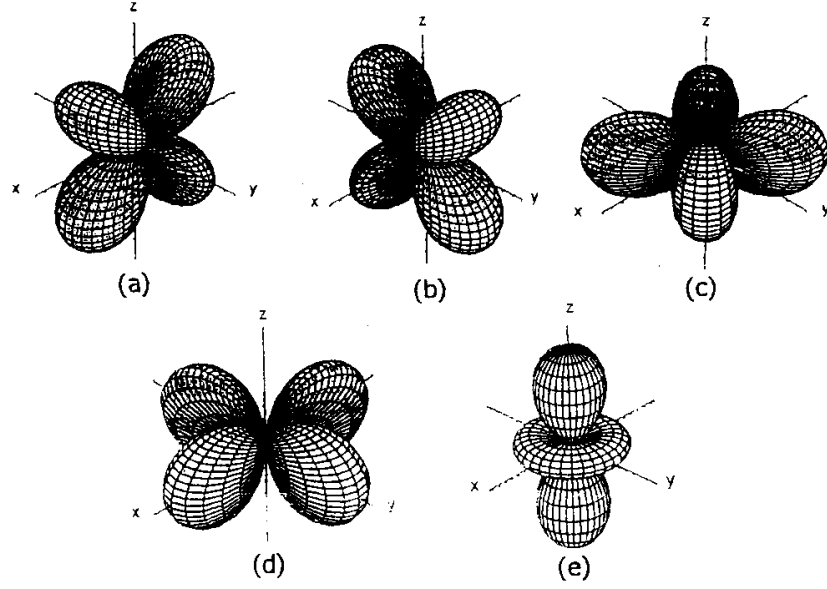


Şekil 2.1 Garnet yapı içindeki oktahedral simetrik bölgelere yerleşen geçiş metal iyonu (Vij, 2006).

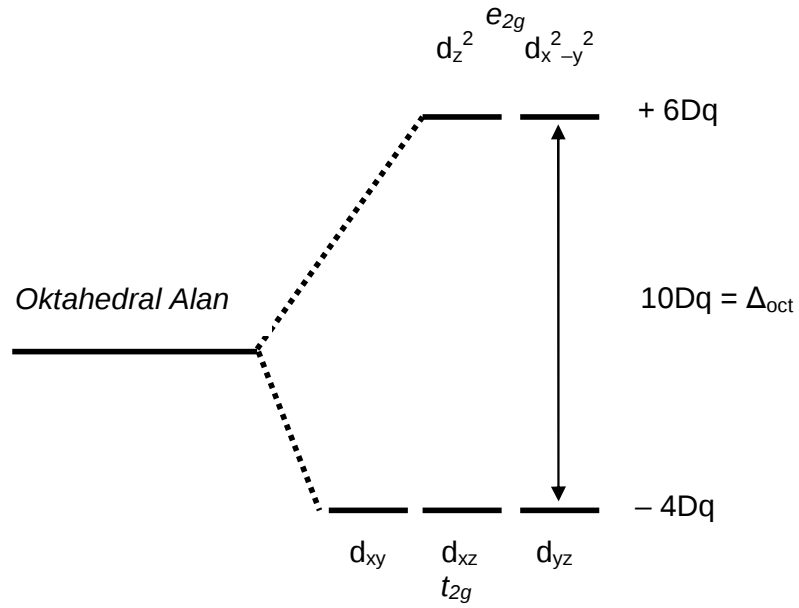
Oktahedral bölgede dalga fonksiyonlarının açısal bileşenleri küresel harmoniklerin lineer kombinasyonlarından oluşur. Şekil 2.2 de eksenler gösterilmiştir. Fonksiyonlar için elde edilen gözlemler aşağıda özetlenmiştir.

1. Dalga fonksiyonları çifttir. Gerçekte her bir dalga fonksiyonu oktahedral alanda bütün simetri operasyonları altında değişmez.
2. d_{xy} , d_{xz} , ve d_{yz} dalga fonksiyonlarının çevredeki iyonlara nazaran hem şekilleri hem de bağıl yönelimleri (oryantasyon) özdeşdir ve aynı enerjiye sahiptir. Bu durumlar t_{2g} olarak isimlendirilir.
3. d_z^2 ve $d_{x^2-y^2}$ dalga fonksiyonları O^{2-} iyonlarına doğru yönelmişlerdir dolayısı ile t_{2g} seviyelerinden daha yüksek etkileşim enerjisine sahiptir. Bu iki seviyenin enerjisi aynıdır. Bu seviyeler e_g olarak isimlendirilir.

Yukarıda verilen 2. ve 3. gözlemlere dayanarak 3d sisteminin iki enerji seviyesi Şekil 2.3 de gösterilmiştir. Oktahedral alan beş kat dejenere d yörüngesini, iki kat dejenere e_g seviyesine ve üç kat dejenere t_{2g} seviyesine böler. t_{2g} ve e_g yörüngeleri arasındaki enerji farkı $10 Dq$ dur. Burada Dq oktahedral alanın şiddetini ölçen bir parametredir. Kübik simetriye sahip bölgedeki geçiş metal iyonu için sistem yine iki enerji seviyesinden oluşur.



Şekil 2.2 Oktahedral bölgedeki 3d sisteminin dalgafonksiyonları. Taban seviyesi dalgafonksiyonları (a) d_{xz} , (b) d_{yz} , ve (c) d_{xy} , olarak ve uyarılmış durumlar (d) d_z^2 ve (e) $d_{x^2-y^2}$ olarak isimlendirilir (Vij, 2006).

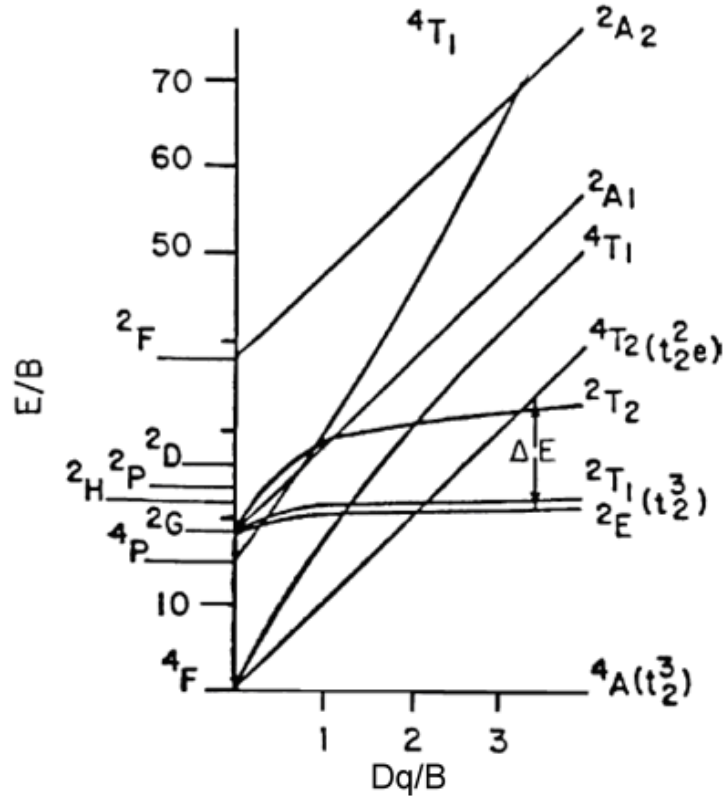


Şekil 2.3 3d sistemi için oktahedral alandan dolayı taban konfigürasyonunun ayrılması (Vij, 2006).

Birden fazla 3d elektronu olması durumunda konfigürasyon etkileşimi, H_C , hesaba katılmalıdır. Önce konfigürasyon etkileşimini, H_C , sonra da kristal alanı hesaba katarsak her bir 3d elektronu ya t_{2g} ya da e_g seviyesini işgal edecektir. Sistemin enerji seviyesi bir elektronlu seviyelerden oluşacaktır.

H_C göz önüne alındığında bir elektronlu durum için seviyeler ayrılır. $3d^2$ sistemi için yeni seviyeler grup teorisi etiketleri ile şu şekilde belirlenmiştir: A_1 , A_2 , E, T_1 , ve T_2 . Sistemin spini paralel veya antiparalel olduğu için toplam spin kuantum sayısı S, 0 veya 1 değerini alır dolayısı ile $2S+1$, sırası ile ya 1 ya da 3 değerini alır. Spini de göz önüne alırsak aşağıda verilen etiketler seviyeleri tanımlar: 1A_1 , 3A_2 , 1E , 3T_1 , 1T_1 , 3T_2 ve 1T_2 . Her bir seviyenin enerjisi kristal alan şiddetine bağlıdır.

Konak kristalin elektrostatik alanı ile 3d elektronlarının etkileşimi ve kristal ortamı ile değişen, serbest iyonun iç kabuk elektronlarıyla etkileşimi, Cr^{+3} iyonunun elektronik enerji seviyelerini belirler. Elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimi iki Racah parametresi B ve C, ile tanımlanır. $\gamma = C/B$ oranının bütün geçiş metal iyon grubu için hemen hemen aynı değere (4.5) sahiptir. E enerjisinin (B ölçü birimi olarak) Dq/B oranı ile nasıl değiştiğini gösteren enerji seviyeleri diyagramı Tanabe ve Sugano tarafından bütün geçiş metal iyonları için çizilmiştir ve kendi isimleri ile anılmaktadır. Tanabe-Sugano diyagramı ile tanımlanan enerji seviyeleri Şekil 2.4 de gösterilmiştir. Düşey eksen de gösterilen 4F , 4P , 2G ve 2F sembolleri serbest Cr^{+3} iyonunun enerji seviyelerine karşılık gelir. Bu diyagram oktahedral kristal alan şiddeti arttıkça serbest iyon enerji seviyelerinin nasıl bölündüğünü göstermektedir. 4A_2 ve 2E seviyeleri arasındaki enerji farkı oktahedral kristal alana bağlıdır. Bu durum bize 4A_2 ve 2E seviyeleri arasındaki geçişlerin keskin çizgilerden oluştuğunu açıklamaktadır. 4A_2 ve 4T_2 (veya 4T_1) arasındaki geçişler kristal alan ile kuvvetli bir şekilde değişmektedir.

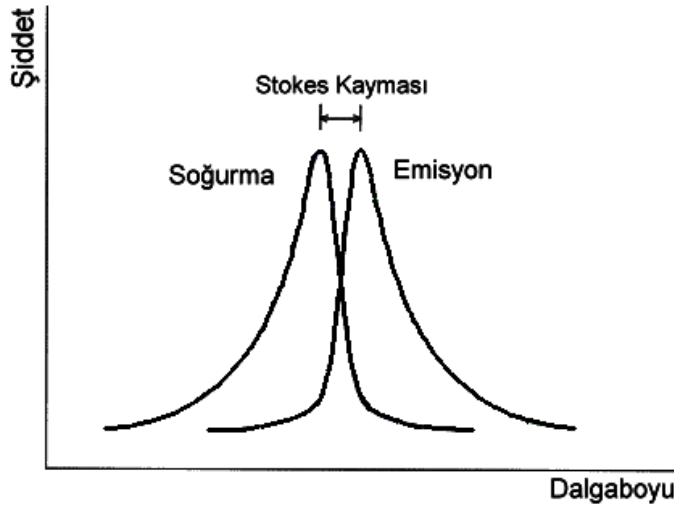


Şekil 2.4 d^3 konfigürasyonuna sahip seviyelerin oktahedral alan ile yarılmaları (Tanabe and Sugano, 1954). E ve Dq enerjileri B iç kabuk elektron enerjisi cinsinden yazılmıştır.

2.4.2 Kristallerdeki Geçiş Metal İyonlarının Spektral Özellikleri

Katı içindeki geçiş metal iyonlarının soğurma ve emisyon spektrumları ara sıra keskin çizgilerin de yer aldığı geniş bantlar sergiler. Geniş bantlar komşu iyonlardan salınan 3d elektronlarından kaynaklanır. Dolayısı ile dalga fonksiyonları yakında bulunan iyonların konumlarına duyarlıdır.

Aynı elektronik geçişin soğurma ve emisyon spektrumları arasında dalgaboyu skalasında **Stokes kayması** denilen bir kayma vardır (Şekil 2.5). Bu durum şu şekilde açıklanır: Fotonun soğurulması 3d elektronlarının yük dağılımının yenilenmesi ile sonuçlanır. Komşu iyonlar yeni potansiyeli fark eder ve yeni denge konumuna geçerler. Bu relaksasyon sırasında foton emisyonu gerçekleşir. Soğurulan enerjinin bir kısmı örgüye termal enerji olarak harcandığı için salınan fotonun enerjisi azalır (Vij, 2006).



Şekil 2.5 Stokes Kayması.

Aşağıda bazı noktalar vurgulanabilir:

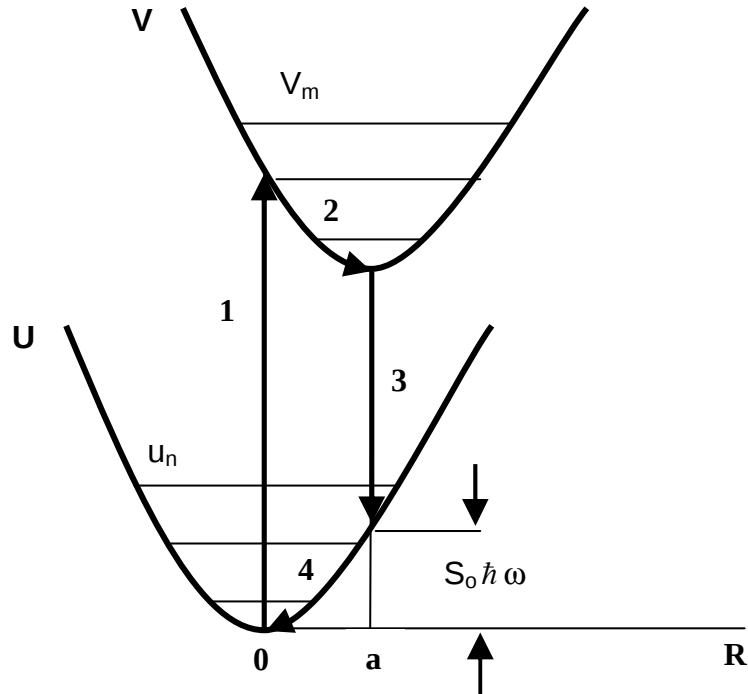
1. Geçişler parite yasaklıdır fakat O_h simetrikli örgü distorsiyonlarına izinlidir.
2. Uyarılmış geçiş metal iyonu, fotonlar yerine fononların emisyonu ile bozunabilir. Bu şekilde meydana gelen geçişler **çok-fononlu geçişler** adını alır.
3. Geçiş metal iyonları termal dengededir; her bir iyon örgü ile termal dengeye ulaşır böylece, kendi aralarında denge halindedirler. Çok katlı taban seviyelerin (veya çok katlı yarı kararlı uyarılmış seviyelerin) popülasyonu Boltzman dağılımına uyar.

2.4.3 Konfigürasyonel Koordinat Modeli

Bir lokalize merkez için spektral özellikler Konfigürasyonel koordinat modeline göre açıklanabilir. Konfigürasyonel koordinat modeli lüminesans merkezlerini oluşturan tüm örgü iyonlarının çekirdek koordinatlarındaki değişimi gösterir. Eğer elektronların hareketi çekirdeğin hareketi ile kıyaslanacak olursa, elektronların 10^3 kat daha hızlı hareket ettikleri görülmektedir. Bu sebeple çekirdeğin her bir konumuna bağlı olarak elektronun her zaman durgun enerji seviyelerini işgal ettiği ve daha üst seviyelerin elektronun karar verdiği bir potansiyelle titreştiği düşünülmektedir. Konfigürasyonel koordinat modeli taban ve uyarılmış durumlar için bu potansiyel enerjiyi tasvir etmektir. Model aslında

$3N$ boyutludur, burada N lüminesans merkezini oluşturan iyonların sayısıdır. Elektronik enerjiyi en çok etkileyen lokal örgü titreşim modunun, merkezde toplam simetriyi koruyarak titreşen aktivatör iyonunu çevreleyen iyonların bulunduğu konum olduğu düşünülmektedir. Eğer bu titreşim modu hesaba katılırsa konfigürasyonel koordinat modeli tek boyutlu gibi düşünülebilir.

Konfigürasyonel koordinat modelinin enerji diyagramı Şekil 2.6 da görülmektedir. Düşey eksen sistemin enerjisi, yatay eksen **konfigürasyonel koordinat** denilen değerleri (R) temsil eder. Taban ve uyarılmış elektronik seviyelerin enerjisi sırası ile u ve v olarak isimlendirilir ve paraboller a mesafesinde birbirinden ayrılmıştır. Paraboller elektronik seviyeleri, her bir parabolün alt ucu ise her bir elektronik seviyenin denge konumunu temsil eder. Bu nedenle her bir seviyenin enerjisi atomun konumuna azda olsa bağlı olarak değişir.



Şekil 2.6 Lokalize bir merkezin konfigürasyonel koordinat modeli.

Her bir parabol için özdeş kuvvet sabitleri varsayılmaktadır. u ve v nin titreşim seviyeleri sırası ile n ve m olarak adlandırılır ve eşlik eden titreşim dalga fonksiyonları ϕ_n ve ϕ_m dir. Soğurma ve emisyon geçişleri yukarı ve aşağı yönlü oklarla gösterilmiştir. Soğurma sırasında elektronlar $(m-n)$ kadar fonon üreterek $|u_n\rangle$ seviyesinden $|v_m\rangle$ seviyesine hareket eder. Bir geçişten sonra (soğurma veya emisyon) iyon, çevreleyen örgüye fonon bırakarak yeni denge konumuna ulaşır. Konfigürasyonel koordinat modeli:

1. Soğurma ve emisyon çizgilerinin şeklini,
2. İyondan örgüye gerçekleşen **relaksasyon** denilen ışıınımsız kayıpları (fonon emisyonu),

açıklamak için kullanılır.

Her bir parabol titreşim enerji seviyelerine karşılık gelen yatay çizgilere sahiptir. Bitişik iki titreşim seviyesi arasındaki enerji farkı fononların enerjisine eşittir. Şekil 2.6 da birbirine eşit uzaklıkta çizilen titreşim seviyeleri, tek bir çeşit fononun aktif olduğu anlamına gelmektedir. Bu etkili bir basitleştirmedir. Çünkü N kristal içindeki atomların sayısı olmak üzere $3N$ kristal içindeki fonon modlarını verir. Bu basitleştirmeyi kullanarak konfigürasyonel koordinat modeli ile lüminesant sistemler başarılı bir şekilde açıklanabilir (Struck and Fonger, 1975). Modelde uygulanan yaklaşımlar aşağıda özetlenmiştir:

1. **Adyabatik yaklaşım:** Çekirdek ve elektronlar sırası ile yavaş ve hızlı alt sistemlere ayrılır. Elektronik dalgafonksiyonları yakında bulunan çekirdeğin konumuna bağlı olarak değişmektedir. Çekirdeğin hareketi elektronların ortalama konumu tarafından tanımlanan potansiyel ile belirlenir. Fiziksel olarak elektronun kütesinin çekirdeğin kütesinden çok çok küçük olması gerçeği ile bu durum kanıtlanmaktadır.
2. **Harmonik yaklaşım:** Adyabatik yaklaşımdan dolayı oluşan elektronik seviyeler parabolik potansiyel eğrilerine sahiptir. Fiziksel olarak geçiş metal iyonlarının titreşim genliklerinin küçük olduğu anlamına gelmektedir.
3. **Frank-Condon İlkesi:** Bu ilke ışıınımlı geçiş sırasında elektronik yükün çekirdek tepki göstermeden yeniden dağıldığını ileri sürer. Bu nedenle geçişler konfigürasyonel koordinat diyagramında dikey oklar ile temsil edilir. Bu ilke adyabatik yaklaşım ile aynı temele dayanmaktadır.

Moleküler kompleks içinde soğurma meydana geldiğinde, birçok elektron daha yüksek bir elektronik enerji seviyesine uyarılır. Bu yüksek enerji seviyesinde her bir titreşim seviyesinin popülasyonu Boltzmann dağılımına bağlıdır:

$$P_i = \frac{\exp(-\beta \Delta E_i)}{\sum_{j=1}^{\infty} \exp(-\beta \Delta E_j)} \quad (2.3)$$

Denklem (2.3) de, P_i , bir elektronun i . titreşim enerji seviyesini işgal etme olasılığı, ΔE_i , en düşük titreşim seviyesi ile i . uyarılmış titreşim seviyesi arasındaki enerji farkı, $\beta = \frac{1}{k_B T}$ olmak üzere burada k_B , Boltzmann sabiti (1.38×10^{-23} J/K) ve T sıcaklıktır. Bu denklemi kullanarak olasılık hesaplanırsa çok düşük sıcaklıklarda neredeyse bütün elektronlar en düşük titreşim enerji seviyesinde bulunur ve diğerleri birinci veya ikinci titreşim seviyesini işgal eder.

Şekil 2.6 soğurma ile başlayan dört basamaklı işlemi gösterir. Şekilde ok ile gösterilen basamaklar aşağıda özetlenmiştir:

- (1) Foton soğurulur ve taban durumundaki elektron daha yüksek enerji seviyesine uyarılır.
- (2) Uyarılmış durum parabolündeki (v) elektron, titreşim seviyelerinden aşağı ilerler ve sonuçta Boltzmann dağılımına göre düşük titreşim seviyelerinden birini işgal eder. Geçtiği her bir seviyeden fonon yayınlanır. Bu basamaklı işlem **relaksasyon** olarak tanımlanır. Bu işlem sırasında iyon ve ligandları yeni bir denge durumuna ulaşır (R=a, Şekil 2.6).
- (3) Elektron bir titreşim seviyesine yerleştikten sonra, foton yayınlayarak elektronik taban durumunu temsil eden u parabolüne geri döner.
- (4) Taban durumuna döndükten sonra örgüye daha çok fonon salınır ve sistem yeni denge konumuna geçer (R=0).

Konfigürasyonel koordinat diyagramında, dikey oklar fotonların soğurma ve emisyonunu temsil eder. Frank-Condon prensibine göre asla köşegen doğrultusunda meydana gelmez. Bunun sebebi şu şekilde açıklanır: Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok çok daha büyüktür. Dolayısı ile çekirdekler

elektronlardan çok daha yavaş hareket eder. Bunun anlamı elektronlar yeniden düzenlenirken, çekirdekler durgun kabul edilebilir. Konfigürasyonel koordinat modelinde x eksenini merkezdeki iyon ile çevresinde bulunan iyonlar arasındaki ortalama mesafeyi temsil eder. Elektronların yeniden dağıldığı soğurma ve emisyon işlemleri sırasında çekirdek konumunu değiştirecek yeterli zamana sahip olmaz. Bu nedenle köşegen boyunca soğurma ve emisyon gerçekleşmez.

Şekil 2.6 da iki parabol aynı hizaya geldiği zaman ($a=0$), herhangi bir konfigürasyonel koordinat değerinde parabol arasındaki düşey mesafe (enerji olarak) aynıdır. Bu sebeple bütün soğurma ve emisyon mesafeleri aynı enerji değerine sahiptir ve dolayısı ile spektrumda soğurma ve emisyon pikleri birbirine yakın olacaktır. Ayrıca, soğurma ve emisyon enerjileri arasında çok az bir fark olduğu için soğurma ve emisyon spektrumlarında keskin pikler görülecektir. İki seviyenin soğurma ve emisyon pikleri arasındaki kayma (Stokes kayması), aynı hizadaki parabol için ($a=0$) çok küçüktür. Eğer parabol aynı hizada değilse (Şekil 2.6), iki parabol arasındaki enerji farkı konfigürasyonel koordinat değiştikçe değişir. Bu durumda soğurma için gerekli olan enerji genellikle emisyon için gerekli olan enerjiden daha büyüktür. Eğer konfigürasyonel koordinatın ilk başlangıç değeri denge konumunun solunda ise soğurmanın meydana gelmesi için yüksek enerjili foton gereklidir. Konfigürasyonel koordinatın ilk başlangıç değeri v denge konumunun sağında ise soğurmanın meydana gelmesi için hala yüksek enerjili foton gereklidir. Emisyon işlemleri için de durum benzerdir. Bu durumda soğurma ve emisyon enerji değerleri aralığından dolayı soğurma ve emisyon pikleri genişleyecektir.

Şekil 2.6 da görüldüğü gibi soğurma emisyondan daha yüksek enerji değerinde gerçekleşir. Bu nedenle soğurma bandının piki emisyon bandının pikinden daha yüksek enerji değerine sahip olacaktır. İki parabol arasındaki sapma arttıkça, Stokes kayması daha büyük olur. Stokes kayması soğurma ve emisyon arasındaki ortalama enerji kaybını temsil eder. Aradaki enerji farkı Şekil 2.6 da 2 ve 4 nolu oklar ile verilen relaksasyon işlemlerine harcanır.

Bu tezde geçiş metal iyonlarından Cr^{+3} ile çalışılmıştır. Geçiş metal iyonları en dışta doldurulmamış 3d kabuklarına sahiptir. Geçiş metal iyonlarını çevreleyen ligandlar, geçiş metal iyonu elektronlarının yük dağılımındaki herhangi bir değişime çok duyarlıdır. Soğurma ve emisyon sırasında yük dağılımındaki

belirgin bir değişim moleküler kompleksin yeni bir denge bulmasına neden olur. Bu durumda paraboller aynı sıraya girmez ve soğurma ile emisyon çizgileri aynı uzunlukta olmaz. Soğurma ve emisyon spektrumları geniş bant şeklinde olur ve Stokes kayması gözlenir.

Soğurma ve emisyon spektrumları arasında Stokes kayması ve spektral bantların şekli, k titreşimin kuvvet sabiti ve a sapması ile bulunur. Modeldeki en önemli parametre S_0 Huang-Rhys parametresidir. Denklem (2.4) de kullanılmıştır:

$$S_0 \hbar \omega = \frac{1}{2} k a^2 \quad (2.4)$$

Burada ω sistemin açısal titreşim frekansıdır. S_0 aynı zamanda geçiş sırasında oluşan veya yok olan fononların ortalama sayısıdır (Vij, 2006). S_0 değerinin fiziksel anlamı şu şekilde anlaşılabilir: Örgü hareketi iyonun elektronik seviyesine bağlı olan bölgesel gerilimi etkiler. Eğer gerilim iki elektronik seviyeden benzer bir şekilde etkilenirse, bu iki seviye arasındaki S_0 değeri küçük olur. Eğer iki seviye, gerilimi çok farklı bir şekilde etkilerlerse, S_0 büyük bir değer alacaktır. S_0 sabiti örgü içindeki titreşimsel tetiklenmiş gerilimleri ve elektronik dalgafonksiyonlarının bağlı çiftlenimini tanımlar.

Frank-Condon prensibinin zorlayıcılığı, $|v_m\rangle$ den $|u_n\rangle$ ye geçiş gücünün, iki seviyenin titreşim dalga fonksiyonları arasında örtüşmenin karesi ile orantılı olmasına yol açar.

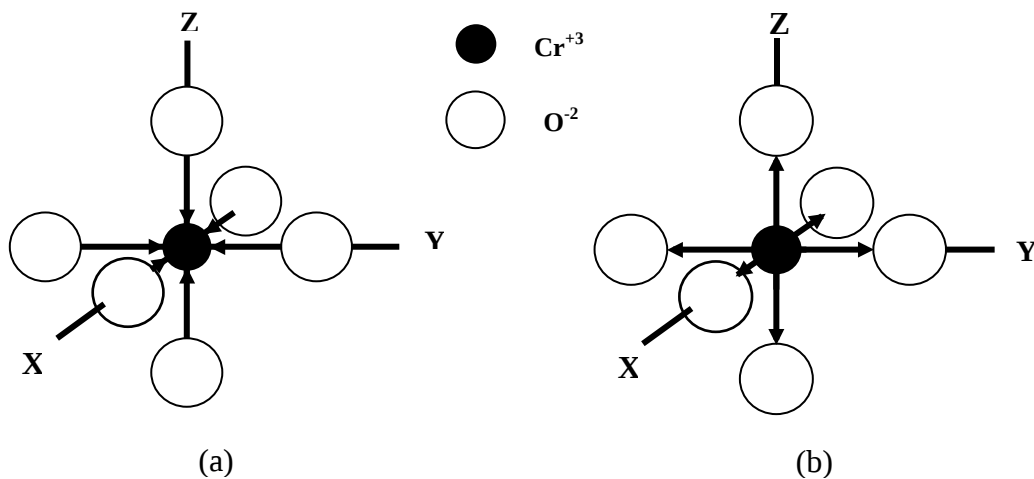
$$W_{m,n} \propto \left| \langle \phi_m | \phi_n \rangle \right|^2 \quad (2.5)$$

Bu örtüşme denklemleri **Frank-Condon faktörleri** olarak tanımlanır. Termal dengede, başlangıç elektronik durumunda titreşim seviyelerinin popülasyonu Boltzmann dağılımına göre artar dolayısı ile $W_{m,n}$ doğal olarak sıcaklığa bağlıdır (Vij, 2006).

Bu tezde birkaç iyon ile çevrelenmiş merkez iyonunun lüminesans özellikleri çalışılmıştır. Örnek olarak Şekil 2.7 de gösterilen moleküler kompleks verilebilir. Geleneksel enerji seviye diyagramları atomları durgun kabul eder ve katının titreşimlerini hesaba katmaz. Hareketsiz durumda katı içindeki atomlar denge durumundadırlar. Bu atomlar titreştiği zaman denge durumundan uzaklaştıran hareketler sistemin enerjisini değiştirir. Dolayısı ile sistemin enerjisini kesin bir şekilde tek bir değer ile göstermek mümkün değildir. Konfigürasyonel koordinat modeli enerji seviyeleri diyagramına benzer fakat atomun titreşimlerini de hesaba katar.

Model merkezdeki atomun komşularına olan uzaklığın (R) fonksiyonu olarak çizilen sistem enerjisinden yararlanmaktadır. Moleküler kompleks için R değeri veya ortalama R değerinin bulunması kolay değildir. Kompleksdeki her bir atom sürekli olarak hareket halindedir fakat atomun gerçek hareketi bilinmez.

R değerini anlayabilmenin bir yolu Şekil 2.7 de gösterilen nefes (breathing) modu denilen modu göz önüne almaktır. Bu modda bütün ligandlar merkezdeki iyonla doğru veya tam tersi yönde uyum içinde hareket ederler. Nefes modunda R, merkezdeki iyon ile ligandlar arasındaki uzaklığın ortalaması olarak alınabilir. Bu sadece tek titreşim modu olup sistemin enerjisi üzerinde titreşimlerin etkisini gözümüzde canlandırması açısından önemlidir (Vij, 2006).



Şekil 2.7 Nefes modunda moleküler kompleks. Merkezdeki Cr^{+3} iyonu siyah ve onu çevreleyen altı O^{-2} iyonu (ligandlar) beyazdır. a) Ligandlar merkezdeki iyonla doğru düzenli bir şekilde hareket ediyor. b) Ligandlar merkezdeki iyonla düzenli bir şekilde uzaklaşmaktadır.

2.5 Lokalize Sistemlerdeki İşlemler

2.5.1 Giriş

Optikçe aktif merkezlerin spektral özelliklerini etkileyen işlemler ışınlı ve ışınsız işlemler olarak ikiye ayrılır. Bu bölümde bu işlemlerin kaynakları ve sistemin lüminesans özellikleri üzerindeki etkileri tartışılmıştır.

İşınsız işlemler fononların soğurma veya emisyonunu içerir. Aslında fonon ilişkili işlemler neredeyse bütün optikçe aktif merkezlerin lüminesans özellikleri üzerinde, hatta iyon örgüye zayıf bağlı olsa bile önemlidir. Neden böyle olduğunu anlayabilmek için ω ve $\omega + d\omega$ frekans aralığında tek atomlu katı için fononların yoğunluğunu yazacak olursak

$$n(\omega)d\omega = \left[\frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \right] \frac{3\omega^2}{2\pi^2 c_s^3} d\omega \quad (2.6)$$

elde edilir. Katı içinde ses hızını (c_s) 5×10^5 cm/s, $T=300$ K ve Debye sıcaklığını $T_D=1000$ K olarak alırsak fononların toplam sayısı $10^{23}/\text{cm}^3$ mertebesinde (Vij, 2006). Ulaşılan bu yüksek fonon yoğunluğu, fonon ilişkili işlemleri her zaman mevcut ve katı içindeki optik merkezlerin bütün spektral özelliklerini (şiddet, çizgi şekli, çizgi genişliği ve yaşam süresi) etkiler hale getirir.

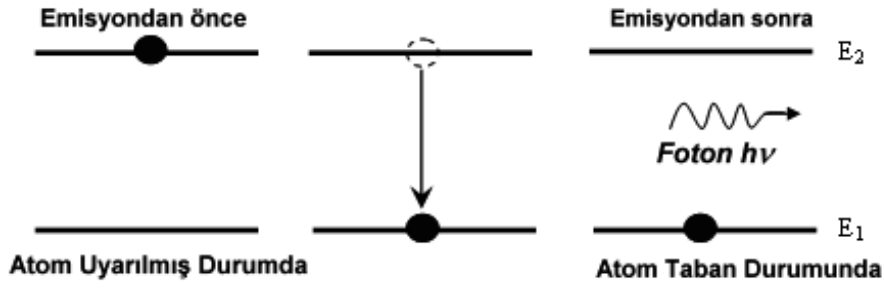
2.5.2 Işınlı ve Işınsız (Çok-fononlu) Geçişler

Kendiliğinden emisyon, atom, molekül, nanokristal veya çekirdeklerin uyarılmış durumdan taban durumuna geçerken foton yayınlaması işlemine denir. Işığın kendiliğinden emisyonu veya lüminesansı doğada pek çok fiziksel olayda önemli rol oynayan temel bir işlemdir ve floresan tüpler, televizyon ekranları, plazma paneller, lazerler ve ışık yayan diyotlar gibi pek çok uygulamanın temelini oluşturur.

Eğer bir ışık kaynağı (atom) E_2 enerjili uyarılmış durumda ise kendiliğinden E_1 enerjili taban durumuna bozunabilir ve iki seviye arasındaki enerji farkına eşit foton yayınlar. Foton ω frekansına ve $\hbar\omega$ enerjisine sahip olur.

$$E_2 - E_1 = \hbar \omega \quad (2.7)$$

Burada $\hbar$ Dirac sabitidir. Kendiliğinden emisyonunda fotonun evresi, fotonun yayılma doğrultusu gibi rasgeledir. Uyarılmış (Stimule) emisyon için bu durum geçerli değildir. Kendiliğinden emisyon için enerji seviye diyagramı Şekil 2.8 de gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Kendiliğinden emisyon.

Eğer uyarılmış durumdaki ışık kaynakları sayısı N ise, N bozunmanın oranı

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -A_{21}N \quad (2.8)$$

Burada A_{21} , **kendiliğinden emisyon sabitidir** ve birimi s^{-1} dir. Yukarıdaki denklem çözülerek t anında uyarılmış durumdaki atom sayısı için:

$$N(t) = N(0)e^{-A_{21}t} = N(0)e^{-\Gamma_{rad}t} \quad (2.9)$$

elde edilir. Burada $N(0)$, $t=0$ anındaki uyarılmış atom sayısı ve Γ_{rad} geçişin **ışınımlı bozunma sabitidir**. Uyarılmış durumların sayısı N zamanla eksponansiyel olarak azalır. Bir yaşam süresi sonucunda, uyarılmış durumlar gerçek değerinin $1/e$ sine veya % 36,8 değerine bozunur. Işınımlı bozunma sabiti Γ_{rad} iki durum arasındaki geçişin yaşam süresi τ_{12} ile ters orantılıdır.

$$A_{21} = \Gamma_{12} = \frac{1}{\tau_{21}} \quad (2.10)$$

Emisyon sabiti fotolüminesans yaşam süresi ölçümleri ile hesaplanabilir. Yaşam süresi ölçümlerinde ışık kaynaklarının sayısının bozunması, fotolüminesans bozunma eğrileri kaydedilerek incelenir. Bozunma eğrisi bir çok uyarma ve tespit etme döngüsünden sonra her bir fotonun ulaşma zamanının dağılımını gösteren histogramdan elde edilir. Histogram bozunma fonksiyonuna fit edilir ve bozunma zamanı bulunur. En basit bozunma eğrisi tek-eksponansiyel fonksiyondur. Logaritmik eksenle tek-eksponansiyel bozunma fonksiyonu doğrusal bir çizgi verir. Çizginin eğimi işlemin toplam bozunma sabitine eşittir.

Bir çok durumda bozunma eğrisi tek-eksponansiyelden farklı olarak oldukça karmaşıktır. Çoklu-eksponansiyel bozunma durumunda işlem tek bir bozunum ile değil birçok bozunumun toplamı veya dağılımı ile tanımlanabilir. Karışık çoklu-eksponansiyel bozunma işlemlerini modellemek genel bir problem teşkil eder. İkili veya üçlü-eksponansiyel fonksiyonlar veya sabitlerin belirli dağılımı ile elde edilen fonksiyonlar fit etmek için kullanılabilir.

Işınımlı bozunmanın yanı sıra ikinci bir bozunma mekanizması olarak ışıınımsız (çok-fononlu) bozunma da vardır. Toplam bozunma sabiti ışıınımlı ve ışıınımsız sabitlerin toplamına eşittir:

$$\Gamma_{tot} = \Gamma_{rad} + \Gamma_{nrad} \quad (2.11)$$

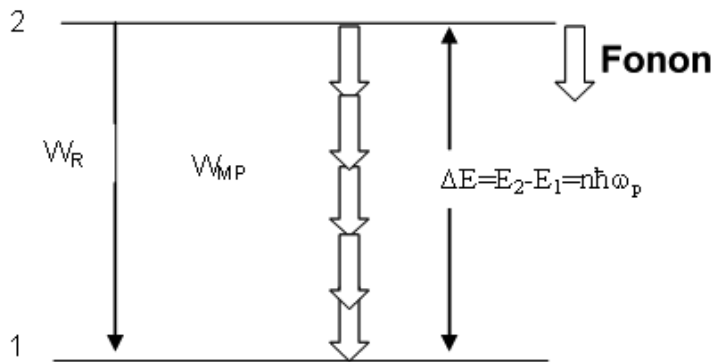
Burada Γ_{tot} toplam bozunma sabitini, Γ_{rad} ışınlı bozunma sabitini ve Γ_{nrad} ışınlı bozunma sabitini temsil eder. **Kuantum verimi (QE)** ışık emisyonunun da yer aldığı emisyon işlem kesri ile tanımlanır:

$$QE = \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma_{nrad} + \Gamma_{rad}} \quad (2.12)$$

İşinımsız relaksasyonda, enerji fonon olarak yani ısı şeklinde serbest bırakılır. İşinımsız relaksasyon seviyeler arası enerji farkı çok küçük olduğu zaman meydana gelir ve ışınlı geçişlerden çok daha hızlı gerçekleşir. Birçok madde için (örneğin yarıiletkenler), elektronlar yüksek enerji seviyesinden yarı kararlı seviyeye hızlı, küçük, işinımsız geçişler ile ve taban seviyesine ise optiksel veya ışınlı geçişler yaparak hareketlerini tamamlarlar. Bu son geçiş yarıiletkenler için bant boşluğu boyunca gerçekleşir. Büyük işinımsız geçişler sıklıkla meydana gelmez çünkü kristal yapısı genellikle bağları tahrip etmeden büyük titreşimsel geçişlere izin vermez (relaksayon için bu durum söz konusu değildir).

Yarı kararlı durumlar lazerlerin yapımında yararlanılan çok önemli bir özelliktir. Özellikle elektronlar yarı kararlı durumlardan yavaşça bozundukları için elektronlar bu seviyede çok fazla kayıp olmadan toplanabilir ve uyarılmış emisyon optik sinyali artırmak için kullanılabilir.

Çok-fononlu bozunma işlemi uyarılmış durumdaki iyonun birden fazla fonon emisyonu ile bozunması olayıdır (şekil 2.9).



şekil 2.9 Işınlı (W_R) ve çok-fononlu (W_{MP}) bozunma işlemlerini gösteren iki seviyeli sistem.

Bu bölümde katı içindeki iyonların çok-fononlu bozunma sabitleri için matematiksel bir ifade verilmiştir. İlk işlem kristal alanın iyonun denge konumu civarında Taylor açılımını yazmaktır:

$$H_{CF} = H_{CF-static} + \sum_i \frac{\partial V}{\partial Q_i} Q_i + \text{yüksek meriteden terimler} \quad (2.13)$$

Denklem (2.13) de V elektronların gördüğü potansiyel ve Q_i normal örgü titreşim modlarıdır. İnversiyon simetrisi olmayan örgü bölgesinde, sıfırıncı terim olan $H_{CF-static}$, $f \rightarrow f$ parite seçim kuralını çiğneyip 4f konfigürasyonu içinde ışınlı elektrik dipol geçişlere izin vermekten sorumludur. Birinci ve daha yüksek mertebeden terimler ($H_{CF-dynamic}$ ile gösterilir) ligandların titreşiminden dolayı kristal alanda meydana gelen değişimleri tanımlar ve **iyon-örgü** veya **elektron-fonon etkileşimi** olarak adlandırılır. Bu etkileşim elektronik seviyeler arasındaki fonon geçişlerine izin vererek elektronun hareketini örgü hareketi ile bağdaştırır.

Çok-fononlu bozunma sabiti için bir ifade elde etmek için Denklem (2.13) de birinci mertebeye terimlerin n . mertebeye pertürbasyonu alınabilir. Yaklaşım ne olursa olsun sonuç:

$$W_{MP}(n) = W_{MP}(n-1)C \quad (2.14)$$

olur. Burada $W_{MP}(n)$ ve $W_{MP}(n-1)$ sırası ile n ve $n-1$ fonon işlemlerinin çok-fononlu bozunma sabitleri ve C değeri 1 den çok küçük olan bir sabittir. Sonuç olarak **Enerji boşluğu yasası** denilen

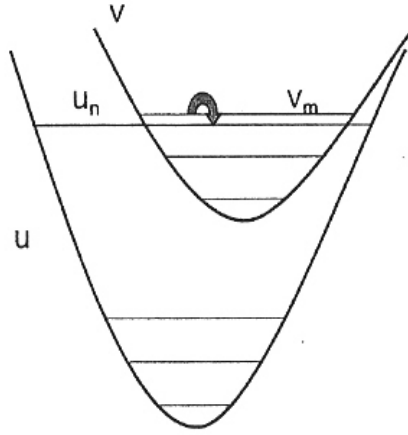
$$W_{MP}(n) = W_0 e^{-\alpha \Delta E} \quad (2.15)$$

elde edilir (Vij, 2006). Burada W_0 bir sabittir ve ΔE en yakın alçak seviye ile olan enerji boşluğudur. Eğer $\hbar\omega$ katılan fononların enerjisi ise $\Delta E = n \hbar\omega$ olur. Birkaç tane fonon yeterli olacağı için yüksek enerjili fononlar baskın rol oynarlar dolayısı ile işlemin mertebesi (basamakları) küçülür. Denklem (2.15) de bulunan α sabiti iyon-örgü çiftlenim gücünü belirtir ve deneysel olarak bulunur. Enerji boşluk yasası nadir toprak iyonları için doğrulanmıştır.

Çok-fononlu bozunma sabitini bulmanın diğer bir yolu adyabatik yaklaşım altında adyabatik olmayan etkileşim Hamiltoniyenini açıklamakla başlar. Bunun sonucunda yine nadir toprak iyonları için benzer olarak enerji boşluk yasası elde edilir. Bu işlemin sıcaklığa bağlılığı i . modda bulunan mevcut fononların sayısı $N(\omega_i) = [\exp(\hbar\omega_i / kT) - 1]^{-1}$ ile ilişkilidir. Fononların emisyonu $(N(\omega_i) + 1)$ ile orantılıdır ve n. derece çok-fonon bozunma sabiti $(N(\omega_i) + 1)^n$ olarak yazılır. Sıcaklığa bağlılığı doğrulanmıştır (Vij, 2006).

Gözlemler sonucunda nadir toprak iyonları için pratik bir yöntem elde edilmiştir: Eğer en yakında bulunan alçak seviye ile enerji farkı yedi veya daha fazla fonon gerektiriyorsa baskın bozunma mekanizması ışınlı aksi halde ışınlı olmayan olacak şekilde gerçekleşir.

Geçiş metal iyonları için çok-fononlu bozunma durumuna pertürbasyon yaklaşımı uygulanabilir değildir. Bununla beraber çok-fonon bozunma işlemi ve onun sıcaklığa bağlılığı Konfigürasyonel koordinat modeli ile iyi bir şekilde tanımlanmıştır. Bu modelde iyon Şekil 2.10 da gösterildiği gibi ilk olarak $|v_m\rangle$ seviyesinden $|u_n\rangle$ seviyesine ışınlı olmayan geçişe maruz kalır. Bu geçiş, iyon-örgü etkileşimi ile sağlanmıştır ve geçişin sabiti v_m başlangıç seviyesinin popülasyonu ağırlıklı olmak üzere Denklem (2.5) de verilen Franck-Condon faktörleri toplanarak hesaplanabilir. İki parabolün çakıştığı noktada Franck-Condon faktörleri en büyük değerlerini alır. Sistem u elektronik seviyesinde iken örgüye fonon vererek hızlı bir şekilde bozunur ve u seviyesi termal dengeye ulaşır (Vij, 2006).

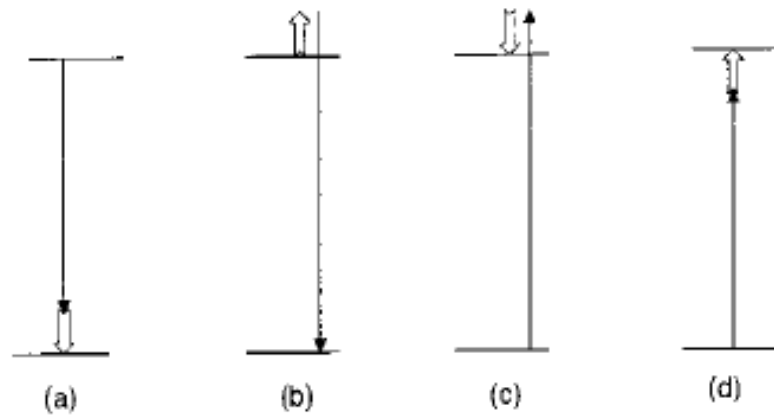


Şekil 2.10 $|v_m\rangle$ seviyesinden $|u_n\rangle$ seviyesine ışımsız geçişi gösteren konfigürasyonel koordinat diyagramı.

2.5.3 Vibronik Geçişler

Vibronik geçiş, bir foton oluşumu ve bir veya daha fazla eş zamanlı (simultane) fonon oluşumunu veya soğurulmasını içerir. Vibronik geçişlerin şematik diyagramları Şekil 2.11 de gösterilmiştir.

Düşük sıcaklıklarda vibronik yantantlar emisyon sırasında sıfır-fonon çizgilerinin düşük enerji bölgesinde, yüksek sıcaklıklarda ise vibronik çizgiler sıfır-fonon çizgilerinin hem yüksek hem de düşük enerji bölgesinde gözlenir.



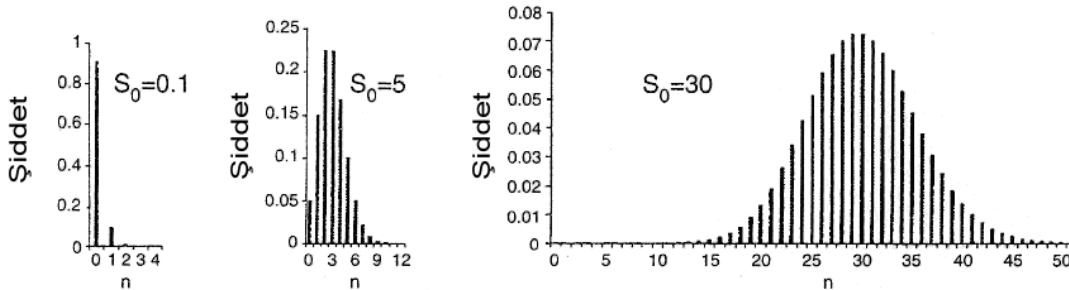
Şekil 2.11 Vibronik geçişler (a) ve (b) emisyon (c) ve (d) soğurma. (b) ve (d) sadece yüksek sıcaklıklarda (a) ve (c) ise her sıcaklıkta gerçekleşebilir.

Çok-fononlu bozunmada olduğu gibi vibronik geçişlerden iyon-örgü etkileşimi sorumludur. Bu geçişler M ve Δ adı verilen iki farklı çeşit işlem yolu ile gerçekleşir. Her iki işlem nadir toprak iyonları için uygulanabilse de, geçiş metal iyonları ve renk merkezleri için en uygun işlem Δ işlemidir.

M işlemi ışınlımlı olarak gerçekleşir. Optik merkezin ligandlara göre denge konumu elektronik geçişin hemen arkasından değişiyor ise Δ işlemi meydana gelir. Bu ise konfigürasyonel koordinat modelinde S_0 değerinin sıfırdan farklı olduğu anlamına gelmektedir. Δ işlemleri için vibronik geçişlerin I şiddeti

$$I = I_0 \frac{e^{-S_0} S_0^N}{N!} \quad (2.16)$$

ile verilir. Burada I_0 , sıfır-fonon çizgisinin şiddeti ve N, işleme dahil olan fononların sayısıdır. Bu fonksiyon **Pekarian Dağılımı** olarak anılır. Şekil 2.12 de farklı S_0 değerleri için çizilmiştir. Nadir toprak iyonları için $S_0 \sim 0.1$ ve enerjinin büyük bölümü sıfır-fonon çizgisindedir. Geçiş metal iyonları için S_0 , 2 ile 10 arasında değerler alır ve genellikle sıfır-fonon çizgisi ve kuvvetli yan bant sergilerler. Renk merkezlerinde S_0 , 30 civarında değer alır ve daima vibronik geçişler gözlenir (Vij, 2006).



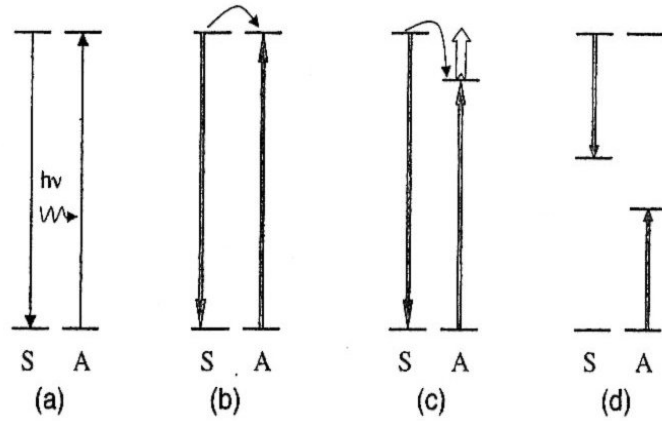
Şekil 2.12 Denklem (2.16) da Pekarian dağılımına göre çeşitli S_0 değerleri için, vibronik emisyon şiddetinin fonon sayısına bağlı olarak değişimi (Vij, 2006).

2.5.4 Enerji Transferi

Birden fazla optikçe aktif merkezin varlığında uyarılmış merkez, enerjisinin bir kısmını veya tamamını yakınında bulunan diğer merkeze verebilir. Bu işlem **enerji transferi** olarak adlandırılır. Işınımlı veya ışıınımsız olarak gerçekleşebilir (Şekil 2.13).

Işınımlı işlemde uyarılmış iyon foton yayınlar ve başka bir iyon kristali terketmeden bu fotonu soğurur. Bu işlem ışıma yapan seviyenin yaşam süresi üzerinde az da olsa etkilidir (Şekil 2.13a).

Işınımsız olarak gerçekleşen enerji transfer işlemleri Şekil 2.13b, 13c ve 13d de görülmektedir. Enerjinin transfer edildiği iyon **donör** (S), enerjiyi soğuran iyon ise **aktivatör** (A) olarak adlandırılır.



Şekil 2.13 Enerji transfer işlemleri: (a) ışınımlı (b) ışınımsız rezonans (c) fonon-destekli ışınımsız (d) ışınımsız çapraz-relaksasyon.

Şekil 2.13b de ışınımsız rezonans durumunda sistem başlangıçta uyarılmış durumdaki donör ile taban durumdaki aktivatörden oluşmaktadır. Sistemin son hali ise taban durumdaki donör ve uyarılmış durumdaki aktivatör olacaktır.

Fonon destekli enerji transferinde (Şekil 2.13c) donörün emisyonu ve aktivatörün soğurulması arasındaki enerji farkı bir veya daha fazla fonon oluşumu veya soğurulması ile tamamlanır.

2.6 Spektral Çizgi Şekli ve Genişlemesi

Spektral çizgi genişliği doğal çizgi genişlemesi gibi homojen genişleme, Doppler çizgi genişlemesi gibi homojen olmayan genişleme, tek fonon işlemleri, çok-fononlu bozunma, ışınlımlı bozunma gibi bazı olaylar sonucu ortaya çıkar.

2.6.1 Doğal çizgi genişlemesi

Bir atom veya bir iyon, çevresindeki atom veya iyonlardan soyutlanmışsa, hareketsizse, elektrik ve magnetik alandan etkilenmiyorsa geçiş **doğal çizgi genişliğine** sahiptir. Heisenberg belirsizlik ilkesine göre enerji ve zamandaki belirsizliklerin çarpımı

$$\Delta E \cdot \tau_{ul} = \frac{h}{2\pi} \quad (2.17)$$

şeklinde ifade edilir. Burada ΔE ; alt ve üst enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı, τ_{ul} ; uyarılmış kuantum seviyesinin yaşam süresidir. Kendiliğinden ışıma olasılığına bağlı olarak yazacak olursak,

$$\tau_{ul} = \frac{1}{A_{ul}} \quad (2.18)$$

elde edilir. Bir u üst seviyesinden l alt seviyesine geçiş için spektral çizgi genişliği

$$\Delta\lambda = \frac{1}{2\pi} \frac{\lambda^2}{c} \sum_l A_{ul} \quad (2.19)$$

ile verilir. Burada c ışık hızı, A_{ul} ise kendiliğinden ışıma olasılığıdır. Aynı ayrı her bir atomun bozunmasının, üstel bir titreşim olarak modellenmesi sonucunda doğal genişleme için çizgi profili;

$$L(\lambda) = \frac{2}{\pi \left[1 + \frac{4(\lambda - \lambda_c)^2}{\Delta\lambda} \right]} \quad (2.20)$$

şeklindedir. Burada λ_c ; çizgi merkezinin dalgaboyudur. Denklem (2.20) de verilen fonksiyona **Lorentzian fonksiyonu** ve bu denklem ile ifade edilen spektral çizgilere **Lorentzian çizgileri** denir. Doğal genişleme her bir parçacık için aynı olduğundan homojen genişleme mekanizması olarak adlandırılır (Kenar, 2004).

2.6.2 Doppler Çizgi Genişlemesi

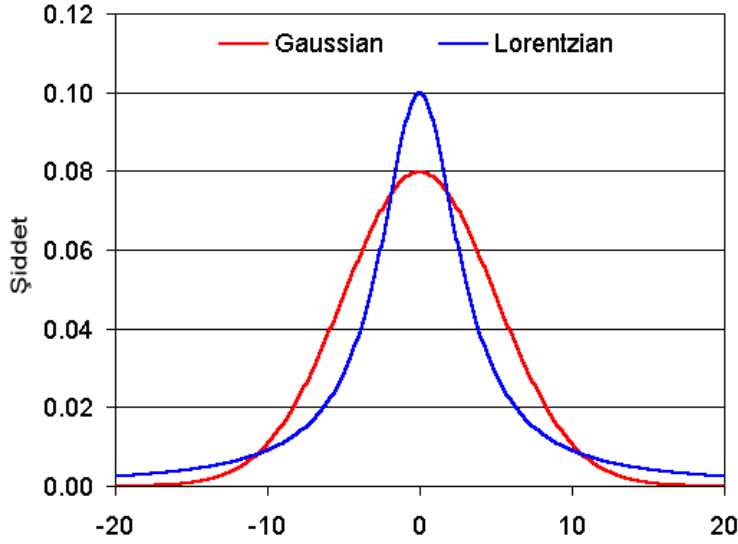
Bir v hızı ile hareket eden kaynaktan yayılan radyasyonun dalgaboyunda, kaynağın gözlemciye göre olan hareket doğrultusuna ve hızının büyüklüğüne bağlı olarak değişiklikler meydana gelmektedir. Eğer kaynağın hareketi gözlemciye doğru ise dalgaboyunda azalma, frekansta ise artış gözlenir. Kaynağın hareketi gözlemciye zıt doğrultuda ise dalgaboyunda artış, frekansta ise azalma gözlenir. λ_0 dalgaboyuna sahip bir ışık kaynağı, gözlemciye göre v hızı ile görüş çizgisi boyunca hareket ediyorsa, gözlemci tarafından ölçülen dalgaboyu λ ,

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 \pm \frac{v}{c} \right) \quad (2.21)$$

şeklinde olacaktır. Burada c ; ışık hızıdır. Gözlemciden uzağa olan hareket sonucu uzun dalgaboyuna kayma meydana gelir. Atomlar veya moleküller Maxwellian bir hız dağılımına sahipse $\left(\exp(-mv^2 / kT) \right)$ çizgi Gaussiandır. Gaussian çizgi şekli,

$$L(\lambda) = \left(\frac{4 \ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left[- (4 \ln 2) \left(\frac{(\lambda - \lambda_0)}{\Delta\lambda} \right)^2 \right] \quad (2.22)$$

ile verilir. Burada $\Delta\lambda$; Doppler etkisinden dolayı meydana gelen çizgi genişliği, λ_0 ; çizgi merkezinin dalgaboyudur (Kenar, 2004). Lorentzian ve Gaussian çizgi şekli Şekil 2.14 de gösterilmiştir.



Şekil 2.14 Lorentzian ve Gaussian çizgi şekli (Tissue, 2009).

2.7 YAG Kristalindeki Cr^{+3} İyonunun Yaşam Süresi için Modelleme

Bu bölümde anlatılan model, sistemin fiziksel özellikleri ile deneysel sonuçlar arasında bir bağ kurmak amacı ile örnek olarak verilmiştir. Eksponansiyel olarak bozunan lüminesans sinyalinin τ bozunma sabiti, geçişin meydana geldiği seviyenin yaşam süresine eşittir.

Garnetlerin içindeki Cr^{+3} iyonu $^4\text{T}_1$ ve $^4\text{T}_2$ seviyeleri olarak adlandırılan iki geniş bant, iki alt seviyeden (R_1 ve R_2) oluşan yarı kararlı ^2E seviyesi ve $^4\text{A}_2$ taban seviyesine sahiptir (Bkz. Sf. 62). Bütün sıcaklıklar için lüminesans çıktısı ve yaşam süresi arasındaki ilişki, taban durumu ve yarı kararlı R_1 ve R_2 seviyeleri üzerine kurulu bir model ile açıklanmaktadır (Wall ve arkadaşları, 1971). Bu iki seviyeden birinde bulunan Cr^{+3} iyonu uyarma enerjisini, kendiliğinden emisyon, fonon-destekli (vibronik) emisyon veya ışınsız işlem yolu ile kaybedebilir. Her bir seviyenin (R_1 ve R_2), içsel (intrinsic) yaşam süresi;

$$\tau_i^{-1} = \tau_{ir}^{-1} + \tau_{iv}^{-1} + \tau_{inr}^{-1} \quad (i=1, 2) \quad (2.23)$$

ile verilir. Burada $\tau_{ir}^{-1}, \tau_{iv}^{-1}$ ve τ_{inr}^{-1} sırası ile ışınlımlı, vibronik ve ışınlımsız bozunma olasılığıdır. τ_{ir} nin sıcaklıktan bağımsız τ_{iv} ve τ_{inr} olasılıklarının sıcaklığa bağlı olduğu kabul edilebilir.

Uyarma enerjisi lüminesans seviyesine, azalan birkaç basamakla ulaşırsa lüminesans sinyalinin bozunma eğrisi eksponansiyel olmayabilir. Eğer bu basamakların sayısı n ise, bozunma sinyali (n+1) eksponansiyelden oluşur. Bütün eksponansiyelleri çözmek zor olabilir. Çünkü tespit eden cihazın cevap zamanından daha hızlı olan bileşenler hiç bir iz bırakmaz.

R_1 ve R_2 çizgilerinin altında kalan alanların oranı ölçülmüş ve örnek olarak YAG:Cr⁺³ kristali için termal denge koşulunu sağladığı bulunmuştur:

$$\frac{I(R_2)}{I(R_1)} = C \exp(-\Delta E / kT) = \frac{\tau_{1r}}{\tau_{2r}} \exp(-\Delta E / kT) \quad (2.24)$$

burada $\Delta E = 20 \text{ cm}^{-1}$ ve $C=0.8$, olmak üzere

$$\frac{\tau_{1r}}{\tau_{2r}} = 0.8 \quad (2.25)$$

deneylerden elde edilen yaşam süresi termal dengede olan iki seviye için ortak bir değere sahiptir ve

$$\tau_F^{-1} = \frac{\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1} \exp(-\Delta E / kT)}{1 + \exp(-\Delta E / kT)} \quad (2.26)$$

ile verilir. Burada ΔE , R_2 ve R_1 seviyeleri arasındaki enerji farkıdır. Denklem (2.26), (2.23) denklemine uygulanırsa

$$\tau_F^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_v^{-1} + \tau_{nr}^{-1} \quad (2.27)$$

$$\tau_r^{-1} = \frac{\tau_{1r}^{-1} + \tau_{2r}^{-1} \exp(-\Delta E / kT)}{1 + \exp(-\Delta E / kT)} \quad (2.28)$$

$$\tau_v^{-1} = \frac{\tau_{1v}^{-1} + \tau_{2v}^{-1} \exp(-\Delta E / kT)}{1 + \exp(-\Delta E / kT)} \quad (2.29)$$

$$\tau_{nr}^{-1} = \frac{\tau_{1nr}^{-1} + \tau_{2nr}^{-1} \exp(-\Delta E / kT)}{1 + \exp(-\Delta E / kT)} \quad (2.30)$$

bulunur. Işınımlı yaşam süresi τ_r , aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\tau_r^{-1} = \tau_{2r}^{-1} \left\{ \frac{\tau_{1r}^{-1} + \exp(-\Delta E / kT)}{1 + \exp(-\Delta E / kT)} \right\} = \tau_{2r}^{-1} \left\{ \frac{1.25 + \exp(-\Delta E / kT)}{1 + \exp(-\Delta E / kT)} \right\} \quad (2.31)$$

Burada Denklem (2.25) den yararlanılmıştır. τ_{2r}^{-1} sıcaklıktan bağımsızdır. τ_r^{-1} nin sıcaklığa bağlı kısmı $\{ \}$ parantezinin içindedir. 0-300 K sıcaklık aralığında $\{ \}$ parantezinin içindeki değişken YAG:Cr kristali için ~%2 değişir. Deneysel olarak

$$\tau_F = \chi \frac{R}{R+V} = \chi \frac{\tau_r^{-1}}{\tau_r^{-1} + \tau_v^{-1}} \quad (2.32)$$

bulunur. Burada χ orantı sabiti $\sim 8.1 \times 10^{-2}$ s olarak bulunmuştur. R ve V sırası ile R çizgilerinin ve yan bandın şiddetleridir (Wall ve arkadaşları, 1971). Denklem (2.27) ve (2.32) yi kullanarak ışıınımsız bozunma sabiti için:

$$\tau_{nr}^{-1}(T) = \left(\frac{\tau_r}{\chi} - 1 \right) \left(\tau_r^{-1} + \tau_v^{-1}(T) \right) = \tau_F^{-1}(T) \left(1 - \chi \tau_r^{-1} \right) \quad (2.33)$$

ifadesi yazılabilir. Eğer ışıınımsız işlemler yaşam süresinin ksalmasına katkıda bulunuyorsa, toplam ışıınımlı olasılık $\tau_r^{-1} + \tau_v^{-1}$ gibi sıcaklığa bağlı olmak zorundadırlar. Fakat bu işlemlerin yaşam süresinin ksalmasına katkıda bulunmadığı farkedilmiştir. Denklem (2.33) de $\chi = \tau_r$ yazılırsa

$$\tau_F^{-1}(T) = \tau_r^{-1} + \tau_v^{-1}(T) \quad (2.34)$$

elde edilir. Ayrıca R seviyeleri ve taban seviyesi arasındaki geniş enerji boşluğundan dolayı çok-fononlu ışıınımsız işlem minimum ~ 17 fonon gerektirir. Bu durumda τ_{nr} nin bizim ölçtüğümüz $\tau_F(T)$ değerinden çok daha fazla sıcaklığa bağlı olduğu beklenebilir. Denklem (2.34) e göre τ_F nin sıcaklığa bağlılığı, vibronik işlemlerin sıcaklığa bağlı olduğu anlamına gelmektedir.

Sonuç olarak aşağıda verilen iki sonuç τ_{1r} ve τ_{2r} nin değerini bulmamıza yardımcı olur: $\tau_{1r} / \tau_{2r} = 0.8$ ve $\chi = 8.1 \times 10^{-2} s = \tau_r$ Denklem (2.31) de yerine konularak

$$\tau_r = 8.1 \times 10^{-2} = \frac{\tau_{2r}}{\{ \}} = \frac{\tau_{2r}}{1.15} \quad (2.35)$$

bulunur. Denklem (2.30) ve (2.35) bize $\tau_{1r} = 0.07s$ ve $\tau_{2r} = 0.09s$ değerlerini verir (Wall ve arkadaşları, 1971).

3 GARNET KRİSTALLER

3.1 Giriş

Bu tez çalışmasında aşağıda verilen Krom katkılanırılmış garnet kristaller incelenmiştir:

- İtiryum Alüminyum Garnet (YAG)
- Gadolinyum Galyum Garnet (GGG)
- Gadolinyum Skandiyum Galyum Garnet (GSGG)
- Germanyum Garnet (Ge-Garnet)

Bu bölümde kristal yapıları birbirine benzer olan garnet kristallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri tanıtılacaktır.

3.2 Garnet Kristallerin Yapısı

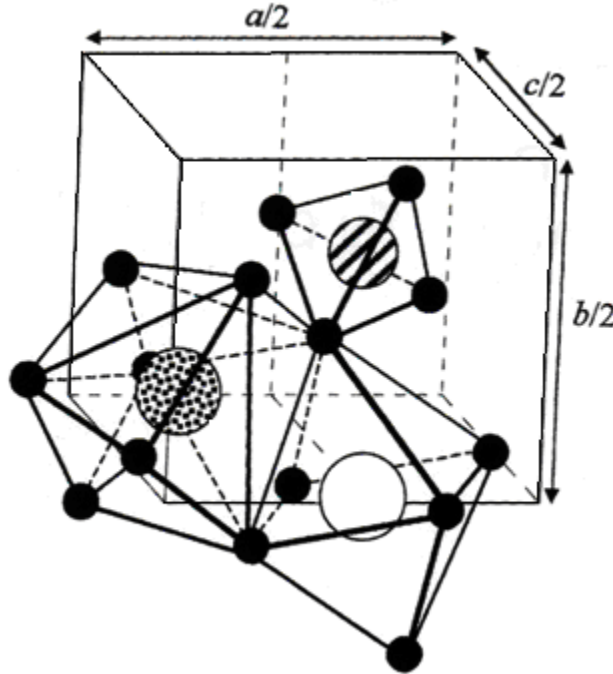
Garnet yapısı ilk olarak 1926 yılında Menzer tarafından bulunmuştur (Menzer, 1925). Kimyasal olarak kararlı, mekanik olarak sert ve optik olarak izotropik özelliğe sahiptir. Genel formülleri $C_3A_2D_3O_{12}$ şeklinde olup, O oksijen atomu veya iyonu, C, A, D katyon anlamına gelmektedir. Garnet yapısı için uzay grubu O_h^{10} (Ia3d) dır. Yaklaşık olarak 12 Å örgü parametresi ve birim hücresinde 8 molekül formülü olan cisim merkezli kübik hücreye sahiptir. Nokta simetrisi 1 olan h-bölgelerinden 96 tanesi oksijen atomu ile doldurulmuştur. C, A, D katyonları sırası ile birbirine eşit olmayan dodekahedral, oktahedral ve tetrahedral simetriye sahip bölgeleri doldurur (Şekil 3.1). Bu bölgeler;

1. Dodekahedral: Herbir dodekahedral veya C-bölgesi üçgen dodekahedral oluşturacak şekilde 8 h-bölgesi ile çevrelenir. Üçgen dodekahedron herbir yüzü üçgen şeklinde 12 yüzeye sahip olan çokluhedrondur. Her bir birim garnet hücresinde 222 nokta simetrisine sahip (D_2) 24 C-bölgesi bulunmaktadır.
2. Oktahedral: Herbir oktahedral veya A-bölgesi oktahedron oluşturacak şekilde 6 h-bölgesi ile çevrelenir. Her bir birim garnet hücresinde $\bar{3}$ nokta simetrisine sahip (S_6) 16 A-bölgesi bulunmaktadır.

3. Tetrahedral: Her bir tetrahedral veya D-bölgesi tetrahedron oluşturacak şekilde 4-h bölgesi ile çevrelenir. Herbir birim garnet hücresinde $\bar{4}$ nokta simetrisine sahip (S_4) 24 D-bölgesi bulunmaktadır (Herman, 1973).

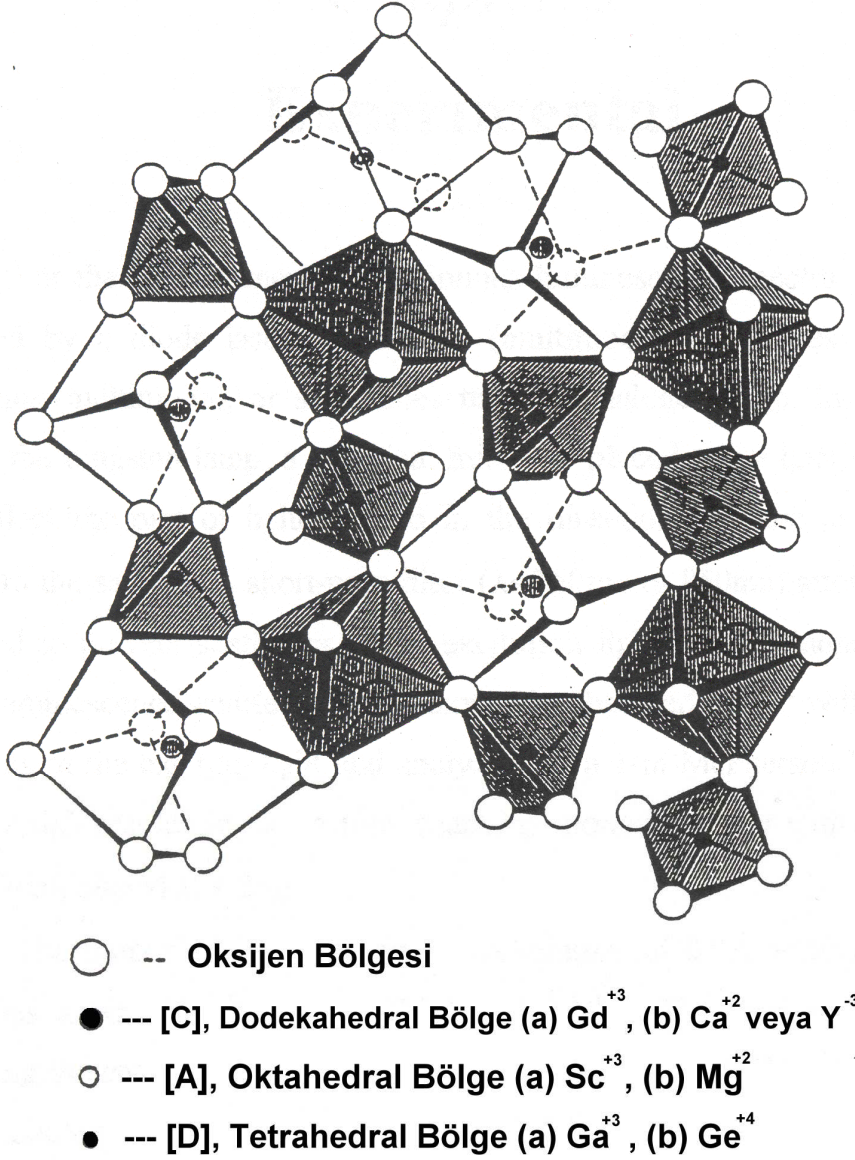
Her bir D-bölgesi dört D-bölgesi, dört A-bölgesi ve altı C-bölgesi ile, her bir A-bölgesi cisim merkezli kübün köşelerinde bulunan sekiz A-bölgesi, altı D-bölgesi ve C-bölgesi ile çevrilidir. Her bir C-bölgesi dört C-bölgesi, dört A-bölgesi ve altı D-bölgesi ile çevrilidir.

Tetragonal gruplar birbirlerinden izole edilmiştir. Oktahedral gruplar da birbirinden izoledir ve tek bir atom ile tetrahedral gruplara bağlıdır. Dodekahedra bir kenarını, tetrahedra, oktahedra veya diğer dodekahedra ile paylaşır. Diğer silikatlarla kıyaslanacak olursa garnet yapısı oksijen paketlerinden dolayı daha yoğundur. İyonik yarıçapı 1.38 Å olan küresel bir oksijen iyonu düşünenecek olursak kalsiyum olmayan garnetlerde birim hücrenin % 70 ni oksijen işgal eder (Ottonello, 1997). Bu değer teorik olarak hesaplanan maksimum doldurma değerine çok yakındır.



Şekil 3.1 Garnet yapısı içinde koyu siyah küreler oksijen atomlarını, çizgili küre tetrahedral bölgeyi (D), beyaz küre oktahedral bölgeyi (A), noktalı küre dodekahedral bölgeyi (C) göstermektedir (Kelly ve arkadaşları, 2000).

Tetrahedra, oktahedra ve sekiz üçgen dodekahedra ile oluşan garnet ağ yapısının bir kısmı Şekil 3.2 de görülmektedir. Tetrahedra ve oktahedra gruplar çizgiler ile taranmıştır. Üçgen dodekahedra şekli bozulmuş küp şeklindedir.



Şekil 3.2 Garnet yapısı (Herman, 1973).

Garnet yapısındaki çeşitli simetriler (4, 6, ve 8 koordinasyon) farklı kompozisyonlara ve bileşiklere izin verir. C, A, ve D katyonlarında yaygın olarak bulunan elementler Tablo 3.1 de listelenmiştir.

Tablo 3.1 Garnet yapıda bulunan elementler (Ottonello, 1997).

Miktar	C-Bölgesi (Dodekahedral Simetri)	A-Bölgesi (Oktahedral Simetri)	D-Bölgesi (Tetrahedral Simetri)
Başlıca	Ca^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Mg^{+2}	Al^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3}	Si^{+4}
Az miktarda	Zn , Y^{+3} , Na	Ti^{+3} , Ti^{+4} , V^{+3} , Fe^{+2} , Zr , Sn	Al^{+3} , Ti^{+4} , Fe^{+3} , P
Eser miktarda	Li , Be , B , F , Sc^{+3} , Cu , Ga , Ge^{+4} , Sr^{+2} , Nb , Ag , Cd , In^{+3} , Nadir toprak elementleri		

Garnet grup üyeleri içinde renk, yoğunluk ve kırılma indisi gibi fiziksel özellikler bakımından çok az farklılıklar vardır. Garnetler *isostructural* (eş yapısal) özelliktedir yani aynı kristal yapıyı paylaşırlar. Bu durum benzer Kristal şekillerin ve özelliklerin oluşmasına yol açar. Garnetler çok simetrik ve küp tabanlı kristale neden olan izometrik (eş ölçülü) kristal sınıfına dahildir. Fakat garnetlerin en çok bulunduğu kristal şekli 12 elmas kesimli yüzü olan rombik dodekahedrondur.

Garnetler de yarıлма (cleavage) ve dodekahedral ayrılma gözlenmez. Yüzey konkoidal ve pürüzlüdür. Bazı çeşitleri o kadar serttir ki zımpara amaçlı kullanılır. Sertliği 6.5 ile 8.5, özgül ağırlığı 3.1 ile 4.3 arasında değişir. Garnetler birçok kimyasal olarak benzer olan silikatlardan daha yoğundur. Yüksek kırılma indisine (1.71–1.89) sahiptirler. Şeffaf veya opak olabilirler.

Garnet ismi Latince de muhtemelen bazı garnet kristalleri gibi kırmızı taneleri ile benzer şekle, renge ve büyüklüğe sahip olan *malum granatum* (nar) referans alınarak *granatus* (tohum, tane) kelimesinden türetilmiştir. Çoğunlukla

kırmızı renktedirler fakat mor, turuncu, sarı yeşil kahverengi, siyah veya renksiz olanlarına da rastlanmaktadır.

Garnetler; lazer uygulamalarda, elektronik cihazları kaplamada, mikrodalga filtresi yapımında bilgisayarlarda ve hesap makinalarında taban olarak, UV ve IR optiğinde optik eleman olarak, uzay araçları ve denizaltında aydınlatıcı olarak, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmaktadır.

3.2.1 İtiryum Aluminyum Garnet (YAG)

İtiryum Aluminyum ve diğer bazı sentetik garnetler 1960 yılında oldukça yakın denilebilecek bir tarihte bulunmuştur.

YAG kristali kübik O_h^{10} simetriye sahiptir, kristallografik birim hücre sekiz kimyasal YAG birimini içerir. 24 adet Y^{+3} iyonu dodekahedral D_2 simetrisine sahip C-bölgelerini; Al^{+3} iyonlarından 16 tanesi C_{3i} simetrisine sahip A-bölgelerini ve kalan 24 tanesi tetrahedral olarak oksijen atomları ile birleşerek S_4 simetrisine sahip D-bölgelerini işgal eder.

Cr^{+3} iyonları oktahedral A-bölgelerindeki Al^{+3} iyonlarının yerine geçer (Lupei, Tiseanu and Lupei, 1993). Y^{+3} ve Al^{+3} iyonik yarıçapları arasındaki fark, çevredeki oksijen iyonlarının normal konumlarından ayrılarak yer değiştirmesine ve komşu katyonlarda kristal alanın pertürbasyonuna sebep olabilir (Lupei ve arkadaşları, 1993).

İtiryum Aluminyum Garnetler yapısal olarak doğal Garnetlere benzer fakat sertlik, şeffaflık ve büyük kusursuz bölgeleri ile daha üstündür. Doğal garnetler gibi kesilir, parlatılır ve kesim amaçlı kullanılan çok popüler bir garnettir. İtiryum Aluminyum Garnet katkısız iken renksizdir. Neodimyum ve Erbiyum ile katkılanırsa pembe, Krom, Tülyum ve Vanadyum ile katkılanırsa yeşil ve Manganez ile katkılanırsa kırmızı renk alır. Mekanik ve kimyasal kararlılık bakımından YAG kristali Safire (Al_2O_3) benzer fakat çift kırıcı değildir. Bu özelliği bazı optik uygulamalarda önem kazanır (Rusgem ltd, 2006). YAG kristalinin temel termal ve optik özellikleri Tablo 3.2 de verilmiştir.

Tablo 3.2 YAG kristalinin temel termal ve optik özellikleri (Padture and Klemens, 1997; Kitaeva ve arkadaşları, 1985; Rusgem ltd, 2006).

Formül	$Y_3Al_5O_{12}$
Yoğunluk(g/cm^3)	4.55
Erime noktası ($^{\circ}C$)	1970
Sertlik	8.5
Kırılma İndisi	1.83
Termal genleşme katsayısı (α)(K^{-1})	8.0×10^{-6}
Termal İletkenlik, ($W/m K$) (@300 K)	11–13

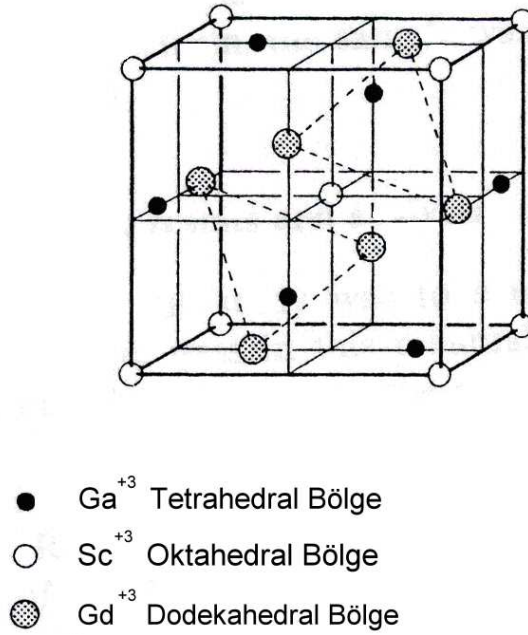
3.2.2 Gadolinyum Galyum Garnet (GGG)

GGG Kristalinin yapısı kübik sisteme aittir ve uzay grubu O_h^{10} (Ia3d) dır. GGG kristali içindeki Krom iyonları farklı değerlikli olabilir: Cr^{+3} , Cr^{+2} , ve Cr^{+4} . Bunlar arasında en kararlısı Cr^{+3} iyonudur (Jiang ve arkadaşları, 2006).

3.2.3 Gadolinyum Skandiyum Galyum Garnet (GSGG)

$Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ (GSGG) kristaline ait birim hücre Şekil 3.3 de görülmektedir. Birim hücrenin tamamında 24 Gd^{+3} , 16 Sc^{+3} , 24 Ga^{+3} , ve 96 O^{-2} iyonu mevcuttur. Şekilde sadece katyonlar gösterilmiştir. Küçük Ga^{+3} iyonları tetrahedral simetrlili bölgeleri, Sc^{+3} iyonları oktahedral simetrlili bölgeleri ve büyük Gd^{+3} iyonları dodekahedral simetrlili bölgeleri işgal eder.

Cr^{+3} iyonu Sc^{+3} iyonunun yerini alabilir. Şekilde Cr^{+3} iyonunun merkezdeki Sc^{+3} iyonunun yerini aldığını düşünebiliriz. İdeal garnet yapısında Cr^{+3} iyonunun oktahedral çevresi nokta simetrisi trigonal olduğu için eksensel bozunmaya uğrar. Şekilde bu bozunma [111] doğrultusundadır (Healy ve arkadaşları, 1989).



Şekil 3.3 GSGG Kristaline ait birim hücrenin dörtte biri (Healy ve arkadaşları, 1989).

3.2.4 Germanyum Garnet (CMYGG)

Germanyum kristalinin kimyasal formülü $CaY_2Mg_2Ge_3O_{12}$ dir. Ca^{+2} ve Y^{+3} iyonları dodekahedral bölgeleri rastgele işgal eder (Şekil 3.2). İki değerlikli Mg iyonları oktahedral bölgeleri, Ge^{+4} iyonları tetragonal simetriye sahip bölgeleri işgal eder. Cr^{+2} , Mg^{+2} iyonunun yerini alarak oktahedral bölgeyi işgal ettiğinde, yük dengesi değişir (Christensen and Jenssen, 1982). Kristal 0.3 ile 6 μm kalınlıkları arasında şeffaftır, Cr^{+3} katkılanırsa yeşil renge dönüşür.

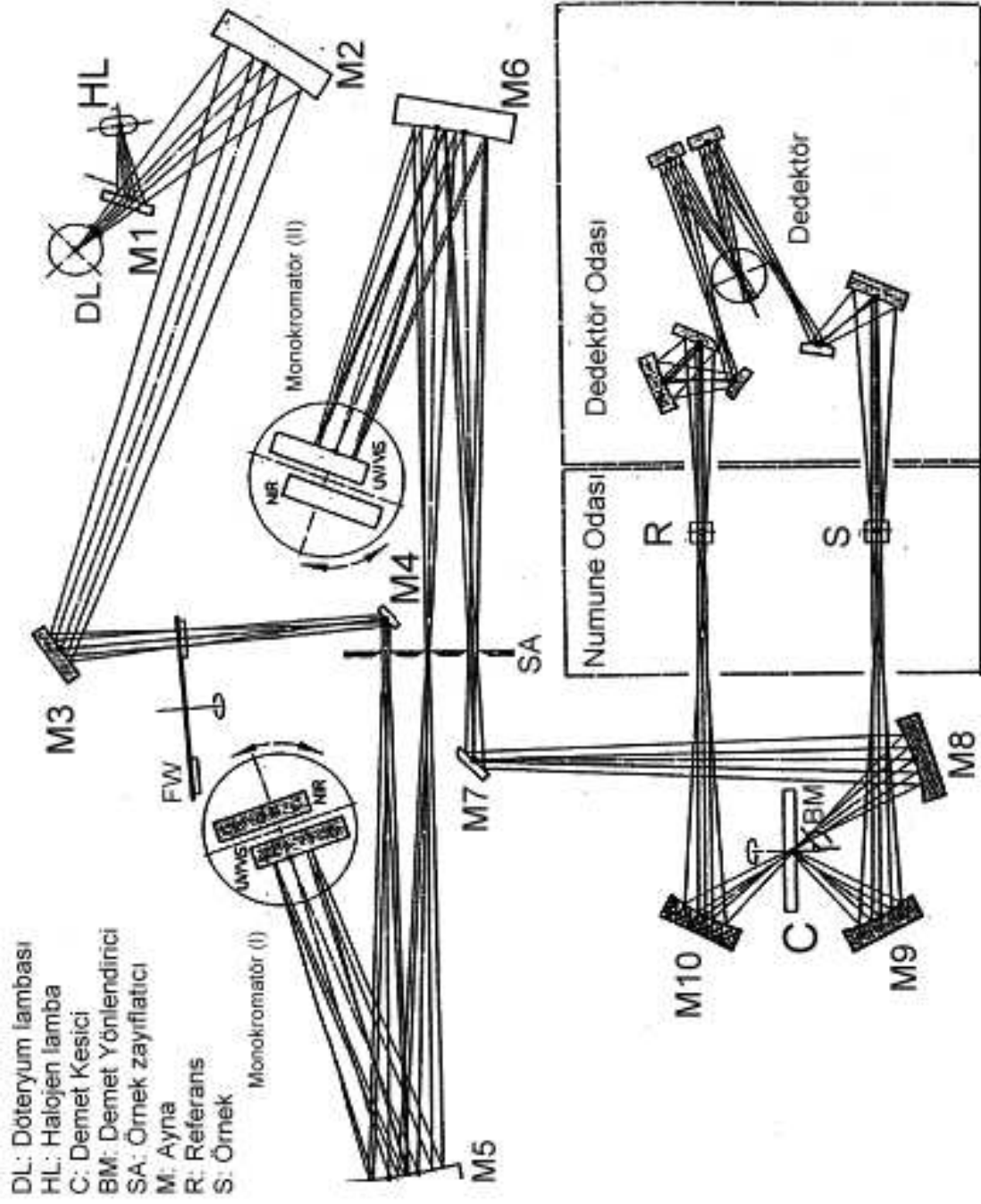
4 DENEYSEL SİSTEMLER VE TEKNİKLER

Tez çalışmaları Boston Üniversitesi (Boston College) Spektroskopi Laboratuvarında bulunan deneysel düzenek ile gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde, kullanılan cihazların başlıcaları tanımlanmış daha sonra yaşam süresi, lüminesans ve zamana bağlı lüminesans ölçümlerinin yapılışı hakkında bilgi verilmiştir.

4.1 Soğurma Spektrofotometresi

Soğurma spektrumu Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR spektrofotometre ile oda sıcaklığında alınmıştır. UV/VIS dalga boyu aralığı için 1440 çizgi/mm ve NIR için 360 çizgi/mm kırınım ağına sahip iki monokromatör bulunmaktadır. Kaynak olarak UV/VIS bölgesinde döteryum lamba, NIR için tungsten lamba kullanılmıştır. 185-3200 nm dalga boyu aralığında, UV/VIS aralığı için 0.2 nm ve NIR için 0.8 nm doğrulukla ölçüm yapılabilir. Band genişliği (slit width) UV/VIS aralığında 0.01 nm lik artışlarla 0.05 nm den 5.00 nm ye kadar seçilebilir.

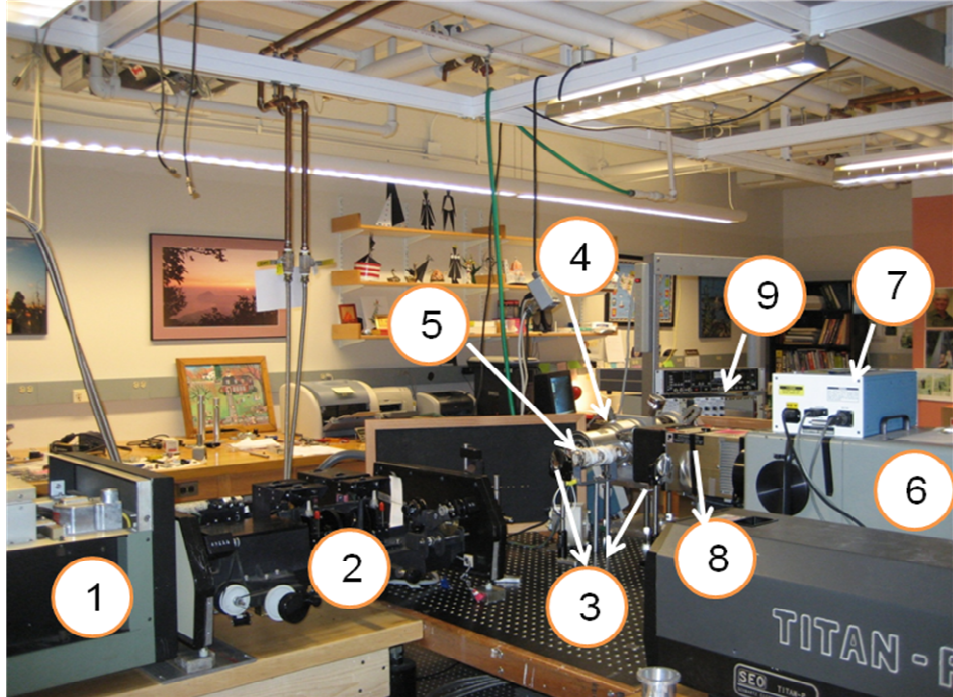
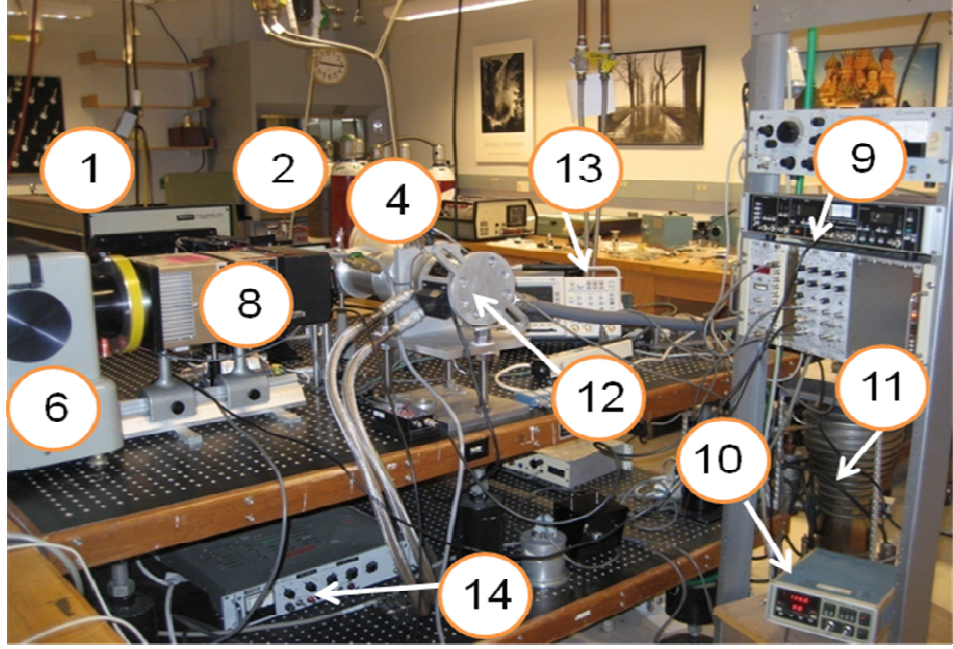
Soğurma spektrometresinin şematik gösterimi Şekil 4.1 de verilmiştir. Lambalardan çıkan ışık demeti ayna sistemi ile monokromatöre gelir ve demetin dalga boyu belirlenir. Monokromatörden çıkan ışık demeti yine ayna sistemi yardımıyla demet kesiciye (chopper) gelir. Demet kesici 46 Hz lik bir frekansla dönen, yansıtıcı ve geçirici kısımları olan bir disktr. Bu parça sayesinde ışık demeti spektrometre içindeki örnek ve referans odalarından ayrı ayrı geçecek şekilde yansıtılır ya da geçirilir. Bu şekilde, ölçüm aralığındaki her dalga boyu için, ışık demeti Şekil 4.1 de gösterilen referans ve örnek odalarından geçerek detektöre ulaşır. Sistemde detektör olarak UV/VIS dalga boyu aralığında fotoçoğaltıcı tüp ve NIR için Peltier soğutuculu PbS (Kurşun Sülfid) dedektörü yer almaktadır. Dedektörde her dalga boyu için referans ve örnek odalarından geçen ışığın kıyaslanması ile spektrum elde edilir.



Şekil 4.1 Soğurma spektrometresinin şematik gösterimi.

4.2 Fotolüminesans (PL) Sistemi

Krom katkılı kristallerin lüminesans ölçümleri için kullanılan deney düzeneği farklı iki açıdan Şekil 4.2 de görülmektedir.



Şekil 4.2 Farklı iki açıdan Fotolüminesans sistemi.

Sistemi oluşturan parçalar arasında

1. Nitrojen Lazer
2. Dye Lazer
3. Mercekler
4. Örnek Odası
5. Kuvars fırın
6. Monokromatör
7. Adım Motoru (Basamaklı motor)
8. Fotoçoğaltıcı Tüp
9. Box-car
10. Sıcaklık Kontrol Sistemi
11. Difüzyon Pompası
12. Soğutucu
13. Osiloskop
14. Yüksek Gerilim Güç Kaynağı

yer almaktadır.

4.2.1 Nitrojen ve Dye lazer

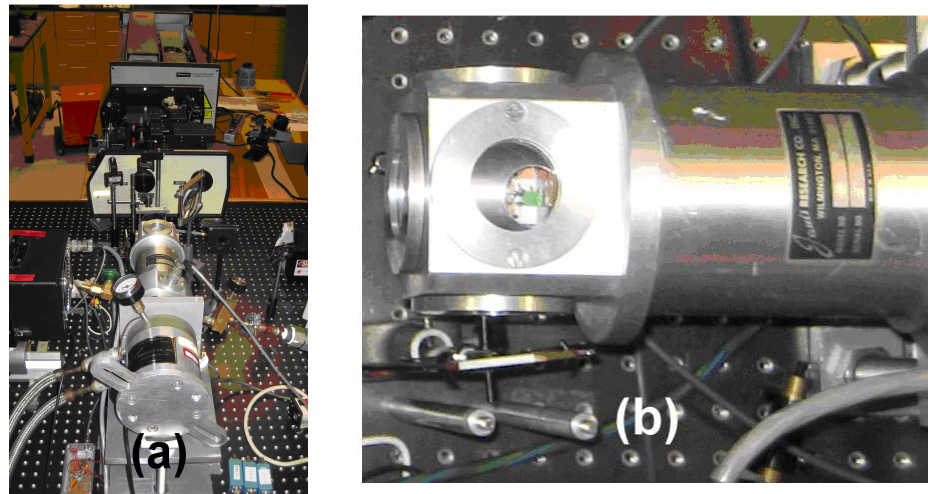
Sistem puls başına 20 mJ enerji üreten nitrojen lazer (Molelectron Model UV12) ile pompalanan Dye lazerden (Molelectron DL-12) oluşmaktadır. Dye lazer kavite, ayna, dye kuvvetleri, demet genişletici ve amplifikatörden oluşmakta olup 1mJ ye eşit veya daha düşük enerjili pulslar üretmektedir. Lazer çıkış dalgaboyu, kavitedeki kırınım ağı (grating) döndürülerek değiştirilebilmektedir. Dye kuvvetlerindeki çözelti değiştirilerek 360-950 nm arasındaki dalgaboyları elde edilebilmektedir. Dye lazer saniye başına 50 puls üretebilmektedir. Yapılan deneylerde lazer pulsunun enerjisi maksimum olduğu ve tekrarlama oranı yeterli geldiği için Dye lazer saniye başına 10 puls üretecek şekilde çalıştırılmıştır. Lazer dijital gecikme jeneratöründen (Signal Recovery model 9650A) elde edilen puls ile tetiklenmektedir. Lazerin spektral genişliği demet genişletici kullanılarak 0.07 nm ile 3nm arasında ayarlanabilmektedir.

4.2.2 Argon Lazer

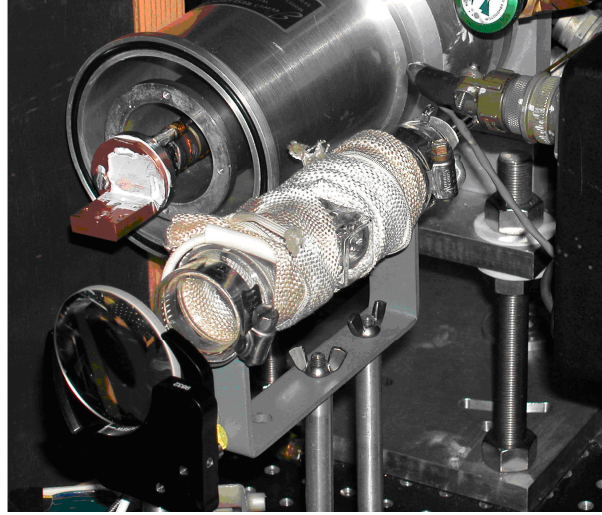
Argon lazer Omnichrome model 532 sürekli dalga (CW) lazeridir ve 514 nm dalgaboylu lazer çıkışı üretmektedir. Hava soğutmalı olup, 300 mW çıkış gücü sağlayacak kapasiteye sahiptir. Cihaz, optik kazanç ortamı olarak ayrı ayrı iyonlaşmış argon kullanan pozitif gaz boşalma lazeridir. Plazma borusu metal-seramik karışımı bir malzeme ile kaplıdır.

4.2.3 Sıcaklık Kontrol Sistemi

Sıcaklık kontrol sisteminin temel elemanı Leybold Model RW2 kompresöre bağlı Janis Research Model RD örnek odasından oluşan kapalı devre helyum soğutucudur (Şekil 4.3). Bakır tutucu üzerine sabitlenen örneğin bulunduğu örnek odasına bağlı olan kompresör, örnek odasındaki sıcak havayı uzaklaştırır, genleşme ile soğutur ve soğuk havayı örnek odasına gönderir. Sistemde örnek odasına bağlı iki pompa bulunmaktadır. Roughing pompası ilk vakumu oluşturduktan sonra, Difüzyon pompası basıncı yaklaşık 1×10^{-6} torr a kadar düşürerek vakumu kuvvetlendirir. Soğutucunun ve vakum sisteminin yardımı ile örnek 25 K sıcaklığına kadar soğutulabilmektedir. İlave olarak sıcaklık kontrolörü (Lake Shore Model 805) sıcaklığı 25-300 K arasında değiştirmemize olanak sağlar. Yüksek sıcaklık (300-800 K) aralığında ölçüm yapabilmek için Ni-Cr telleri ile çevrelenmiş Kuvars fırın kullanılmıştır (Şekil 4.4).



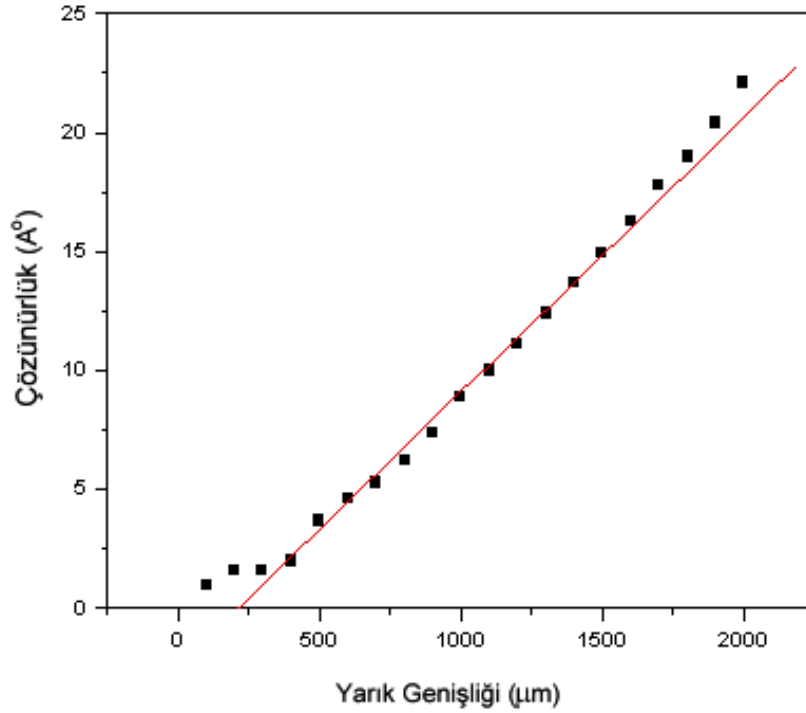
Şekil 4.3 a)Kapalı devre helyum soğutucu, b)Örnek odası.



Şekil 4.4 Kuvars fırın.

4.2.4 Monokromatör

Kristalden yayılan ışık merceklerin yardımı ile 1 m tarama yapan McPherson 2051 model monokromatörün girişinde bulunan yarıktan odaklanır. Monokromatörün içinde ışık kırınım ağı yardımı ile çeşitli dalgalı boylarına ayrılır. Sisteme tarama hızını ve dalgalı boyunu değiştirmemizi sağlayan bir adım motoru monte edilmiştir. Kırınım ağı döndürölerek istenilen dalgalı boyundaki ışık dedektöre gönderilebilir. Monokromatör ikinci dereceden radyasyonu görmektedir. Eğer monokromatör mesela 600 nm'ye ayarlanmışsa ikinci dereceden 300 nm'deki radyasyon da geçecektir. Bu problem filtre kullanımı ile kolayca giderilir ve istenmeyen radyasyonlar sistemden uzaklaştırılır. Monokromatörün giriş ve çıkış yarık geşişlikleri ayarlanarak istenilen derecede ışığın geçmesine izin verilir. Dalgalı boyu kalibrasyonu civa lambası kullanılarak yapılmıştır. Taramanın yapıldığı dalgalı boyu aralığı 250-816 nm dir. Monokromatörün kalibrasyon eğrisi olan Şekil 4.5 de çözünürlüğün yarık geşişliğine bağlılığı görölmektedir. Yarık geşişliği genellikle 100–300 μm arasında ayarlanmış iken elde edilen maksimum çözünürlük 1.5 Å dır.



Şekil 4.5 Monokromatörün kalibrasyon eğrisi.

4.2.5 Fotoçoğaltıcı Tüp

Monokromatörden çıkan ışık fotoçoğaltıcı tüpe (Hamamatsu Model R1387) giriş yapar. Fotoçoğaltıcı Tüp 300-850 nm dalgaboyu aralığında ölçüm yapabilir. Bu aralık dışındaki sinyalleri dedektör okuyamaz. Fotoçoğaltıcı Tüp 1 ns cevap süresine sahip olup 1100 V luk gerilim ile çalıştırılmaktadır. Dedektör ışık demetini elektrik sinyaline dönüştürür ve sinyal kaydedilmek ve analiz edilmek için veri kaydedici sisteme gönderilir.

4.2.6 Osiloskop

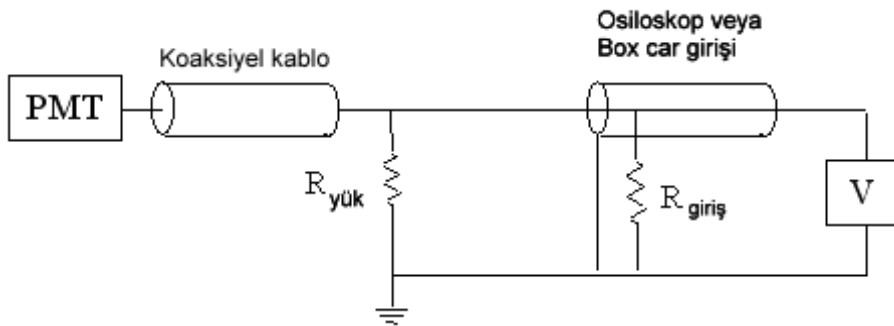
Yaşam süresi ölçümleri için Osiloskop kullanılmıştır. Osiloskop (Tektronix Model TDS 3052B) dijitaldir ve 512 pulsun ortalamasını alabilmektedir. Osiloskopun bant genişliği 500 MHz olup 1 ns ye kadar zaman hassasiyeti vardır. Osiloskop fotoçoğaltıcı tüpten gelen gerilimi zamana bağlı olarak grafik halinde gösterir ve veriyi kaydetmemize izin verir.

4.2.7 Box-car

Sinyal fotoçoğaltıcı tüpten box-cara (EG&G Model 4121B) gönderilir. Box-car pulsu takip eden herhangi bir zaman aralığı içinde veriyi biriktirir. Bu zamanı deneyi yapan kişi tayin eder. Harici kaynaktan gelen trigger puls box-car a veriyi biriktirmesini söyler. Box-car gate width denilen bir zaman aralığında sinyalin seçilen puls sayısı üzerinden ortalamasını alır.

4.2.8 Direnç

Şekil 4.6 fotoçoğaltıcı tüp (PMT), direnç ve osiloskop veya box-car arasındaki bağlantıyı göstermektedir. Fotoçoğaltıcı tüpten gelen akım direnç üzerinden geçerek osiloskop veya box-car a gönderilir. İki direnç birbirine paralel olduğu zaman (yük ve giriş dirençleri) toplam direnç iki direncin küçük olanından daha küçük değere sahip olacaktır. Giriş direncinin değeri $1\text{ M}\Omega$ olup cevap zamanı uzun olacaktır. Bu yüzden yük direnci kullanılır. Yük direnci ayrıca elektronların osiloskop veya box-car girişinde birikmesini önler. Birikme sinyalin bozulmasına ve saçılmasına sebep olur.



Şekil 4.6 Osiloskop veya box-car ın giriş direnci ile yük direncinin paralel konumu.

4.2.9 Veri Kaydedici Sistem

National Instruments Şirketi tarafından geliştirilen Lab-WIEW programı bilgisayar ve deney sistemi arasında bilgi akışını sağlar. Box-car dan bilgisayara gönderilen sinyaller bu programın yardımı ile kaydedilir.

4.3 Deneysel Teknikler

Lüminesans Spektroskopisi yöntemleri Krom iyonu katkılanmış oksit kristallerde gözlenen emisyonun spektral dağılımını incelemek için kullanılmıştır. Lüminesans spektroskopisi dört temel ölçüme dayalıdır:

1. Soğurma Spektrumu
2. Lüminesans Spektrumu
3. Uyarma (Eksitasyon) Spektrumu
4. Darbeli uyarma

Teknik gelişmeler veya buluşlar bu dört temel ölçüme kavramsal olarak muhtemelen hiçbir yenilik katmayacaktır. Bu ölçümlerden elde edilen veriler tek başlarına yetersizdir. Fakat farklı tekniklerin dikkatli ve uygun bir şekilde kullanımı genellikle incelenen sistem için yeterli bir model sağlamaktadır (Vij, 2006).

4.3.1 Soğurma Spektrumu

Soğurma spektrumu genellikle Soğurma Spektrofotometresi denilen bir cihaz ile elde edilir. Cihaz örnek üzerine gelen ışık demetinin şiddeti ile örnekten geçen ışık demetinin şiddetini kıyaslar:

$$I_0(\lambda) = I_i(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)L} \quad (4.1)$$

Burada, $I_i(\lambda)$ = λ dalgaboylu gelen demetin şiddeti

$I_0(\lambda)$ = λ dalgaboylu çıkan demetin şiddeti

$\alpha(\lambda)$ = λ dalgaboyu için maddenin soğurma katsayısı

L = Örneğin kalınlığı

Soğurma katsayısı hakkındaki bilgi genellikle optiksel yoğunluk (OD) ile verilir:

$$OD = \log_{10} \frac{I_i(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (4.2)$$

% 90 soğurmaya karşılık OD=1 dir. OD verilirse soğurulma katsayısı aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{L} OD \ln 10 \quad (4.3)$$

$\alpha(\lambda)$ gelen ışının I_i şiddetinden bağımsızdır. Soğurma ölçümleri böylece mutlak ölçüm olarak düşünülebilir (Vij, 2006).

Soğurma Spektrofotometresinin yaygın bir özelliği iki bölmeden oluşmasıdır, biri örnek için diğeri referans maddesi içindir. Bu düzenleme sayesinde cihaz, soğurma haricinde, örnek verecek olursak maddenin duvarlarında meydana gelen yansıma gibi, çıkan ışının şiddetini (I_0) azaltabilecek tüm özelliklerini ortadan kaldırır.

Soğurma ölçümlerinin temel amacı enerji seviyelerini belirlemek ve elde edilen lüminesansın veya lazer emisyonunun amacına göre pompalanacak uygun seviyeleri tayin etmektir.

Eğer optikçe aktif merkezlerin konsantrasyonu biliniyorsa **soğurma katsayısı** ile **konsantrasyon** arasındaki oran **soğurma tesir kesitini** verir.

4.3.2 Lüminesans Spektrumu

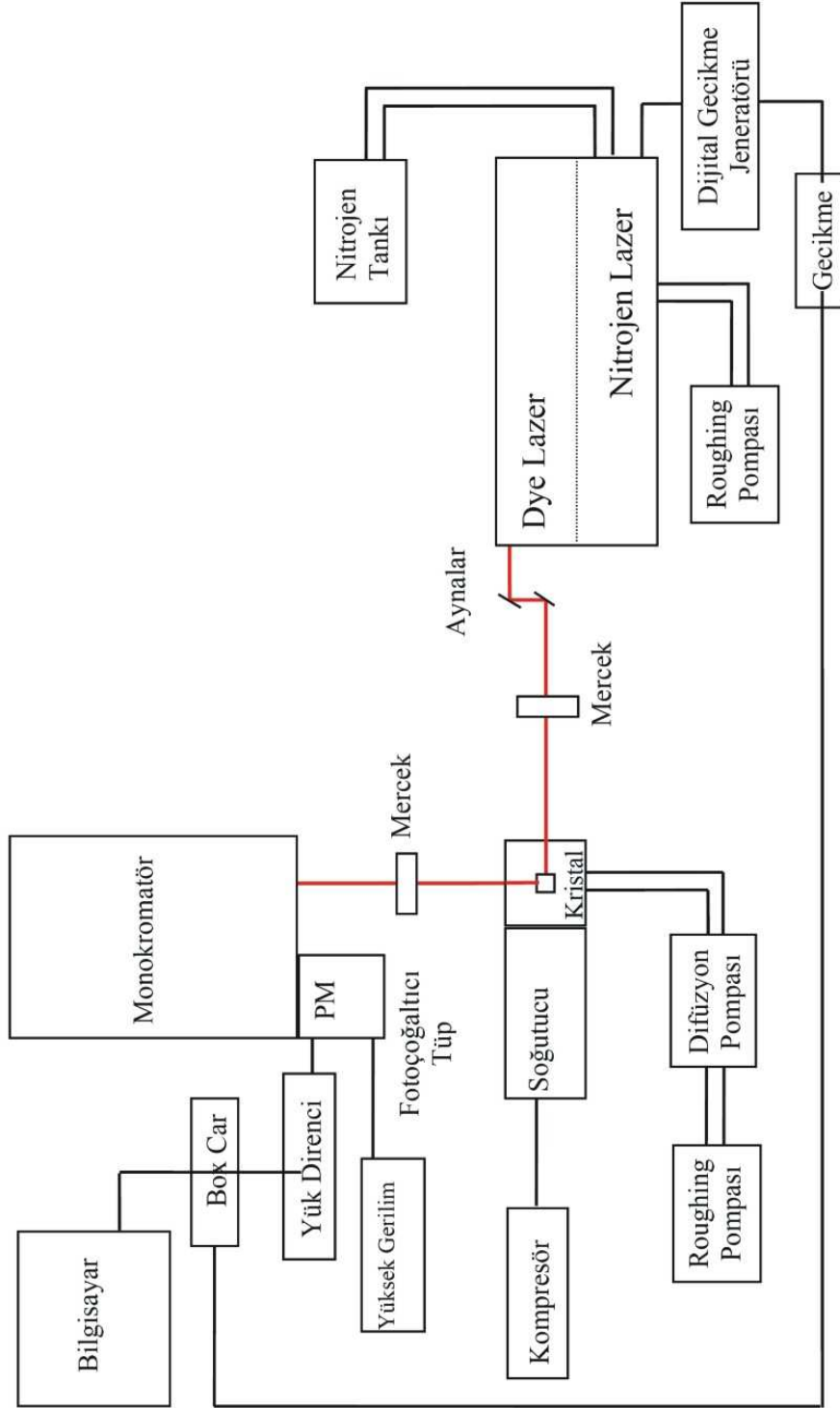
Lüminesans emisyonundan önce gelen adım lüminesans seviyelerindeki elektronların nüfusunu arttırmak amacı ile yapılan uyarma işlemidir. Bu uyarma lambayla veya lazerle yapılabilir bundan dolayı geniş bant uyarmı veya seçici uyarma kullanılabilir. Geniş bant uyarmı genellikle içinde geçiş metal iyonu bulunan katılar gibi geniş soğurma bandı olan sistemler için yararlıdır. Seçilen uyarmalar lambanın ışığını filtreleyerek veya lazer kullanarak gerçekleştirilebilir. Lazerler çok dar spektral bant içinde yüksek ışık şiddeti sağladıkları için spektroskopi laboratuvarlarında çok sık kullanılmaktadır. Uyarma ışık kaynağı sürekli veya pulslu (kesikli) olabilir.

Pulslu kaynaklar için fotoçoğaltıcıdan gelen sinyal box-car integratör ile zamanla toplanır. Box-car pulslu kaynak ile aynı hızda başlatılır. Bu uzunluğu ve konumu başlangıç pulsu ile değişebilen zaman penceresi ile gerçekleştirilmektedir ve cihazı zamana bağlı spektrum için kullanışlı hale getirmiştir. Lüminesans yaşam süresi ölçerken box-car ın zaman penceresi box-car ın uyum sağlaması için sürekli olarak değiştirilebilir.

Lüminesans spektrumu lüminesans durumlarını tanımlamak için alınmaktadır. Ayrıca enerji seviyelerini ve özellikle çok katlı taban durumunun konumunu tespit ederken yardımcı olabilmektedir.

Spektrumun sıcaklıkla değişimi termal çizgi genişliği ve pik konumundaki termal değişiklik gibi zamana bağlı sıcaklık işlemleri hakkında bilgi verir. Spektral şiddetin lüminesans merkezlerinin konsantrasyonuna bağlılığı sönmüleme eşiği ve upconversion hakkında bilgi verebilir.

Düşük (25-300 K) ve yüksek (300-800 K) sıcaklıklarda lüminesans ölçümleri için bu çalışmada kullanılan deneysel düzeneğin blok şemaları Şekil 4.7 ve 4.8 de görülmektedir. Dye lazerden çıkan lazer ışını iki ayna yardımı ile yansıtılarak istenilen yüksekliğe yönlendirilir. Bir mercek yardımı ile örnek odasında bulunan kristal üzerinde odaklanması sağlanır. Kristal örnek odasında, basıncı düşürülmüş ve soğutucu yardımı ile istenilen sıcaklığa soğutulmuş olarak tamamen kapalı bir ortamda bulunmaktadır. Lazer ışını kristal tarafından soğurulur. Kristalden lazer ışınına dik olarak yayılan ışın bir mercekten geçirilir ve monokromatörün giriş yarığı üzerine odaklanır. Giriş yarığın genişliği ayarlanarak istenilen ölçüde sinyalin monokromatörden geçmesi sağlanır. Kırınım ağında yansıtılan ışık monokromatörün çıkış yarığından ortamı terk eder. Çıkan ışık hemen fotoçoğaltıcı tüpe girer. Fotoçoğaltıcı tüp ışığı elektrik sinyaline dönüştürür. Fotoçoğaltıcı tüpteki akım, box-car ın girişindeki yük direnci tarafından gerilim sinyaline dönüştürülür. Dijital gecikme jeneratöründen gelen trigger puls box-car a veriyi biriktirmesini söyler. Box-car gate width denilen bir zaman aralığında sinyalin seçilen puls sayısı üzerinden ortalamasını alır. Ortalaması alınan veri bilgisayara gönderilir. LabVIEW programı ile sinyal şiddeti dalga boyuna bağlı olarak grafik üzerinde gösterilir.



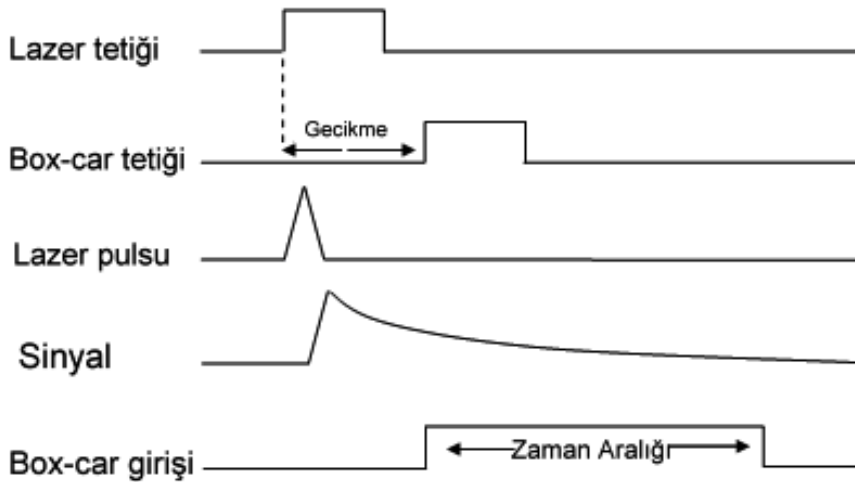
Şekil 4.7 Düşük sıcaklıklarda (25-300 K) lüminesans ölçümleri için blok şema.

4.3.3 Zamana Bağlı Lüminesans

Zamana bağlı lüminesansın amacı lazer pulsu ile uyarılan kristalin geniş dalgaboyu aralığında verdiği emisyon spektrumunu incelemektir. İstenilen dalgaboyu aralığında monokromatör ile tarama yapılarak spektrum elde edilir.

Lazer pulsu tetiklendikten belirli bir zaman sonra box-car veriyi toplamaya başlar. Bu zaman dilimi deneyi yapacak olan kişi tarafından belirlenir. Yaptığımız deneylerde box-car son 30 puls üzerinden ortalama alarak veri toplayacak şekilde, lazer ise 10 Hz frekans aralığında çalışacak şekilde ayarlanmıştır. Bu durum box-car ın son 30 pulsun ortalamasını 3 s de alacağı anlamına gelmektedir. Box-car her yeni gelen puls ile (her 0.1s zaman aralığı ile) bilgisayara sinyal gönderdiği için, ilk sinyal 1 den 30 a kadar olan pulsların ortalaması, ikinci sinyal 2 den 31 e kadar olan pulsların ortalaması olacak şekilde bilgisayara gönderilir. Bu ise monokromatörün belirli bir dalgaboyunu okuması ile bu dalgaboyuna ait verinin bilgisayara ulaşması arasında çok az bir gecikmeye sebep olur. Bu etkinin en aza indirilmesi için monokromatör oldukça yavaş hızda taratılmalıdır.

Zamana bağlı lüminesansa ait zamanlama grafikleri Şekil 4.9 da gösterilmektedir. Önce lazer daha sonra kısa bir gecikme ile box-car tetiklenmektedir. Her iki cihazda dijital fonksiyonlu jeneratör ile tetiklenmektedir. Lazer tetiklendiği zaman lazer pulsu kristale ulaşır ve lüminesans sinyali üretilir. Box-car tetiklendiğinde gate width denilen belirli bir zaman aralığında sinyalden veri toplamaya başlar.



Şekil 4.9 Zamana bağlı lüminesansa ait zamanlama grafikleri.

4.3.4 Yaşam Süresi Ölçümleri

Yaşam süresi ölçümlerinin amacı zamanla belirli bir dalgaboyuna karşılık gelen emisyonu incelemektir. Elde edilen veriler ışıma yapan seviyenin popülasyonunun zamana bağlı olarak değişimi hakkında bilgi verir.

Düşük (25-300 K) ve yüksek (300-800 K) sıcaklıklarda yaşam süresi ölçümleri için deneysel düzenek Şekil 4.7 ve 4.8 de box-car ve bilgisayar yerine osiloskop kullanılarak oluşturulmuştur.

Dye lazerden çıkan lazer ışını iki ayna yardımı ile yansıtılarak istenilen yüksekliğe yönlendirilir. Bir mercek yardımı ile örnek odasında bulunan kristal üzerinde odaklanması sağlanır. Kristal örnek odasında, basıncı düşürülmüş ve soğutucu yardımı ile istenilen sıcaklığa soğutulmuş olarak tamamen kapalı bir ortamda bulunmaktadır. Kristalden Lazer ışınına dik olarak yayılan ışıma bir mercekten geçirilir ve monokromatörün giriş yarığı üzerine odaklanır. Giriş yarığının genişliği ayarlanarak istenilen ölçüde sinyalin monokromatörden geçmesi sağlanır. Kırınım ağında yansıtılan ışık çıkış yarığından monokromatörü terk eder ve fotoçoğaltıcı tüpe girer. Fotoçoğaltıcı tüp ışığı elektrik sinyaline dönüştürür. Fotoçoğaltıcı tüpteki akım, osiloskopun girişindeki yük direnci tarafından gerilim sinyaline dönüştürülür. Osiloskopun trigger pulsu lazer ışını ile senkronize olması için belirli bir gecikme ile başlatılır. Osiloskop üzerinde iyi bir sinyal elde edildiği zaman 512 puls üzerinden toplama yapılır ve veri kaydedilir.

Darbeli uyarma, yayıcı merkezin belirli seviyesini uyarmak için seçilen dalgaboyunda ışık pulsu göndererek gerçekleştirilir. Lüminesans emisyonu filtrelenerek emisyon çizgisinin cevabı görüntülenir.

Eğer uyarma geçişin başlangıç durumuna inmeden önce n adımdan oluşuyorsa, bozunma şekli $(n+1)$ tane eksponansiyelin toplamından oluşur.

Cevap sinyali darbeli uyarma takip edilerek veya box-car integratör kullanılarak direk olarak objektife bakılarak ve zaman penceresini hareket ettirerek bulunabilir.

Eksponansiyel olarak bozulan lüminesans sinyalinin τ bozunma sabiti geçişin meydana geldiği seviyenin yaşam süresidir. Işınlı ve ışınımsız kısımları içermektedir:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{non-rad}(T)} \quad (4.4)$$

burada

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \text{ışınımlı bozunmanın olasılığı}$$

$$\frac{1}{\tau_{non-rad}(T)} = \text{ışınımsız bozunmanın olasılığı}$$

İşınımsız bozunmanın olasılığı örneğin sıcaklığına bağlıdır. Eğer τ sıcaklıktan bağımsız olarak bulunduysa:

$$(\tau_{non-rad})^{-1} = 0 \quad (4.5)$$

olur.

Uyarma enerjisi birkaç adımdan sonra lüminesans seviyesine ulaşırsa lüminesans sinyalinin bozunma şekli eksponansiyel olmayabilir. Bu adımların sayısı n ise bozunma sinyali $(n+1)$ tane eksponansiyel içerir. Bütün eksponansiyelleri ayırtetmek zor olabilir. Çünkü dedektörün cevap zamanından hızlı bileşenler iz bırakmadan ayrılırlar.

Lüminesans seviyesinin bozunmasına katkıda bulunabilecek ilave bir mekanizma vibronik çizgilerden gelen emisyonundan dolayıdır. Bunlar bir fonon emisyonunu veya bir fotonun emisyon veya soğurulmasını içeren geçişlere karşılık gelir. Bu geçişlerin $Al_2O_3:Cr$ (ruby) ve $YAG:Cr$ gibi sistemlerin bozunma olasılıklarına katkıda bulundukları bulunmuştur (Wall ve arkadaşları, 1971; Di Bartolo and Peccei, 1965; Collins ve arkadaşları, 2005).

Bu çalışmada Krom katkılı kristaller kullanılmıştır. Bu örneklerin optik bölgedeki soğurma, uyarma ve lüminesans spektrumları, optikçe aktif iyonlar arasındaki enerji geçişleri ve seviyelerin kuantum etkileri ile birlikte ışınlı ve ışınlımsız geçişler hakkında bilgi edinmek için ölçümler yapılmıştır.

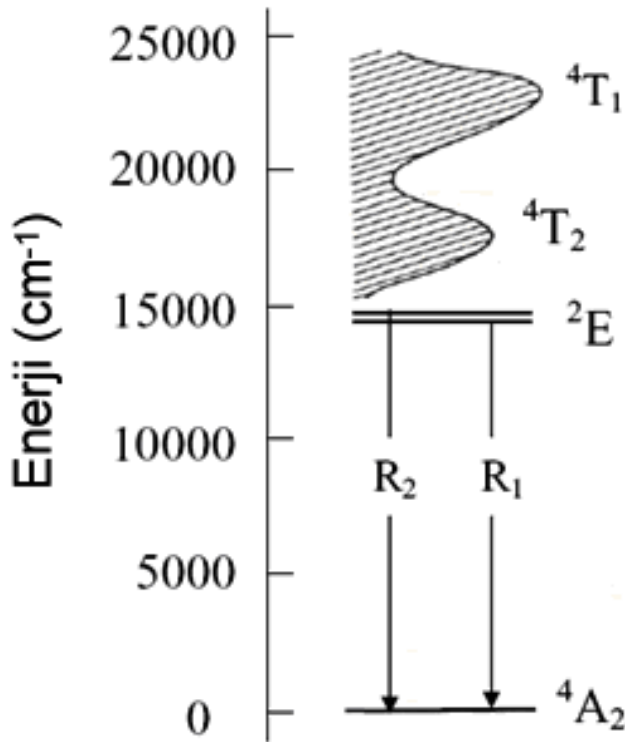
4.3.5 Uyarma Spektrumu

Uyarma spektrumu elde etmek için uyarıcı ışığın dalgaboyunu sürekli değiştirirken spesifik lüminesans çizgisinin şiddetini görüntüleyebiliriz. Bu genellikle geniş spektrum kaynağı ve örnek arasına monokromatör koyularak ayrıca örnek ve detektör arasına filtre koyularak gerçekleştirilebilir. Bu sistemde eğer kaynak sürekli ise chopper ve lock-in veya eğer kaynak pulslu ise box-car kullanılır.

Uyarma spektrumu bize görüntülenen emisyonu elde etmek için hangi spektral bölgede sistemi pompalayacağımızı belirler. Uyarma spektrumu bazıları A bazıları B olarak adlandırılırsa farklı merkezler arasında enerji transferinin varlığını tanımamız için gereklidir. Eğer B nin uyarma spektrumu Tipik A bandlarını içeriyorsa, A dan B ye enerji transferi vardır. A nın soğurma bantları ile pompalandığı zaman ve B nin soğurma bantları ile pompalandığı zaman A nın sıcaklığa bağlı lüminesansı görüntülenirse enerji transfer işleminde fononların oynadığı rol hakkında bilgi edinilir.

5 BULGULAR VE TARTIŞMA

Garnetlerin içindeki Cr^{+3} iyonunun enerji seviyeleri Şekil 5.1 de gösterilmiştir. Cr^{+3} iyonu $^4\text{T}_1$ ve $^4\text{T}_2$ seviyeleri olarak adlandırılan iki geniş bant, iki alt seviyeden (R_1 ve R_2) oluşan yarı kararlı ^2E seviyesi ve $^4\text{A}_2$ taban seviyesi sergilemektedir. $^4\text{T}_2$ ve ^2E seviyeleri arasındaki enerji farkı kristal alan şiddetine bağlı olup YAG için $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, GGG için 380 cm^{-1} ve GSGG için 50 cm^{-1} dir (Yamaga ve arkadaşları, 1990; Grinberg, M., 1993; Kück, S., 2001). Bu sistemlerin lüminesansı 400-500 nm bölgesinde bulunan $^4\text{T}_1$ bandı pompalanarak elde edilebilir. Böylece $^4\text{T}_2$ geniş bandından ve R_1 ve R_2 seviyelerinden gelen bir emisyon oluşur.



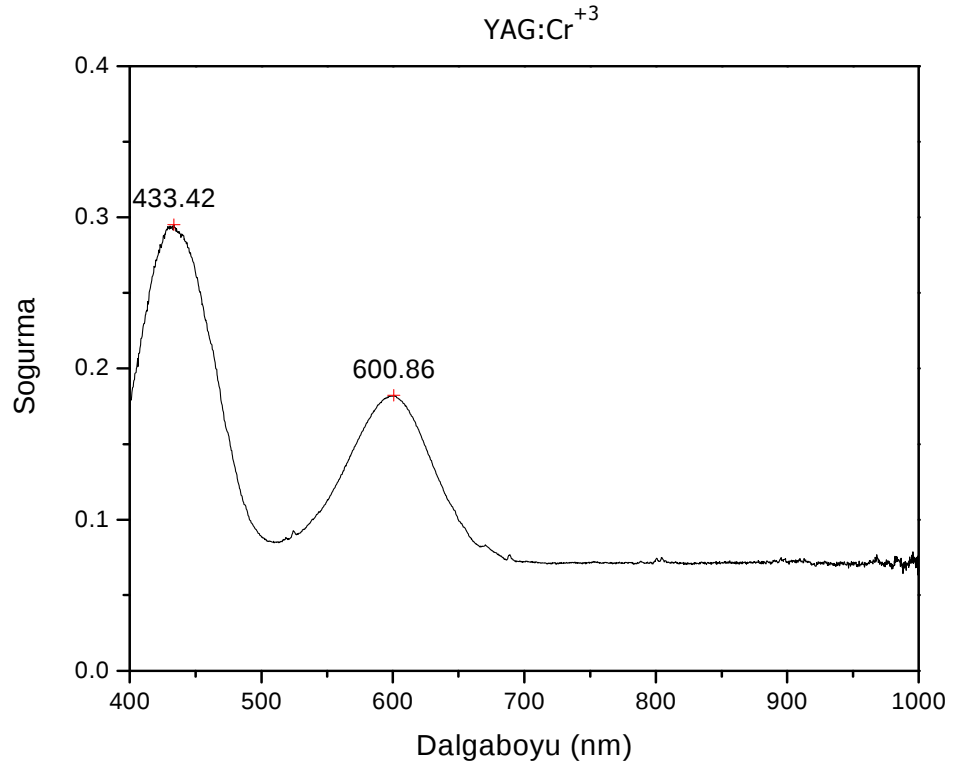
Şekil 5.1 Garnet içindeki Cr^{+3} iyonunun enerji seviyeleri.

5.1 YAG:Cr

YAG:Cr⁺³ kristalinin soğurma, emisyon, darbeli emisyon ve zamana bağlı lüminesans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

5.1.1 Soğurma Spektrumları

Soğurma spektrumları soğurma spektrofotometresi yardımı ile alınmıştır. YAG:Cr⁺³ kristalinin 300 K sıcaklığında alınan optiksel soğurma spektrumu Şekil 5.1.1 de gösterilmiştir. Spektrum 400-1000 nm arasındaki bölgeyi kapsamaktadır ve iki geniş bant gözlenmiştir. Bunlardan ilki 433.4 nm de $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$, diğeri 600.9 nm de $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ bant geçişine karşılık gelmektedir. $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ geçişi diğeri göre daha kuvvetli bir soğurma göstermektedir.

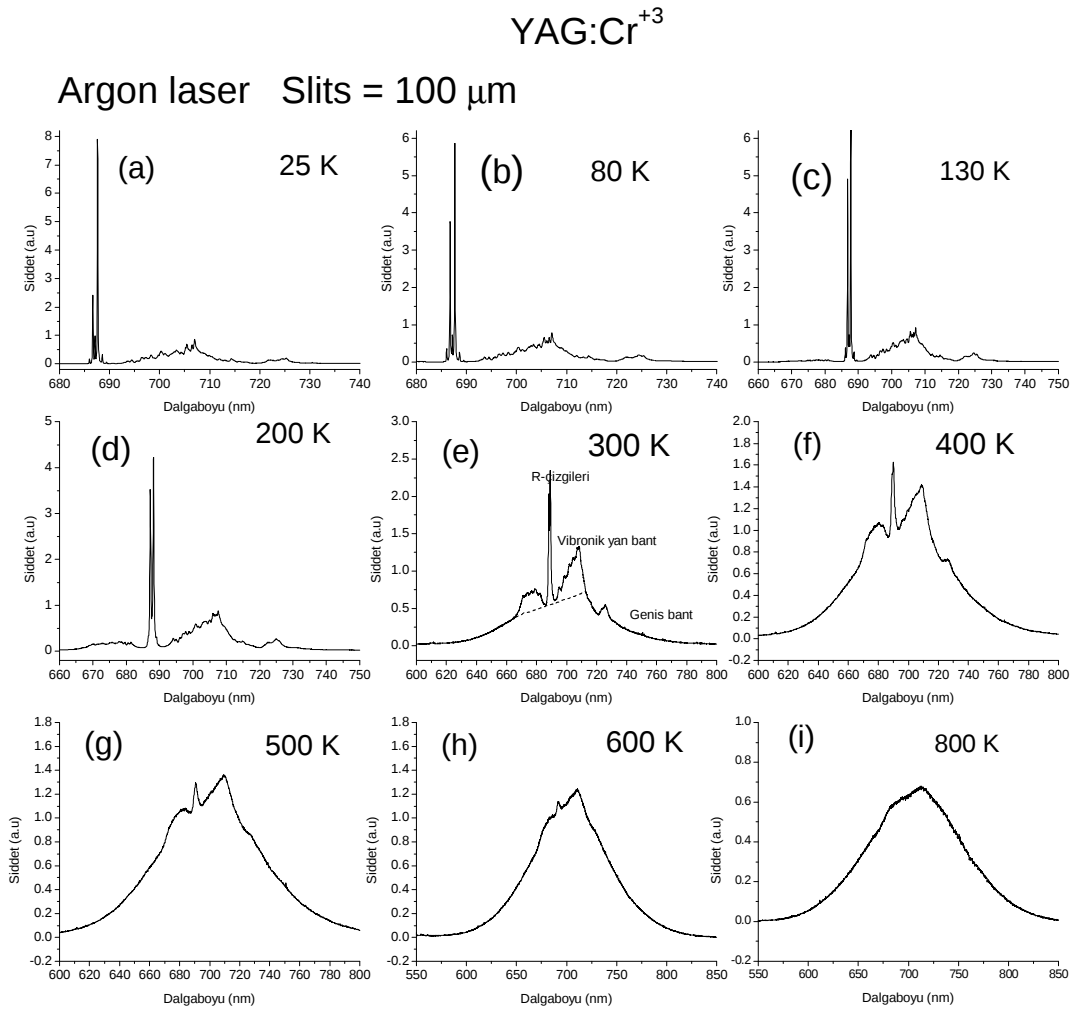


Şekil 5.1.1 YAG:Cr⁺³ kristalinin 300 K de alınan optiksel soğurma spektrumu.

5.1.2 Lüminesans Spektrumları

YAG:Cr⁺³ kristalinin lüminesans spektrumu ölçümleri argon lazer kullanılarak tamamlanmıştır. Lüminesans ışını mekanik kesici (chopper) kullanılarak kesikli hale getirilmiş ve lock-in amplifikatör kullanılarak fotoçoğaltıcıdan gelen sinyalin işlenmesi sağlanmıştır.

YAG:Cr⁺³ kristalinin lüminesans spektrumu ölçümleri 25-800 K sıcaklık aralığını kapsamaktadır. Farklı sıcaklık değerleri için lüminesans spektrumları Şekil 5.1.2 de gösterilmiştir. Düşük sıcaklık spektrumları keskin R çizgileri ile bu çizgilerin düşük enerji bölgesinde yer alan ve titreşimsel elektronik geçişlere karşılık gelen pikler sergilemektedir.

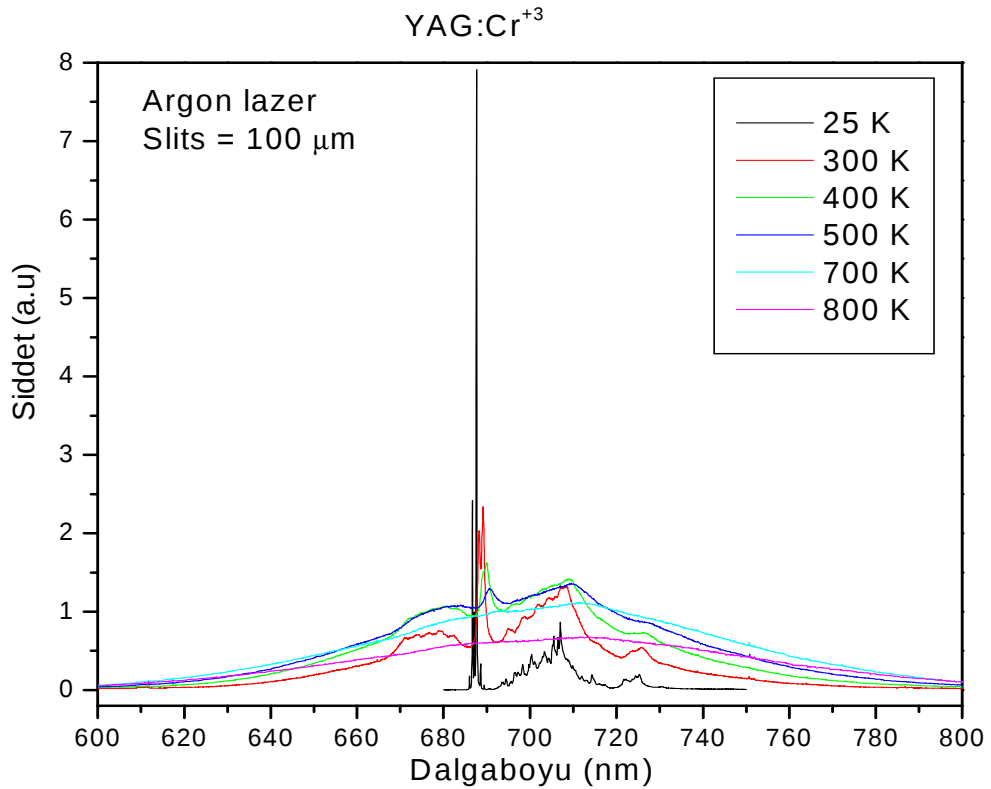


Şekil 5.1.2 YAG:Cr⁺³ kristalinin 25-800 K sıcaklık aralığındaki emisyon spektrumları.

Düşük sıcaklıklarda titreşimsel pikler (spontane fonon emisyonuna karşılık gelen) R çizgilerinin düşük enerji bölgesinde yani daha yüksek dalgaboyuna karşılık gelen bölgede gözlenmektedir. Bunun nedeni düşük sıcaklıklarda fononların soğurmaya katkıda bulunmamasıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda vibronik pikler fonon soğurmasına karşılık gelmek üzere R çizgilerinin yüksek enerji bölgesinde de gözlenebilmektedir. Sıcaklık arttıkça R çizgilerinin her iki yanındaki vibronik pikler daha yoğun ve düz hale gelir ve muhtemelen 4T_2 seviyesinden ortaya çıkan emisyon ile bu piklerin altında oluşan geniş bant Şekil 5.1.2e de görüldüğü gibi yükselir.

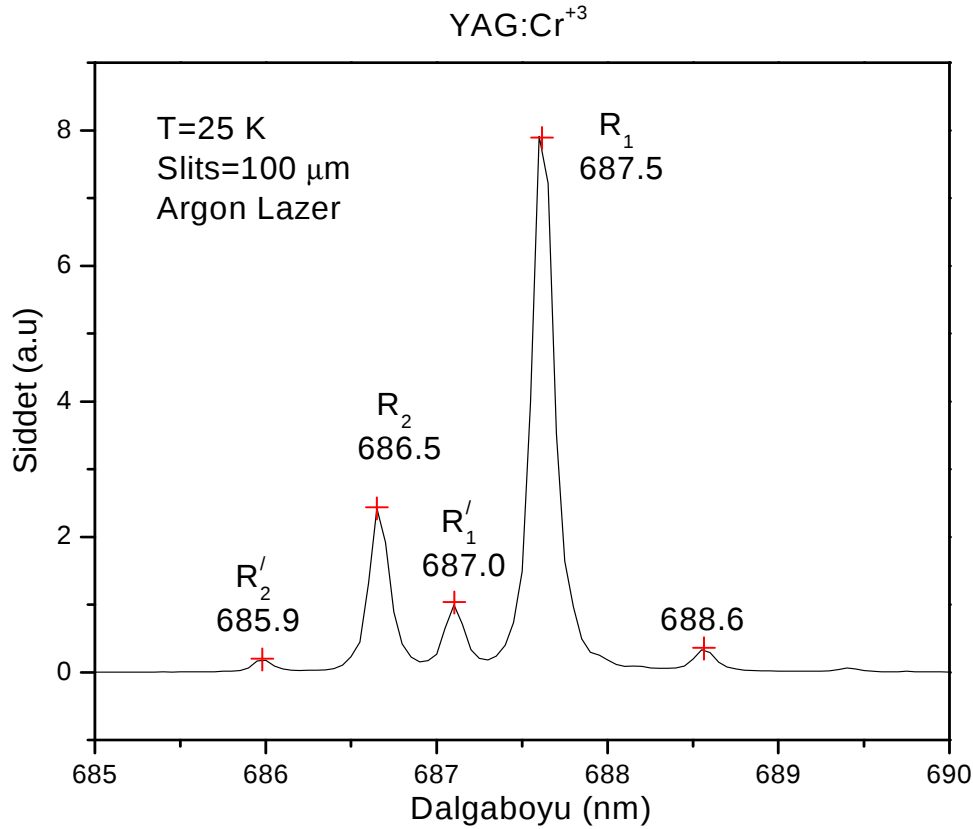
Sıcaklığın etkisi Şekil 5.1.3 de görülmektedir. Sıcaklık yükseldikçe emisyonun şiddeti artmakta, fakat 500 K sıcaklığından sonra azalmaya başlamaktadır.

R çizgileri sıcaklıkla daha uzun dalgaboylarına doğru kaymaktadır. Yan bantta bulunan vibronik piklerin de aynı oranda kaydığı gözlenmiştir.



Şekil 5.1.3 YAG:Cr³⁺ kristalinin 25-800 K sıcaklık aralığındaki lüminesans spektrumları.

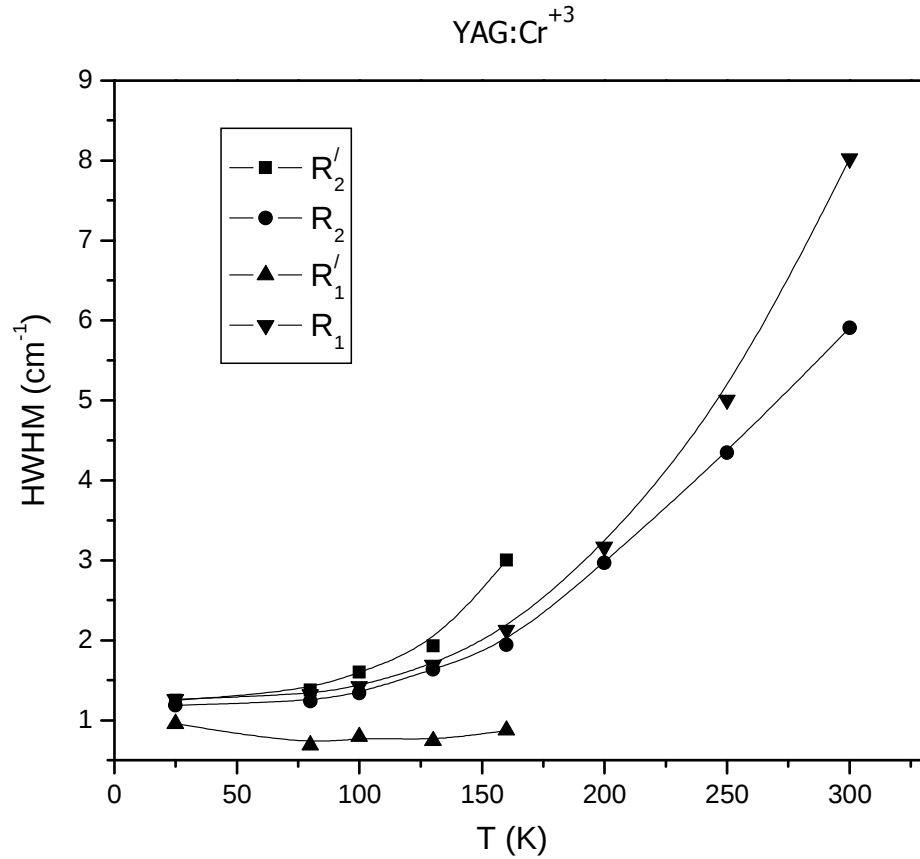
Şekil 5.1.4 birden fazla Cr^{+3} iyon merkezinin varlığını kanıtlamaktadır. YAG kristalinin içindeki Cr^{+3} iyonu için en az 3 muhtemelen 4 farklı merkez bulunmuştur. R_1 ve R_2 çizgileri 25 K sıcaklığında sırası ile 687.5 ve 686.5 nm dalgaboyunda yer almaktadır. R çizgileri yarı kararlı 2E seviyesinden, 4A_2 taban seviyesine geçişe karşılık gelmektedir. R çizgileri arasındaki enerji boşluğu 25 K de 21.19 cm^{-1} dir ve sıcaklık artışı ile sabit kalmaktadır. R'_1 ve R'_2 çizgileri 25 K sıcaklığında sırası ile 687.0 ve 685.9 nm dalgaboyunda konumlanmıştır. Bu ise çizgiler arasındaki enerji boşluğunun 23.34 cm^{-1} olması anlamına gelmektedir (Şekil 5.1.4).



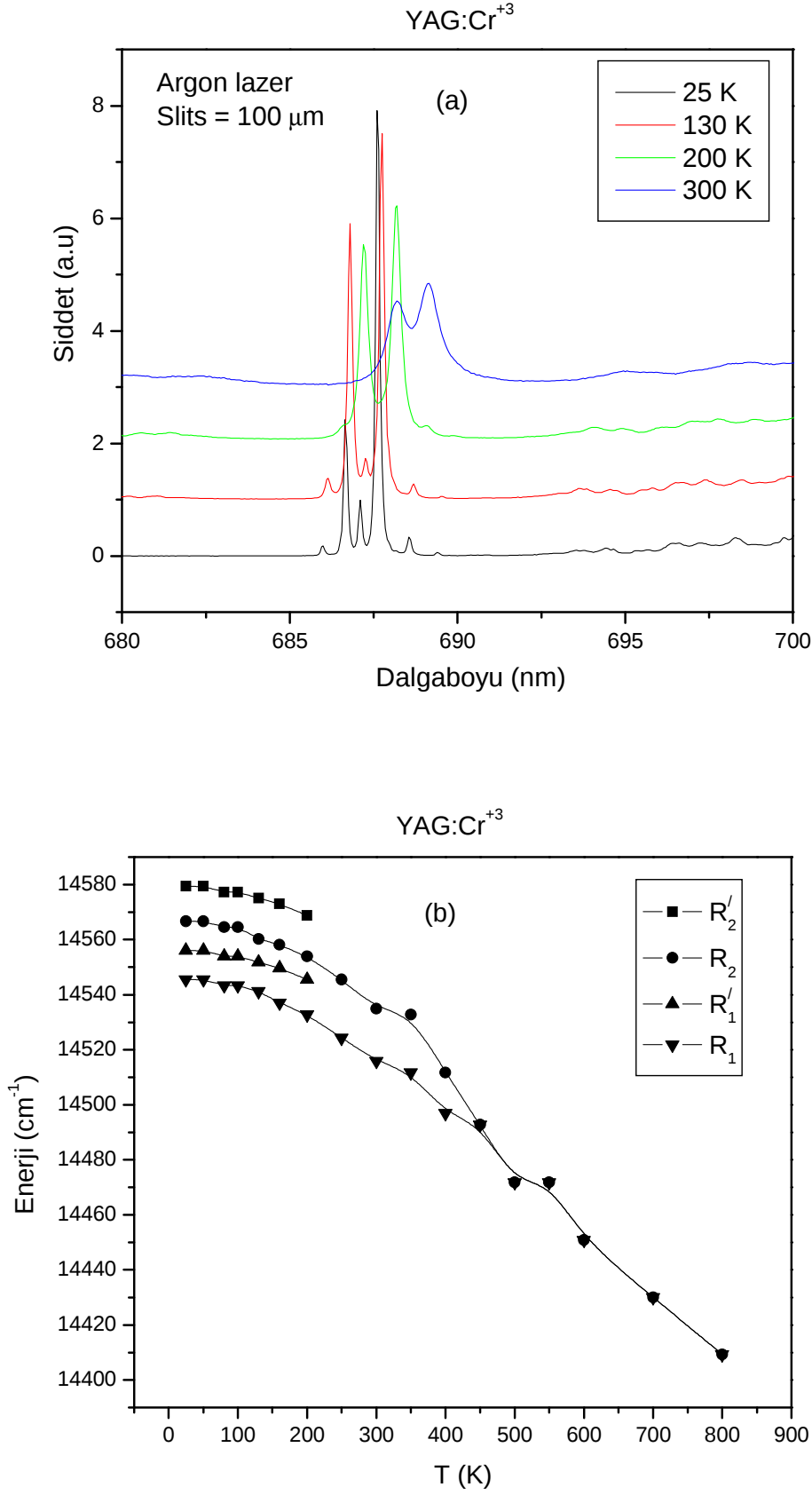
Şekil 5.1.4 YAG:Cr⁺³ kristalinin 25 K sıcaklığında R çizgileri bölgesinde emisyon spektrumu.

R çizgilerinin yarı genişliklerinin (HWHM) ve konumlarının sıcaklığa bağlılığı da incelenmiştir. Bu incelemelerin sonucu sırası ile Şekil 5.1.5 de ve 5.1.6 da gösterilmiştir. Bu ölçümler için örnek Argon lazer kullanılarak uyarılmıştır. Sıcaklık artışı ile çizgilerin uzun dalgalıboylarına kaymalarının sebebi fononların soğurma veya emisyonudur (Wall ve arkadaşları, 1971).

R çizgilerinin şekli 77 K sıcaklığının yukarısında Lorentz eğrilerine uymaktadır. Bu sıcaklığın altında ise kristalin örgü kusurlarından dolayı sıcaklıktan bağımsızdır. Sıcaklığa bağlılığının sebebi fononların Raman saçılmalarına atfedilebilir (Wall ve arkadaşları, 1971).



Şekil 5.1.5 YAG:Cr⁺³ kristalinin R çizgilerinin yarı genişliğinin sıcaklığa bağlılığı.

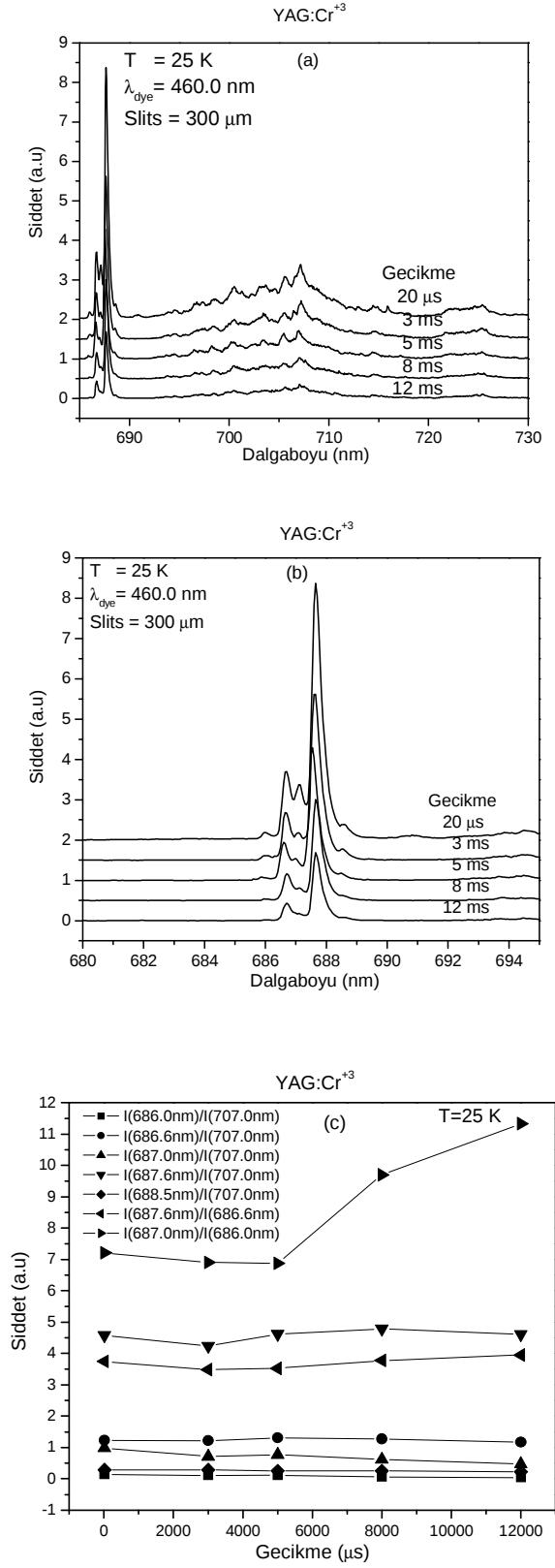


Şekil 5.1.6 YAG:Cr^{+3} kristalinin R çizgilerinde sıcaklık artışı ile a) Dalgaboyunun, b) Sıcaklığın fonksiyonu olarak gözlenen termal kayma.

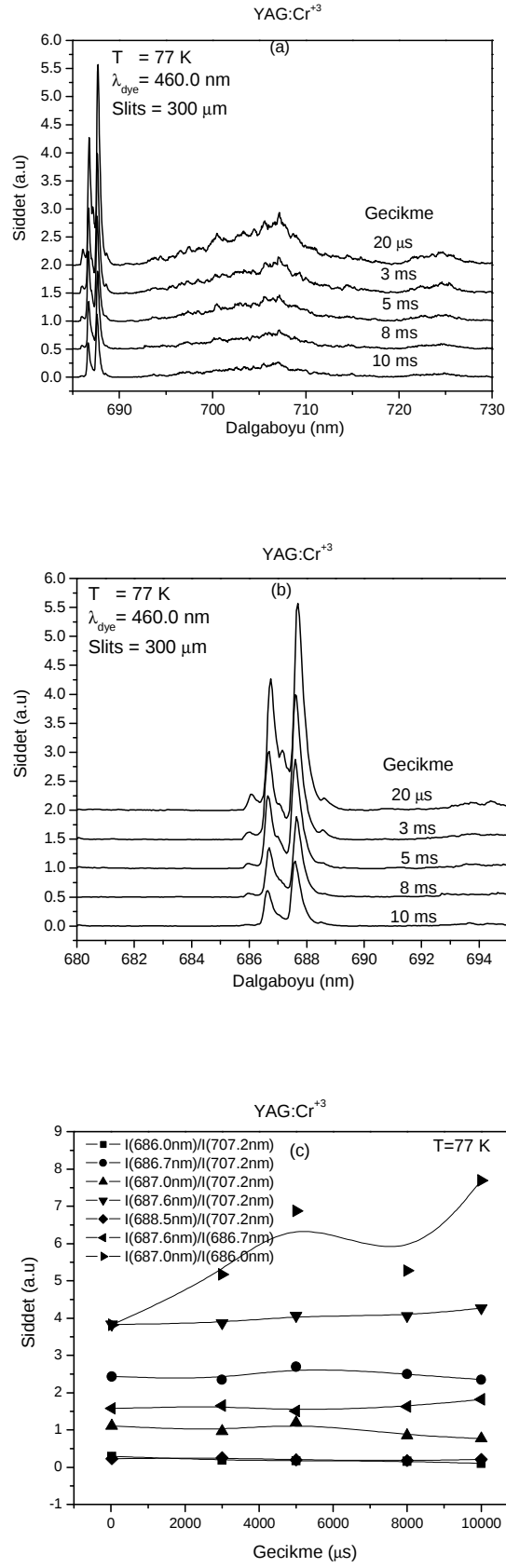
5.1.3 Zamana Bağlı Lüminesans Spektrumları

Zamana bağlı lüminesans spektrumları Dye lazer kullanılarak ve fotoçoğaltıcı tüpten çıkan sinyal box-car integratör (toplayıcı) yardımı ile işlenerek elde edilmiştir.

Farklı gecikme süreleri ile alınan zamana bağlı emisyon spektrumları 25 K sıcaklığında kaydedilmiştir (Şekil 5.1.7a, 7b). Gecikme süresi arttıkça spektrumun genel şeklini koruyarak şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. Benzer davranış 77 K sıcaklığında alınan zamana bağlı spektrumda da elde edilmiştir (Şekil 5.1.8a, 8b). Zamana bağlı şiddet hesabı için farklı dalga boylarında gözlenen piklerden R çizgilerinin ve yan bandın yükseklikleri hesaplanmış, oranları ile birlikte 25 K ve 77 K sıcaklıkları için sırası ile Şekil 5.1.7c ve 5.1.8c de gösterilmiştir.

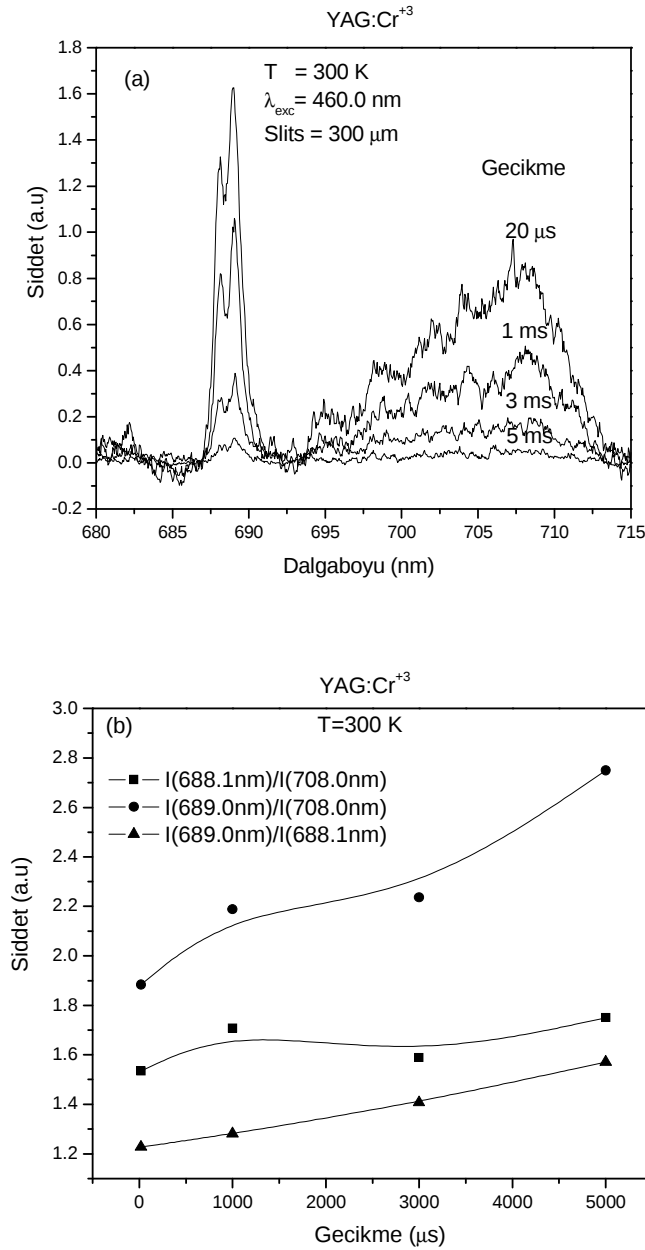


Şekil 5.1.7 YAG:Cr⁺³ kristalinin 25 K sıcaklığında (a,b) Zamana bağlı lüminesans spektrumları
(c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.



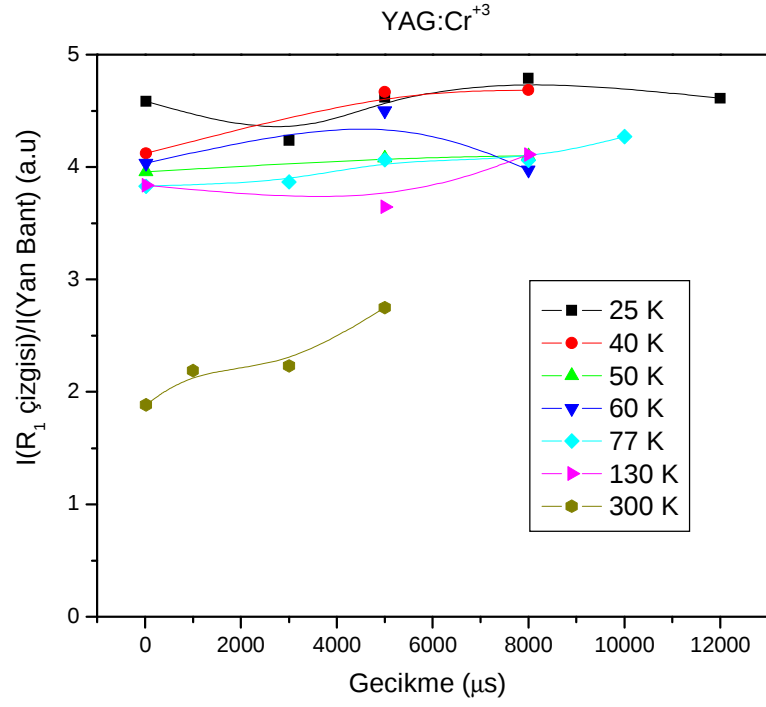
Şekil 5.1.8 YAG:Cr⁺³ kristalinin 77 K sıcaklığında (a,b) Zamana bağlı lüminesans spektrumları (c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.

300 K sıcaklığında artan gecikme zamanlarına bağlı olarak alınan zamana bağlı emisyon spektrumları Şekil 5.1.9a da, zamana bağlı şiddet sonuçları Şekil 5.1.9b de gösterilmiştir. R çizgisinin şiddetinin yan bandın şiddetine oranı yüksek sıcaklıklarda artan gecikme zamanı ile değişir. Yan bandın şiddetinin R çizgilerinin şiddetine kıyasla artması 4T_2 seviyesinden gelen emisyonun varlığını belirtmektedir.



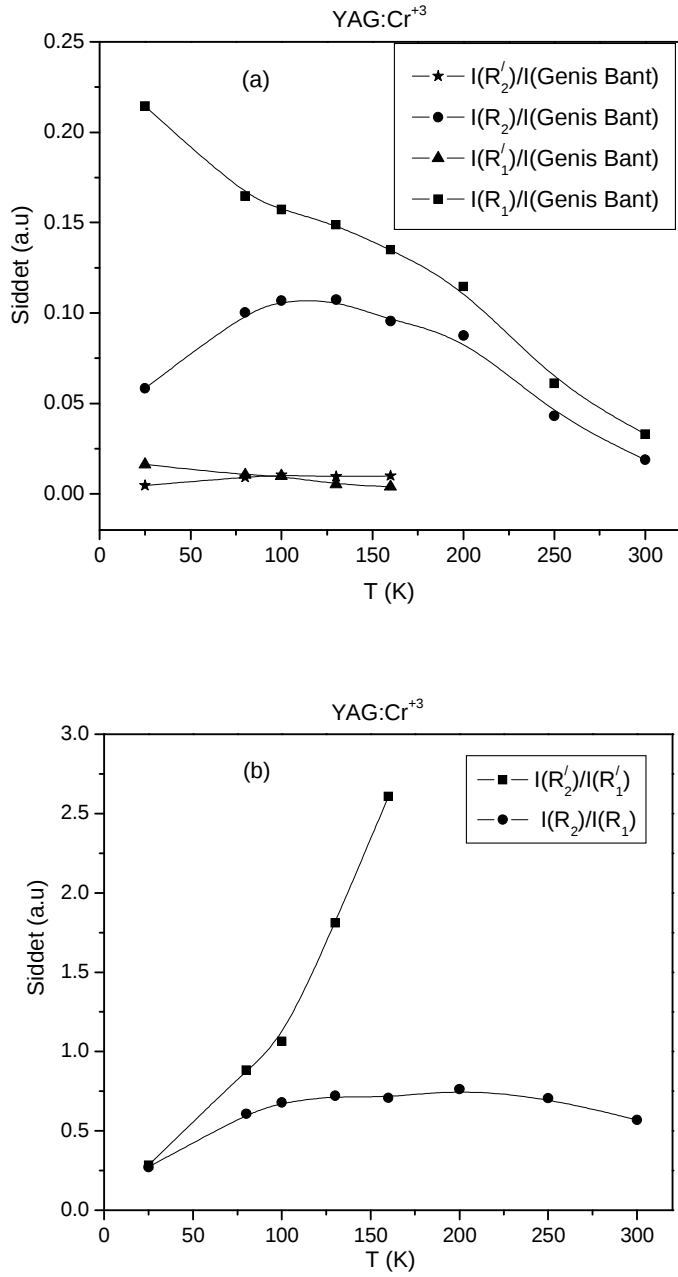
Şekil 5.1.9 YAG:Cr³⁺ kristalinin 300 K sıcaklığında (a) Zamana bağlı lüminesans spektrumları (b) Zamana bağlı şiddet sonuçları.

Şekil 5.1.10 R_1 çizgisinin şiddetinin, yan bantta bulunan en baskın pikin şiddetine oranının sıcaklığa bağlı olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 5.1.10 $YAG:Cr^{+3}$ kristalinin farklı sıcaklıklarda R_1 çizgisinin şiddetinin, yan bantta bulunan en baskın pikin şiddetine oranı.

Şekil 5.1.11a R çizgisi bölgesinin altında kalan alanın, spektrumun altında kalan alana oranının sıcaklığa bağlı olarak değişimini, Şekil 5.1.11b R çizgilerinin altında kalan alanların oranlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimini göstermektedir. Her iki şekilden de R_1 ve R_2 çizgileri arasında termal denge olduğu, R_1' ve R_2' çizgileri arasında termal denge olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 5.1.11 YAG:Cr⁺³ kristalinin a) R çizgilerinin ve geniş bandın, b) R çizgilerinin altında kalan alanların oranlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

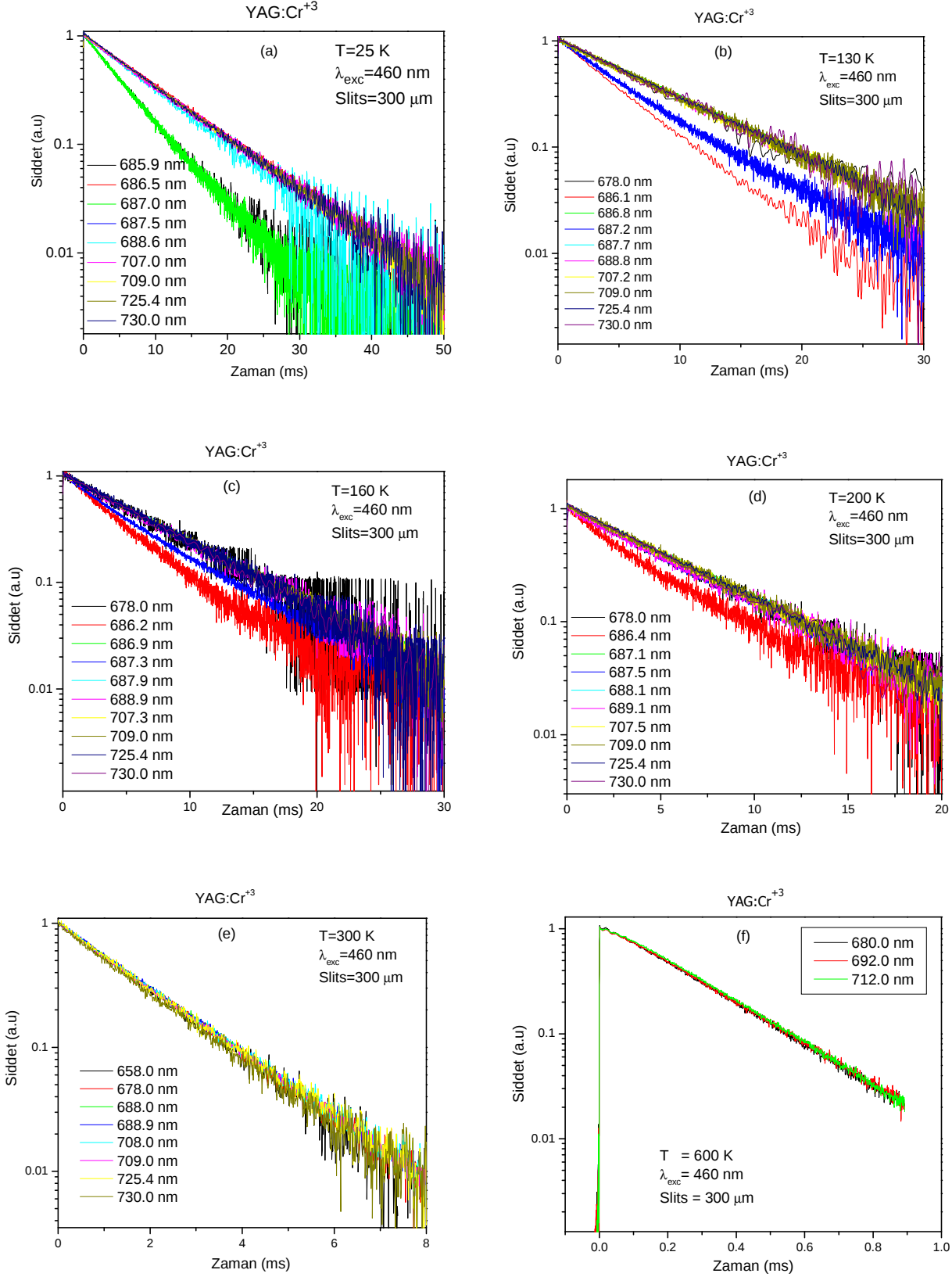
5.1.4 Darbeli Uyarma Ölçümleri

Darbeli uyarma ölçümleri dye lazer ve osiloskop kullanılarak tamamlanmıştır.

Darbeli uyarma ölçümleri 25-800 K sıcaklık aralığındaki çeşitli sıcaklık değerleri için, R çizgileri ve yan bandın üzerinde seçilen dalgalı boylarında alınmıştır. Yaşam sürelerini hesap etmek için, elde edilen bozunma eğrilerinin şiddeti bire normalize edilerek altında kalan alan bulunmuştur.

YAG:Cr⁺³ kristalinin 25-800 K sıcaklık aralığındaki çeşitli sıcaklık değerleri için, R çizgileri ve yan bandın üzerinde seçilen dalgalı boylarında alınan bozunma eğrileri Şekil 5.1.12 de gösterilmiştir. R₁' ve R₂' çizgileri hariç R₁, R₂ çizgileri ve yan bandın bütün sıcaklıklarda bozunma eğrileri eksponansiyeldir ve hesaplanan yaşam süreleri eşittir. R₁' ve R₂' çizgilerinin davranışı 100 K sıcaklığına kadar aynıdır. Daha sonra R₁' çizgisi R₂' çizgisinden ayrılmaya başlar ve 200 K sıcaklığından sonra R₁ ve R₂ çizgilerine dahil olur (Şekil 5.1.12b-12d). Daha yüksek sıcaklıklarda bozunma eğrileri birbirine yaklaşır ve hepsi eksponansiyel hale gelir (Şekil 5.1.12e, 12f).

Bozunma eğrilerinden kaç tane Cr⁺³ iyon merkezi olduğu anlaşılabilir. Şekil 5.1.12 b ve 12c en az 3 farklı Cr⁺³ iyon merkezinin varlığını kanıtlamaktadır.



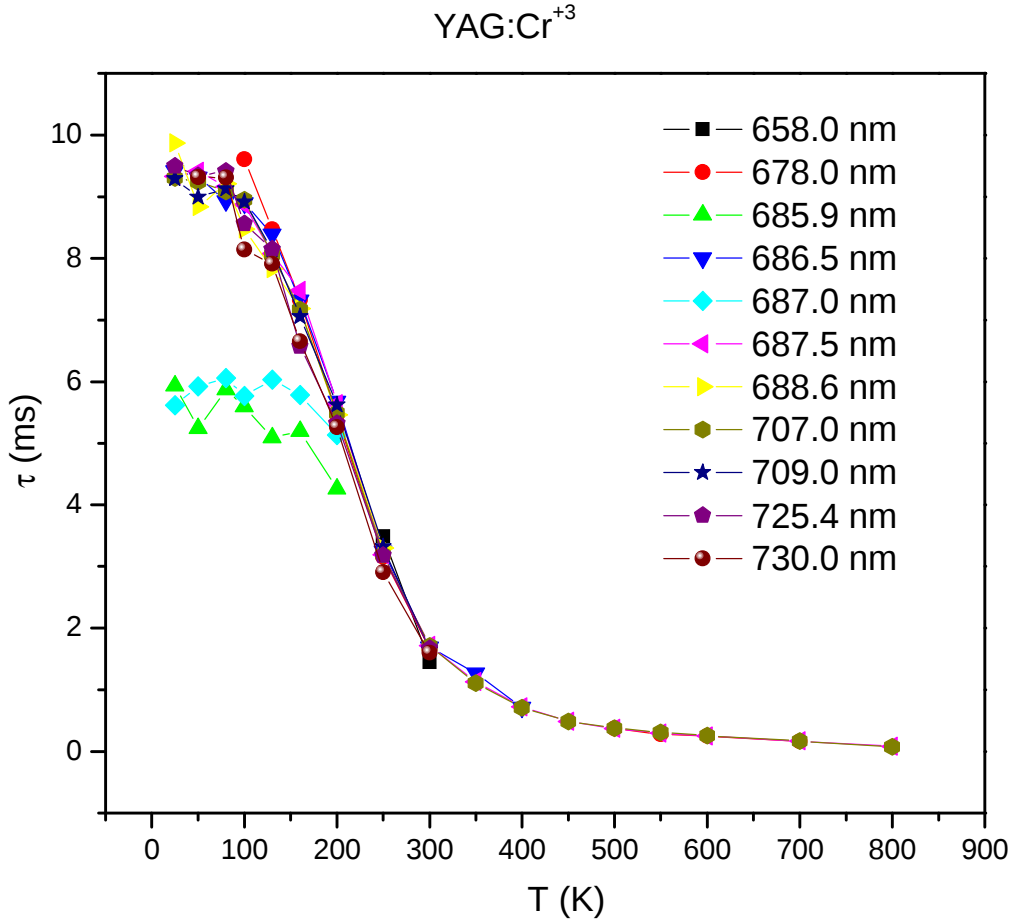
Şekil 5.1.12 YAG:Cr³⁺ kristalinin a)25 K, b)130 K, c)160 K, d)200 K, e)300 K ve f) 600 K sıcaklıkları için farklı dalgaboylarında alınan bozunma eğrileri.

YAG:Cr⁺³ kristalinin farklı sıcaklıklarda R çizgilerinin ve yan bandın üzerinde belirlenen dalgaboylarında hesaplanan yaşam süreleri, sıcaklığa bağlı olarak Tablo 5.1.1 de yer almaktadır. R çizgilerinin arasındaki enerji boşluğu 25 K sıcaklığında $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ dir ve sıcaklık artışı ile 350 K sıcaklığına kadar aynı değerde kalır.

Tablo 5.1.1.1 YAG:Cr⁺³ kristalinin 25-800 K sıcaklık aralığında R çizgilerinin ve yan bandın üzerinde alınan pik değerleri.

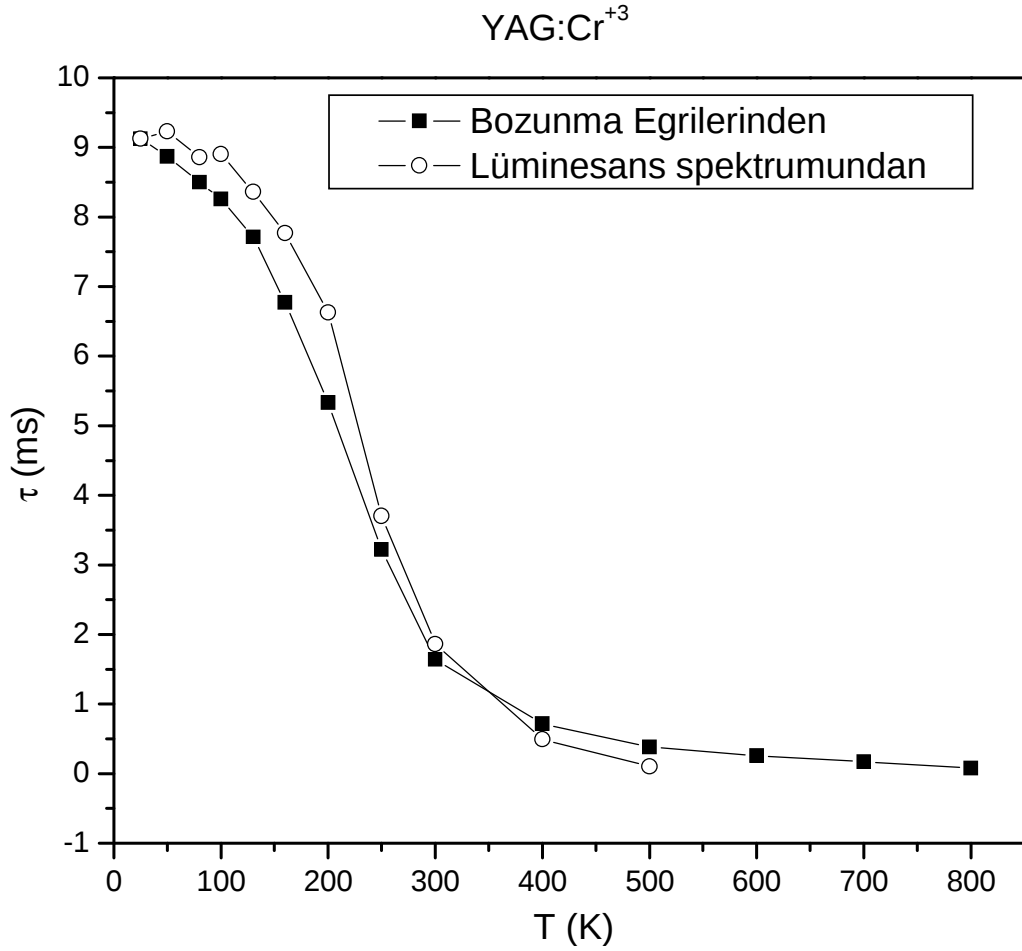
T(K)	R ₂ λ(nm)	τ(ms)	R ₂ λ(nm)	τ(ms)	R ₁ λ(nm)	τ(ms)	R ₁ λ(nm)	τ(ms)	λ(nm)	τ(ms)	Bant λ(nm)	τ(ms)
25	685.9	5.93	686.5	9.42	687.0	5.62	687.5	9.33	688.6	9.87	707.0	9.30
50	685.9	5.24	686.5	9.32	687.0	5.92	687.5	9.41	688.6	8.84	707.0	9.24
80	686.0	5.87	686.6	8.93	687.1	6.06	687.6	9.16	688.7	9.21	707.1	9.09
100	686.0	5.59	686.6	8.90	687.1	5.77	687.6	8.87	688.7	7.87	707.1	8.95
130	686.1	5.09	686.8	8.39	687.2	6.03	687.7	8.07	688.8	7.83	707.2	8.06
160	686.2	5.19	686.9	7.32	687.3	5.78	687.9	7.48	688.9	7.19	707.3	7.17
200	686.4	4.26	687.1	5.68	687.5	5.13	688.1	5.64	689.1	5.46	707.5	5.49
250	-	-	687.5	3.25	-	-	688.5	3.19	-	-	708.0	3.19
300	-	-	688.0	1.69	-	-	688.9	1.72	-	-	708.0	1.71
400	-	-	689.1	0.72	-	-	689.8	0.72	-	-	708.8	0.71
500	-	-	-	691.0	-	-	0.37	-	-	-	709.0	0.38
600	-	-	-	692.0	-	-	0.25	-	-	-	712.0	0.26
700	-	-	-	693.0	-	-	0.16	-	-	-	712.0	0.17
800	-	-	-	694.0	-	-	0.08	-	-	-	713.0	0.07

YAG:Cr⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve yan bandın yaşam sürelerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 5.1.13 de gösterilmiştir. R₁' (687.0 nm) ve R₂' (685.9 nm) çizgilerinin yaşam süreleri tamamen farklıdır.



Şekil 5.1.13 YAG:Cr⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve yan bandın yaşam süresinin sıcaklığa bağlılığı.

Krom iyonunun yaşam süresi sıcaklığa şiddetle bağlıdır ve sıcaklık arttıkça yaşam süresi azalır. Şekil 5.1.14, Bölüm 2.7 de anlatılan model kullanılarak hesaplanan R çizgilerinin altında kalan alanın, tüm spektrum altında kalan alana oranının sıcaklığa bağlı olarak değişimini göstermektedir.



Şekil 5.1.14 YAG:Cr^{+3} kristalinin ^2E seviyesinin yaşam süresinin sıcaklığa bağlılığı.

5.1.5 Tartışma

YAG:Cr^{+3} kristalinde gerçekleşen işlemleri tam olarak anlayabilmek için elde edilen luminesans bilgileri ile ^2E seviyesinin yaşam süresi arasında ilişki kurmak çok önemlidir. Aşağıda bu konu ile ilgili daha önce yapılan çalışmalar da göz önüne alınarak önemli noktalar vurgulanmıştır:

1. Wall ve arkadaşları (1971) tarafından ortaya konulan model tek taban durumu ve iki yarıkararlı seviyeden (R_1 ve R_2) oluşur. $^4\text{T}_2$ üst seviyesinin luminesans oluşumunda ve yaşam süresinde etkili olmadığını ve ışımsız işlemlerin ^2E seviyesinin yaşam süresinin ksalmasında farkedilir derecede bir katkıda bulunmadığını varsaymıştır. Model, bu varsayımlar altında sıcaklık

artışı ile yaşam süresinde gerçekleşen azalmanın, tümüyle vibronik yan bantlara yol açan fonon destekli geçişlerdeki artıştan kaynaklandığını öngörmektedir. Bu modele göre yaşam süresi bütün sıcaklıklarda R ve V sırası ile R çizgilerinin ve yan bandın şiddetleri olmak üzere $R/(R+V)$ oranı ile orantılıdır. Wall ve arkadaşları bu modeli 77 ile 300 K sıcaklıkları arasında uygulamıştır. Bu çalışmada Wall ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği ölçümler 25 ile 800 K sıcaklık aralığına genişletilmiştir. 0-300 K sıcaklık aralığında $YAG:Cr^{+3}$ kristalinin luminesans spektrumu ile yaşam süresi arasındaki ilişkiyi verdiği öne sürülen modelin geçerli olmadığı kanıtlanmış ve 2009 yılında makale olarak yayınlanmıştır (Orucu ve arkadaşları, 2009).

2. Hehir ve arkadaşları (1974) tarafından ortaya konulan ikinci modelde 4T_2 üst seviyesinin etkisi göz önüne alınmıştır. Yan bandın şiddetindeki artış ve buna bağlı olarak yaşam süresindeki sönümün başlıca sebebi olarak sıcaklık artışı ile 4T_2 seviyesinin popülasyonunun artmasıyla ortaya çıkan luminesans verimi gösterilmiştir.

3. Son olarak Bray yaptığı çalışmada (2001) Krom katkılı kristallerin artan basınç ile luminesans spektrumlarını incelemiştir. $YAG:Cr$ kristalinin bozunma işlemleri ve luminesans şiddeti üzerinde basıncın etkisini araştırmıştır. Buna göre oda sıcaklığında artan basınç vibronik emisyon yapısının altında bulunan temel bandın azalmasına sebep olur. Bu sonuç bandın 4T_2 üst seviyesinden gelen emisyonun dolayısıyla oluştuğunu ispat etmektedir. Basınç artışı ile kristal alan şiddeti ve 2E ve 4T_2 seviyeleri arasındaki enerji boşluğu artar, üst seviyelerin popülasyonu emisyonundaki azalma ile uyumlu olarak azalır.

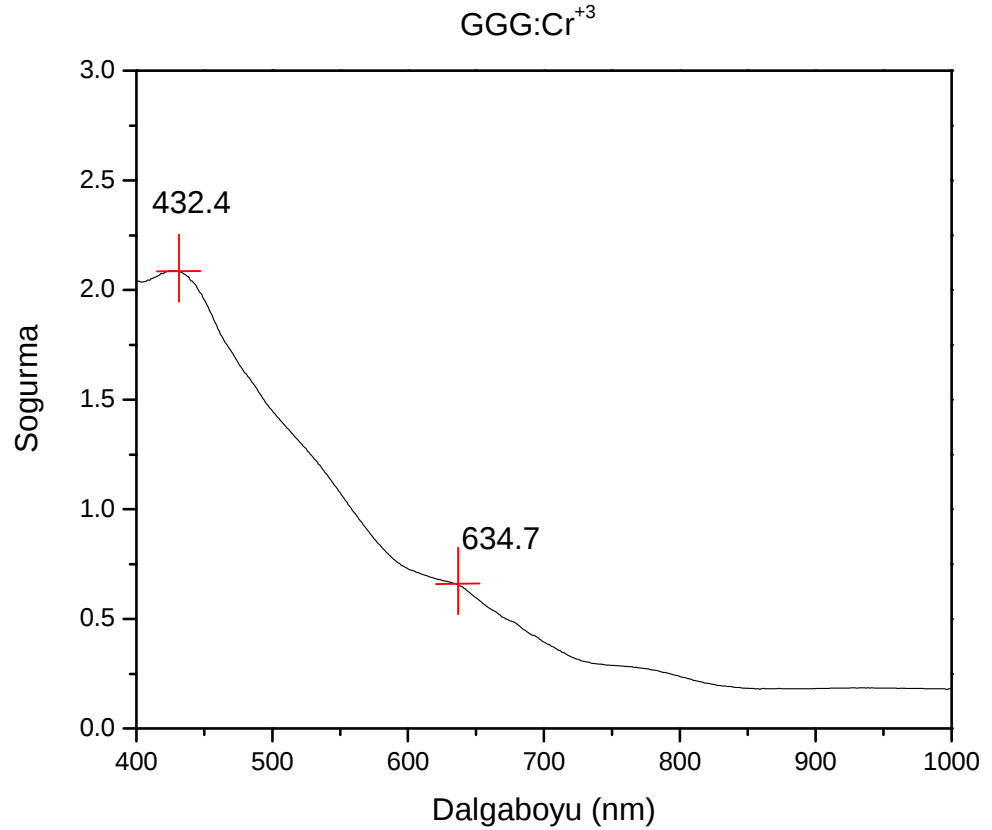
4. Bray in elde ettiği sonuçları ve Wall in modeli uygulanarak Şekil 5.1.14 de elde edilen deneysel fittingi göz önünde tutarak emisyonun bir kısmının 4T_2 seviyesinden kaynaklandığı söylenebilir. Bu şekil 4T_2 üst seviyesinden gelen emisyonla rağmen fitting de görülen uyumu sağlayan bir işlemin varlığını kanıtlamaktadır. Bu işlem 4T_2 üst seviyesinden taban seviyesine direkt ışımsız geçişler sırasında toplam emisyonundaki azalma olabilir.

5.2 GGG:Cr

GGG:Cr⁺³ kristalinin soğurma, emisyon, darbeli uyarma ve zamana bağlı lüminesans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

5.2.1 Soğurma Spektrumları

GGG:Cr⁺³ kristalinin 300 K sıcaklığında alınan optiksel soğurma spektrumu Şekil 5.2.1 de gösterilmiştir. Spektrum 400-1000 nm arasındaki bölgeyi kapsamaktadır ve GGG kristali içindeki Krom iyonu için iki geniş bant gözlenmiştir. Bunlardan ilki 432.4 nm de $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$, diğeri 634.7 nm de $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ bant geçişine karşılık gelmektedir. Temel özelliği 800 nm yakınında başlayan ve UV bölgesine doğru genişleyen kuvvetli soğurma gözlenmesidir.



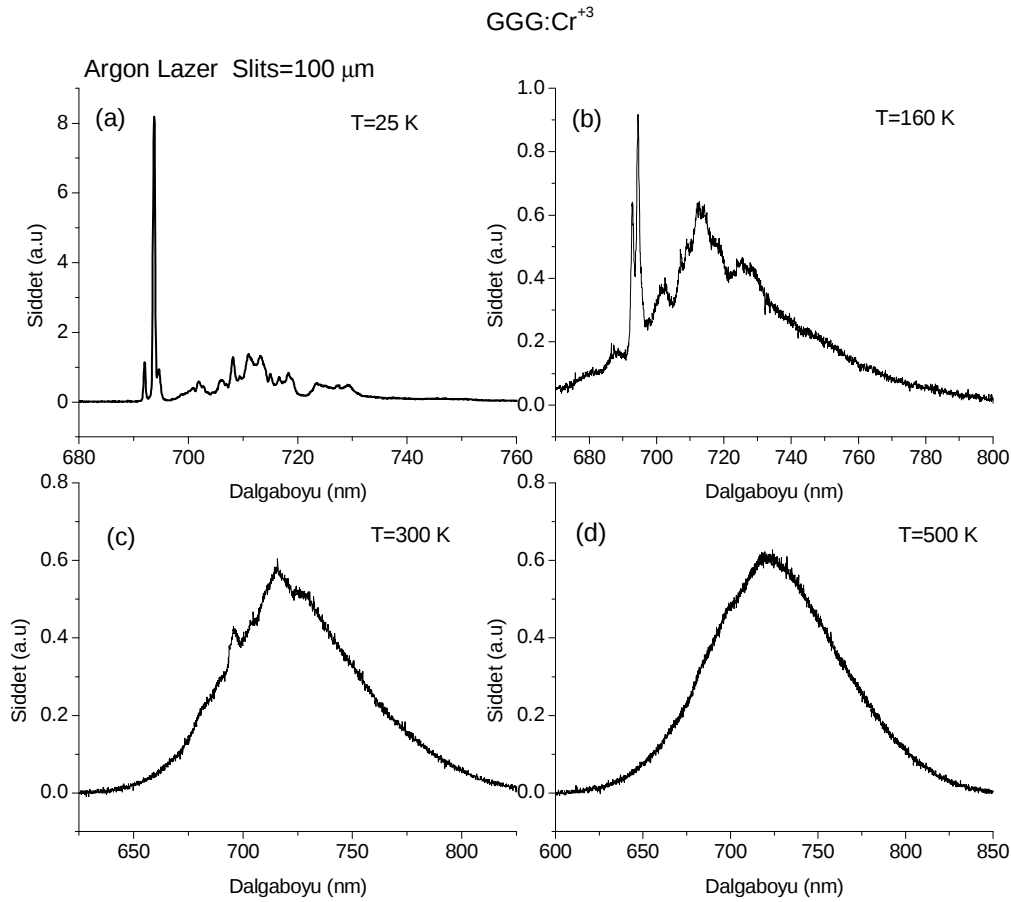
Şekil 5.2.1 GGG:Cr⁺³ kristalinin 300 K de alınan optiksel soğurma spektrumu.

5.2.2 Lüminesans Spektrumları

GGG:Cr⁺³ kristalinin luminesans spektrumu ölçümleri argon lazer kullanılarak tamamlanmıştır.

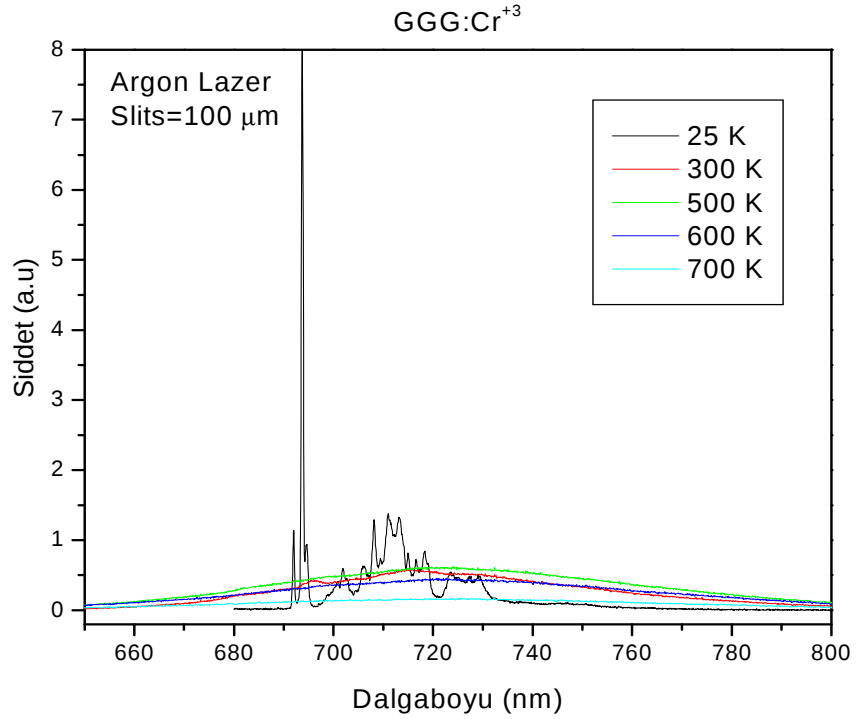
GGG:Cr⁺³ kristalinin emisyon spektrumu ölçümleri 25-700 K sıcaklık aralığını kapsamaktadır. Bazı sıcaklık değerleri için lüminesans spektrumları Şekil 5.2.2 de gösterilmiştir. Düşük sıcaklık spektrumları keskin R çizgileri ile bu çizgilerin düşük enerji bölgesinde yer alan ve titreşimsel elektronik geçişlere karşılık gelen pikler sergilemektedir.

Sıcaklık arttıkça iki temel etki gözlenmektedir. Birincisi, R çizgilerinden ve vibronik piklerden oluşan keskin çizgiler belirginliğini giderek kaybeder ve 500 K sıcaklığında tümü ile kaybolur. İkinci etki 600 nm den 850 nm ye kadar uzanan geniş bandın ortaya çıkmasıdır. Geniş band ⁴T₂ seviyesinden ⁴A₂ taban seviyesine gerçekleşen emisyonu temsil eder.



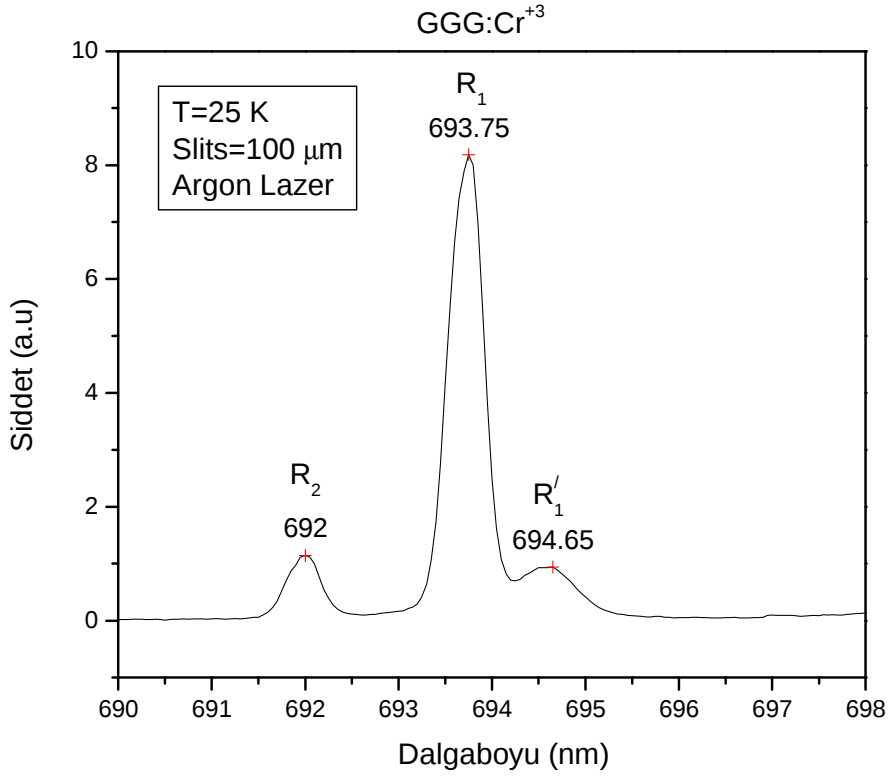
Şekil 5.2.2 GGG:Cr⁺³ kristalinin 25-500 K sıcaklık aralığındaki emisyon spektrumları.

Emisyonun şiddeti üzerinde sıcaklığın etkisi Şekil 5.2.3 de görülmektedir. Sıcaklık yükseldikçe emisyonun şiddeti artmakta, fakat 500 K sıcaklığından sonra azalmaya başlamaktadır. Ayrıca düşük enerji bölgesine doğru çizgilerin kaydığı gözlenmiştir. R çizgileri ile fonon yan bandında bulunan piklerin aynı oranda kayması yan bandın 2E seviyesinden gelen vibronik emisyon ile oluştuğu yorumunu desteklemektedir.



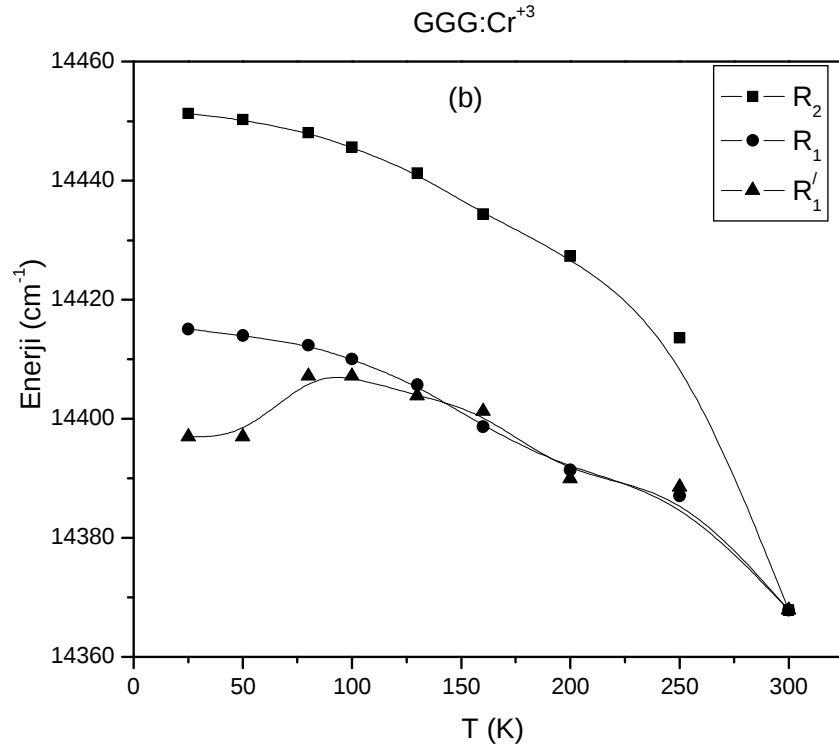
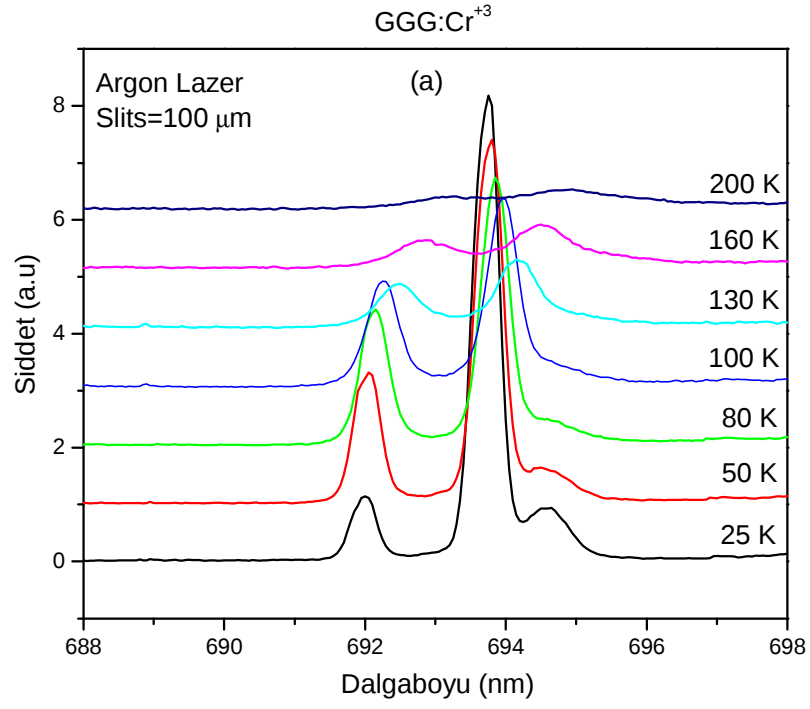
Şekil 5.2.3 GGG:Cr⁺³ kristalinin 25-700 K sıcaklık aralığındaki lüminesans spektrumları.

Şekil 5.2.4 GGG:Cr⁺³ kristalinin 25 K sıcaklığında R çizgileri bölgesinde emisyon spektrumunu göstermektedir. R₁ ve R₂ çizgileri 25 K sıcaklığında sırası ile 693.75 ve 692.0 nm dalgaboyunda yer almaktadır. R çizgileri yarı kararlı 2E seviyesinden, 4A_2 taban seviyesine geçişe karşılık gelmektedir. R çizgileri arasındaki enerji boşluğu 25 K de 36.25 cm⁻¹ dir (Şekil 5.2.4). R çizgileri bölgesinde R₁' olarak isimlendirilen birden fazla Cr⁺³ iyon merkezinin varlığını gösteren ilave bir pik vardır. GGG kristalinin içindeki Cr⁺³ iyon merkezi sayısı daha sonra tartışılacaktır.



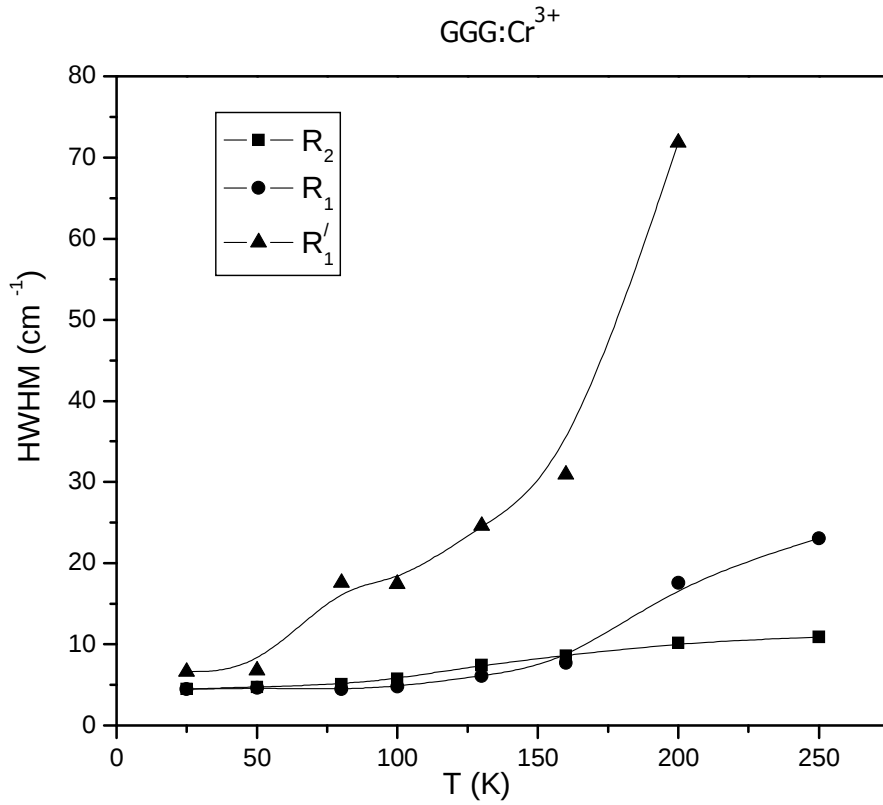
Şekil 5.2.4 GGG:Cr³⁺ kristalinin 25 K sıcaklığında R çizgileri bölgesinde emisyon spektrumu.

R çizgilerinin konumlarının ve yarı genişliklerinin (HWHM) sıcaklığa bağıllığı da incelenmiştir. Bu incelemelerin sonucu sırası ile Şekil 5.2.5 de ve 5.2.6 da gösterilmiştir. Bu ölçümler için örnek Argon lazer kullanılarak uyarılmıştır. R çizgilerinin konumları ve yarı genişlikleri, birbirine yakın çizgileri kolaylıkla ayırmamızı sağlayan Gauss eğrileri yardımı ile bulunmuştur. Fononların emisyon ve soğurulmalarından dolayı R çizgilerinin konumları sıcaklıkla değişmektedir. Bu değişim Şekil 5.2.5 de görülmektedir.



Şekil 5.2.5 GGG:Cr⁺³ kristalinin R çizgilerinde sıcaklık artışı ile a) Dalgaboyunun, b) Sıcaklığın fonksiyonu olarak gözlenen termal kayma.

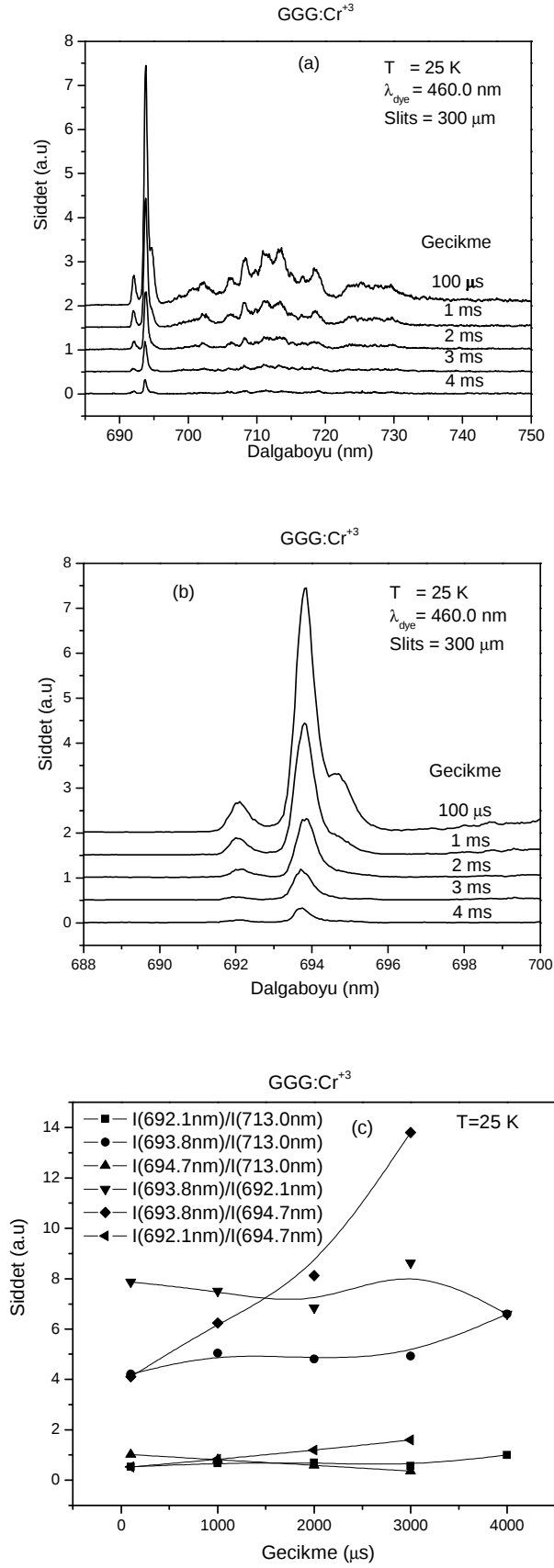
R çizgilerinin yarı genişliklerinin sıcaklığa bağıllığı Şekil 5.2.6 da gösterilmiştir. R çizgileri artan sıcaklık ile genişlemeye başlar. GGG:Cr³⁺ kristalinin R₁ ve R₂ çizgilerinin yarı genişlikleri sırası ile 25 K sıcaklığında ~4.46 cm⁻¹ ve 4.52 cm⁻¹ ve 250 K sıcaklığında ise ~23.06 cm⁻¹ ve ~10.90 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.



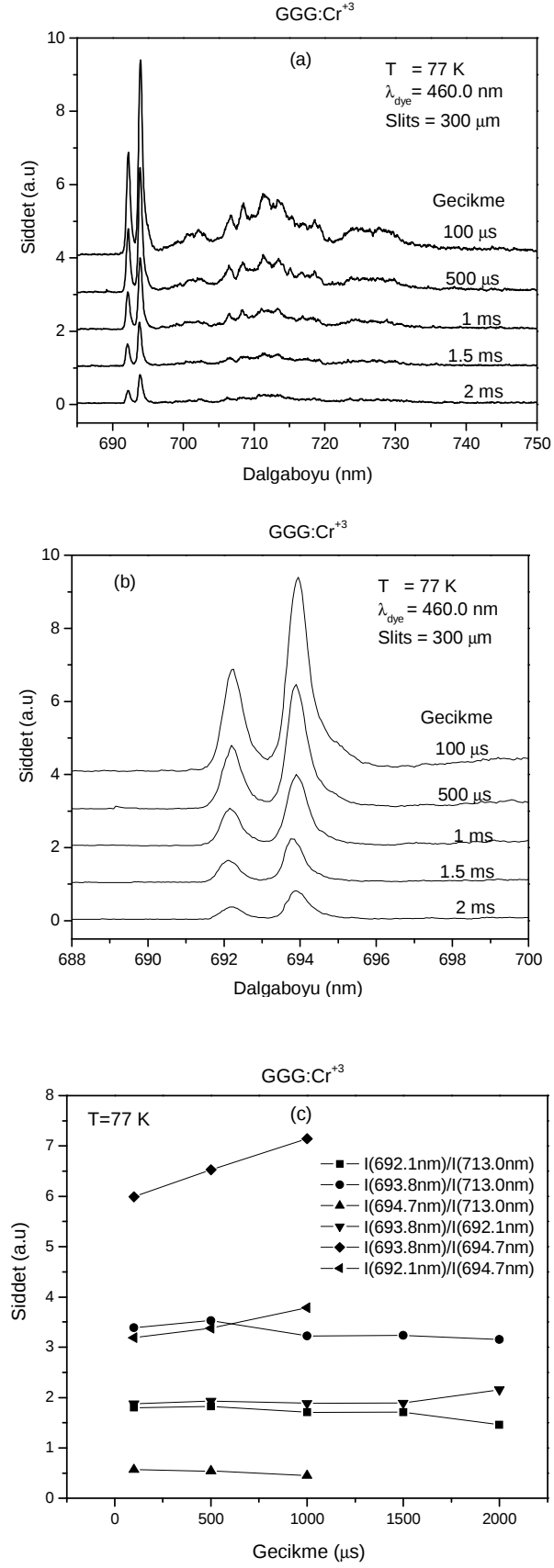
Şekil 5.2.6 GGG:Cr³⁺ kristalinin R çizgilerinin yarı genişliğinin sıcaklığa bağıllığı.

5.2.3 Zamana Bağlı Lüminesans Spektrumları

Farklı gecikme süreleri ile alınan zamana bağlı emisyon spektrumları 25 K sıcaklığında kaydedilmiştir (Şekil 5.2.7a, 7b). Gecikme süresi arttıkça spektrumun genel şeklini koruyarak şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. Benzer davranış 77 K sıcaklığında alınan zamana bağlı spektrumda da elde edilmiştir (Şekil 5.2.8a, 8b). Zamana bağlı şiddet hesabı için farklı dalga boylarında gözlenen piklerden R çizgilerinin ve yan bandın yükseklikleri hesaplanmış, oranları ile birlikte 25 K ve 77 K sıcaklıkları için sırası ile Şekil 5.2.7c ve 5.2.8c de gösterilmiştir. Tüm gecikme süreleri için R_1 ve R_2 çizgilerinin şiddet oranlarının değişmediği gözlenmiştir. Fakat 694.7 nm de bulunan R_1' çizgisinin şiddeti, R_1 ve R_2 çizgilerine kıyasla hızla azalmaktadır. Bu durum Şekil 5.2 7b ve 7c de görülebilir. Benzer sonuçlar Şekil 5.2.8 de de bulunmuştur. Fakat 77 K de R_1 ve R_1' çizgilerini birbirinden ayırmak çok zordur.

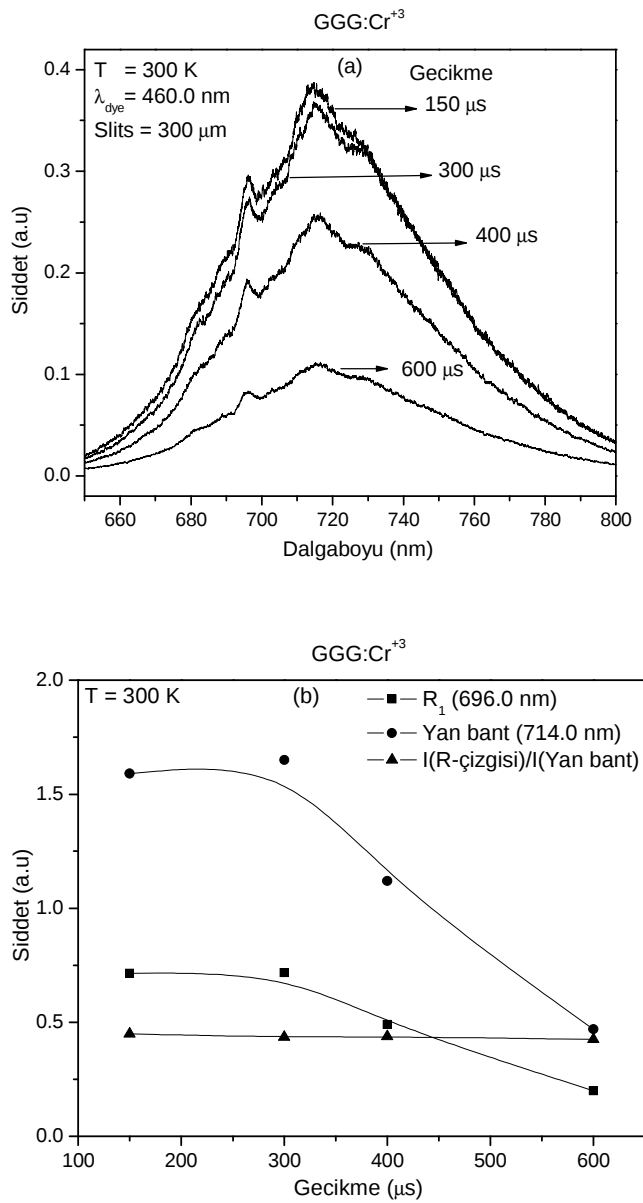


Şekil 5.2.7 GGG:Cr⁺³ kristalinin 25 K sıcaklığında (a,b) Zamana bağlı lüminesans spektrumları (c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.

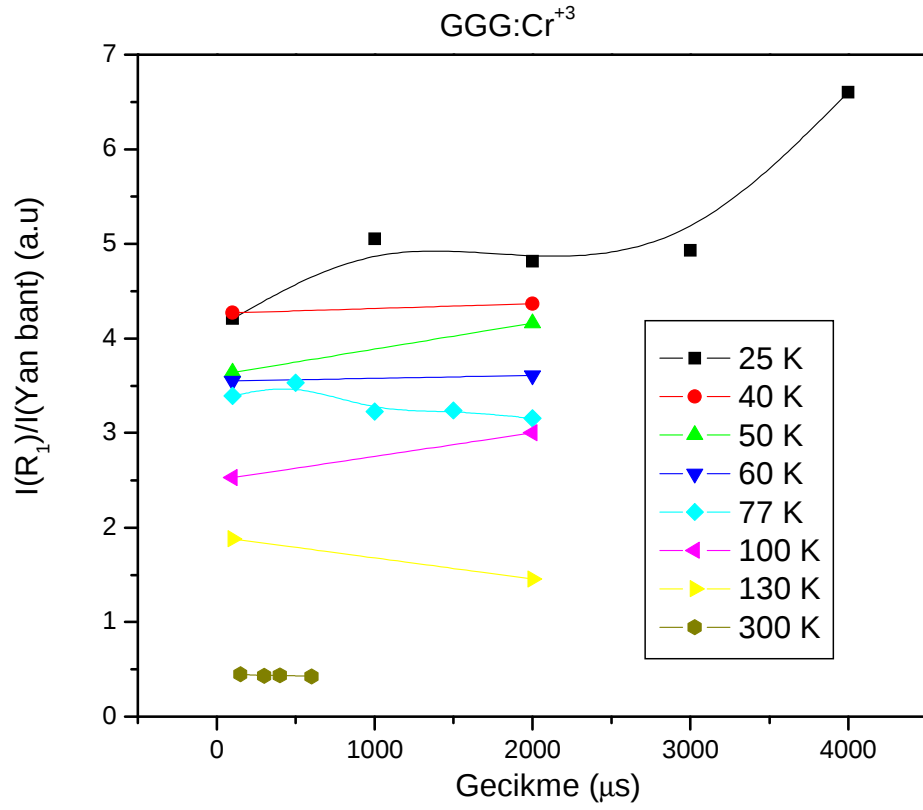


Şekil 5.2.8 GGG:Cr⁺³ kristalinin 77 K sıcaklığında (a,b) Zamana bağlı lüminesans spektrumları (c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.

300 K sıcaklığında artan gecikme zamanlarına bağlı olarak alınan zamana bağlı emisyon spektrumları Şekil 5.2.9a da, zamana bağlı şiddet sonuçları Şekil 5.2.9b de gösterilmiştir. 25 K sıcaklığında R çizgisinin şiddetinin yan bantın şiddetine oranı artan gecikme zamanı ile değişir. Bu durum R_1 çizgisinin şiddetinin, yan bantta bulunan en baskın pikin şiddetine oranının sıcaklığa bağlı olarak çizildiği Şekil 5.2.10 da da görülmektedir. Şekil 5.2.10 R_1 çizgisinin şiddetinin, yan bantta bulunan en baskın pikin şiddetine oranının sıcaklığa bağlı olduğunu kanıtlamaktadır.

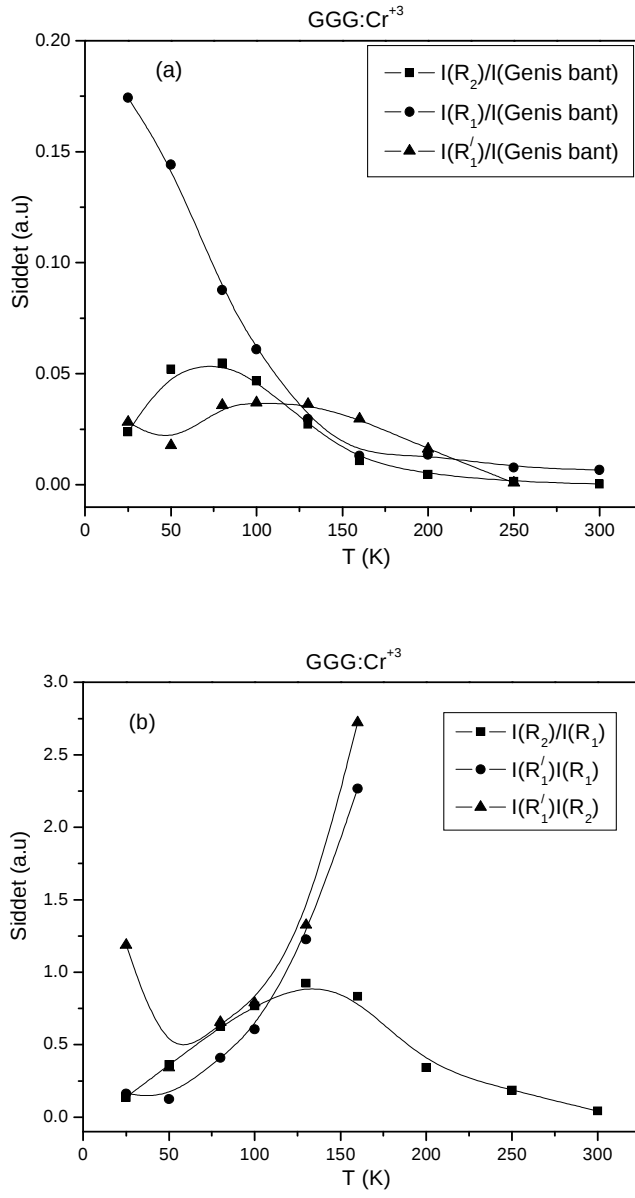


Şekil 5.2.9 GGG:Cr³⁺ kristalinin 300 K sıcaklığında (a) Zamana bağlı lüminesans spektrumları (c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.



Şekil 5.2.10 GGG:Cr³⁺ kristalinin farklı sıcaklıklarda R₁ çizgisinin şiddetinin, yan bantda bulunan en baskın pikin şiddetine oranı.

Şekil 5.2.11a R çizgisi bölgesinin altında kalan alanın, spektrumun altında kalan alana oranının sıcaklığa bağlı olarak değişimini, Şekil 5.2.11b R çizgilerinin altında kalan alanların oranlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimini göstermektedir. Argon lazer kullanılarak elde edilen sonuçlara Gauss eğrileri uygulanmış ve çizgilerin altında kalan alanlar hesaplanmıştır.



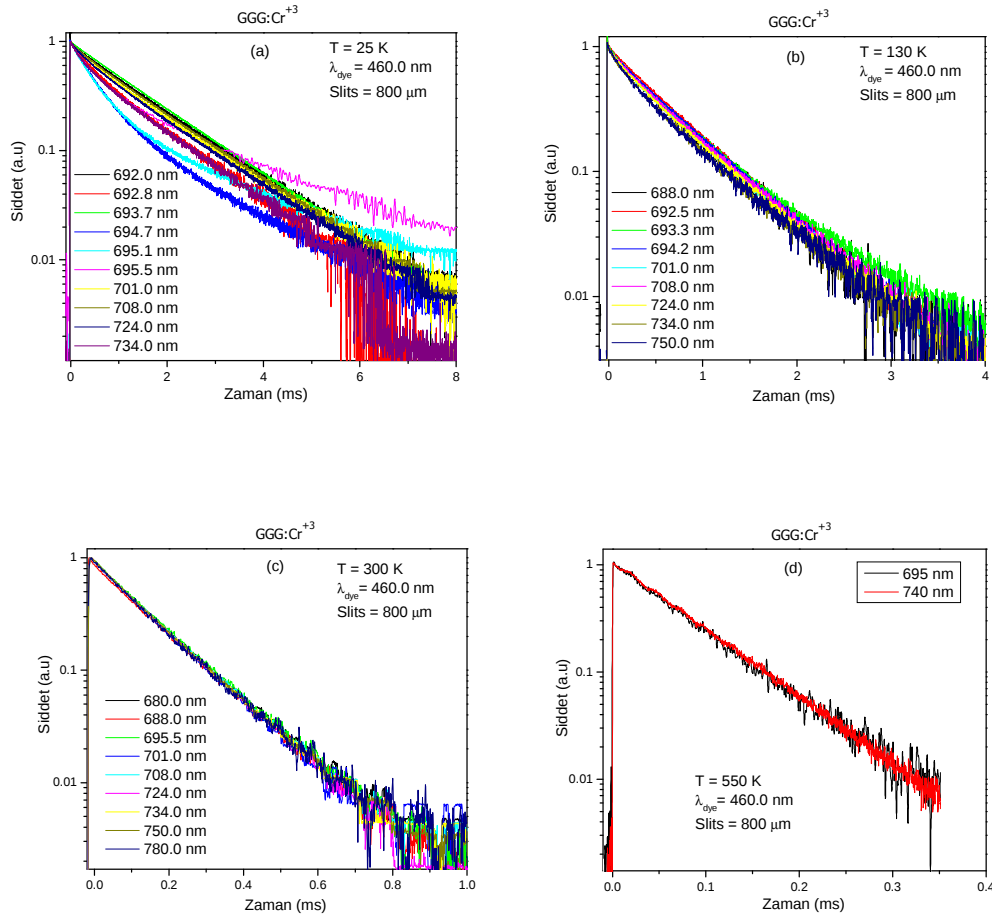
Şekil 5.2.11 GGG:Cr⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve geniş bantın altında kalan alanların oranlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

5.2.4 Darbeli Uyarma Ölçümleri

Darbeli uyarma ölçümleri 25-800 K sıcaklık aralığındaki çeşitli sıcaklık değerleri için, R çizgileri ve yan bandın üzerinde seçilen dalgalıboylarında alınmıştır. Yaşam sürelerini hesap etmek için, elde edilen bozunma eğrilerinin şiddeti bire normalize edilerek altında kalan alan bulunmuştur. GGG:Cr^{+3} kristalinin 25-550 K sıcaklık aralığındaki çeşitli sıcaklık değerleri için, R çizgileri ve yan bandın üzerinde seçilen dalgalıboylarında alınan bozunma eğrileri Şekil 5.2.12 de gösterilmiştir. İlk olarak Şekil 5.2.12a da gösterilen darbeli uyarma ölçüm sonuçları yorumlanacaktır.

- 1) Şekil 5.2.12a da 693.7 ve 692.0 nm emisyon çizgileri için gösterilen bozunma eğrileri hemen hemen eksponansiyeldir. Bu iki bozunma eğrisinin aynı olması iki emisyon çizgisinin aynı Krom iyonu merkezinden geldiğini ispat etmekte ve sırası ile R_1 ve R_2 çizgilerine karşılık gelmektedir.
- 2) Şekil 5.2.12a da yer alan bozunma eğrileri R çizgileri ve düşük enerji bölgesinde bulunan yan bandın üzerinde seçilen dalgalıboylarına aittir. Bozunma eğrilerinin bir kısmı benzer davranışlar sergilerken, bazıları ise özellikle düşük sıcaklıklarda eksponansiyelden sapar ve belirgin farklılıklar gösterir. Ayrıca her bir sıcaklıkta yan bandın yaşam süresi R çizgilerinin yaşam süresine çok yakındır.
- 3) Şekil 5.2.12a da bulunan 692.8, 694.7, 695.1, 695.5, 701.0, 708.0, ve 724.0 nm dalgalıboylarına ait bozunma eğrilerinin birbirlerinden ve R_1 ve R_2 çizgilerinden farklı olduğu fark edilmiştir.
- 4) R_1 ve R_2 çizgilerine karşılık gelen 692.0 ve 693.7 nm dalgalıboylarına ait bozunma eğrileri eksponansiyelden az saparlar. Fakat diğer dalgalıboyları için bu sapma dikkate değer olup Krom iyon merkezleri arasındaki mümkün enerji transferlerini belirtmektedir. Birbirinden farklı en az üç merkezin varlığını kabul edersek, farklı merkezlerdeki iyonlar arasında enerji transferleri nedeni ile eksponansiyel olmayan üç farklı bozunma eğrisi görmek normaldir. Eksponansiyel olmayan davranış aynı zamanda farklı merkezlerin aynı dalgalıboyunda yayınlaması sonucu oluşabilir.

- 5) R_1 ve R_2 çizgileri arasında 692.8 nm dalgaboyundaki emisyon çizisinin ve yan bandın kuyruğunda 734.0 nm dalgaboyundaki emisyon çizisinin bozunma eğrilerinin düşük sıcaklıklarda yaşam süreleri aynıdır. 80 K sıcaklığından sonra farklılaşmaya başlar.
- 6) 694.7 ve 695.1 nm de gözlenen eğriler Struve and Huber (1985) tarafından keşfedilen ve Monteil ve arkadaşları (1990) tarafından rapor edilen merkezlere karşılık gelmektedir. Diğer eğriler önceden keşfedilmeyen ilave merkezlerin varlığını kanıtlamaktadır.
- 7) Yüksek sıcaklıklarda bozunma eğrileri birbirine ve eksponansiyele yaklaşır ve 300 K sıcaklığında hepsi eksponansiyel hale gelir (Şekil 5.2.12b, 12c, 12d).



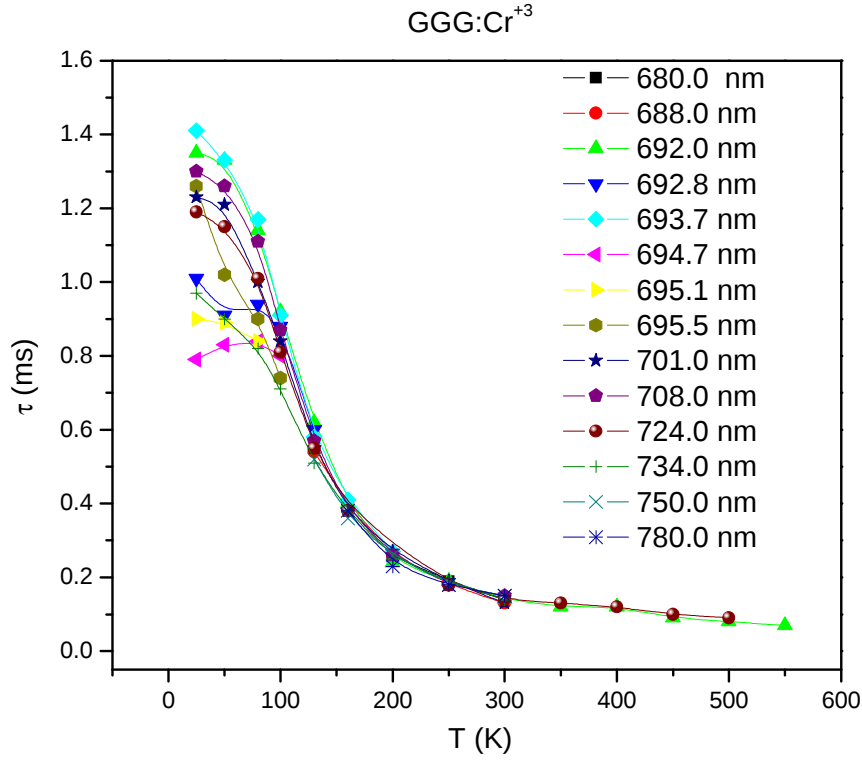
Şekil 5.2.12 GGG:Cr³⁺ kristalinin a)25 K, b)130 K, c)300K ve d)550K sıcaklıkları için farklı dalgaboylarında alınan bozunma eğrileri.

GGG:Cr⁺³ kristalinin farklı sıcaklıklarda R çizgilerinin ve yan bandın üzerinde belirlenen dalgaboylarında hesaplanan yaşam süreleri, sıcaklığa bağlı olarak Tablo 5.2.1 de yer almaktadır. R çizgilerinin arasındaki enerji boşluğu 25 K sıcaklığında $\sim 36.25 \text{ cm}^{-1}$ dir ve 200 K sıcaklığında $\sim 35.92 \text{ cm}^{-1}$ değerine kadar çok az azalır. 300 K sıcaklığında ise R çizgileri birbirinden ayırt edilemez hale gelir.

Tablo 5.2.1 GGG:Cr⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve yan bandın 25-550 K sıcaklık aralığında alınan pik değerleri.

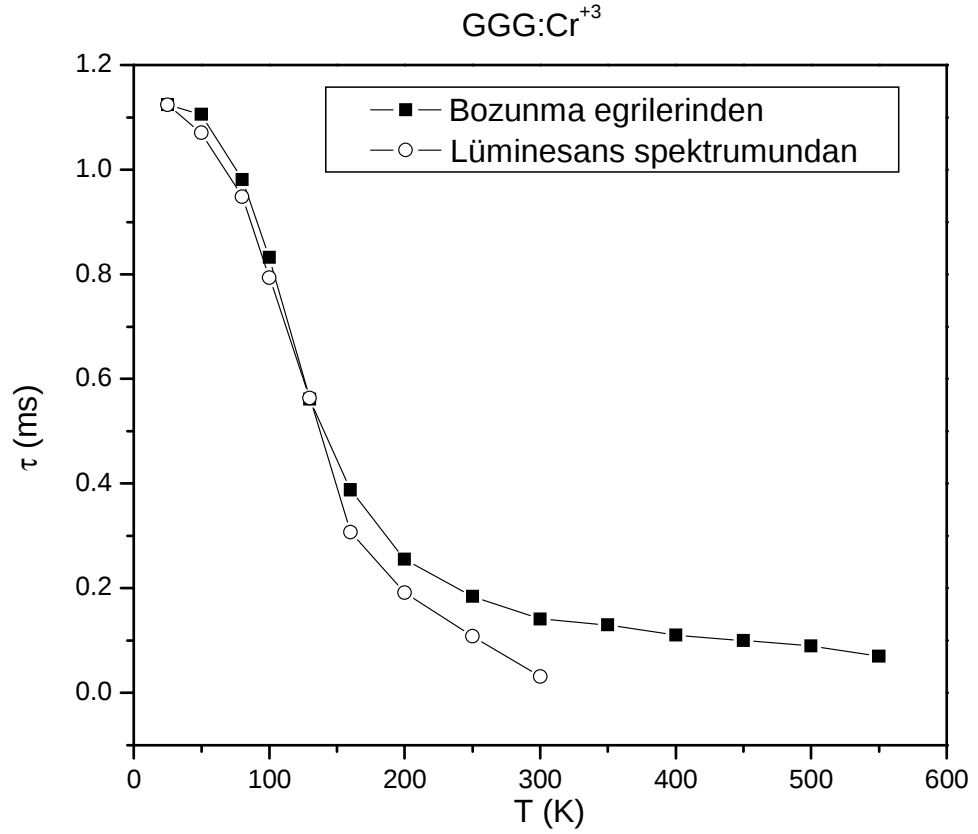
T(K)	R ₂ $\lambda(\text{nm})$	$\tau(\text{ms})$	$\lambda(\text{nm})$	$\tau(\text{ms})$	R ₁ $\lambda(\text{nm})$	$\tau(\text{ms})$	R ₁ $\lambda(\text{nm})$	$\tau(\text{ms})$	$\lambda(\text{nm})$	$\tau(\text{ms})$	Bant $\lambda(\text{nm})$	$\tau(\text{ms})$
25	692.0	1.35	692.8	1.01	693.7	1.41	694.7	0.79	695.5	1.26	724.0	1.19
50	692.0	1.33	692.8	0.91	693.7	1.33	694.7	0.83	695.5	1.02	724.0	1.15
80	692.1	1.14	692.9	0.98	693.8	1.17	694.8	0.84	695.6	0.9	724.0	1.01
100	692.3	0.92	693.1	0.88	694.0	0.91	695	0.8	695.8	0.74	724.0	0.81
130	692.5	0.62	693.3	0.60	694.2	0.58					724.0	0.55
160	692.8	0.40			694.5	0.41					724.0	0.38
200	693.2	0.24			694.7	0.27					724.0	0.25
250		695.0			0.19						724.0	0.18
300		695.5			0.14						724.0	0.14
400		695.0			0.12						724.0	0.12
500		695.0			0.08						724.0	0.09
550		695.0			0.07						724.0	0.07

GGG:Cr⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve yan bandın yaşam sürelerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 5.2.13 de gösterilmiştir.



Şekil 5.2.13 GGG:Cr⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve yan bandın yaşam süresinin sıcaklığa bağlılığı.

Şekil 5.2.14, Bölüm 2.7 de anlatılan model kullanılarak hesaplanan R çizgilerinin altında kalan alanın, tüm spektrum altında kalan alana oranının sıcaklığa bağlı olarak değişimini göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda uyum kaybolmaktadır.



Şekil 5.2.14 GGG:Cr⁺³ kristalinin ²E seviyesinin yaşam süresinin sıcaklığa bağlılığı.

5.2.5 Tartışma

GGG:Cr kristalinde Krom iyonunun bulunduğu oktahedral merkezlerindeki kristal alan şiddeti YAG:Cr kristaline kıyasla daha zayıftır. ²E ve ⁴T₂ seviyeleri arasında enerji farkına karşılık gelen $\Delta E \sim 380 \text{ cm}^{-1}$ değerine azalır. Gadolinyum Galyum Garnet (GGG) içindeki Krom iyon merkezlerini belirlemek için elde edilen verileri incelemeyen önce, bu kristalin bazı yapısal özellikleri hakkında bilgi verilecektir. Ga⁺³ iyonu O⁻² iyonu ile koordinasyon sayısı sırası ile altı ve dört olan oktahedral ve tetrahedral bölgeleri işgal eder. Oktahedral olarak koordine olmuş bölgenin trigonal olarak biçimi bozulur fakat inversiyon simetrisi korunur. Gd⁺³ iyonu dodekahedral bölgeleri işgal eder. Czochralski tekniği ile büyütülen kristallerde Gd iyonunun da genellikle işgal sayısı 0.05 den daha az olan oktahedral bölgeleri işgal edeceği anlaşılmıştır (Brandle and Barnes, 1974).

Sadece düşük sıcaklıklardan ~ 200 K sıcaklığına kadar vibronik bandın üzerinde gördüğümüz detaylı pikler, ΔE enerji boşluğundaki azalmanın etkilerini ispat etmektedir (Şekil 5.2.2). Daha yüksek sıcaklıklarda emisyon şiddeti hızla azalan R çizgilerinden ve yapısız bir banddan ibarettir. ΔE enerji boşluğunun küçük olması 4T_2 seviyesinin termal olarak popülasyonunu daha olası hale getirir ve bundan dolayı geniş bant emisyonu esas olarak $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ geçişi nedeni ile oluşur.

Sıfır-fonon çizgileri özellikle de R_1 çizgisi Struve, Huber (1985) ve Monteil ve arkadaşları (1990) tarafından incelenmiştir. Onların buldukları bilgilere paralel olarak düşük sıcaklıkta R_1 çizgisinin şekli 9 cm^{-1} spektral genişliği ile Gaussiyen şekile yakındır ve R_1 çizgisinin düşük enerji bölgesi tarafında omuz veren bir pik görülmektedir. Her iki sonuç ta kristal alan şiddetindeki homojen olmayan yapıyı işaret eder.

Struve ve Huber, bu pikin varlığını Czochralski tekniği ile büyütülmüş $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ stokiyometrisine sahip kristallerde Gd^{+3} iyonlarının kristal alanda değişime sebep olacak şekilde oktahedral bölgeleri işgal etmesine bağlamışlardır (Brandle and Barnes, 1974). Ayrıca Czochralski metodu genellikle kristallerde lüminesans çizgilerinin homojen olmayan genişlemelerinden sorumlu olabilecek basınca sebep olabilir.

YAG ve GGG kristallerinde düşük sıcaklıklarda gözlenen fonon bandının genel görünüşünün benzerliklerini inceleyecek olursak GGG kristali için R çizgileri bölgesinde emisyon spektrumunda 692 ve 693.7 nm dalgaboyundaki spektral çizgilerin R_1 ve R_2 çizgileri olduğunu ileri sürüyoruz. Destekleyici kanıt olarak iki çizgi arasındaki enerji boşluğunun YAG kristalinden biraz farklı olarak 35 cm^{-1} olması, 25 K sıcaklığında R_1 çizgisinin şiddetinin R_2 çizgisinin şiddetinden çok daha fazla olması ve sıcaklık artışı ile bu iki çizginin şiddetlerinin oranının R_1/R_2 azalması gösterilebilir. Ayrıca yaşam süresi verileri her iki çizgiye ait bozunma eğrilerinin eksponansiyel olduğunu ve aynı bozunma sabitine sahip olduklarını göstermiştir.

Spektral sonuçlar yardımı ile merkezi 694.7 nm de olan en az bir tane daha fazla emisyon çizgisinin varlığı tespit edilmiştir. Bu bölgede 694.7, 695.1 ve 695.5 nm de kaydedilen bozunma eğrileri incelenmiş ve üçünün de uzun

zamanlarda aynı yaşam süresine sahip oldukları ve kısa zamanlarda ise eğimlerinin farklı olduğu yani aynı merkezden ışıma yapmadıkları gözlenmiştir. Bu bölgede iki farklı merkezden gelen emisyon olduğu ve 694.7 nm den 695.5 nm ye doğru ilerledikçe bu iki merkezden farklı miktarda emisyon kaydedildiği de görülmektedir.

25 K sıcaklığında R_1 ve R_2 çizgileri arasında 692.8 nm de kaydedilen eğri hızlı bir bozunma ile başlar ve uzun bir kuyruğa sahiptir. Bunun sebebi sinyalin R çizgilerinden gelen emisyonu içermesidir. Hızlı bir bozunma ile başlaması ilave bir merkezin varlığını kanıtlar. Struve ve Huber tarafından 8 K sıcaklığında bu spektral bölgede bir çizgi gözlemlenmiştir (Brandle and Barnes, 1974). Bu çizginin oktahedral bölgede Ga iyonu yerine Gd iyonu geçmesi sebebi ile yakınında bulunan merkezden gelen emisyon kaynaklandığı düşünülmektedir.

Daha önce tartışılan eksponansiyel olmayan bozunma eğrilerinin farklı emisyon çizgilerinin üst üste binmesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Bu eğrilerin bir merkezden diğerine enerji transferi sonucu oluşabileceği de göz önüne alınmalıdır. Şu an için 25 K sıcaklığında dahi böyle bir transferin kesin olarak gerçekleştiğini söylemek mümkün değildir. Elde edilen veriler en az dört farklı merkezin varlığını kanıtlamaktadır. Sırası ile 693.7 nm de R_1 çizgisi (veya 692 nm de bulunan R_2 çizgisi), 692.8 nm yakınında bir merkez ve 695 nm de ise iki merkezin olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Kristalin sıcaklığa bağlı olarak verdiği lüminesans ölçümlerinden aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

1. 50 K sıcaklığında R_1 ve R_2 çizgilerinin bozunma eğrileri eksponansiyeldir.
2. R çizgisi bölgesinde kaydedilen diğer çizgilerin bozunma eğrileri eksponansiyel olup neredeyse tek bir eğri verecek şekilde üst üste bindikleri gözlenmiştir.
3. Yaklaşık olarak 100 K sıcaklığından itibaren bütün bozunma eğrileri aşağı yukarı tek bir eğri haline gelir. Yaşam süresinin ksalmasının önemli ölçüde sebebi 4T_2 seviyesidir. Daha büyük bozunma sabitine sahip olduğu için 2E seviyesinin popülasyonu hızla artar. Bozunma eğrilerinin bazılarının eksponansiyel olmamasının sebebi a) Çizgilerin birkaç tanesinin üst üste binmesi ve çizgi genişlemesi veya b) Krom iyon merkezleri arasında enerji transferi gerçekleşmesi sonucudur. Eğrilerin tek

bir eğri verecek şekilde birleşmeleri farklı merkezler arasında enerji transferinin gerçekleştiğinin kanıtıdır.

4. 250 K ve üzerindeki sıcaklıklarda bozunma eğrileri eksponansiyel hale gelir ve aynı yaşam süresine sahiptir. Bu noktada bütün seviyeler ve merkezler termal dengeye ulaşmıştır ve böylece tek bir bozunma sabiti verecek şekilde ışıma yaparlar. Bu sıcaklıkta ve yukarısında 4T_2 seviyesinden gelen emisyon baskın hale gelir ve bozunma sabitinde bu seviyenin katkısı da yer alır.
5. Yüksek sıcaklıklarda emisyonun şiddetinde azalma görülmektedir. Bu tip bir davranış genellikle çok-fononlu relaksasyonla ışıınımsız olarak gerçekleşen kayıpları işaret etmektedir.

Eğer bozunma tek bir seviyeden gerçekleşiyorsa ve relaksasyon (çok-fononlu) ışıınımlı ve ışıınımsız bozunma arasındaki rekabetten kaynaklanıyorsa çok-fonon bozunma sabiti aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (5.1)$$

Bu denklemde τ ışıma yapan seviyenin yaşam süresi, $1/\tau_{rad}$ ve $1/\tau_{nr}$ sırası ile ışıınımlı ve çok-fonon ışıınımsız bozunma sabitleridir. Bu denklem gözlediğimiz spektrumlar arasında 4T_2 seviyesinden gelen emisyonun baskın olduğu dolayısı ile geniş bant spektrumlarının elde edildiği sıcaklıklara uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.2.2 de gösterilmiştir. Yaşam süresi verilerini kullanarak çok-fononlu relaksasyondan kaynaklanan kayıplar, 250 K sıcaklığında ışıınımlı verimi bire normalize ederek hesaplanmıştır. Işıınımlı verim ise, η_{rad} , aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır,

$$\eta_{rad} = \frac{\tau}{\tau_{rad}} \quad (5.2)$$

Tablo 5.2.2 Işınımlı ve Işınımsız parametreler.

Sıcaklık (K)	τ (ms)	τ_r (ms)	τ_{nr} (ms)	$1/\tau_{nr}$ (1/ms)	Işınımlı verim
250	0.19	0.19	-----	0	1
300	0.14	0.19	0.53	1.9	0.74
400	0.12	0.19	0.33	3.1	0.63
500	0.08	0.19	0.14	7.2	0.42
550	0.07	0.19	0.11	9.0	0.37

Bu basit model sıcaklık yükseldikçe emisyonun sönümü için fark edilir sonuçlar öngörür. Bu öngörülerini bulduğumuz şiddet verileri ile kıyaslamak mümkün değildir. Çünkü hem lazerin soğurulması sabit değildir hem de soğurma çizgileri sıcaklıkla kırmızıya doğru kayar ve genişler.

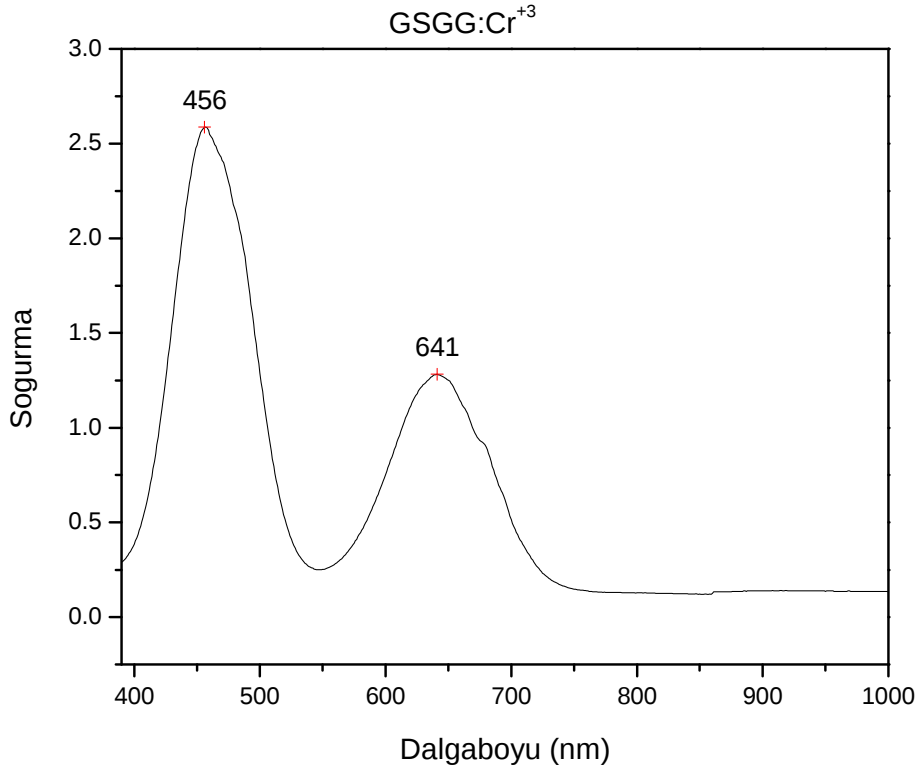
- Wall ve arkadaşları (1971) tarafından geliştirilen model kullanılarak lüminesans ve yaşam süresi verileri ile elde edilen grafik Şekil 5.2.14 de gösterilmiştir. Yaklaşık 150 K sıcaklığından itibaren iki eğri arasında kuvvetli bir sapma gözlenmektedir. Bunun sebebi 4T_2 seviyesinin 2E seviyesinden 380 cm^{-1} yukarıda yer alması ve bu sıcaklıktan sonra elde edilen spektrumlarda 4T_2 seviyesinin baskın hale gelmesidir. GGG kristali için Hehir ve arkadaşları tarafından geliştirilen modelin, Wall ve arkadaşları tarafından geliştirilen modelden daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır (Orucu ve arkadaşları, 2009).

5.3 GSGG:Cr

GSGG:Cr⁺³ kristalinin soğurma, emisyon, darbeli emisyon ve zamana bağlı lüminesans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

5.3.1 Soğurma Spektrumları

Soğurma spektrumları soğurma spektrofotometresi yardımı ile alınmıştır. GSGG:Cr⁺³ kristalinin 300 K sıcaklığında alınan optiksel soğurma spektrumu Şekil 5.3.1 de gösterilmiştir. Spektrum 400-1000 nm arasındaki bölgeyi kapsamaktadır ve iki geniş bant gözlenmiştir. Bunlardan ilki 456.0 nm de $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$, diğeri 641.0 nm de $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ bant geçişine karşılık gelmektedir. GGG kristalinin soğurma spektrumuna kıyasla bu spektrumda gözlenen bantların daha düşük enerjili bölgeye kayması kristal alan şiddetinin daha zayıf olduğunu kanıtlamaktadır. Bu sistem için Dq/B değeri 2.48 dir ve 4T_2 seviyesi ile 2E seviyesi arasındaki fark $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ dir.

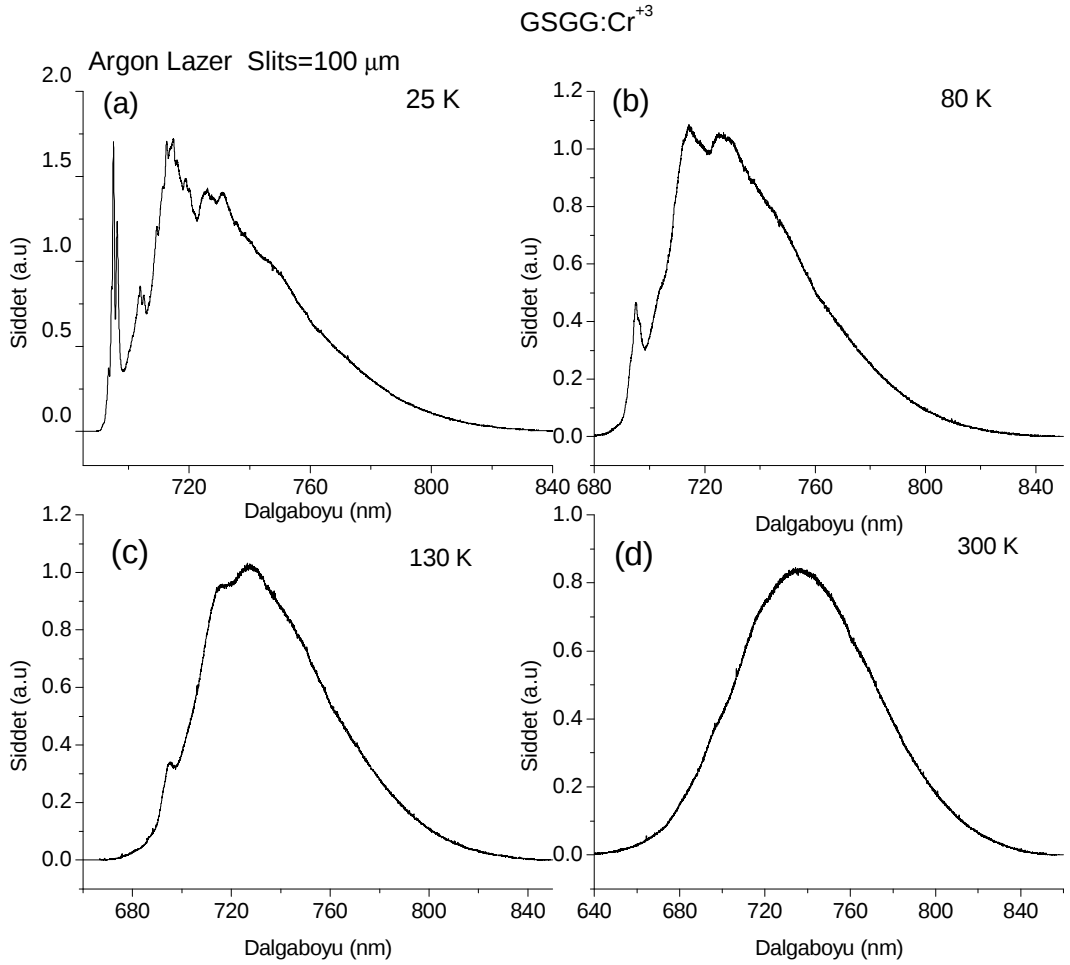


Şekil 5.3.1 GSGG:Cr⁺³ kristalinin 300 K de alınan optiksel soğurma spektrumu.

5.3.2 Lüminesans Spektrumları

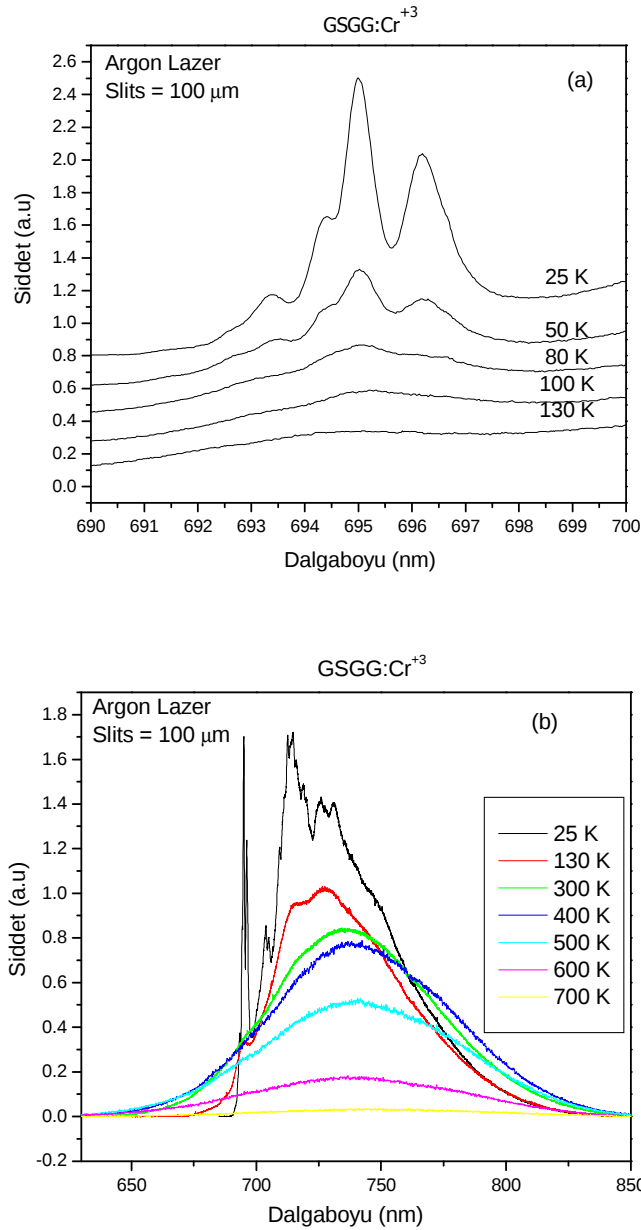
GSGG:Cr⁺³ kristalinin lüminesans spektrumu ölçümleri Argon lazer kullanılarak tamamlanmıştır. Lüminesans ışını mekanik kesici kullanılarak kesikli hale getirilmiş ve lock-in amplifikatör kullanılarak fotoçoğaltıcıdan gelen sinyalin işlenmesi sağlanmıştır.

GSGG:Cr⁺³ kristalinin lüminesans spektrumu ölçümleri 25-700 K sıcaklık aralığını kapsamaktadır. Farklı sıcaklık değerleri için lüminesans spektrumları Şekil 5.3.2 de gösterilmiştir. Düşük sıcaklıklarda, spektrumlar keskin R çizgileri ile bu çizgilerin düşük enerji bölgesinde yer alan ve titreşimsel elektronik geçişlere karşılık gelen pikler içermektedir.



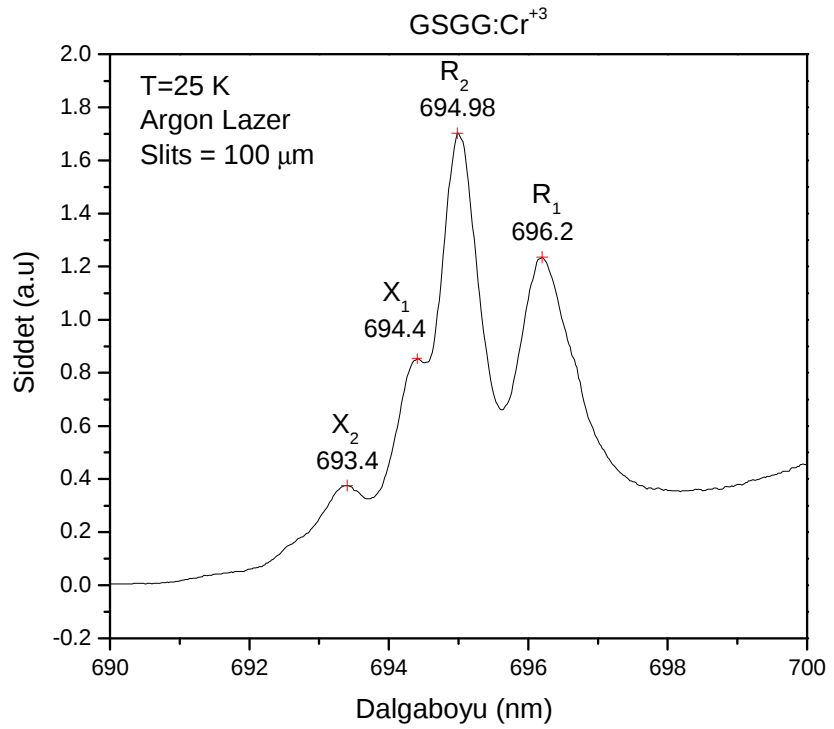
Şekil 5.3.2 GSGG:Cr⁺³ kristalinin 25-800 K sıcaklık aralığındaki emisyon spektrumları.

Sıcaklığın etkisi Şekil 5.3.3 de görülmektedir. Sıcaklık yükseldikçe emisyonun şiddeti devamlı olarak azalmaktadır. Spektrumun genel şeklini oluşturan piklerin sıcaklık artışı ile daha uzun dalgalıboylarına doğru kaymadığı gözlenmiştir. Bu durum bize düşük sıcaklıklarda bile 4T_2 seviyesinden gelen bir emisyonun varlığını açıklamaktadır. Spektrum 300 K sıcaklığında herhangi bir vibronik yapı göstermemektedir. Hatta 80 K sıcaklığında bile GSGG emisyon spektrumu vibronik yapısını büyük ölçüde kaybetmiştir.



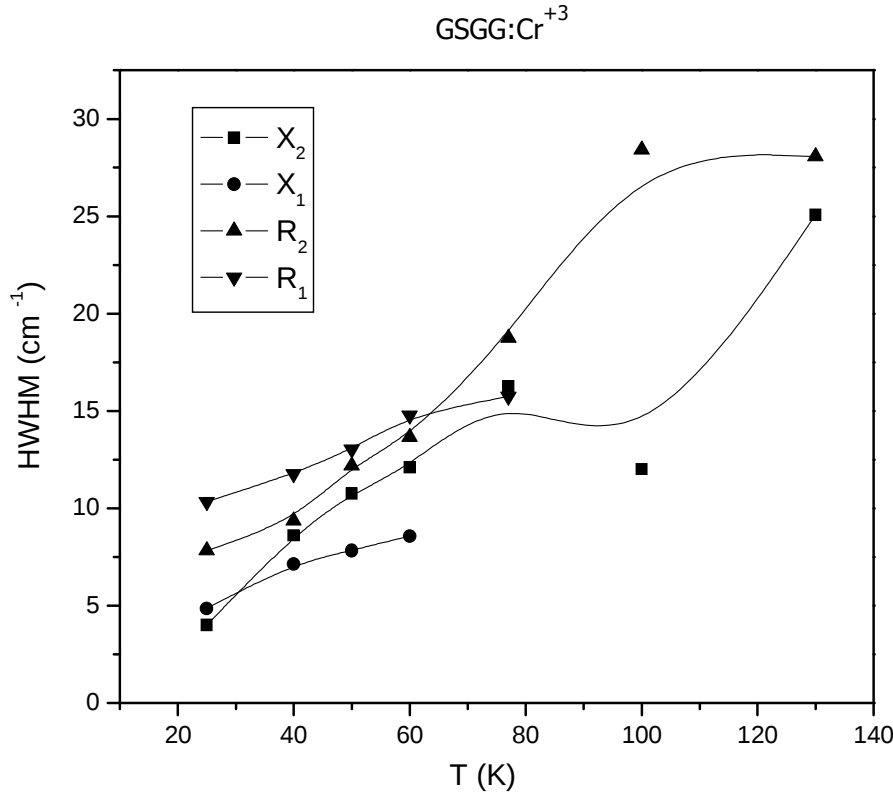
Şekil 5.3.3 GSGG:Cr³⁺ kristalinin 25-700 K sıcaklık aralığındaki lüminesans spektrumları; a) R çizgileri bölgesinde b) bütün emisyon bölgesinde.

Şekil 5.3.4 de de görüldüğü gibi GSGG kristalinin R çizgileri bölgesindeki vibronik yapı (çizgilerin yapısı) oldukça karışıktır. Spektrumdaki 4 farklı çizgi muhtemelen GSGG kristali içindeki Cr^{+3} iyonu için 4 farklı merkezi temsil etmektedir. 25 K sıcaklığında 696.2, 695, 694.4 ve 693.4 nm dalgalıboylarında bulunan çizgiler sırası ile R_1 , R_2 , X_1 ve X_2 olarak isimlendirilmiştir. Düşük sıcaklıklarda diğer kristallerde elde edilen sonuca ters olarak R_2 olarak gösterilen çizgi R_1 çizgisinden daha şiddetlidir. Bu nedenle verilen isimler sadece semboliktir.



Şekil 5.3.4 GSGG: Cr^{+3} kristalinin 25 K sıcaklığında R çizgileri bölgesinde emisyon spektrumu.

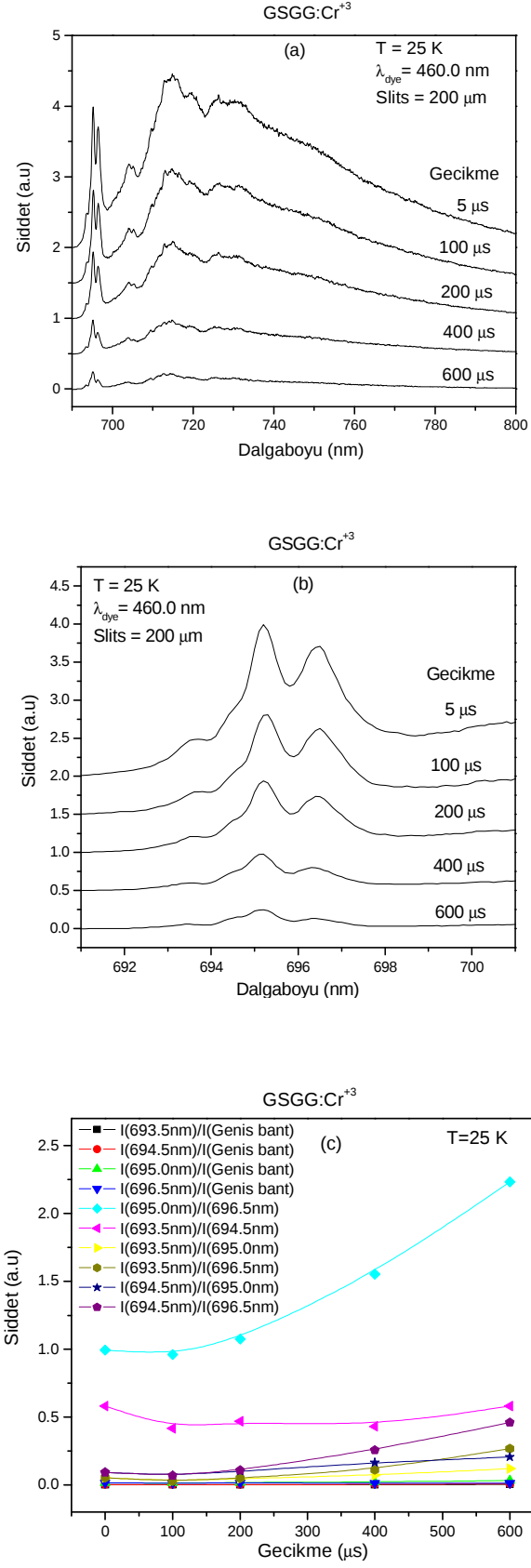
R çizgilerinin konumlarının ve yarı genişliklerinin (HWHM) sıcaklığa bağılılığı da incelenmiştir. Bu ölçümler için örnek Argon lazer kullanılarak uyarılmıştır. Genişlikler Lorentz eğrileri fit edilerek ölçülmüştür. Sıcaklık artışı ile çizgilerin uzun dalgalıboylarına doğru kaymadıkları gözlenmiştir. Çeşitli çizgilerin yarı genişliklerinin sıcaklığa bağılı olarak değişimi Şekil 5.3.5 de gösterilmiştir. R çizgilerinin keskin emisyon şeklinden saptığı ve 77 K sıcaklığına kadar yarı genişliklerinin sıcaklık artışı ile çok fazla değişmediği gözlenmiştir.



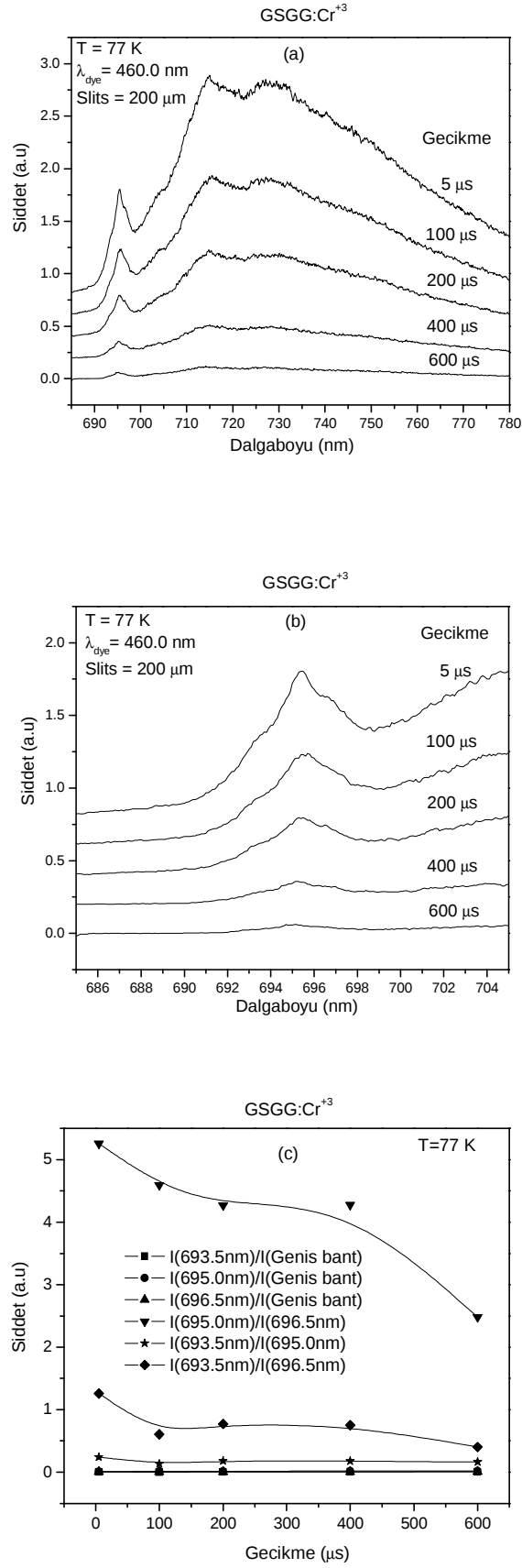
Şekil 5.3.5 GSGG:Cr⁺³ kristalinin R çizgilerinin yarı genişliğinin sıcaklığa bağlılığı.

5.3.3 Zamana Bağlı Lüminesans Spektrumları

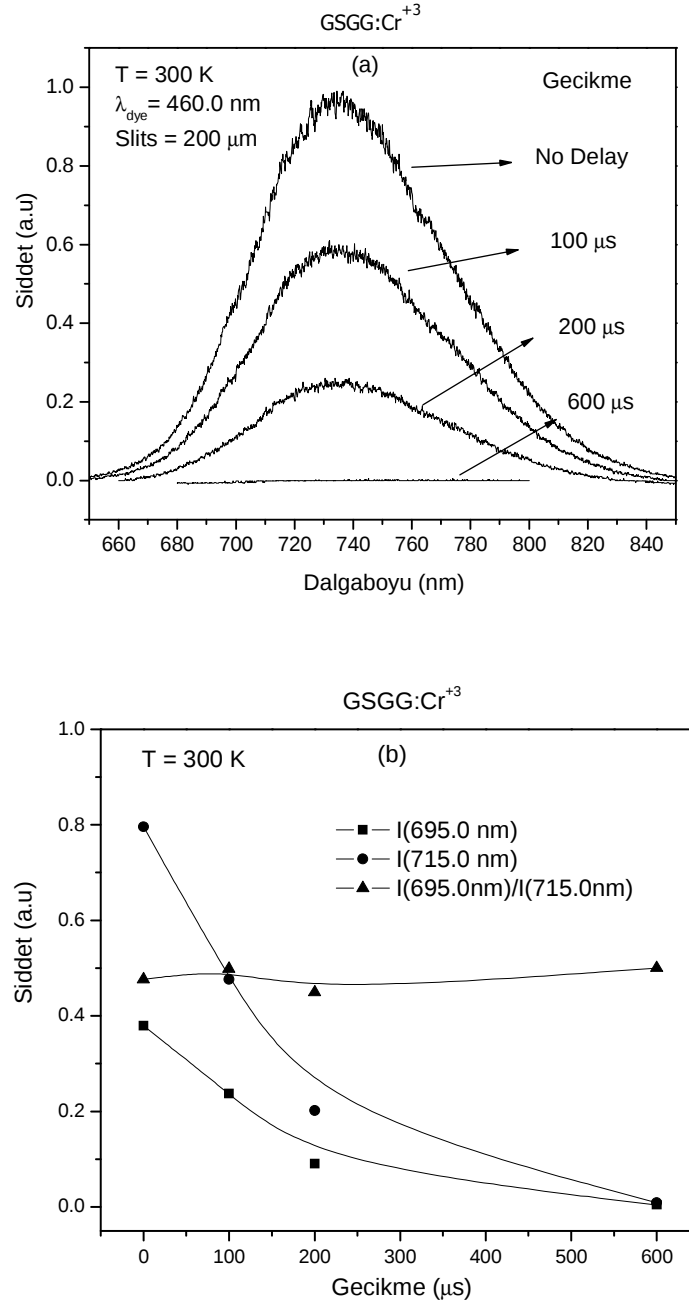
GSGG:Cr⁺³ kristalinin artan gecikme zamanları ile farklı sıcaklıklarda elde edilen zamana bağlı lüminesans spektrumları bu bölümde incelenecektir. Zamana bağlı lüminesans spektrumları Dye lazer kullanılarak ve fotoçoğaltıcı tüpten çıkan sinyal box-car integratör (toplayıcı) yardımı ile işlenerek elde edilmiştir. Gecikme zamanı arttıkça spektrumun genel şekli değişmeden şiddeti azalır. 25, 77 ve 300 K sıcaklıklarında elde edilen zamana bağlı lüminesans spektrumları, zamana bağlı şiddet sonuçları ile birlikte sırası ile Şekil 5.3.6, Şekil 5.3.7 ve Şekil 5.3.8 de yer almaktadır.



Şekil 5.3.6 GSGG:Cr⁺³ kristalinin 25 K sıcaklığında (a,b) Zamana bağlı luminesans spektrumları (c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.

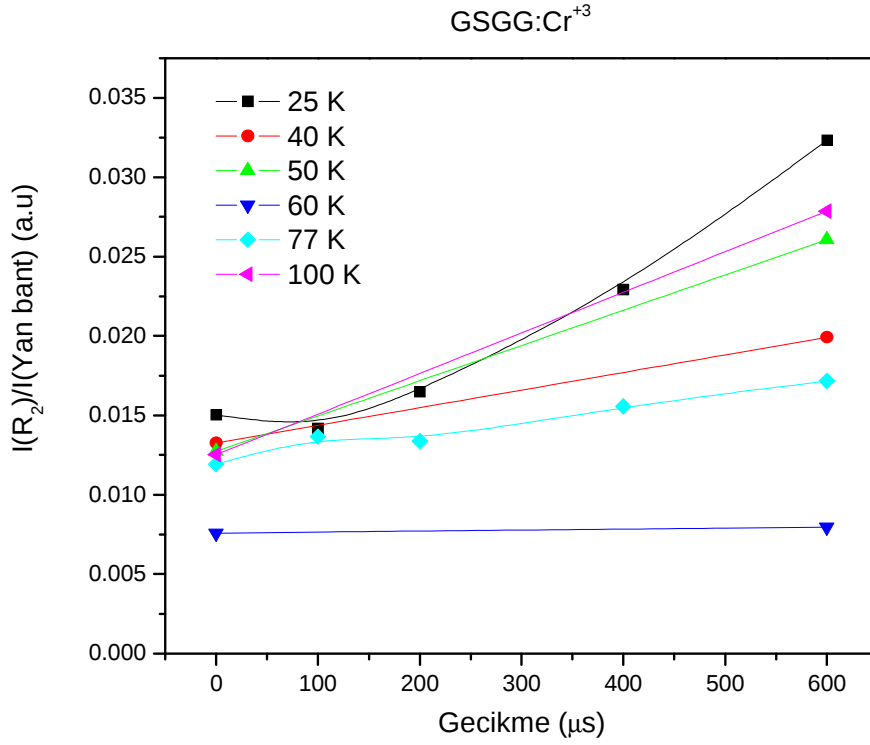


Şekil 5.3.7 GSGG:Cr⁺³ kristalinin 77 K sıcaklığında (a,b) Zamana bağlı lüminesans spektrumları (c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.



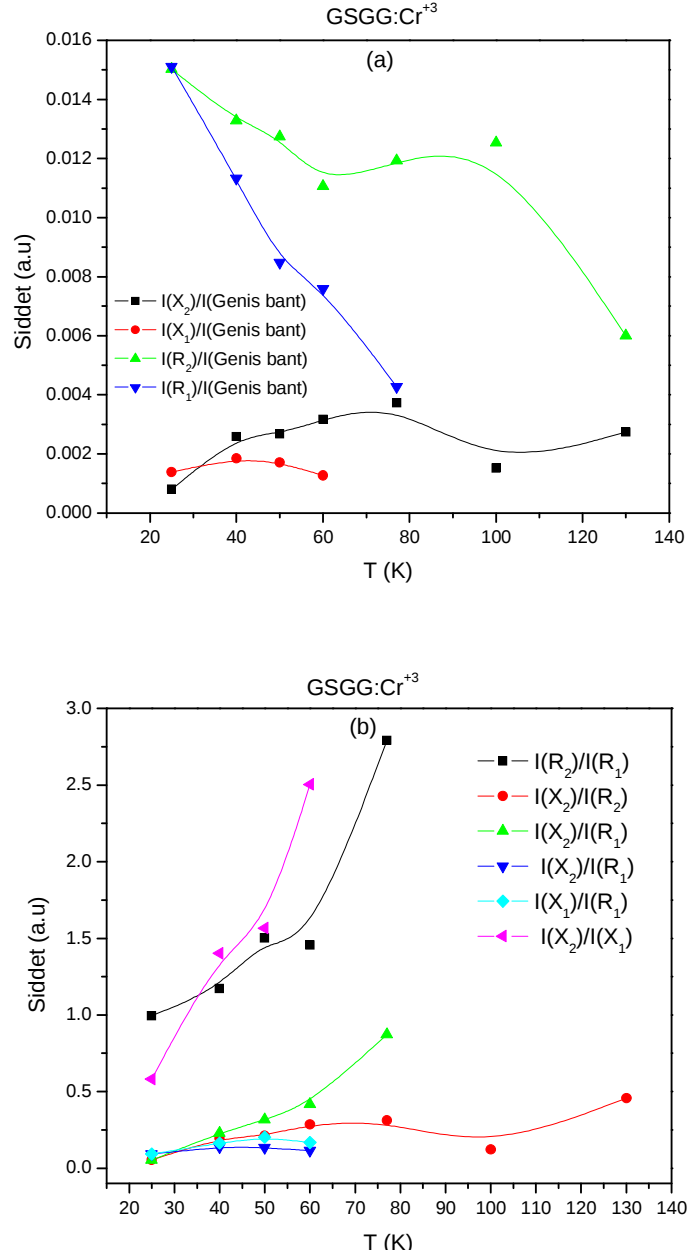
Şekil 5.3.8 GSGG:Cr^{+3} kristalinin 300 K sıcaklığında (a) Zamana bağlı lüminesans spektrumları (c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.

Şekil 5.3.9 da R_2 çizgisinin şiddetinin, yan bantta bulunan en baskın pikin şiddetine oranı çizilmiştir.



Şekil 5.3.9 GSGG:Cr⁺³ kristalinin farklı sıcaklıklarda R_1 çizgisinin şiddetinin, yan bantta bulunan en baskın pikin şiddetine oranı.

Şekil 5.3.10a R çizgisi bölgesinin altında kalan alanın, spektrumun altında kalan alana oranının sıcaklığa bağlı olarak değişimini, Şekil 5.3.10b R çizgilerinin altında kalan alanların oranlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimini göstermektedir. Lorentz eğrilerine fit edilip, çizgilerin altında kalan alan hesaplanarak şiddet verileri elde edilmiştir.



Şekil 5.3.10 GSGG:Cr³⁺ kristalinin a) geniş bandın b) R çizgilerinin altında kalan alanların oranlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

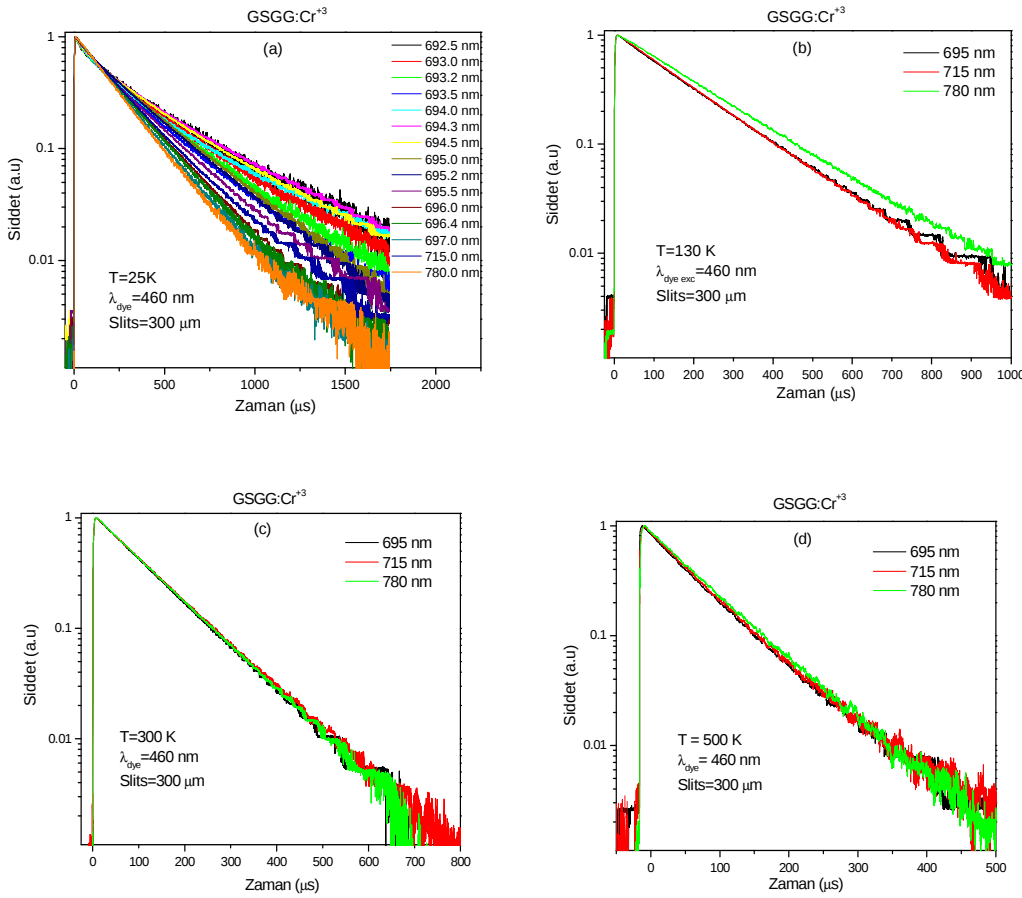
5.3.4 Darbeli Uyarma Ölçümleri

Darbeli uyarma ölçümleri 25-700 K sıcaklık aralığındaki çeşitli sıcaklık değerleri için, R çizgileri ve yan bandın üzerinde seçilen dalgalarda alınmıştır. Yaşam sürelerini hesap etmek için, elde edilen bozunma eğrilerinin şiddeti bire normalize edilerek altında kalan alan bulunmuştur.

GSGG:Cr³⁺ kristalinin 25-800 K sıcaklık aralığındaki çeşitli sıcaklık değerleri için, R çizgileri ve yan bandın üzerinde seçilen dalgalarda alınan

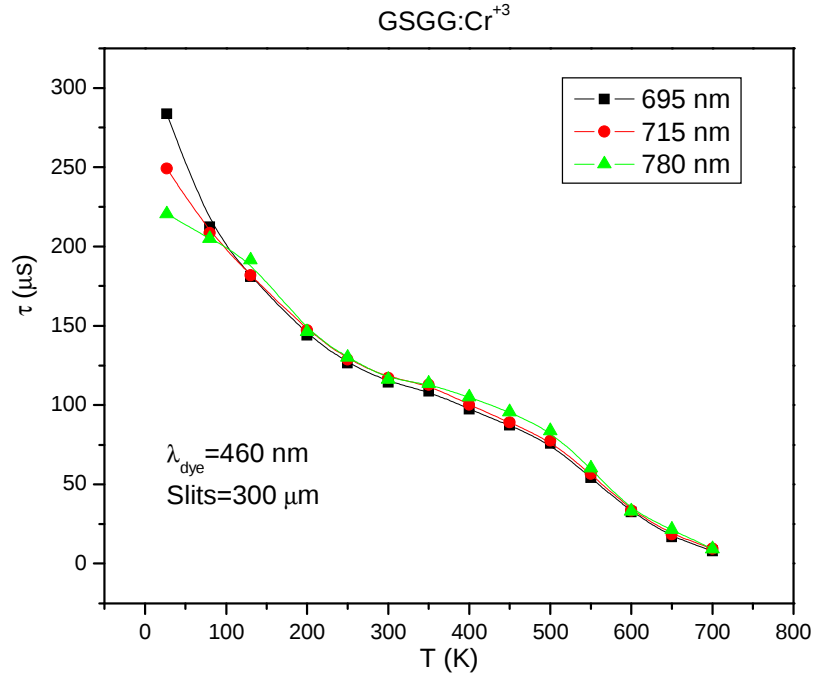
bozunma eğrileri Şekil 5.3.11 de gösterilmiştir. R çizgilerinin arasındaki enerji boşluğu 25 K sıcaklığında $\sim 27 \text{ cm}^{-1}$ dir ve sıcaklık artışı ile 77 K sıcaklığına kadar aynı değerde kalır.

25 K sıcaklığında eksponansiyel olmayan, birbirinden belirgin olarak ayrılmış birçok bozunma eğrisi kaydedilmiştir. 90 K sıcaklığından itibaren daha yüksek sıcaklıklarda bozunma eğrileri birbirine ve eksponansiyele yaklaşır ve 300 K sıcaklığında hepsi tek bir eksponansiyel eğri haline gelir (Şekil 5.3.11b, 11c ve 11d).



Şekil 5.3.11 GSGG:Cr⁺³ kristalinin a)25 K, b)130 K, c)300K ve d)500K sıcaklıkları için farklı dalgalarda alınan bozunma eğrileri.

GSGG:Cr⁺³ kristalinin farklı sıcaklıklarda R çizgilerinin ve yan bandın üzerinde belirlenen dalgalarda hesaplanan yaşam süreleri, sıcaklığa bağlı olarak Şekil 5.3.12 de ve Tablo 5.3.1 de yer almaktadır.



Şekil 5.3.12 GSGG:Cr⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve yan bandın yaşam süresinin sıcaklığa bağlılığı.

Tablo 5.3.1 GSGG:Cr⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve yan bandın 25-700 K sıcaklık aralığında alınan pik değerleri.

T(K)	695 nm $\tau(\mu\text{s})$	715 nm $\tau(\mu\text{s})$	780 nm $\tau(\mu\text{s})$
25	283.5	249.2	220.4
80	212.4	208.6	205.0
130	181.0	181.8	191.5
200	144.1	147.2	146.2
250	126.6	128.7	130.1
300	114.4	117.1	116.2
350	108.8	112.8	113.6
400	97.5	100.2	105.0
450	87.3	89.0	95.6
500	75.7	77.6	83.8
550	54.3	56.6	60.2
600	32.5	33.6	33.2
650	16.8	18.4	21.5
700	8.1	9.4	9.2

5.3.5 Tartışma

GSGG:Cr⁺³ kristalinin Cr⁺³ iyonu bulunan oktahedral bölgelerinde kristal alan şiddeti YAG ve GGG kristallerine kıyasla daha zayıftır. ⁴T₂ ve ²E seviyeleri arasındaki ΔE enerji farkı GSGG için 50 cm⁻¹ değerine azalmıştır. Dolayısı ile bu sistemin spektroskopisi üzerinde ⁴T₂ seviyesinin çok önemli bir rolü vardır. R çizgilerinin düşük enerji bölgesi üzerinde görülen vibronik piklerin şekillerini ve özelliklerini sadece düşük sıcaklıklarda ayırt edebiliriz. Oda sıcaklığında spektruma ⁴T₂ → ⁴A₂ geniş bant emisyonu hakimdir.

Healy ve arkadaşları GSGG:Cr⁺³ kristalinin R çizgilerinin verdiği lüminesans spektrumunu incelemişlerdir. Dört farklı merkez bulmuşlar ve bunun sebebini, oktahedral bölgelerin Ga⁺³ ve Sc⁺³ iyonları tarafından istatistiksel olarak işgal edilmesine bağlamışlardır (Healy ve arkadaşları, 1989).

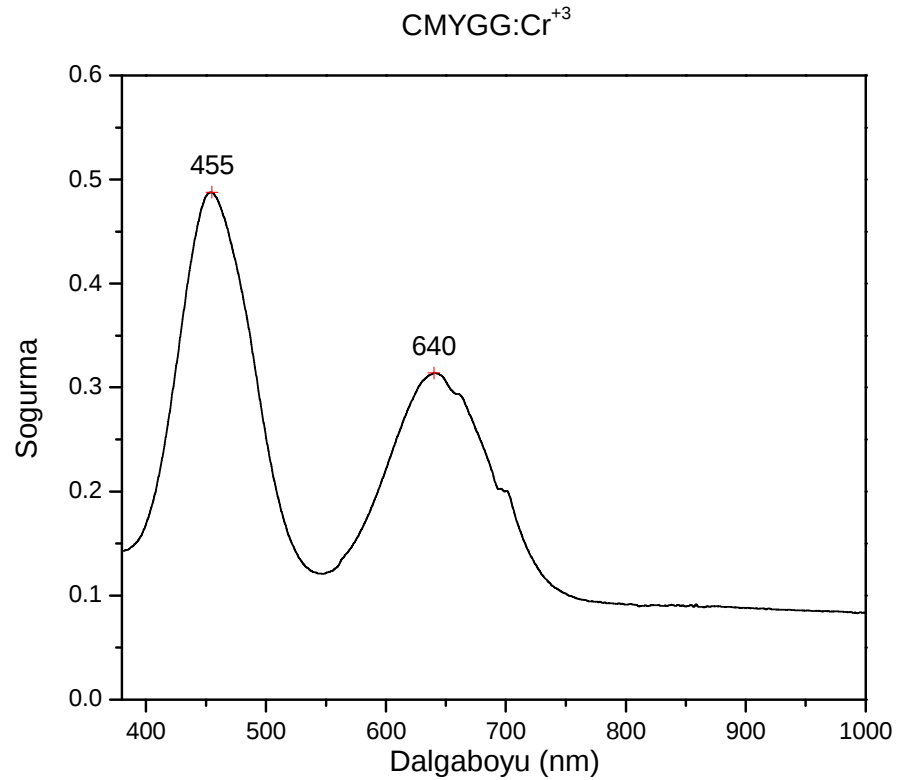
R çizgisi bölgesinin yapısı oldukça karmaşıktır. İlk bakışta bu bölgede gözlenen şiddetli duble, R₁ ve R₂ seviyelerinden taban seviyesine geçişe karşılık geliyormuş gibi görünse de düşük sıcaklıklarda dubledeki daha kısa dalgaboyunda bulunan çizgi R₂ çizgisi değildir. Çünkü R₂ çizgisinin şiddeti R₁ çizgisinin şiddetinden çok çok daha zayıf olmalıdır. R çizgisi bölgesinin karmaşık olması birkaç merkezin varlığı anlamına gelmektedir. Monteil ve arkadaşları tarafından bulunan 696.4, 695, 694.2 ve 693.2 nm dalgaboylu pikler ölçümlerimiz sonucu elde edilen pikler ile uyumludur (Monteil ve arkadaşları, 1990). Ayrıca düşük sıcaklıklarda gözlenen birbirinden farklı birçok bozunma eğrisinin varlığı da çeşitli merkezlerin varlığını kanıtlamaktadır. Sıcaklık yükseldikçe farklı merkezlerin enerji seviyeleri genişleyecek ve toplu olarak tek bir seviye gibi davranacaktır.

5.4 CMYGG:Cr

CMYGG:Cr⁺³ kristalinin soğurma, emisyon, darbeli uyarma ve zamana bağlı lüminesans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

5.4.1 Soğurma Spektrumları

CMYGG:Cr⁺³ kristalinin 300 K sıcaklığında alınan optiksel soğurma spektrumu Şekil 5.4.1 de gösterilmiştir. Spektrum 400-1000 nm arasındaki bölgeyi kapsamaktadır ve CMYGG kristali içindeki Krom iyonu için iki geniş bant gözlenmiştir. Bunlardan ilki 455 nm de $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$, diğeri 640 nm de $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ bant geçişine karşılık gelmektedir. Bu sistem için Dq/B değeri 2.47 dir.

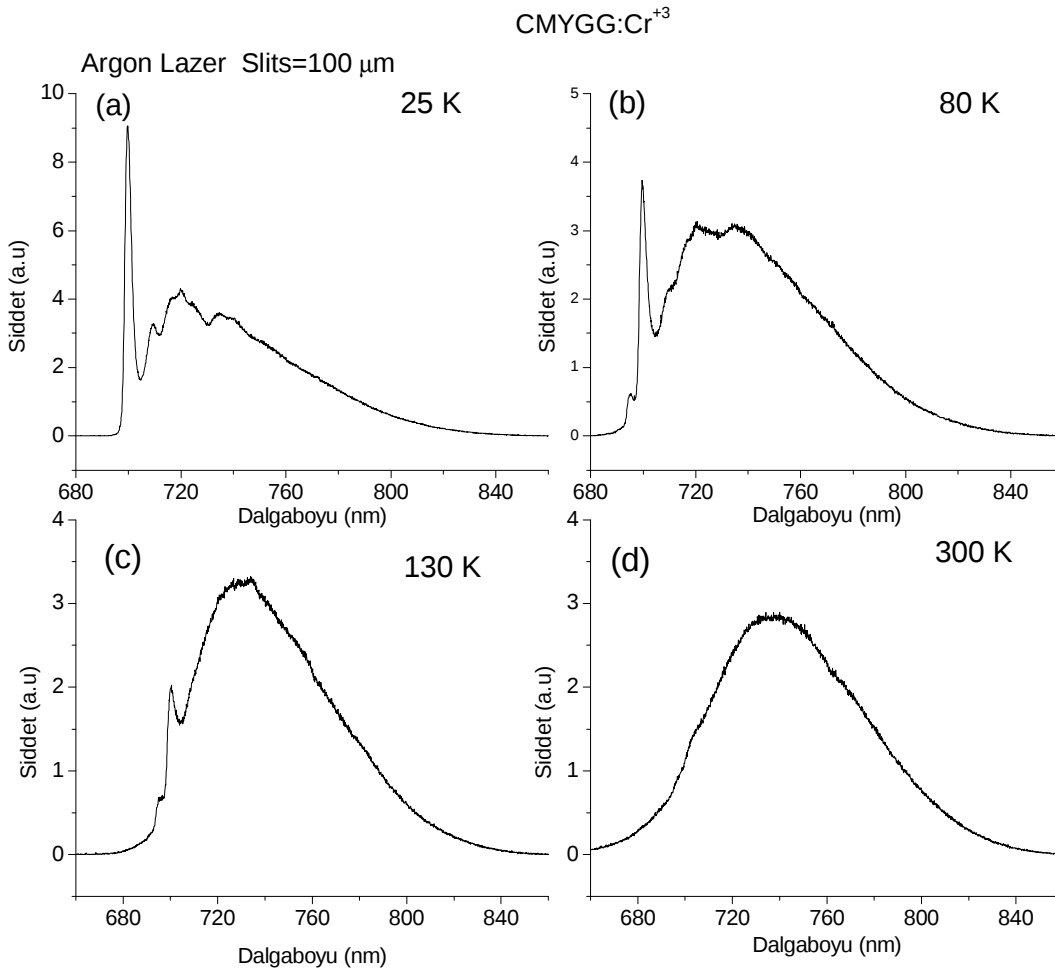


Şekil 5.4.1 CMYGG:Cr⁺³ kristalinin 300 K de alınan optiksel soğurma spektrumu.

5.4.2 Lüminesans Spektrumları

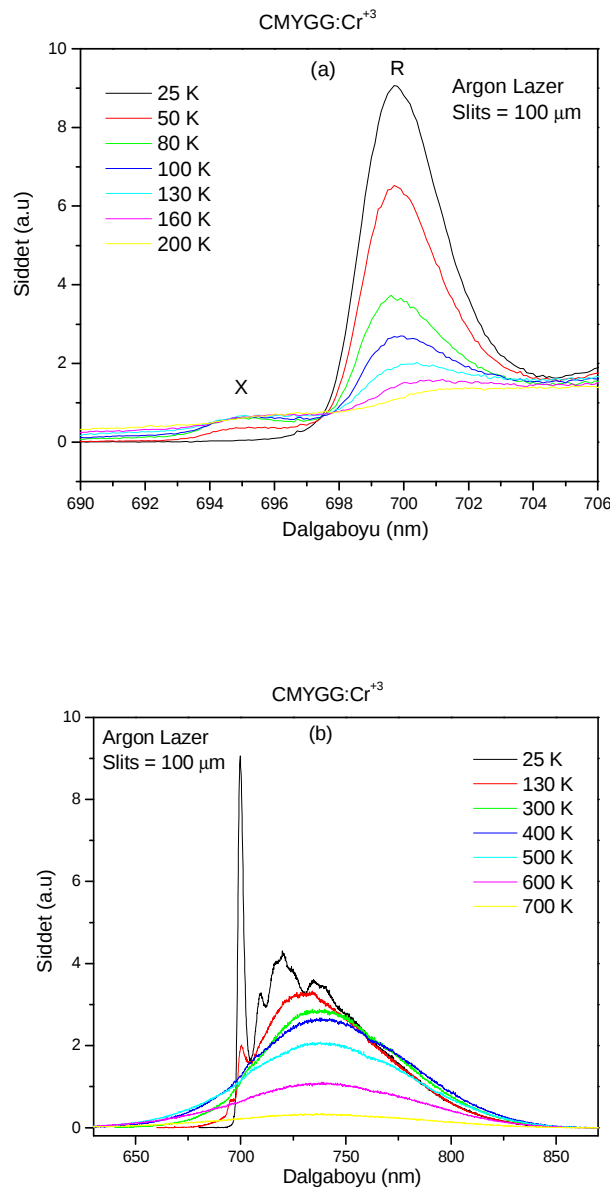
CMYGG:Cr⁺³ kristalinin luminesans spektrumu ölçümleri argon lazer kullanılarak tamamlanmıştır.

CMYGG:Cr⁺³ kristalinin emisyon spektrumu ölçümleri 25-700 K sıcaklık aralığını kapsamaktadır. Bazı sıcaklık değerleri için lüminesans spektrumları Şekil 5.4.2 de gösterilmiştir. Düşük sıcaklık spektrumları keskin R çizgileri ile bu çizgilerin düşük enerji bölgesinde yer alan ve titreşimsel elektronik geçişlere karşılık gelen pikler sergilemektedir.



Şekil 5.4.2 CMYGG:Cr⁺³ kristalinin 25-300 K sıcaklık aralığındaki emisyon spektrumları.

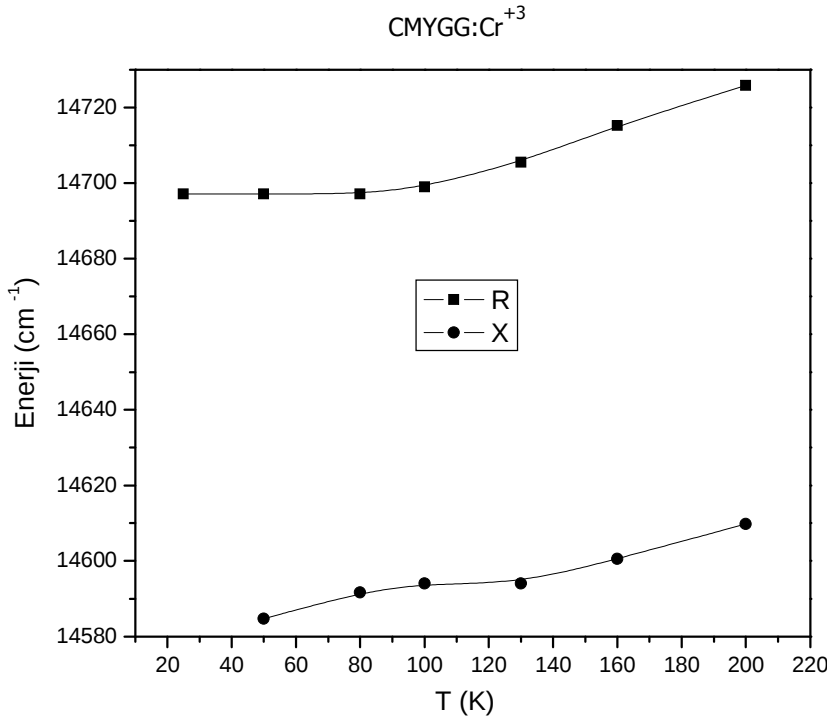
Sıcaklığın etkisi Şekil 5.4.3 de görülmektedir. 25 K sıcaklığında emisyon spektrumunda 700 nm civarında keskin bir çizgi, 700-740 nm aralığında çeşitli pikler, ve bu piklerin altında 700 nm de başlayan 850 nm ye kadar uzanan geniş bant görülmektedir. R çizgisi olarak adlandırdığımız 700 nm civarındaki keskin pik Krom iyonunun 2E seviyesinden gelen emisyonu karşılık gelir. 700 ile 740 nm arasındaki pikler vibronik geçişlerden ve spektrumun altında yükselen geniş bant ise 4T_2 seviyesinden 4A_2 taban durumuna geçişi göstermektedir. Lüminesans spektrumu 250 K sıcaklığında bütün yapısını kaybeder.



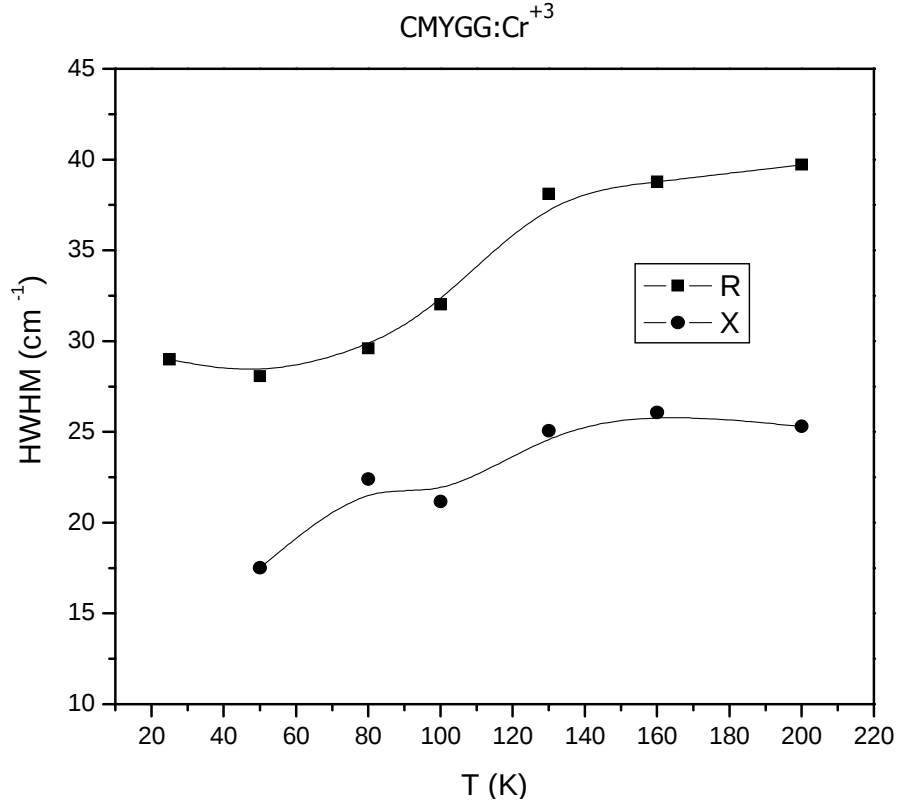
Şekil 5.4.3 CMYGG:Cr³⁺ kristalinin farklı sıcaklıklarda a) 690-706 nm b) 630-870 nm dalgaboyu aralığındaki lüminesans spektrumları.

CMYGG:Cr⁺³ kristalinin 25 K sıcaklığında R çizgileri bölgesinde emisyon spektrumu Şekil 5.4.3a da gösterilmektedir. Oldukça geniş tek bir çizgi 25 K sıcaklığında 699.7 nm dalgaboyunda yer almaktadır. Sıcaklık yükseldikçe daha yüksek enerjili bölgede yaklaşık 695 nm civarında yeni bir pikin oluştuğu gözlenmiş ve X ile temsil edilmiştir. Bu iki çizgi arasındaki enerji boşluğu 25 K de 100 cm⁻¹ dir (Şekil 5.4 3a). Bu yeni çizginin şiddeti, sıcaklık artışı ile 200 K sıcaklığına kadar artar daha sonra azalmaya başlar.

Krom iyonunun R çizgisinin konumunun ve yarı genişliğinin (HWHM) sıcaklığa bağlılığı da incelenmiştir. Bu incelemelerin sonucu sırası ile Şekil 5.4.4 de ve 5.4.5 da gösterilmiştir. Bu ölçümler için örnek Argon lazer kullanılarak uyarılmıştır. R çizgisinin konumu sıcaklığa bağlı olarak az da olsa kırmızı bölgeye doğru kaymaktadır (Şekil 5.4.4) ve sıcaklık arttıkça genişlemektedir (Şekil 5.4.5). CMYGG:Cr⁺³ kristalinin R çizgisinin yarı genişliği 25 K sıcaklığında ~29.83 cm⁻¹ ve 200 K sıcaklığında ise ~41.06 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. 695 nm de X olarak isimlendirilen çizgi sıcaklık arttıkça kırmızıya doğru kayar ve yarı genişliği artış gösterir.



Şekil 5.4.4 CMYGG:Cr⁺³ kristalinin R çizgisi bölgesinde sıcaklık artışı ile dalgaboyuna bağlı olarak gözlenen termal kayma.

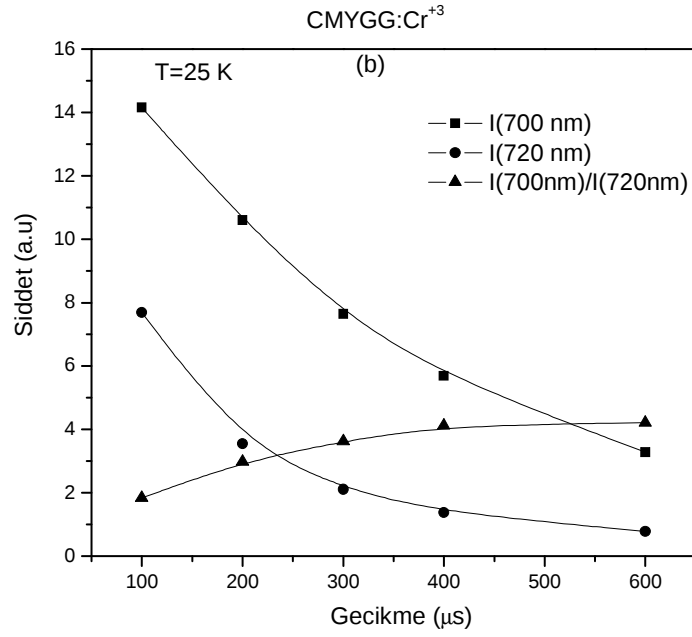
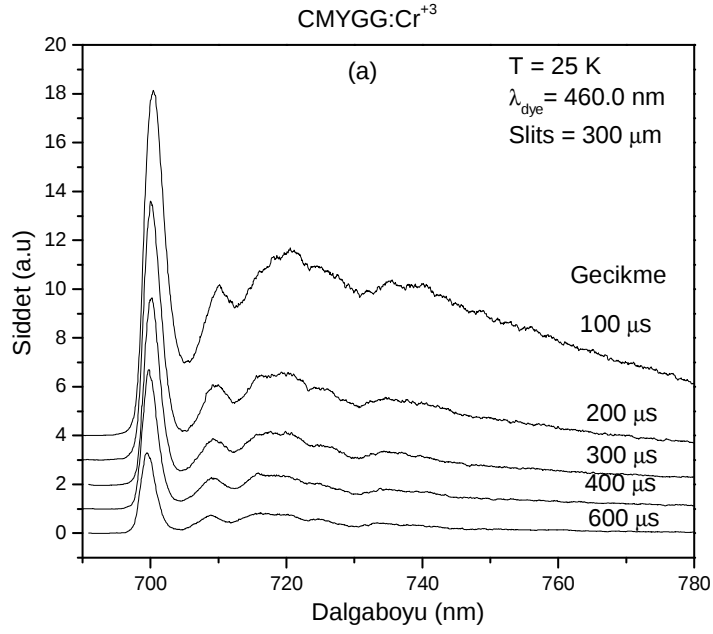


Şekil 5.4.5 CMYGG:Cr³⁺ kristalinin R ve X çizgilerinin yarı genişliğinin sıcaklığa bağlılığı.

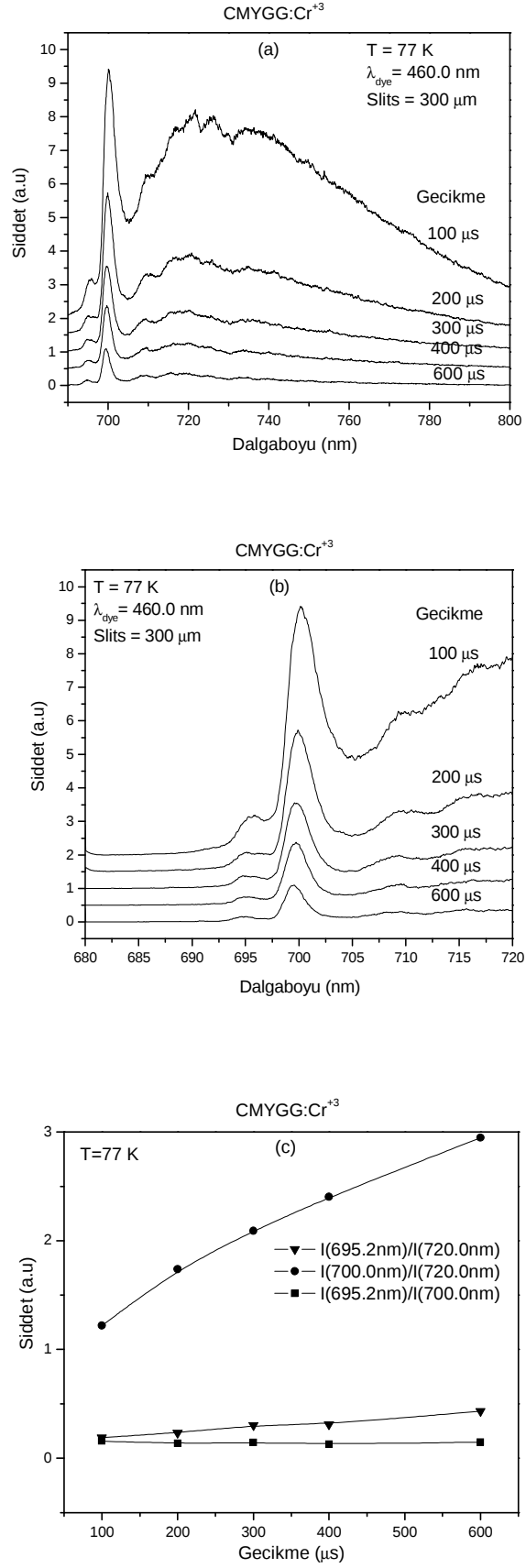
5.4.3 Zamana Bağlı Lüminesans Spektrumları

Farklı gecikme süreleri ile alınan zamana bağlı emisyon spektrumları 25 K sıcaklığında kaydedilmiştir (Şekil 5.4.6a). Gecikme süresi arttıkça spektrumun genel şeklini koruyarak şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. Fakat geniş bandın şiddeti R çizgisine göre daha hızlı azalmaktadır. Bu davranış Şekil 5.4.6b de görülmektedir. Şekilde gecikmenin 100 μ s den 600 μ s ye çıkması ile 700 nm de (R1 çizgisi) gözlenen emisyonun şiddetinin 720 nm de gözlenen emisyon şiddetine oranında artış gözlenmiştir.

Benzer davranış 77 K sıcaklığında alınan zamana bağlı spektrumda da elde edilmiştir (Şekil 5.4.7a, 7b). Zamana bağlı şiddet hesabı için farklı dalgalarda gözlenen piklerden R çizgisinin ve yan bandın yükseklikleri hesaplanmış, oranları ile birlikte 25 K ve 77 K sıcaklıkları için sırası ile Şekil 5.4.6b ve 5.4.7c de gösterilmiştir.

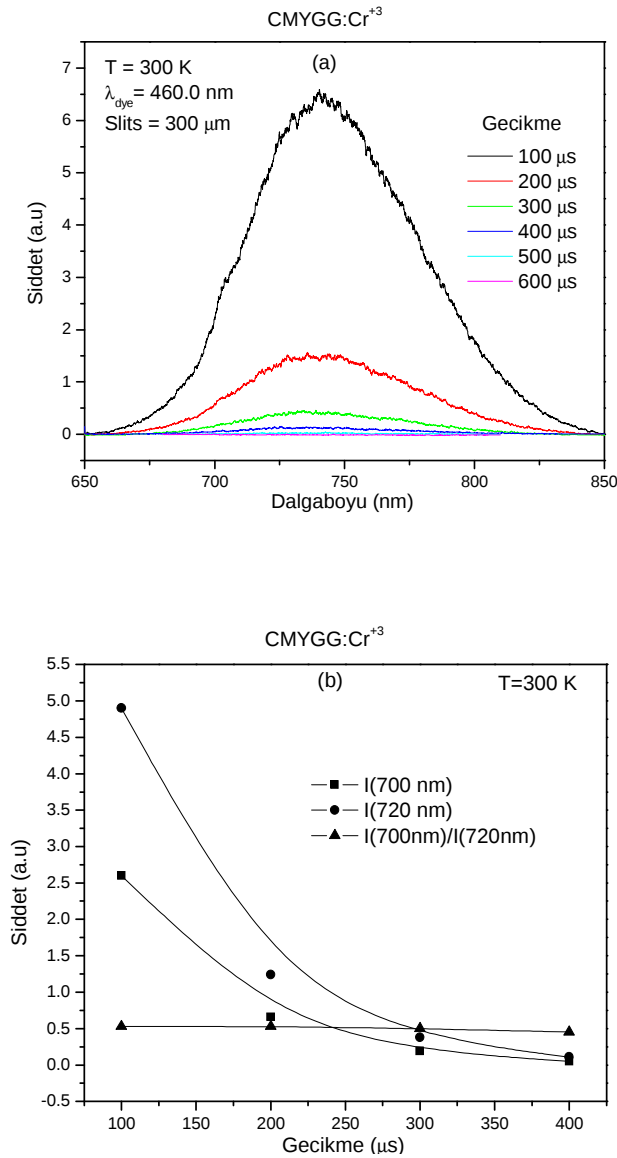


Şekil 5.4.6 CMYGG:Cr⁺³ kristalinin 25 K sıcaklığında (a) Zamana bağlı lüminesans spektrumları (b) Zamana bağlı şiddet sonuçları.



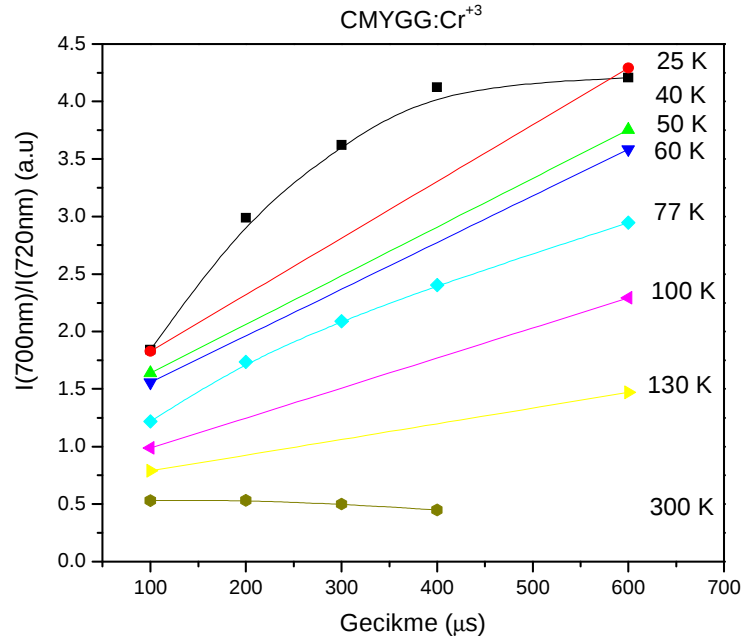
Şekil 5.4.7 CMYGG:Cr⁺³ kristalinin 77 K sıcaklığında a) 690-800 nm b) 680-720 nm dalgaboyunda zamana bağlı lüminesans spektrumları (c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.

300 K sıcaklığında artan gecikme zamanlarına bağlı olarak alınan zamana bağlı emisyon spektrumları Şekil 5.4.8a da, zamana bağlı şiddet sonuçları Şekil 5.4.8b de gösterilmiştir. Gecikme süresi arttıkça geniş bandın şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. 25 K sıcaklığında R çizgisinin şiddetinin yan bandın şiddetine oranı artan gecikme zamanı ile değişir. Bu durum R_1 çizgisinin şiddetinin, yan bantta bulunan en baskın pikin şiddetine oranının sıcaklığa bağlı olarak çizildiği Şekil 5.4.9 da da görülmektedir. Şekil 5.4.9 R_1 çizgisinin şiddetinin, yan bantta bulunan en baskın pikin şiddetine oranının sıcaklığa bağlı olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 5.4.8 CMYGG:Cr³⁺ kristalinin 300 K sıcaklığında (a) Zamana bağlı lüminesans spektrumları (c) Zamana bağlı şiddet sonuçları.

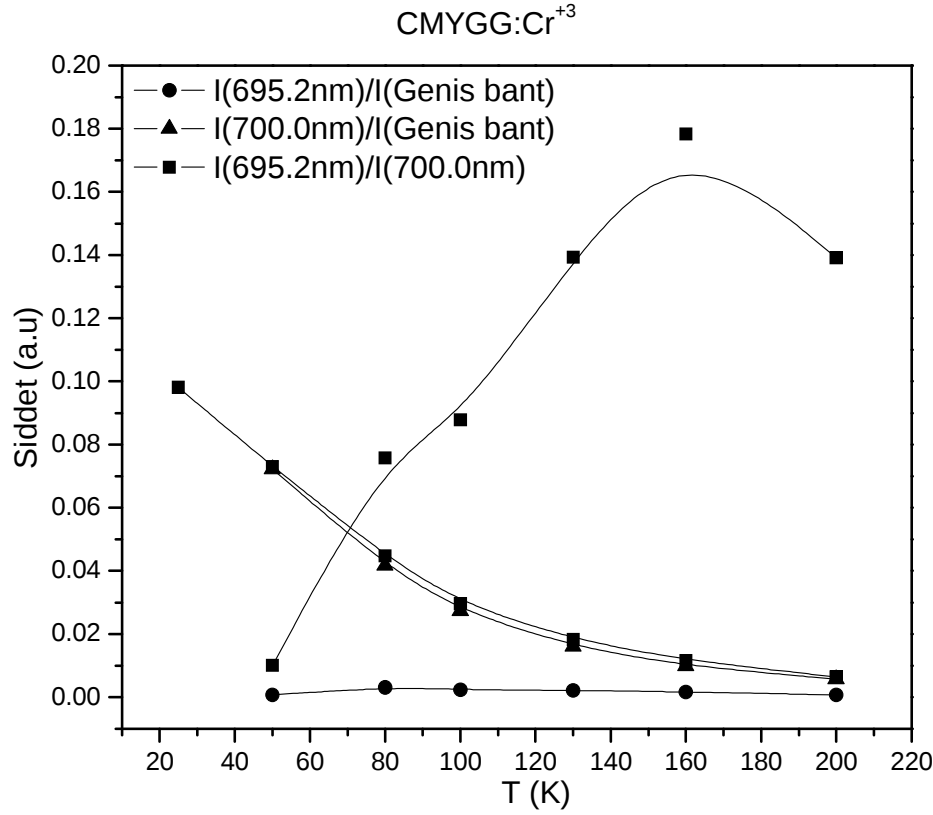
R çizgisinin şiddetinin yan bantda bulunana en şiddetli pike oranı Şekil 5.4.10 da gösterilmiştir. Bu oranın düşük sıcaklıklarda artan gecikme zamanı ile arttığı gözlenmiştir. 200 K sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda R çizgisi spektrumda görülmemektedir.



Şekil 5.4.9 CMYGG:Cr⁺³ kristalinin farklı sıcaklıklarda R₁ çizgisinin şiddetinin, yan bantda bulunan en baskın pikin şiddetine oranı.

Şekil 5.4.10 R çizgisi bölgesinin altında kalan alanın, geniş bandın altında kalan alana oranının sıcaklığa bağlı olarak değişimini, göstermektedir. Argon lazer kullanılarak elde edilen sonuçlara Gauss eğrileri fit edilmiş ve çizgilerin altında kalan alanlar hesaplanmıştır. Bu grafik daha önceki iki gözleme işaret eder:

- 1) Sıcaklık artışı ile R çizgisinin şiddeti geniş bantın şiddetine oranla daha hızlı azalır.
- 2) X çizgisinin şiddeti R çizgisine kıyasla yaklaşık 200 K sıcaklığına kadar artmaktadır.

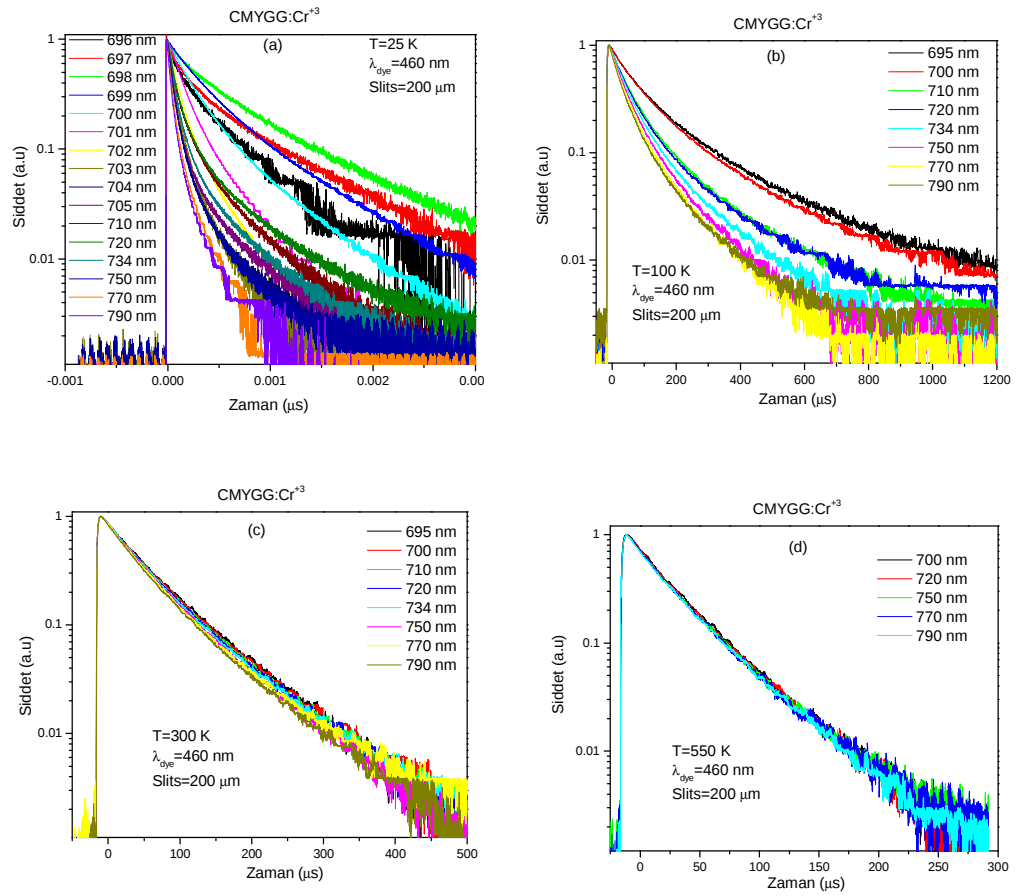


Şekil 5.4.10 CMYGG:Cr⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve geniş bandın altında kalan alanların oranlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

5.4.4 Darbeli Uyarma Ölçümleri

Darbeli uyarma ölçümleri 25-700 K sıcaklık aralığındaki çeşitli sıcaklık değerleri için, R çizgileri ve yan bandın üzerinde seçilen dalgalarda alınmıştır. CMYGG:Cr⁺³ kristalinin 25-550 K sıcaklık aralığındaki çeşitli sıcaklık değerleri için, R çizgileri ve yan bandın üzerinde seçilen dalgalarda alınan bozunma eğrileri Şekil 5.4.11 de gösterilmiştir. 25 K sıcaklığında kaydedilen bütün bozunma eğrileri eksponansiyel değildir.

Daha yüksek sıcaklıklarda bozunma eğrileri birbirine yaklaşır oda sıcaklığında ise hala eksponansiyel olmayan eğriler gözlenmiştir (Şekil 5.4.11b, 11c). 550 K sıcaklığında ise eksponansiyel olmayan tek bir eğri haline gelir. 50 K sıcaklığında 695 nm de X adı verilen bir pik doğmuştur. X ve R çizgilerinin yaşam süresi 130 K sıcaklığına kadar farklıdır fakat bu sıcaklıktan sonra aynı değere ulaşır.



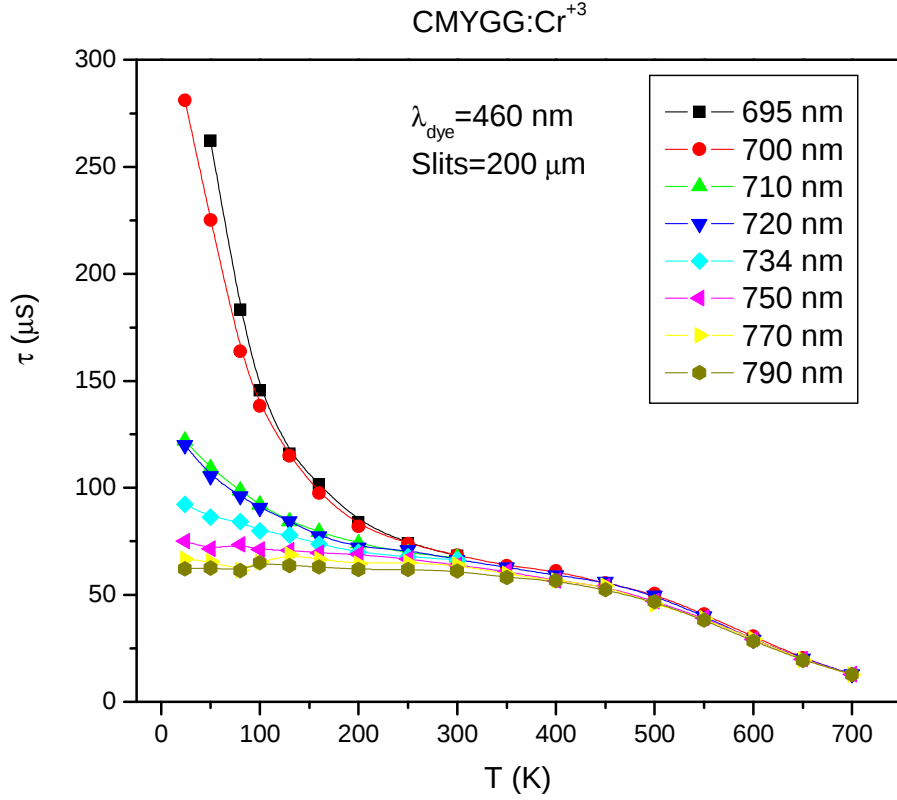
Şekil 5.4.11 CMYGG:Cr⁺³ kristalinin a)25 K, b)100 K, c)300K ve d)550K sıcaklıkları için farklı dalgalı boylarında alınan bozunma eğrileri.

CMYGG:Cr⁺³ kristalinin 25-700 K sıcaklık aralığında R çizgilerinin ve yan bandın üzerinde belirlenen dalga boylarında hesaplanan yaşam süreleri, sıcaklığa bağlı olarak Tablo 5.4.1 de yer almaktadır. Yaşam sürelerini hesap etmek için, elde edilen bozunma eğrilerinin şiddeti bire normalize edilerek altında kalan alan bulunmuştur. 300 K sıcaklığından sonra yaşam süreleri hemen hemen aynıdır.

Tablo 5.4.1 CMYGG:Cr⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve yan bandın 25-700 K sıcaklık aralığında alınan pik değerleri.

T(K)	695 nm $\tau(\mu s)$	700 nm $\tau(\mu s)$	710 nm $\tau(\mu s)$	720 nm $\tau(\mu s)$	734 nm $\tau(\mu s)$	750 nm $\tau(\mu s)$	770 nm $\tau(\mu s)$	790 nm $\tau(\mu s)$
25		281	122	120	92.3	75	66.7	62.27
50	262.2	225.2	109.2	105.5	86.4	71.5	65.6	62.6
80	183.2	163.8	98.7	96.2	84.2	73.5	61.5	61.3
100	145.5	138.2	92.1	90.7	79.9	71.1	65.2	65.1
130	116	115	84.4	84.5	78	70.8	68.8	63.7
160	101.6	97.6	79.4	77.4	73.7	69.6	66.6	63
200	83.9	82	74.1	72.1	69.8	68.9	64.5	61.9
250	74	73.9	69.4	71	67.7	66.8	65.1	61.8
300	68.3	68.5	67.5	66.5	66.5	63.9	64.1	61.2
350		63.47		62.81		61	59.63	58.12
400		61.12		59.09		56.66	56.59	56.62
450		55.52		56.1		54.01	54.31	52.44
500		50.61		49.73		47	45.65	46.84
550		40.92		40.01		39.18	38.85	38.28
600		30.53		29.1		29.2	29.41	28.44
650		20.46		20.21		19.94	19.62	19.42
700		12.75		12.99		12.89	12.74	12.82

CMYGG:Cr⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve yan bandın yaşam sürelerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 5.4.12 de gösterilmiştir.



Şekil 5.4.12 CMYGG:Cr⁺³ kristalinin R çizgilerinin ve yan bandın yaşam süresinin sıcaklığa bağlılığı.

5.4.5 Tartışma

CMYGG:Cr⁺³ kristalinin 25 K sıcaklığında R çizgileri bölgesindeki emisyon 699.7 nm de tek bir yayvan bant sergilemektedir. Bu bant oldukça geniş olup bu sıcaklıkta yarı yükseklikteki genişliği 30 cm⁻¹ dir. 50 K sıcaklığından itibaren R çizgisinin yüksek enerji bölgesinde 695 nm de bir pik ortaya çıkar. Bu iki çizgi arasındaki enerji farkı 100 cm⁻¹ mertebesinde dir. Yüksek enerji bölgesinde oluşan bu yeni pik R çizgisine kıyasla sıcaklık artışı ile genellikle

şiddeti artar ve benzer genişliğe sahiptir. Her iki çizgi de yaklaşık olarak $0.12 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ oranında kayar. Bu ikinci pikin davranışı R_2 çizgisine benzese de R_1 çizgisi ile olan enerji farkı olması gerekenden çok büyüktür. R çizgisinin emisyonu $kT > \Delta E$ durumuna karşılık gelen sıcaklıklarda bile gözlenmektedir. Fakat YAG ve GGG kristalleri için bu durum söz konusu değildir (Bkz. 6. Bölüm).

25 K sıcaklığında R çizgisi bölgesinde üst üste binmeyen ayırt edilebilir pikler yerine tek bir geniş pik gözlenmesi neredeyse sürekli denebilecek enerji değerlerine sahip çok sayıda Krom iyon merkezi varlığını hissettirmektedir. Çizginin Gaussiyen şekli de bu homojen olmayan genişlemeyi desteklemektedir. Bu kristalde gözlenen güçlü homojen olmayan yapı katyonların birbirlerine göre konumunun birçok varyasyondan oluştuğunu göstermektedir. Germanyum kristalinin kimyasal formülü $\text{CaY}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ dir. Ca^{+2} ve Y^{+3} iyonları dodekahedral bölgeleri rastgele işgal eder. İki değerlikli Mg iyonları oktahedral bölgeleri, Ge^{+4} iyonları tetragonal simetriye sahip bölgeleri işgal eder. Cr^{+2} , Mg^{+2} iyonunun yerini alarak oktahedral bölgeyi işgal ettiğinde, yük dengesi (kompansasyonu) değişir. Benzer iyonik büyüklüğe sahip Cr^{+3} , Ge^{+4} , Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının yer aldığı çeşitli varyasyonlar kristalin nötrlüğü korunarak oluşturulabilir. Bu iyonların mümkün olan konumları ile oluşan varyasyonlar, R çizgisi bölgesinde gözlenen oldukça büyük homojen olmayan genişlemeyi açıklamaktadır.

2E ile 4T_2 seviyeleri arasındaki $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ mertebesindeki enerji farkı 25 K sıcaklığında 4T_2 seviyesinin popülasyonunun artmasına sebep olur. 25 K sıcaklığında bile emisyonun büyük bölümü 4T_2 seviyesinden kaynaklanmaktadır. 130 K sıcaklığında R çizgisi hala varlığını sürdürmektedir ve oda sıcaklığında tamamen yok olur.

Darbeli uyarma ölçümlerine ait eğrilerin (Şekil 5.4.11) kesin yorumlarını yapmak zordur fakat aşağıda bazı noktalar vurgulanmıştır

1. Genellikle 2E seviyesinden gelen emisyonla ait bozunma sabitleri, 25 K sıcaklığında bile 4T_2 seviyesindeki popülasyonun da etkisi ile kısılır (Bkz. 6. Bölüm).

2. 4T_2 seviyesinin termal olarak popülasyonu arttığı için, herhangi bir bozunma eğrisinden bulunan yaşam süresi ne 4T_2 seviyesine ne de 2E seviyesine aittir, bu iki seviyenin ortalamasıdır.
3. Bozunma eğrileri genellikle eksponansiyel değildir. Bu durum bize belirli bir dalgaboyunda gözlenen sinyalin kristal örgüsünde bulunan farklı Krom iyon merkezlerinden gelen emisyonu kanıtlar.
4. Homojen olmayan genişlemenin varlığı, R çizgisi bölgesinde hesaplanan iki çizginin yaşam süresini kıyaslarken zorluk çıkarır. Çünkü aynı Krom iyon merkezinden mi yoksa farklı merkezden mi geldiğini anlamak güçleşir. Fakat 100 K sıcaklığında kaydedilen herbir pikin bozunma eğrisi incelenirse küçük olan pikin bozunma eğrisi, maksimum değerine ulaştığı zaman elde edilen bozunma eğrisi ile çok benzerdir (Şekil 5.4.11). Bu durumda bu eğri çiftlerinin aynı Krom iyon merkezine ait farklı emisyon çizgileri oldukları anlaşılır. İkinci çizginin ortaya çıkması yeni bir Krom iyon merkezine enerji transferi yerine, aynı Krom iyon merkezindeki termal olarak popülasyonu artmış farklı seviyeden gelen emisyonu temsil eder.

Örnek vermek gerekirse 695 nm de gözlenen emisyon, 2E seviyesinin yukarısında R çizgisi dediğimiz 700 nm ye yakın seviyeden ışıma yapan başka bir seviyeden kaynaklanmaktadır. Bu iki çizgi arasındaki enerji farkının 100 cm^{-1} olması iddiayı desteklemektedir. Böylece 695 nm çizgisinde sorumlu olan seviyenin 50 K sıcaklığında termal olarak popülasyonu artar. Merak edilen 695 nm civarında hangi seviyenin ışıma yaptığıdır. 2E seviyesi arasındaki enerji farkı YAG ve GGG kristallerinde $20-30 \text{ cm}^{-1}$ mertebesinde iken bu kristalde neden 100 cm^{-1} mertebesinde olduğu bilinmemektedir. Tanabe-Sugano diyagramında 2E seviyesinin yukarısında 2T_1 seviyesi gösterilmiştir. $^2E \rightarrow ^4A_2$ geçişi gibi $^2T_1 \rightarrow ^4A_2$ geçişi de spin yasaklıdır ve bu sebepten zayıftır. Bu nedenle 695 nm de gözlenen emisyon $^2T_1 \rightarrow ^4A_2$ geçişi olarak düşünülmektedir.

Yukarıda da yazdığımız gibi 4T_2 seviyesinden gelen emisyon çok düşük sıcaklıklar da dahi görülmektedir. Merkezi 730 nm civarında olan

emisyon bandı $0.5 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ oranında kırmızı bölgeye doğru kayar. Darbeli uyarma ölçümleri birçok bitişik bozunma eğrilerinden oluşur. Bozunma eğrilerinin hepsi eksponansiyel değildir. Bunun sebebi büyük bir ihtimalle belirli bir ölçüm sırasında birkaç merkezin birden emisyonunun kaydedilmesinden kaynaklanmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe bütün bozunma eğrileri üst üste binerek 300 K sıcaklığından sonra ise eksponansiyel olmayan tek bir pattern haline gelir.

4T_2 seviyesinin sıcaklığa bağlı olarak yaşam süresi ölçümleri Şekil 5.4.12 de 770 ve 790 nm değerleri için hesaplanan eğrilerden izlenebilir. Bu dalga boyları 2E seviyesine eşlik eden vibronik bandın dışında kaldığı için tamamen 4T_2 seviyesinin emisyonunu içerir. Yaşam süresi 25 K sıcaklığından 300 K sıcaklığına kadar yaklaşık 62 μs civarındadır. 700 K sıcaklığına kadar olan daha yüksek sıcaklıklarda yaşam süresi 12.8 μs değerine kadar azalır. Yaşam süresinin azalmasının sebebi muhtemelen taban durumuna geçişte gerçekleşen çok-fononlu relaksasyondur. Yaşam süresinin 62 μs den 12.8 μs azalması (5.1) ve (5.2) eşitliklerinin yardımı ile ışınlı verimin η_{rad} , 300 K sıcaklığından 700 K sıcaklığına ulaştığında % 79 azaldığı anlamına gelmektedir.

6 SONUÇLAR

6.1 Giriş

Krom katkılı garnet kristaller için elde edilen verileri her biri için sunduktan ve yorumladıktan sonra bu bölümde sonuçlar daha geniş bir bakış açısı ile ele alınıp, daha genel sonuçlar üzerinde durulacaktır.

Krom katkılı garnetler arasında görülen birçok benzerlik ve farklılık, bilgilerin kıyaslanabilmesine ve genelleştirilebilmesine izin verir. Bütün örneklerde katkılanan Cr^{+3} iyonundan dolayı keskin R çizgileri ve yan bant gözlenmiştir. Fakat lüminesans spektrumlarının ve bozunma eğrilerinin detayları oldukça büyük farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar 25 K ile 800 K sıcaklık aralığını kapsayan sıcaklığa bağlı emisyon spektrumları kaydedilerek incelenmiştir. Aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Kristallerin geniş sıcaklık aralığına bağlı emisyon karakterlerinin incelenmesi, enerji seviyelerinin konumu ve farklı merkezlerin termalizasyonu hakkında bilgi vermiştir.
2. ${}^4\text{T}_2$ seviyesinin konumunun ${}^2\text{E}$ seviyesine göre değişimi şiddetli bir şekilde konak kristale bağlıdır ve bu konak ortamda geçiş metal iyonlarının spektral karakterleri ile Tanabe-Sugano enerji diyagramı arasındaki ilişki hakkında bilgi verir.
3. Lüminesant sistemler üzerine güvenilir modeller geliştirilmesi için spektral verilerin (soğurma, lüminesans) ve kinetik verilerin (darbeli uyarma) uygun bir şekilde birleştirilmesinin ne kadar yararlı olduğu bir kez daha doğrulanmıştır.

Bu bölümde çalışılan sistemlerin genel özellikleri üzerindeki bazı etkilerden bahsedilecek ve sonuçlar genelleştirilecektir.

6.2 R Çizgi Yapısının Karmaşıklığı

Her bir örneğin kinetik ve spektral ölçümlerinin sonuçları ve R çizgisi bölgesinin farklı derecelerde karmaşıklık gösterdiğini ortaya koymuştur. Bunlar içinde en basiti YAG:Cr sistemi olmasına rağmen üç farklı merkez bulunmuştur. Temel R_1 ve R_2 çizgilerinin büyük bir ihtimalle oktahedral bölgede Krom

iyonlarının, Alüminyum iyonlarının yerine geçmesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Her iki çizginin aynı merkeze ait olduğunun en büyük kanıtı bütün sıcaklıklarda aynı yaşam süresine sahip olmaları ve sıcaklık arttıkça bağlı şiddetlerinin yani R_1/R_2 oranının sıcaklık artışı ile hemen hemen sabit kalmasıdır. Diğer iki merkezden birinin tetrahedral bölgede Krom iyonlarının, İtiryum iyonlarının yerine geçmesi sonucu diğerinin ise Cr-Cr çiftlenimi sonucu oluştuğu düşünülmektedir.

GGG kristalinde R çizgisi bölgesinde düşük sıcaklıklarda üç emisyon çizgisi vardır. YAG kristalinin R çizgilerine kıyasla çok daha genişler ve belli bir asimetriye sahiptir bunun anlamı ise bu sistemde homojen olmayan genişlemenin meydana gelmesidir. 693.7 nm ve 692.0 nm de kaydedilen bozunma eğrileri aynı yaşam süresine sahiptir dolayısı ile "normal" R_1 ve R_2 çizgisini temsil eder. Bu bölgede bulunan diğer beş farklı bozunma eğrisi ayırt edilebilir beş farklı merkezin varlığını belirtir.

GSGG kristalinde durum daha da karmaşık bir hal alır. $R_1 - R_2$ çizgi çifti açık bir şekilde gözlenememiştir. Ayrıca düşük sıcaklıklarda R çizgisi bölgesinde şiddeti fazla olan pik, düşük şiddetli pikin yüksek enerji tarafında bulunmaktadır. Düşük sıcaklık spektrumunda kabaca yedi çizgi ayırt edilmiştir ve bu çizgiler yine YAG kristalinin R çizgilerine kıyasla belirgin bir şekilde genişlemişlerdir. Bozunma eğrilerini kaydederken her bir merkezi tek tek seçerek uyarmak mümkün değildir. Bu sebeple elde edilen veriler R çizgisi bölgesinde farklı beş yada muhtemelen daha fazla bozunma eğrisi sergilemektedir. Uyarma spektrumu ile her biri kendi soğurma spektrumuna sahip neredeyse sürekli bir dizi şeklinde merkezlerin olduğu kanıtlanmıştır.

R çizgisi bölgesinde 4T_2 seviyesinden yayılan ışımaya, yaşam süresi verilerini yorumlarken güçlük çıkarır. Bu örnekte, Sc ve Ga iyonlarının tetrahedral veya oktahedral bölgeleri işgal etme olasılığı R çizgisi bölgesinin karmaşıklığının başlıca sebebidir. Sc iyonlarının yerini alan Cr iyonları her zaman benzer merkezlerde olmayabilir. Komşu Sc, Ga veya Cr iyonları ile farklı kombinasyonlar oluşturabilir. Olasılıkların çeşitliliği incelenen spektral ve kinetik verilerle bağlantılıdır.

CMYGG:Cr kristali 25 K sıcaklığında yalnızca tek bir geniş R çizgisi sergiler. Aynı spektral bölgenin altında 4T_2 emisyonu da bulunmaktadır. R çizgisi

bölgesindeki dalgaboylarında bozunma eğrileri görüntülenmiş ve her bir dalgaboyu için birbirinden tamamen farklı cevaplar alınmıştır. Bu homojen olmayan genişleme ve bozunma eğrilerinin çeşitliliği Krom iyonunun kristal içinde farklı merkezleri işgal ettiğini kanıtlamaktadır.

Çalışılan bütün örneklerde homojen olmayan çizgiler en kolay düşük sıcaklıklarda gözlenmiş ve iyon merkezleri emisyonun gerçekleştiği dalgaboyuna bağlı olarak spesifik spektral çizgi ve bozunma eğrileri sergilemişlerdir. Düşük sıcaklıklarda farklı Krom iyon merkezlerinin birbirleri ile kuvvetli bir şekilde etkileşmedikleri görülmüştür. Eksponansiyel olmayan bozunma eğrilerine bakılarak Krom iyon merkezleri arasında kesin olmamakla birlikte enerji transferleri olabileceği saptanmıştır.

Yüksek sıcaklıklarda iyon merkezlerini birbirinden ayırmak mümkün değildir. Çizgiler genişledikçe farklı merkezlerin emisyonları üst üste binerler ve tek bir merkezin uyarılması zorlaşır. Sıcaklık arttıkça spektral olarak üst üste binmelerin ve fononların artması farklı merkezler arasında enerji transferi ihtimalini de artırmaktadır.

Tek tip iyon merkezi uyarılması durumunda, enerji diğer bütün farklı iyon merkezleri arasında hızlı bir şekilde yeniden dağılır ve tek bir bozunma eğrisi elde edilir. Bu tek eğri bütün örneklerde farklı sıcaklıklarda gözlenmiştir: YAG:Cr için 500 K, GGG:Cr için 300 K, GSGG:Cr için 150 K ve CMYGG:Cr için 300 K.

6.3 R Çizgisi ve Geniş Bant Emisyonu

Bu tezde sunulan çalışmanın temel amacı dört Garnet kristalinde: YAG, GGG, GSGG ve CMYGG katkılanmış Cr^{+3} iyonunun emisyonunun sıcaklığa bağlılığını incelemektir. YAG, GGG ve GSGG için sıcaklık çalışmaları 800 K değerine kadar genişletilmiştir. Daha önce literatürde yer almayan CMYGG sistemi için 25 ile 700 K sıcaklıkları arasında emisyon spektrumları bu tez çalışmasında sunulmaktadır.

Bu dört örneğe ait emisyon spektrumları içinde en göze çarpan fark, farklı sıcaklıklarda R_1 çizgisi ile 4T_2 seviyesinden gelen emisyon şiddetlerinin oranlarında gözlenen değişimdir. YAG:Cr kristalinde R_1 ve R_2 çizgileri ve onlara eşlik eden yan bant 25 K sıcaklığından 600 K sıcaklığına kadar rahatlıkla

gözlenmiştir. Sıcaklık yükseldikçe 4T_2 seviyesinin termal olarak popülasyonu artar. $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ geçişi izinli olduğundan 4T_2 seviyesinin yaşam süresi kısadır, 4T_2 seviyesinden gerçekleşen emisyon ayrıcalıklıdır (tercihlidir). YAG:Cr kristalinde, Cr^{+3} iyonunun 4T_2 seviyesi genellikle 2E seviyesinden yaklaşık olarak 1000 cm^{-1} yukarısında bulunmaktadır. 1 cm^{-1} yaklaşık olarak 1.44 K ($1\text{ cm}^{-1}/K = 1.44$) olarak düşünülürse, enerji farkı 1440 K sıcaklığına karşılık gelir. 4T_2 seviyesinin 400 K gibi sıcaklıklarda da baskın olması bu enerji farkı düşünülürse şaşırtıcıdır.

GGG:Cr⁺³ sisteminin 2E ile 4T_2 seviyeleri arasındaki enerji farkı 380 cm^{-1} dir. Düşük sıcaklıklarda sistem özellikle 2E seviyelerinden emisyon gerçekleşir, dolayısı ile sadece R çizgileri ve bunlara eşlik eden yan bant gözlenir. Sıcaklık 160 K sıcaklığına ulaştığında 4T_2 emission bandı Cr emisyonunda baskın hale gelir. 400 K sıcaklığının üzerinde 2E seviyesinden emisyon gerçekleşmez. 2E ile 4T_2 seviyeleri arasındaki enerji boşluğu 380 cm^{-1} , 547 K sıcaklığına karşılık gelir. YAG:Cr kristalinde olduğu gibi enerji boşluğuna karşılık gelen sıcaklığın çok altında özellikle 4T_2 seviyesinden emisyon gözlenir.

GSGG:Cr⁺³ sistemi için 25 K sıcaklığında 2E emisyonu mevcut iken dahi 4T_2 seviyesinden gelen baskın bir emisyon gözlenmektedir. 160 K sıcaklığına ulaşıldığında 2E seviyesinden gelen emisyon tamamen yok olur. Bu kristal sisteminde 2E ile 4T_2 seviyeleri arasındaki enerji boşluğu 72 K sıcaklığına tekabül eder. YAG:Cr and GGG:Cr sistemlerinden farklı olarak 2E seviyesinden gelen emisyon bu sıcaklık değerinin çok üstündeki sıcaklıklarda gözlenmektedir.

CMYGG:Cr⁺³ sistemi genellikle 25 K sıcaklığında GSGG:Cr sistemine benzer olarak hem 2E emisyonunu, hem de 4T_2 seviyesinden gelen emisyonu rahatlıkla görülebilecek şekilde davranır. 200 K sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda emisyon neredeyse tümüyle 4T_2 seviyesinden kaynaklanmaktadır. 2E ile 4T_2 seviyeleri arasındaki enerji boşluğu 40 cm^{-1} 58 K sıcaklığına tekabül eder. GSGG:Cr sistemine benzer olarak $T = \Delta E/k$ sıcaklıklarından daha yüksek sıcaklıklarda 2E seviyesinden gelen emisyon gözlenmektedir.

Yukarıda elde edilen sonuçlar neticesi akla gelen bir soru: Neden YAG:Cr ve GGG:Cr kristal sistemlerinde kT değerinin ΔE değerinden belirgin bir şekilde düşük olduğu sıcaklıklarda emisyon özellikle 4T_2 seviyesinden kaynaklanmakta iken GSGG:Cr ve CMYGG:Cr kristalleri için kT değerinin ΔE değerinden yüksek

olduğu sıcaklıklarda 2E seviyesinden gelen emisyon varlığını sürdürmektedir? Sorunun cevabına geçmeden önce sıcaklıkla spektral çizgilerde gözlenen kayma ve ışıma yapan seviyelerin yaşam süreleri üzerinde duracağız.

6.4 Bozunma Sabiti Ölçüm Sonuçları

Bu bölümde farklı iyon merkezlerinin bozunma eğrilerinden değil, ortalama bozunma zamanının kristallere ve sıcaklığa bağlı olarak değişiminden bahsedeceğiz. Sıcaklık yükseldikçe uyarmadan sonra meydana gelen emisyonun bozunma zamanı giderek azalmaktadır. Bu azalmanın temel sebebi sıcaklık yükseldikçe, 4T_2 seviyesinin termal olarak popülasyonunun artmasıdır. Çünkü bu seviyenin bozunma zamanı genellikle 2E seviyesinin bozunma zamanından daha hızlıdır yani 4T_2 seviyesindeki uyarılmış iyonların popülasyonu 2E seviyesinin popülasyonuna kıyasla daha fazladır. Ayrıca yaşam süresinin kısalmasında 4T_2 seviyesinin 12 kat 2E seviyesinin ise 4 kat dejenere olması da katkıda bulunmaktadır. 2E ve 4T_2 seviyelerinin termal dengede olduğu varsayılırsa, τ yaşam süresi şu eşitlik ile verilir (Walmsley and Bray, 1994):

$$\frac{1}{\tau} = \left[\frac{\left(\frac{1}{\tau}\right)_{^2E} + 3 \exp(-\Delta E / kT) \left(\frac{1}{\tau}\right)_{^4T_2}}{1 + 3 \exp(-\Delta E / kT)} \right] \quad (6.1)$$

Burada $(1/\tau)_{^2E}$ ve $(1/\tau)_{^4T_2}$ sırası ile 2E ve 4T_2 seviyelerinin ışınlımlı geçiş oranıdır. Eksponansiyel terimlerin önünde yer alan 3 çarpanı ise 4T_2 seviyesinin 2E seviyesinden 3 kat daha fazla dejenere olmasından dolayı yazılır.

İlave olarak sıcaklık artışı ile yaşam süresinin kısalmasının sebepleri arasında, sıcaklık artışı ile genellikle ışınlımsız çok-fononlu bozunmanın öne çıkması da düşünülebilir.

Katı içinde geçiş metal iyonlarının geniş bant emisyonu için, çok-fononlu bozunmada enerji boşluğu arasında 15 veya daha fazla fonon yeterlidir. 4T_2 ve 4A_2 arasında yaklaşık 15000 cm^{-1} olan tipik bir enerji boşluğu ve garnetlerde maksimum fonon enerjisi 900 cm^{-1} olduğunu düşünürsek özellikle yüksek

sıcaklıklarda ışınlı bozunmanın gerçekleşmesini bekleriz. 4T_2 seviyesinden gelen emisyonun şiddeti, çok yüksek sıcaklıklarda bütün kristallerde azalmaktadır. Çok-fononlu relaksasyon için enerji kayıpları olacağı düşünülürse bu durum beklenen bir sonuçtur.

Son olarak her bir örnek için 2E seviyesinin yaşam sürelerini göz önüne alalım. 2E ile 4T_2 seviyeleri arasındaki ΔE enerji boşluğu azaldıkça, R çizgilerinin yaşam süreleri kısalmaktadır. Düşük sıcaklıklarda yaşam süreleri YAG:Cr için 9.3 ms, GGG:Cr için 1.41 ms, GSGG:Cr için 280 μ s ve CMYGG:Cr için 280 μ s olarak hesaplanmıştır.

YAG kristalinin yaşam süresi ile GGG kristalinin yaşam süresi arasında on kat fark olması mümkün değildir. Bu derece büyük bir azalmanın iki sebepten ortaya çıktığı düşünülmektedir:

1. 25 K sıcaklığında her iki kristalden yayılan emisyon sadece 2E seviyesinden gelmektedir. Böylece yaşam süresindeki azalma 4T_2 seviyesindeki artan feedingden dolayı gerçekleşmez.
2. Her iki örnekte de Krom iyonu nokta inversiyon simetrisine sahiptir dolayısı ile her iki sistemde 2E ile 4T_2 geçişi yasaktır. Yani her iki kristalde sıfır-fonon çizgileri sadece manyetik dipol karakterli olmalıdır.

YAG:Cr ile GGG:Cr kristallerinin yaşam sürelerinin farklı olmasının muhtemel iki sebebi vardır. İlki sistemlerde iyon-fonon çiftleniminde bir değişim olması, ikincisi ise 4T_2 durumunun 2E seviyesi ile karışmasıdır. Bu sebepleri ayrı ayrı inceleyeceğiz.

Bir örnekten diğerine geçerken İyon-fonon çiftlenimindeki bir değişim yaşam süresini değiştirecektir. Çünkü bu durum vibronik geçişlerin meydana gelme ihtimalini artırır ve yaşam süresinin azalmasına sebep olabilir. Vink ve Meijerink (2000) YAG ve YGG (İtriyum Galyum Garnet) kristallerinde Krom iyonunun iyon-fonon çiftlenimini üç etkiyi göz önüne alarak incelemişlerdir: (1) R çizgisinin şiddetinin vibronik emisyon şiddetine oranı, (2) R çizgilerindeki termal kayma ve (3) R çizgisinin termal olarak genişlemesi. YGG kristalindeki İyon-fonon çiftleniminin YAG kristalinden daha kuvvetli olduğu sonucuna

ulaşmışlardır. İyon-fonon çiftlenimindeki artışın, Ga içeren kristalde Al içeren kristale kıyasla kovalent bağ sayısındaki artışın sebep olduğunu açıklamışlardır (Galyumun elektronegatifliği Alüminyumdan daha yüksektir). YAG:Cr ve GGG:Cr kristallerine ait düşük sıcaklık lüminesans spektrumlarında 25 K sıcaklığı için toplam R çizgisi şiddetinin, toplam vibronik şiddete oranı YAG kristalinde 3.60 ve GGG kristalinde 4.27 dir. Bu durumda GGG kristalindeki çiftlenimin YAG kristalinden daha kuvvetli olduğu anlaşılır. Ayrıca 25 ile 250 K sıcaklıkları arasında R çizgilerindeki kayma GGG (25 cm^{-1}) kristalinde, YAG (10 cm^{-1}) kristaline kıyasla daha fazladır. Her iki kristal içinde benzer Debye sıcaklığını kabul ederek yine GGG kristalindeki çiftlenimin YAG kristalinden daha kuvvetli olduğu anlaşılır. Böylece çizgi kayması ve şiddet ölçümleri GGG kristalindeki iyon-fonon çiftleniminin YAG kristalinden daha kuvvetli olduğunu ve GGG kristalinin 2E seviyesinin yaşam süresinin kısa olmasında payı olduğunu göstermektedir.

GGG kristalinin yaşam süresinin YAG kristalinden daha kısa olmasının diğer muhtemel sebebi $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ geçişinin izinli, $^2E \rightarrow ^4A_2$ geçişinin ise spin ve parite yasaklı olmasıdır. Kristal alan seviyelerini (2E , 4T_2 , 4A_2 ...gibi) belirlerken, spin-yörünge etkileşimi ihmal edilmiştir. Spin-yörünge etkileşimi seviyelerin birbirine karışmasını, bu nedenle spin kuantum sayılarının iyi olmamasına ve spin seçim kurallarının zayıflamasına yol açar ($\Delta S=0$). İki durumun karışım miktarı genellikle enerji seviyeleri birbirine yakın iken daha fazladır. YAG:Cr ve GGG:Cr kristallerini kıyaslarsak ΔE değerinin GGG kristali için daha küçük dolayısı ile 4T_2 ve 2E seviyelerinin karışma ihtimalinin GGG kristalinde YAG kristaline kıyasla daha kuvvetli olduğu anlaşılmaktadır. Böyle bir karışım $^2E \rightarrow ^4A_2$ geçişini yasaklayan seçim kurallarını zayıflatır yaşam süresinin kısılmasına sebep olur.

Bu konu üzerinde çalışan bazı bilim adamları aynı spin-yörünge karışımını kullanarak basınç değişimi ile elde edilen yaşam süresini ve spektral gidişatı açıklamaya çalışmışlardır (Hömmereich and Bray, 1995; Walmsley and Bray, 1994). YAG, GGG ve GSGG kristallerinde basınç arttıkça 2E seviyesinin yaşam süresinin arttığı gözlenmiştir. Yaşam süresindeki artış basınç değişimi ile 4T_2 seviyesinin yukarı çekildiği ve 4T_2 ile 2E seviyelerinin karışma ihtimalinin azaldığı ayrıca 4T_2 seviyesinin popülasyonunun azaldığı şeklinde açıklanmıştır.

Krom iyonunun GSGG ve CMYGG kristallerinde YAG:Cr ve GGG:Cr kristallerine kıyasla çok daha kısa yaşam süresine sahip olması aşağıda yer alan sebeplerle açıklanabilir:

1. Her iki sistem için ΔE , $40 - 50 \text{ cm}^{-1}$ büyüklüğünde olduğu için, 4T_2 seviyesinin popülasyonu 25 K sıcaklığında bile artar.
2. 4T_2 ile 2E seviyelerinin enerji anlamında yakın olması seviyelerin karışma ihtimalinin yüksek olacağı, seçim kurallarını zayıflatacağı ve bu nedenle yaşam süresini kısıltacağı anlamına gelmektedir.
3. GSGG kristalinde inversiyon simetrisi yoktur (C_{3v} nokta simetrisi vardır) bu durum parite seçim kurallarını zayıflatır. Bu nedenle bu kristalde yaşam süresi kesin olarak YAG ve GGG kristallerinden daha kısadır. CMYGG kristali için Krom iyonunun inversiyon simetrisine sahip bir bölgeyi işgal edip etmediğine dair literatürde hiçbir bilgi bulunamamıştır.

2E seviyesinin yaşam süresinin kısılmasında en önemli rolü yukarıda yazılan üç sebepten hangisinin oynadığına karar verilememiştir fakat büyük ihtimalle GSGG ve CMYGG kristallerinin kısa yaşam süresine sahip olmasında üçünün de katkısı bulunmaktadır. Bu bölümde yer alan sonuçların kısa bir özetini yazacak olursak:

1. Gözlenen emisyonun yaşam süresi 4T_2 seviyesinin termal popülasyonu ve çok-fononlu relaksasyon sebebi ile özellikle yüksek sıcaklıklarda kısalmaktadır.
2. 25 K sıcaklığında GGG:Cr kristalinin yaşam süresi, YAG:Cr kristalinin yaşam süresinden daha kısadır. Çünkü GGG kristalinde iyon-fonon çiftlenimi daha kuvvetlidir ve 4T_2 ile 2E seviyelerinin karışma ihtimalinden fazladır.
3. 25 K sıcaklığında GSGG ve CMYGG kristallerinin 2E seviyesinin yaşam süresi çok daha kısalmaktadır. Sebepleri 4T_2 seviyesinin termal popülasyonu, 4T_2 ile 2E seviyelerinin karışma ihtimalinin artması ve inversiyon simetrisinin olmamasıdır (en azından GSGG kristali için).

6.5 ΔE ile 2E ve 4T_2 Emisyonlarının Değişimi

Bölüm 6.3 ün son kısmında sorduğumuz “Neden YAG:Cr ve GGG:Cr kristal sistemlerinde kT değerinin ΔE değerinden belirgin bir şekilde düşük olduğu sıcaklıklarda emisyon özellikle 4T_2 seviyesinden kaynaklanmakta iken GSGG:Cr ve CMYGG:Cr kristalleri için kT değerinin ΔE değerinden yüksek olduğu sıcaklıklarda 2E seviyesinden gelen emisyon varlığını sürdürmektedir?” sorusunun cevabını açıklayamaya çalışacağız.

Uyarma adımından sonra 2E seviyesine ışıınımsız geçişin gerçekleştiğini ve belirli bir sıcaklıkta 2E ile 4T_2 seviyelerinin çok kısa bir zaman skalasında ($<10^{-9}$ s) termal dengeye ulaştığını kabul edelim. Termal dengenin korunması için çok katı bir durum (koşul) olmadığı için (çünkü yarı kararlı seviyelerin yaşam süresi, seviyelerin termal dengeye ulaşması için geçen zamandan daha uzundur) 2E ile 4T_2 seviyeleri daima yarı termal denge durumunda oldukları kabul edilebilir. Bu durumda iki seviyenin popülasyonu Boltzmann dağılımı ile verilir:

$$\frac{N_{^4T_2}}{N_{^2E}} = 3 \exp(-\Delta E / kT), \quad (6.2)$$

Eksponansiyel terimlerin önünde yer alan 3 çarpanı 4T_2 seviyesinin 2E seviyesinden 3 kat daha fazla dejenere olmasından dolayı yazılır. 4T_2 seviyesinin yüksek ışıınımlı geçiş olasılığı, 2E seviyesindeki elektronların yukarıda verilen oranı korumak için devamlı olarak 4T_2 seviyesine hareket edeceği anlamına gelmektedir. Sürekli uyarıcı radyasyon altında lüminesans şiddeti bu ışıınımlı yaşam sürelerine (6.3) eşitliği ile bağlıdır.

$$\frac{I_{^4T_2}}{I_{^2E}} = \frac{(N/\tau)_{^4T_2}}{(N/\tau)_{^2E}} = \frac{\tau_{^2E}}{\tau_{^4T_2}} 3 \exp(-\Delta E / kT) \quad (6.3)$$

Bu nedenle eğer 2E seviyesinin yaşam süresi 4T_2 seviyesinden daha uzunsa, 4T_2 seviyesinden daha fazla emisyon gerçekleşecektir. Aşağıda bazı noktalar hatırlatılacaktır:

1. 4T_2 ile 2E seviyelerinin karışması, 2E seviyesinin yaşam süresini kısaltır.
2. ΔE değeri azaldıkça bu karışma ihtimali artar.
3. sıcaklık artışı ile 4T_2 seviyesi ΔE değeri de azalarak kırmızıya doğru kayar.

ΔE değeri ve $\tau_{^2E}$ sıcaklıkla değişmektedir. Denklem 6.3 sıcaklığa bağlı olan kısımları daha açık bir şekilde göstererek yeniden yazarsak,

$$\frac{I_{^4T_2}}{I_{^2E}} = \frac{\tau_{^2E}(T)}{\tau_{^4T_2}} 3 \exp(-\Delta E(T)/kT) \quad (6.4)$$

elde edilir.

YAG:Cr kristali için ΔE değeri yaklaşık 1000 cm^{-1} dir. Oda sıcaklığında, $T = 300 \text{ K}$, sistem termal dengeye ulaşır. Wamsley ve Bray in (1994) elde ettiği sonuçları kullanarak, 2E ve 4T_2 seviyelerinin oda sıcaklığında yaşam süreleri sırası ile 1.77 ms ve 0.054 ms dır. Denklem 6.4, 4T_2 ve 2E seviyelerinin emisyon şiddet oranlarının 300 K sıcaklığında 2.0 , 700 K sıcaklığında ise aynı yaşam süreleri kullanılarak 12.5 olması gerektiğini söyler. Biz 700 K sıcaklığında bu oranı 20 den büyük bulduk. Bu farkı hesaba katmak için ΔE değerinin yaklaşık 300 cm^{-1} küçük olduğunu önerdik. 700 K sıcaklığı için ΔE değerini 700 cm^{-1} alırsak şiddetlerin oranı 6.3 denklemine göre 23.3 olacaktır. Sıcaklık arttıkça $\tau(^2E)$ azalacaktır, çünkü fononların sayısı arttıkça vibronik geçişler daha olası hale gelir. $\tau(^2E)$ değerindeki azalma, ΔE değerindeki azalma varsayımını gözlenen verileri açıklamak için daha gerekli hale getirmektedir. Bu nedenle YAG kristali için 4T_2 seviyesindeki azalan değişim, 2E emisyonunun neden beklenenden daha düşük bir sıcaklıkta kaybolduğunu açıklar.

GGG:Cr kristali için de aynı açıklama geçerli olup, 4T_2 seviyesinde sıcaklıkla azalan değişim, 4T_2 seviyesinin popülasyonunun daha kolay arttığı anlamına gelir ve 2E emisyonunun spektrumunda beklenenden daha düşük bir sıcaklıkta kaybolmasına sebep olur. Sistemin ΔE değerindeki 300 cm^{-1} lik bir

değişim 380 cm^{-1} den 80 cm^{-1} değerine azalma anlamına gelir dolayısı ile Denklem 6.4 deki eksponansiyel terim yüksek sıcaklıklarda 1 e yaklaşır ve böylece 4T_2 baskın hale gelir.

YAG ve GGG sistemleri arasındaki temel fark GGG kristalinin 2E seviyesinin yaşam süresinin, 2E seviyesinin 4T_2 seviyesi ile karışması nedeni ile daha kısa olmasıdır. Sıcaklık artışı ile ΔE değerindeki azalma karışımın artması sebep olur, 2E seviyesinin ışınlı yaşam süresi daha da kısalmıştır. 4T_2 ile 2E emisyonlarının oranı kesin olarak ölçülürse bu terimleri içerecektir.

GSGG ve CMYGG kristallerinde belirtilen ΔE değeri yaklaşık 50 cm^{-1} dir. Bu sistemler için 2E emisyonunun $kT \gg \Delta E$ olduğu durumlarda bile varlığını sürdürdüğü anlaşılmıştır. Bu durumu açıklamak için aşağıdaki noktalar vurgulanacaktır:

1. 2E seviyesinin ışınlı yaşam süresi, 2E ve 4T_2 seviyelerinin karışma miktarı fazla olduğu için GGG kristaline kıyasla daha da kısalmıştır.
2. Küçük ΔE değeri 100 K veya daha düşük sıcaklıklarda 4T_2 seviyesinin popülasyonunun yüksek oranda olacağı anlamına gelmektedir.
3. Sıcaklık arttıkça 4T_2 seviyesi belki de 2E seviyesinin bile altına kayarak ΔE değerini negatif yapabilir. İki seviyenin karışması ilk zamanlarda artabilir (2E seviyesinin ışınlı yaşam süresinin kısılmasına sebep olur) fakat ΔE negatif değerler aldıkça azalır (2E seviyesinin ışınlı yaşam süresinin uzamasına sebep olur).

Spektrumlarda düşük sıcaklıklarda bile yüksek oranda gözlediğimiz 4T_2 emisyonunu (1) nolu madde ile açıklayabiliriz. (3) nolu madde 4T_2 seviyesinin popülasyonunu hızlandırır, 2E seviyesinin emisyonunu daha az mümkün kılar. 2E emisyonunun yüksek sıcaklıklarda ($kT > \Delta E$) varlığını sürdürebilmesinin tek yolu 2E seviyesinin ışınlı yaşam süresinin 4T_2 seviyesi ile kıyaslanabilir duruma gelmesidir.

GSGG kristali için 25 K sıcaklığında (sistem henüz termal dengeye ulaşmamış), elde edilen yaşam süresi verilerine göre R çizgisi bölgesinde çoğunlukla 2E seviyesinin emisyonu kaydedilirken yaşam süresi $\sim 300 \text{ } \mu\text{s}$, sadece 4T_2 seviyesinin yaşam süresi ise $\sim 250 \text{ } \mu\text{s}$ olarak hesaplanmıştır. Yani bu verilerden seviyelerin kesin olarak ışınlı yaşam sürelerini bulmak mümkün

değildir. Daha önceki bölümde tartışıldığı üzere bu sistemler için 2E seviyesinin yaşam süresinin kısa olmasını bekleriz.

Sonuç olarak 2E emisyonu $kT > \Delta E$ olduğu durumlarda varlığını sürdürür çünkü 2E seviyesinin yaşam süresi kısadır ve muhtemelen 4T_2 seviyesinin mertebesinde. CMYGG kristali GSGG kristaline benzer. 2E ve 4T_2 seviyelerinin yaşam süreleri aynı büyüklüktedir ve $kT > \Delta E$ olduğu durumlarda 2E emisyonunun 4T_2 emisyonu ile oldukça etkin biçimde yarışmasına izin verir.

6.6 Gelecekte Yapılabilecek Çalışmalar için Öneriler

Ayrıntılı çizgi genişliği ve çizgi kayması çalışmaları yapılarak daha önce YAG kristali (Hömmereich and Bray, 1995; Vink and Meijerink, 2000) için bulunan Debye sıcaklığı GGG, GSGG ve CMYGG kristalleri için de bulunabilir. GSGG ve CMYGG kristalleri için termal çizgi kayması ölçümlerinin oldukça küçük sıcaklık aralıklarında alınması gerekir fakat yine de iyon-fonon çiftlenimi ve Debye sıcaklıkları ile ilgili uygun veriler elde edilebilir. GSGG ve CMYGG kristallerinde Termal çizgi genişliklerinin artıp artmadığı homojen olmayan genişleme ve spektrumlarda R çizgilerinin çok düşük sıcaklıklarda kaybolması nedeni ile pek net değildir.

İncelediğimiz sistemlerde en önemli fark 4T_2 seviyesinin 2E seviyesine göre bağlı konumu üzerindeki kristal alan etkisidir. Bu enerji farkı, ΔE , büyük ölçüde kinetik ve sürekli luminesans verilerini etkiler ve aynı zamanda verilerin sıcaklığın fonksiyonu olarak nasıl değiştiğini tayin eder. Bu nedenle ΔE nin değerini tam olarak bilmek büyük yarar sağlar.

R_1 çizgisinin kırmızıya doğru termal kayması $0.1 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ mertebesinde gerçekleşir. Bu kaymaya sebep olan en önemli katkı fononların Cr^{+3} iyonlarından Raman saçılmalarıdır. Garnetlerin içindeki Cr iyonunun R çizgisindeki kayma Raman saçılma modeline başarılı bir şekilde fit olur (Vink and Meijerink, 2000; Karpick and Di Bartolo, 1972).

4T_2 seviyesinin sıcaklığa bağlı olarak kaydığı gözlenmiştir. Bu kayma da kırmızıya doğrudur ve CMYGG kristali için $0.5 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ mertebesinde gerçekleşir. Fakat diğer örneklerin hiçbirinde kesin bir şekilde belirlenmemiştir. Bu nedenle

2E ve 4T_2 seviyeleri arasındaki enerji farkı sıcaklıkla değişir ve büyük ihtimalle bütün örneklerde 4T_2 seviyesinin 2E seviyesinden daha hızlı oranda kaydığı söylenebilir. Eğer 2E seviyesi 4T_2 seviyesinden daha yukarıda ise seviyeler arasındaki fark artar. Eğer 4T_2 seviyesi 2E seviyesinden daha yukarıda ise enerji farkı azalır. Farklı sıcaklıklarda yapılacak olan soğurma ölçümleri ile elde edilen lüminesans verileri kıyaslanarak 4T_2 seviyesinin konumu netleştirilebilir. Ayrıca Bray ve arkadaşları (Hömmereich and Bray, 1995; Walmsley and Bray, 1994) tarafından yapılan basınca bağlı lüminesans ölçümleri değerlendirilerek basınç altında kayma ile kristalin termal genişlemesinden (büyüme) dolayı meydana gelen kayma arasındaki ilişki incelenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Brandle, C.D. and Barnes, R.L., 1974,** Crystal Stoichiometry of Czochralski Grown Rare-Earth Gallium Garnets, *J. Cryst. Growth* 26, 169-170.
- Bray, K.L., 2001,** Topics in Current Chemistry, 213p
- Christensen, H.P. and Jenssen, H.P., 1982,** Broad-Band Emission from Chromium Doped Germanium Garnets, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 18 (8), 1197-1201.
- Collins, J. M., Di Bartolo, B. and Ozen, G., 2005,** Vibronic Studies of Optical Centers in YAG, Proceedings of the 208th Meeting of the Electrochemical Society, Los Angeles, October 16-21.
- Denisov, A.L., Ostroumov, V.G., Saldov, Z.S., Smirnov, V.A., and Scherbakov, I.A., 1986,** Spectral and luminescence properties of Cr³⁺ and Nd³⁺ ions in gallium garnet crystals, *J. Opt. Soc. Am. B*, 3 (1), 95-101.
- Di Bartolo, B. and Peccei, R., 1965,** Thermal Effects on the Fluorescence Lifetime and Spectrum of MgO:V²⁺, *Phys. Rev.* 137 (6A), 1770-1776.
- Di Bartolo B., 1968,** Optical Interactions in Solids, John Wiley & Sons, 541p.
- Donnelly, C.J., Healy, S.M., Glynn, T.J., Imbusch, G.F., and Morgan, G.P., 1988,** Spectroscopic Effects of Small ⁴T₂-²E Energy Separations in 3d³-Ion Systems, *Journal of Luminescence*, 42, 119-125.
- Fabeni, P., Pazzi, G. P., and Salvini, L., 1991,** Impurity Centers for Tunable Lasers in the Ultraviolet and Visible Regions, *J. Phys. Chem. Solids*, 52 (1), 299-317.
- Gao, Y., Yamaga, M., Ogihara, C., O'Donnell, K.P. and Henderson, B., 1992,** Fluorescence line narrowing-Zeeman spectroscopy of Cr³⁺-doped Gd₃Sc₂Al₃O₁₂ garnet crystals, *J. Phys: condens. Matter*, 4, 7307-7316.
- Grinberg, M., 1993,** ²E-⁴A₂ Fluorescence of Cr³⁺ in High and Intermediate Field Garnets, *Journal of Luminescence*, 54, 369-382.
- Halperin, B., Nicollin, D. and Koningstein, J.A., 1979,** Dynamical Processes in Excited States of Cr³⁺ Probed by the Raman Effect, *Chemical Physics*, 42, 277-285.
- Healy, S.M., Donnelly, C.J., Glynn, T.J., Imbusch, G.F., and Morgan, G.P., 1989,** Spectroscopic Analysis of the Sharp Line Luminescence of GSGG: Cr³⁺, *Journal of Luminescence*, 44, 65-71.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hehir, J.P., Henry, M.O., Larkin, J.P. and Imbusch, G.F.**, 1974, Nature of the Luminescence from YAG:Cr³⁺, *J. Phys. C:Solid State Phys.*, 7, 2241-2248.
- Henderson, B. and Imbush G.F.**, 1988, Optical processes in tunable transition-metal-ion lasers, *Contemp. Phys.*, 29, 235-272.
- Herman, H.**, 1973, Treatise on Materials Science and Technology (2) Academic Press,
- Hömmrich, U. and Bray, K.L.**, 1995, High-pressure Laser Spectroscopy of Cr³⁺:Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂ and Cr³⁺:Gd₃Ga₃O₁₂, *Physical Review B*, 51 (18) 12133-12141.
- Jiang, B., Zhao, Z., Xu, X., Song, P., Wang, X., Xu, J., and Deng, P.**, 2006, Growth of High Quality Cr, Yb Codoped Gadolinium Gallium Garnet (Gd₃Ga₅O₁₂) Crystal and its Spectral Properties, *Optical Materials*, article in press.
- Karpick, J. and Di Bartolo, B.**, 1972, Thermal Dependence of the Positions and Widths of the Fluorescence Lines of Cr³⁺ and Er³⁺ in YAG, *Il Nuovo Cimento*, 7B (1), 62-70.
- Kelly, A., Groves, G.W., and Kidd, P.**, 2000, Crystallography and Crystal Defects, Revised Edition, John Wiley&Sons Ltd, 470p.
- Kenar, N.**, 2004, Lazer Plazma Ortamlarından Yayılan X-Işını Rezonans Çizgilerinin Modellenmesi ve Uygulama Alanlarının Belirlenmesi, Doktora tezi.
- Kitaeva, V.F., Zharikov, E.V. and Chisty, I.L.**, 1985, The Properties of Crystals with Garnet Structure, *Phys. Stat. Sol. A*, 92, 475-488.
- Kück, S.**, 2001, Laser-related Spectroscopy, of Ion-doped Crystals for Tunable Solid-state Lasers, *Appl. Phys. B*, 72, 515-562.
- Lewis, W.B.**, 1992, Single Crystal EPR Spectrum of Cr³⁺ in Lanthanum Lutecium Gallium Garnet, *Appl. Phys. A*, 54, 31-34.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lupei A., Tiseanu C., and Lupei V.**, 1993, Correlation Between Spectra and Structural Data of YAG:Tm³⁺ and YAG: Cr³⁺, Tm³⁺, *Phys. Rev.*, 47 (21), 14084-14092.
- Lupei, V., Lou, L., Boulon, G., Lupei, A., and Tiseanu, C.**, 1993, Static and Dynamic Luminescence Effects of Cr³⁺-Tm³⁺ Pairs in YAG, *J. Phys. I France*, 3, 1245-1254.
- Menzer, G.**, 1925, Die Kristallstruktur von Garnet, *Cemtralbl. Min.* [A] 344-345p.
- Monteil, A.**, 1990, Simulation and Application of Site-Selective Optical Spectroscopy to Chromium-Doped Gadolinium Garnets, *J. Phys.: Condensed Matter*, 2, 9639-9651.
- Monteil, A., Nie, W., Madej, C. and Boulon, G.**, 1990, Multisites Cr³⁺ in GGG and GSGG Garnets, *Optical and Quantum Electronics*, 22, 247-257.
- Morrison, C.A., Gruber, J.B., and Hills, M.E.**, 1991, Energy Levels of Cr³⁺ Ions in C3i Sites of Y3Al5O12, *Chemical Physics*, 154, 437-447.
- O'Donnell, K.P., Marshall, A., Yamaga, M. and Henderson, B.**, 1989, Vibronic Structure in the Photoluminescence Spectrum of Cr³⁺ Ions in Garnets, *Journal of Luminescence*, 42, 365-373.
- Orucu, H., Ozen, G., Collins, J., and Di Bartolo, B.**, 2009, Temperature Dependence of the Luminescence Spectra of Garnet Crystals Doped With Chromium Ions, *Optical Materials*, 31, 1065-1070.
- Otonello, G.**, 1997, Principles of Geochemistry, Columbia University Press, 894p.
- Padlyak, B.V., Grinberg, M., Lukasiewicz, T., Kisielewski, J. And Swirkowicz, M.**, 2003, EPR Spectroscopy of the Cr³⁺ Centers in LLGG:Cr Single Crystals, *Journal of Alloys and Compounds*, 361, 6-12.
- Padture, N.P. and Klemens, P.G.**, 1997, Low Thermal Conductivity in Garnets, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (4) 1018-20.
- Rusgems ltd**, “Yttrium Alminium Garnet”, http://www.rusgems.com/prod_detail.php?pid=30, (Erişim tarihi: 23 Eylöl 2006)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Struck, C.W. and Fonger, W.H.**, 1975, Unified Model of the Temperature Quenching of Narrow-Line and Broad-Band Emissions, *Journal of Luminescence*, 10, 1-30.
- Struve, B. and Huber, G.**, 1985, The Effect of the Crystal Field Strength on the Optical Spectra of Cr^{3+} in Gallium Garnet Laser Crystals, *Appl. Phys. B*, 36, 195-201.
- Tanabe, Y. and Sugano, S.**, 1954, On the Absorption Spectra of Complex Ions II, *J. Phys. Soc. Japan*, 9 (5), 766-779.
- Tissue, B.**, “Spectroscopic Lineshapes”, <http://www.files.chem.vt.edu/chem-ed/spec/atomic/theory/lineshap.html>, (Erişim tarihi: 2 Nisan 2009)
- Vij, D.R.**, 2006, Handbook of Applied Solid State Spectroscopy, 509-575p.
- Vink, A.P. and Meijerink, A.**, 2000 (I), Electron-phonon coupling of Cr^{3+} doped Garnets, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61, 1717-1725.
- Vink, A.P. and Meijerink, A.**, 2000 (II), Electron-phonon coupling of Cr^{3+} in YAG and YGG, *Journal of Luminescence*, 87-89, 601-604.
- Wall, W. A., Karpick, J. T., and Di Bartolo, B.**, 1971, Temperature Dependence of the Vibronic Spectrum and Fluorescence Lifetime of YAG: Cr^{3+} , *J. Phys. C:Solid St. Phys.*, 4, 3258-3264.
- Wamsley, P. R. and Bray, K. L.**, 1994, The Effect of Pressure on the Luminescence of Cr^{3+} :YAG, *J. Luminescence*, 59, 11-17.
- Wood, D. L., Ferguson, J., Knox, K. and Dillon, J. F.**, 1963, Crystal-Field Spectra of $d^{3,7}$ Ions. III. Spectrum of Cr^{3+} in Various Octahedral Crystal Fields, *J. Chem. Phys.* 39, 890-898.
- Wosik, J. and Butashin, A.V.**, 1986, Electron Spin Resonance and Ultrasonically Modulated Electron Spin Resonance of Cr^{3+} ions in $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Garnet, *J. Phys. C:Solid State Phys.*, 19, 6081-6085.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yamaga, M., Henderson, B., and O'Donnell, K.P.,** 1992-II, Line shape of the Cr^{3+} Luminescence in Garnet Crystals, *Phys. Rev. B*, 46 (6), 3273-3282.
- Yamaga, M., Henderson, B., and O'Donnell, K.P.,** 1989, Tunnelling Between Excited $^4\text{T}_2$ and ^2E States of Cr^{3+} Ions with Small Energy Separation—the Case of GSGG, *J. Phys.:Condens. Matter*, 1, 9175-9182.
- Yamaga, M., Gao, H., O'Donnell, K.P., and Henderson, B.,** 1993, Fluorescence line narrowing Zeeman spectroscopy of Cr^{3+} -doped $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ garnet crystals:II.Calculation of the lineshape, *J. Phys.: Condens. Matter*, 5, 915-926.
- Zhang, Z.Y. and Grattan, K.T.V.,** 1994, Temperature Dependence of $\text{YAG}:\text{Cr}^{3+}$ Fluorescence Lifetime up to 550 K, *Journal of Luminescence*, 62, 263-269.
- Zundu, L. and Yidong, H.,** 1992, Theoretical analysis of the coupling between $^4\text{T}_2$ and ^2E states of the Cr^{3+} ion in tunable laser material, *J. Phys.: Condens. Matter*, 4, 9751-9760.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında İzmir de doğdu. İlk ve orta öğrenimini İzmir de tamamladıktan sonra 1995 yılında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı. 1999 yılında Fizik Bölümü Teorik ağırlıklı lisans programından iyi derece ile mezun oldu. 2001 yılında aynı bölümün Genel Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Eğitimine başladı. Yüksek Lisans eğitimini sürdürürken, 2002 yılında Fizik Bölümü Araştırma Görevlisi kadrosuna atandı. “Sodyum Florür Katkılı Kaolinitin Değişik Pişirme Sıcaklıklarındaki Dielektrik Özellikleri” konulu Yüksek Lisans çalışmasını 2004 yılında tamamladı. Aynı yıl Eylül ayında Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünün açtığı Fizik Anabilim Dalı Doktora programını kazandı. Araştırma yapmak ve deneysel çalışmalarını gerçekleştirmek üzere 1 Ağustos 2006 ile 31 Temmuz 2008 tarihleri arasında Amerika Birleşik Devletleri Boston Üniversitesi (Boston College) Fizik Bölümü Spektroskopi Laboratuvarında görevlendirildi. Halen Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Genel Fizik Anabilim Dalında Krom katkılı oksit kristallerin spektroskopik incelemesi üzerine çalışmalar yapıyor.

YAYINLAR

1. H. Zıpkın, L. Israel, S. Güler and Ç. Güler, 2007, Dielectric Properties of Sodium Fluoride Added Kaolinite at Different Firing Temperatures, *Ceramics International*, 33, 663–667.
2. L. Israel, H. Zıpkın and Ç. Güler, 2008, Adsorption of poly(vinylpyrrolidone) on sodium, calcium and aluminium montmorillonite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 316, 70–77
3. H. Orucu, G. Ozen, J. Collins and B. Di Bartolo, 2009, Temperature Dependence of the Luminescence Spectra of Garnet Crystals Doped With Chromium Ions, *Optical Materials*, 31, 1065-1070.
4. W. A. Wall, B. Di Bartolo, J. Collins and H. Orucu, 2009, Vibrationally assisted transitions and phonon spectra in crystalline solids, *Journal of luminescence*, 129, 1782-1785.
5. H.Zıpkın, L.Israel, S.Güler ve Ç.Güler, 2004, Sodyum Florür Katkılı Kaolinitin Değişik Pişirme Sıcaklıklarındaki Dielektrik Özellikleri, TFD 22. Fizik Kongresi, Bodrum (Türkiye), Poster.
6. H.Zıpkın, L.Israel, S.Güler ve Ç.Güler, 2004, Sodyum Florür Katkılı Kaolinitin Değişik Pişirme Sıcaklıklarındaki Dielektrik Özellikleri, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Kars (Türkiye) Sözlü Bildiri.
7. H.Orucu, G.Ozen, J.Collins, O.Forte and B.Di Bartolo, 2007, Luminescence and Excitation Dynamics of GGG:Cr, "Frontier Developments in Optics and Spectroscopy" the Proceedings of the International School of Atomic and Molecular Spectroscopy, Erice (Sicilya, İtalya), Poster.
8. H. Orucu, G. Ozen, J. Collins and B. Di Bartolo, 2007, Temperature Dependence of the Luminescence Spectra of Garnet Crystals Doped with

Chromium Ions, Third International Workshop on Photonic and Electronic Materials, Donostia (San Sebastian, İspanya), Sözlü bildiri.

9. H. Orucu, G. Ozen, J. Collins and B. Di Bartolo, 2007, Wide Band Luminescent Emitters: The Case of YAG:Cr, Fall Meeting of the Electrochemical Society (ECS), Washington DC (ABD), Sözlü Bildiri.
10. H. Orucu, G. Ozen, J. Collins and B. Di Bartolo, 2007, Spectroscopy of Chromium Doped Garnets in a Wide Temperature Range, “Phonon Engineering—Theory and Applications” the Proceedings of Fall Meeting of the MRS (Materials Research Society), Boston (ABD), Poster.
11. H. Orucu, G. Ozen, J. Collins and B. Di Bartolo, 2008, Site Selective Spectroscopy of Cr^{3+} in Garnets, “International School of Atomic and Molecular Spectroscopy 25th Workshop Advances in Luminescence Spectroscopy”, Erice (Sicilya, İtalya), Sözlü Bildiri.
12. B. Di Bartolo, J. Collins and H. Orucu, 2008, Vibrational Assisted Transitions and Phonon Spectra in Crystalline Solids, The 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL’08), Lyon (Fransa), Sözlü Bildiri.
13. H. Örucü, J. Collins and B. Di Bartolo, 2009, Photoluminescence Spectroscopy of Chromium doped garnets, 26. International Turkish Physics Congress, 2009, Bodrum (Türkiye), Poster.
14. H. Örucü, J. Collins and B. Di Bartolo, 2009, The Temperature dependence of Chromium lifetime and Photoluminescence Spectroscopy in some garnet crystals, 3. National Luminescence Dosimetry Congress, Bodrum (Türkiye), Sözlü Bildiri.
15. H. Örucü, J. Collins and B. Di Bartolo, 2009, Spectroscopy of Multisites Chromium in Garnet Crystals, 17. International Advanced Laser Techniques, 2009, Antalya (Türkiye), Poster.