

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

**CsCdCl<sub>3</sub> ve RbCdBr<sub>3</sub> KRİSTALLERİNİN ELEKTRONİK ENERJİ  
SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ**

**AYŞEGÜL ÇELİK BOZDOĞAN**

**DOKTORA TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
DOÇ. DR. RIZA DEMİRBİLEK**

**İSTANBUL, 2012**

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

**CsCdCl<sub>3</sub> ve RbCdBr<sub>3</sub> KRİSTALLERİNİN ELEKTRONİK ENERJİ  
SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ**

Ayşegül ÇELİK BOZDOĞAN tarafından hazırlanan tez çalışması 26.12.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Doç. Dr. Rıza DEMİRBİLEK

Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Doç. Dr. Rıza DEMİRBİLEK

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Kubilay KUTLU

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gönül BAŞAR

İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Sevim AKYÜZ

İstanbul Kültür Üniversitesi

Prof. Dr. Handan GÜRBÜZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma, TÜBİTAK tarafından 107T554 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

---

Bu tez çalışması, CsCdCl<sub>3</sub> ve RbCdBr<sub>3</sub> kristallerinin kristal örgü elektronik seviyelerinin optik spektroskopi yöntemi ile belirlenmesini kapsar. TÜBİTAK tarafından desteklenen "Bazı AMX<sub>3</sub> Kristallerinin Elektronik Enerji Seviyelerinin Belirlenmesi" başlıklı proje kapsamında bu kristaller Bridgman yöntemi ile büyütülmüş ve kurulan optik spektroskopi ölçüm setinde ultraviyole (UV)- görünür (VIS) spektral bölgede tüm uyarı ve emisyon spektrumları farklı sıcaklıklarda (5-300K) kaydedilmiş ve analiz edilerek enerji seviyeleri belirlenmiştir.

Bu çalışma sürecinde; bilgi, tecrübe ve önerileriyle bana yol gösterip desteğini esirgemeyen değerli hocam sayın Doç.Dr. Rıza Demirbilek'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada kristallerimizi büyüttüğümüz, İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümünde bulunan Lazer Araştırma Laboratuvarını bizlere kullanma imkanını sunan ve her zaman yanımızda olan hocam sayın Prof.Dr. Gönül Özen'e çok teşekkür ederim.

Bölüm Başkanımız sayın Prof.Dr. Kubilay Kutlu'ya yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Optik Spektroskopi ölçüm setinin kurulması ve test edilmesi sırasındaki katkılarından dolayı Öğr.Gör.Dr. Murat Çalışkan'a sonsuz teşekkürler.

Bu çalışmada söz edilen CsCdCl<sub>3</sub> kristaline ait band hesabı ve durum yoğunluklarının hesaplanması konusundaki katkılarından dolayı Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Öğretim üyesi Doç.Dr. Fethi Soyaloğlu'na çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen grup arkadaşlarım Araş.Gör. Mehmet Kılıç ve Gökhan Asan'a çok teşekkür ederim.

Bana her konuda destek olup motive eden arkadaşlarım Arş.Gör. Asuman Aşıkoğlu Bozkurt, Arş.Gör.Dr. Nimet Yılmaz Canlı, Arş.Gör.Dr. Süreyya Aydın Yüksel, Dr.Fatih Ongül ve diğer tüm çalışma arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan ve üzerimde büyük emeği olan aileme teşekkürlerimi sunarım.

Beni her konuda cesaretlendiren ve destek olan, bana inanan ve güvenen sevgili eşim Arş.Gör.Dr. Altan Bozdoğan'a ve aramıza katıldığı ilk günden beri evimizin neşesi, biricik kızımız Sude'ye sonsuz teşekkürler.

Aralık, 2012

Araş.Gör. Ayşegül ÇELİK BOZDOĞAN

## İÇİNDEKİLER

|   | Sayfa |
|---|-------|
| SİMGE LİSTESİ.....  | vii   |
| KISALTMA LİSTESİ .....  | viii  |
| ŞEKİL LİSTESİ.....  | ix    |
| ÇİZELGE LİSTESİ .....   | xi    |
| ÖZET .....  | xii   |
| ABSTRACT.....   | xiii  |
| <b>BÖLÜM 1</b>  |       |
| GİRİŞ.....  | 1     |
| 1.1    Literatür Özeti .....  | 1     |
| 1.2    Tezin Amacı.....   | 2     |
| 1.3    Hipotez.....   | 3     |
| <b>BÖLÜM 2</b>  |       |
| GENEL BİLGİ .....   | 4     |
| 2.1    AMX <sub>3</sub> Kristalleri .....                             | 4     |
| 2.2    Kristal Büyütme Yöntemleri.....                                | 9     |
| 2.2.1    Bridgman-Stockbarger Yöntemi.....                            | 9     |
| 2.3    X ışını Floresansı (XRF) Yöntemi.....                          | 10    |
| 2.4    X ışını Kırınımı (XRD) Yöntemi.....                            | 11    |
| 2.5    Bazı Optik Spektroskopik Kavramlar .....                       | 11    |
| 2.5.1    Işık Madde Etkileşimi.....                                   | 11    |
| 2.5.2    Soğurma Spektroskopisi .....                                 | 21    |
| 2.5.2.1    Doğal Çizgi Genişliği.....                                 | 23    |
| 2.5.3    Uyarı ve Emisyon Spektrumları .....                          | 25    |
| 2.5.4    Franck Condon Prensibi.....                                  | 26    |
| 2.5.5    Konfigürasyon Koordinat Diyagramı (Dinamik Etkileşme) .....  | 28    |
| 2.5.5.1    Emisyon Band Yapısı: Huang-Rhys Bağlaşım Parametresi ..... | 30    |
| 2.5.6    Işımasız Geçişler.....                                       | 33    |
| 2.5.7    Enerji Transferi ve Yüksek Enerjiye Dönüşüm .....            | 34    |
| 2.5.8    Self Trapped Eksitonlar (STE) .....                          | 35    |

|                                       |   |    |           |
|---------------------------------------|---|----|-----------|
| 2.6                                   | Grup Teorisi .....  | 36 |           |
| 2.6.1                                 | Simetri İşlemleri .....   | 36 |           |
| 2.6.2                                 | Grup Temsili Teorisinin Temelleri .....   | 38 |           |
| 2.6.2.1                               | Sınıf Kavramı .....   | 38 |           |
| 2.6.2.2                               | Nokta Grupları .....  | 38 |           |
| 2.6.2.3                               | İndirgenabilir Gösterimler.....   | 39 |           |
| 2.6.2.4                               | İndirgenabilir Gösterimlerin İndirgenmesi .....   | 40 |           |
| 2.6.2.5                               | Karakter Tabloları .....  | 40 |           |
| 2.6.3                                 | Simetri Uyumlu Seçim Kuralları .....  | 41 |           |
| 2.7                                   | Kristal Alan ve Molekül Orbital Teorisi.....  | 46 |           |
| 2.7.1                                 | Kristal Alan.....   | 47 |           |
| 2.7.2                                 | Molekül Orbital Teorisi- Band İlişkisi.....   | 48 |           |
| <b>BÖLÜM 3</b>                        |   |    |           |
| <b>MATERYALLER VE YÖNTEMLER .....</b> |   |    | <b>54</b> |
| 3.1                                   | AMX <sub>3</sub> (A: Alkali, M: Metal, H: Halojen) Kristallerinin Bridgman-Stockbarger Yöntemi İle Büyütülmesi..... | 54 |           |
| 3.2                                   | X ışını floresans (XRF) Ölçümleri.....  | 55 |           |
| 3.3                                   | X ışını kırınımı (XRD) Ölçümleri.....   | 55 |           |
| 3.4                                   | Optik Spektroskopi (Uyarı- Emisyon spektrumları) Ölçüm Seti.....  | 55 |           |
| <b>BÖLÜM 4</b>                        |   |    |           |
| <b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>       |   |    | <b>58</b> |
| 4.1                                   | Büyütülen Kristallerin XRF (X Işınları Floresans) Ölçümleri.....  | 58 |           |
| 4.2                                   | Büyütülen Kristallerin XRD (X Işını Kırınım) Ölçümleri.....   | 59 |           |
| 4.3                                   | Büyütülen Kristallerin Uyarı - Emisyon Spektrumları .....   | 60 |           |
| 4.3.1                                 | CsCdCl <sub>3</sub> Kristalinin Uyarı ve Emisyon Spektrumları.....  | 61 |           |
| 4.3.2                                 | RbCdBr <sub>3</sub> Kristalinin Uyarı ve Emisyon Spektrumları .....   | 62 |           |
| <b>BÖLÜM 5</b>                        |   |    |           |
| <b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>      |   |    | <b>65</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                |   |    | <b>74</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                 |   |    | <b>78</b> |

## SİMGE LİSTESİ

---

|                   |   |
|-------------------|---|
| $t$               | Tolerans faktörü  |
| $\mu$             | Oktahedrik faktör   |
| $r_A$             | A iyonunun yarıçapı   |
| $r_B$             | B iyonunun yarıçapı   |
| $r_X$             | X iyonunun yarıçapı   |
| $B_{ki}$          | Soğurma için Einstein katsayısı                               |
| $B_{ik}$          | Uyarılmış emisyon için Einstein katsayısı                     |
| $A_{ik}$          | Kendiliğinden emisyon için Einstein katsayısı                 |
| $\omega_\nu(\nu)$ | Spektral enerji yoğunluğu                                     |
| $g$               | İstatistiksel ağırlık faktörü                                 |
| $M_{ik}$          | Geçiş dipol momentini   |
| $l$               | Yörünge açısal kuantum sayısı                                 |
| $m$               | Magnetik kuantum sayısı                                       |
| $\alpha$          | Soğurma katsayısı   |
| $H$               | Hamiltonyen   |
| $\lambda$         | Dalga boyu  |
| $S$               | Huang-Rhys parametresi  |
| $n(\lambda)$      | $\lambda$ simetri türündeki indirgenemez gösterimlerin sayısı |
| $h$               | Nokta grubunun derecesi                                       |
| $g$               | Sınıf katsayısı ya da simetri işleminin katsayısı             |
| $\chi_{IR}$       | Sınıfın indirgenemez gösterimdeki karakteri                   |
| $\chi_R$          | Sınıfın indirgebilir gösterimdeki karakteri                   |

## KISALTMA LİSTESİ

---

|                  |   |
|------------------|---|
| AMX <sub>3</sub> | A: Alkali; M: Metal; X: Halojen kristalleri |
| YED              | Yüksek enerjiye dönüşüm (Upconversion)      |
| ID               | İyoniklik derecesi                          |
| UV               | Ultraviyole                                 |
| VIS              | Visible                                     |
| IR               | İnfrared                                    |
| FWHM             | Yarı yükseklikteki tam genişlik             |
| XRF              | X ışını floresansı                          |
| XRD              | X ışını Kırınımı                            |
| EA               | Enerji aktarımı (Enerji Transferi)          |
| LCAO             | Atomik orbitallerin doğrusal bileşimi       |
| DOS              | Durum Yoğunluğu (Density of States)         |



## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Şekil 2.1  | AMX <sub>3</sub> kristallerinde [MX <sub>6</sub> ] <sup>4+</sup> oktahedralarının bağlaşımları: a) köşe bağlaşımlı; kübik 3C, b) yüzey bağlaşımlı; hegzagonal 2H, c) yüzey bağlaşımlı+köşe bağlaşımlı; hegzagonal 6H, d) yüzey bağlaşımlı+köşe bağlaşımlı; hegzagonal 4H, e) yüzey bağlaşımlı+köşe bağlaşımlı; rombohedral 9H [1,27]..... | 4  |
| Şekil 2.2  | AMX <sub>3</sub> kristallerinin perovskit yapısı açısından sınıflandırılması [28].....  | 5  |
| Şekil 2.3  | (a) RbCdBr <sub>3</sub> [27], (b) CsCdCl <sub>3</sub> [17] kristalinin yapısı.....  | 8  |
| Şekil 2.4  | Bridgman-Stockbarger yönteminin şematik gösterimi [36]. ....  | 10 |
| Şekil 2.5  | X ışınlarının bir atom ile etkileşmesi sırasında atom kabuklarında oluşan süreçlerin gösterilmesi (a) X ışını enerjisinin soğurulması, (b) serbest elektronun dışarıya atılması, (c) karakteristik K <sub>α</sub> ışınlarının oluşması.....   | 10 |
| Şekil 2.6  | X ışınlarının atomik düzeylerden yansımalarının şematik gösterimi. ....   | 11 |
| Şekil 2.7  | Sönümlü harmonik osilatör modeli.....   | 12 |
| Şekil 2.8  | (a) İki seviyeli bir sistemde soğurma, kendiliğinden ve uyarılmış emisyon. (b) Termal populasyon dağılımı [38]. ....  | 14 |
| Şekil 2.9  | (a) Klasik olarak salınan bir elektrik dipolün uzaysal karakteristiği, (b) $\psi_k$ dalga fonksiyonuyla tanımlanan $ k\rangle$ seviyesinin dipol momentinin beklenen değeri [38]. ....  | 17 |
| Şekil 2.10 | Spektral çizgi profili [38]. ....   | 23 |
| Şekil 2.11 | (a) Sönümlü salınım. (b) sönümlü salınımın $ A(\omega) ^2$ Lorentz çizgi profili [38]. ....   | 24 |
| Şekil 2.12 | Uyarı ve emisyon spektrumlarının açıklanmasında kullanılabilecek temsili enerji seviyeleri diyagramı. ....  | 25 |
| Şekil 2.13 | Franck Condon ilkesinin kuantum mekaniksel gösterimi [40]. ....   | 27 |
| Şekil 2.14 | Dinamik etkileşme sonucu band yapısındaki değişim (a) zayıf bağlaşım, (b) güçlü bağlaşım [39]. ....   | 29 |
| Şekil 2.15 | Konfigürasyonel koordinat diyagramı [39]. ....  | 32 |
| Şekil 2.16 | Işımalı geçiş (a), Işımasız geçiş (b) süreci (Sinisoidal gösterim ışımasız geçişleri göstermektedir) [39]. ....   | 33 |
| Şekil 2.17 | Şematik olarak enerji aktarımı gösterimi. Duyarlaştırıcı (sensitizer) aldığı optik enerjiyi içinde bulunduğu ortam aracılığı veya doğrudan etkileşim sonucu komşuluğundaki alıcıya (activator ) aktarır. ....   | 34 |
| Şekil 2.18 | Yüksek enerjiye dönüşüm mekanizmasının şematik gösterimi. ....  | 35 |
| Şekil 2.19 | Eksitonların enerji seviyeleri [39]. ....   | 36 |
| Şekil 2.20 | MX <sub>6</sub> merkezinin z eksenine etrafında 90° lik dönme simetrisi [39]. ....  | 37 |
| Şekil 2.21 | (a) Dönüşüm matrisi, (b) Kartezyen koordinatlara C <sub>4</sub> (z) işleminin uygulanması [43]. ....  | 39 |

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Şekil 2.22 | $MX_6$ optik merkezin şematik gösterimi [39].   | 46 |
| Şekil 2.23 | $[CdBr_6]^{4-}$ oktahedrası için kurulan molekül orbital diagramı ve $CsCdBr_3$ kristali için hesaplanan durum yoğunluğu grafiği [5].   | 49 |
| Şekil 2.24 | $CsCdBr_3$ (a) ve $RbCdI_3 \cdot H_2O$ (b) kristalleri için hesaplanmış durum yoğunluğu grafikleri [46].  | 49 |
| Şekil 2.25 | $[CdCl_6]^{4-}$ oktahedrası için kurulan molekül orbital diagramı ve $CsCdCl_3$ kristali için hesaplanan durum yoğunluğu.   | 50 |
| Şekil 3.1  | Kristali oluşturacak malzemenin (a) vakum altında kurutulması (b) eriyik haldeki malzeme.   | 54 |
| Şekil 3.2  | Optik spektroskopi ölçüm düzeneği.  | 56 |
| Şekil 4.1  | $CsCdCl_3$ kristalinin XRF karakteristiği.  | 58 |
| Şekil 4.2  | $RbCdBr_3$ kristalinin XRF karakteristiği.  | 59 |
| Şekil 4.3  | $CsCdCl_3$ kristalinin XRD spektrumu.   | 59 |
| Şekil 4.4  | $RbCdBr_3$ kristalinin XRD spektrumu.   | 60 |
| Şekil 4.5  | $CsCdCl_3$ kristalinin uyarı spektrumu (5 K) (Çözünürlük, $\Delta E \sim 220 \text{ cm}^{-1}$ ).  | 61 |
| Şekil 4.6  | $CsCdCl_3$ kristalinin emisyon spektrumu (5 K) (Çözünürlük, $\Delta E \sim 40 \text{ cm}^{-1}$ ).   | 62 |
| Şekil 4.7  | $RbCdBr_3 + CdBr_2$ kristalinin uyarı spektrumu (5K) (Çözünürlük, $\Delta E \sim 220 \text{ cm}^{-1}$ ).  | 63 |
| Şekil 4.8  | $RbCdBr_3 + CdBr_2$ kristalinin emisyon spektrumu (5 K) (Çözünürlük, $\Delta E \sim 40 \text{ cm}^{-1}$ ).  | 63 |
| Şekil 4.9  | $CdBr_2$ 'in uyarı ve emisyon spektrumu (5 ve 80K)  | 64 |
| Şekil 5.1  | $CsCdCl_3$ kristalinin elektronik enerji seviyeleri diyagramı (nokta çizgi ile gösterilen seviyeler singlet triplet yarılmaları ve Stokes kaymalarını, ilgili geçişin şiddeti ise farklı çizgi kalınlığı ile gösterilmiştir). | 68 |
| Şekil 5.2  | $RbCdBr_3$ kristalinin elektronik enerji seviyeleri diyagramı.  | 72 |
| Şekil 5.3  | $RbCdBr_3$ ve $CsCdCl_3$ kristallerinin ölçülen uyarı ve emisyon spektrumlarının $CsCdBr_3$ kristalinin aynı tür spektrumları ve bazı nadir toprak elementlerinin 4f enerji seviyeleri ile karşılaştırılması.                 | 73 |

## ÇİZELGE LİSTESİ

|              | Sayfa  |
|--------------|--|
| Çizelge 2.1  | Bazı atomların Pauli ölçeğindeki elektronegatiflikleri..... 6  |
| Çizelge 2.2  | Seçilmiş bazı $AMX_3$ kristallerinin tolerans ve oktahedrik faktörleri ile bu kristalleri oluşturan iyonların iyoniklik yarıçapları ve iyonları arasındaki bağların hesaplanan iyoniklik dereceleri..... 7 |
| Çizelge 2.3  | Büyütülen kristallerin kristal yapıları ve optik özellikleri. .... 8   |
| Çizelge 2.4  | Moleküllere uygulanan simetri elemanları ve simetri işlemleri..... 37  |
| Çizelge 2.5  | Yaygın nokta grupları ve temel simetri elemanları. .... 39   |
| Çizelge 2.6  | $C_{3v}$ nokta grubunun karakter tablosu [44]..... 41  |
| Çizelge 2.7  | $C_{3v}$ Simetrisine ait çarpım tablosu [45]..... 42   |
| Çizelge 2.8  | $D_{3d}$ Simetrisine ait çarpım tablosu [45]. .... 44  |
| Çizelge 2.9  | $D_{2h}$ Simetrisine ait çarpım tablosu [45]. .... 45  |
| Çizelge 2.10 | $O_h, C_{3v}, D_{3d}, D_{2h}$ gruplarının indirgenemez gösterimleri. .... 52   |
| Çizelge 2.11 | $O_h$ simetrisindeki mümkün geçişler. .... 52  |
| Çizelge 2.12 | $C_{3v}$ simetrisindeki mümkün geçişler..... 52  |
| Çizelge 2.13 | $D_{3d}$ simetrisindeki mümkün geçişler..... 53  |
| Çizelge 2.14 | $D_{2h}$ simetrisindeki mümkün geçişler..... 53  |
| Çizelge 3.1  | Optik spektroskopi düzeneğinde kullanılan araç ve gereçler..... 57   |
| Çizelge 5.1  | $CsCdCl_3$ 'de gözlemlenen geçişler. .... 66   |
| Çizelge 5.2  | $RbCdBr_3$ 'de gözlemlenen geçişler. .... 71   |

### CsCdCl<sub>3</sub> ve RbCdBr<sub>3</sub> KRİSTALLERİNİN ELEKTRONİK ENERJİ SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ

Ayşegül ÇELİK BOZDOĞAN

Fizik Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Rıza DEMİRBİLEK

CsCdCl<sub>3</sub> ve RbCdBr<sub>3</sub> kristalleri perovskit yapıda olan AMX<sub>3</sub> kristallerindendir. Bu tür kristaller [MX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedralarının kenar bağlaşımlı, köşe bağlaşımlı, yüzey bağlaşımlı ya da hem köşe bağlaşımlı hem de yüzey bağlaşımlı olarak dizilimleri sonucu oluşurlar. Bunların bir kısmı tek boyutlu yapıda olmalarıyla iyon-iyon etkileşimi, katkı iyonu – barındırıcı kristal örgüsü etkileşimi ve bunun sonucu olarak meydana gelen enerji aktarımı (energy transfer) ve yüksek enerjiye dönüşüm (up-conversion) gibi fiziksel olayların incelemesinde önemli rol oynamaktadırlar.

CsCdCl<sub>3</sub> kristalinde [CdCl<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedraları hem köşe bağlaşımlı, hem de yüzey bağlaşımlı olduğundan Cd<sup>2+</sup> iyonları iki farklı merkez ( D<sub>3d</sub> and C<sub>3v</sub> ) oluştururlar. RbCdBr<sub>3</sub>' de ise [CdBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedraları kenar bağlaşımlı olarak dizilmiş ve Cd<sup>2+</sup> iyonları D<sub>2h</sub> simetrik bir merkeze sahip olurlar.

Bu çalışmada CsCdCl<sub>3</sub> (P6<sub>3</sub>/mmc) ve RbCdBr<sub>3</sub> (Pnma) kristalleri, Bridgman yöntemi ile büyütülmüş ve bu çalışma kapsamında kurulmuş olan optik spektroskopi ölçüm setinde düşük sıcaklıkta uyarı ve emisyon spektrumları alınmıştır. Elde edilen spektrumlar molekül orbital teorisi ve grup teorisi kullanılarak analiz edilerek elektronik enerji seviyeleri tespit edilmiştir. Bu sonuçlarla, anılan kristallerin spektroskopik resmi çıkarılmış ve kullanıma sunulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** AMX<sub>3</sub> kristalleri, CsCdCl<sub>3</sub>, RbCdBr<sub>3</sub>, uyarı ve emisyon spektrumları, elektronik enerji seviyeleri

## ABSTRACT

---

### THE DETERMINATION of ELECTRONIC ENERGY LEVELS of CsCdCl<sub>3</sub> and RbCdBr<sub>3</sub> CRYSTALS

Ayşegül ÇELİK BOZDOĞAN

Department of Physics

PhD. Thesis

Advisor: Assoc.Prof. Rıza DEMİRBILEK

CsCdCl<sub>3</sub> ve RbCdBr<sub>3</sub> crystals belong to the perovskite type AMX<sub>3</sub> family. These type crystals are built as edge-shared, corner-shared, face-shared or partly face-partly corner-shared form of three-dimensional [MX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> octahedrons. Some of these crystals play a significant role for investigation of the physical processes such as ion-lattice interactions, cooperative excitations, energy transfer, and up-conversion when the host crystal is doped with rare earth and/or transition metal ions due to one-dimensional structure.

Cd<sup>2+</sup> ions form two different center (D<sub>3d</sub> and C<sub>3v</sub>) due to [CdCl<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> octahedrons in CsCdCl<sub>3</sub> crystal are built as corner-shared and face-shared. [CdBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> octahedrons in RbCdBr<sub>3</sub> crystal are built as corner-shared and thus, Cd<sup>2+</sup> ions have a center D<sub>2h</sub> symmetry.

In this study, CsCdCl<sub>3</sub> (P6<sub>3</sub>/mmc) and RbCdBr<sub>3</sub> (Pnma) crystals were grown by Bridgman method. The excitation and emission spectra at low temperature were taken on the new optical spectroscopy set established by this study. Obtained spectra were analyzed using group and molecular orbital theory. Thus, electronic energy levels have been identified. With these results, the crystals mentioned above have been mapped spectroscopically and maps are now available.

**Keywords:** AMX<sub>3</sub> crystals, CsCdCl<sub>3</sub>, RbCdBr<sub>3</sub>, excitation and emission spectrum, electronic energy levels.

---

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

#### 1.1 Literatür Özeti

AMX<sub>3</sub> kristalleri genelde, kübik perovskit (CaTiO<sub>3</sub>), hegzagonal Perovskit (CsNiCl<sub>3</sub>) ve tricolorcadmat (NH<sub>4</sub>CdCl<sub>3</sub>) olmak üzere üç yapı ailesinden oluşurlar [1,2]. Örneğin, hegzagonal perovskit türü AMX<sub>3</sub> kristallerden olan CsCdBr<sub>3</sub>, üst üste dizilmiş [CdBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedralarının arasında pozitif yüklü Cs<sup>+</sup> iyonlarının yan yana dizilmesiyle meydana gelmektedir [3,4]. Bu kristal yapısı tek boyutlu bir özellik göstermektedir ve yüksek dolgunluk yoğunluğuna sahiptir [5,6]. Bu kristalin band aralığı çevresindeki elektronik yapısı [CdBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedralarının molekül orbitallerinden oluşmaktadır [5,7-9]. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, CsCdBr<sub>3</sub> ile ilgili çalışmaların oldukça fazla olduğu görülmektedir [5,6,9]. CsCdBr<sub>3</sub> kristalinin örgü enerji seviyeleri spektroskopik yöntemlerle belirlenmiş ve kristal örgü ile katkılanırılmış nadir toprak (rare earth: RE) element iyonları arasındaki iyon - iyon etkileşimi, katkı iyonu – barındırıcı kristal etkileşimi ve bunun sonucu olarak meydana gelen enerji aktarımı ve yüksek enerjiye dönüşüm (up-conversion) gibi süreçler bu kristalde büyük ölçüde açıklanmıştır [5,9-13].

Hegzagonal yapıdaki CsCdCl<sub>3</sub> kristalinde de benzer konular kısmen araştırılmıştır. Jana ve arkadaşları tarafından Pr<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> katkılı CsCdCl<sub>3</sub> kristalleri büyütülmüştür [14-16]. Bu kristallerin absorpsiyon ölçümleri alınarak Pr<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> iyonlarının CsCdCl<sub>3</sub> içinde aldıkları yerler ve kristal alan parametreleri belirlenmiştir. Ancak oluşan optik aktif merkezler hakkındaki yorumları, literatürde verilen diğer sonuçlar ve bilinen CsCdCl<sub>3</sub> yapısı ile tamamıyla örtüşmemektedir. Oysa Jana ve arkadaşları tarafından elde edilmiş bu sonuçlara ek olarak uyarı ve emisyon spektrumları alınırca daha doğru sonuçlar elde edilebilir.

Diğer taraftan, Pelle ve arkadaşları  $\text{Pr}^{3+}:\text{CsCdCl}_3$  kristali büyütmüş ve kristalin lazer spektroskopisini incelemişlerdir [17]. Bu kristalde  $\text{Pr}^{3+}$  iyonlarının oluşturduğu birkaç farklı optik merkez tespit etmişlerdir. Yapılan konum seçici spektroskopi ile bu merkezlerde yüksek enerjiye dönüşüm (up-conversion) mekanizmasını incelemiş ve etkin bir yüksek enerjiye dönüşümün olmadığını gözlemlemişlerdir.

Sobczyk ve arkadaşları  $\text{U}^{3+}$  katkılayarak, IR bölgesinde yoğun  $\text{U}^{3+}$  emisyonu gözlemlemişlerdir [18]. Bu gözlemlenen emisyon, uranyum katkılanmış  $\text{CsCdCl}_3$  kristalinin iyi bir lazer aktif malzemesi olabileceğini göstermiştir.

Wenger ve arkadaşları  $\text{Ni}^{3+}$  kombinasyonlu farklı katkılarla up-conversion ve down-conversion mekanizmalarını incelemiştir [19-21]. Bu çalışmalarda nikel ve mangan gibi geçiş metalleri kullanılarak anılan mekanizmaların bu katkılanmaya ve barındırıcı kristalin yapısına bağlılığı ele alınmıştır. Up-conversion emisyonunun farklı katkılarla ve hidrostatik basınçla değiştirilebileceği (tuning) gösterilmiştir.

M.H.Kuok,  $\text{CsCdCl}_3$  kristalinin düşük sıcaklıktaki Raman spektrumlarını inceleyerek birinci ve ikinci dereceden fonon saçılmalarını tespit etmiştir. Birinci dereceden fonon saçılmalarının polarize raman spektrumları, grup teorisi ile analiz edilerek temel titreşimlerin modları belirlenmiştir [22].

Ayrıca Billinikov ve arkadaşları tarafından  $\text{CsCdCl}_3$  kristalinin termoluminesans ölçümleri yapılmış ve harmonik osilatör modeli kullanılarak bu kristaldeki tuzak seviyelerinin yerleri kısmen belirlenmiştir [23]. Bunlar dışında literatürde doğrudan göze çarpan spektroskopik bir bilgiye rastlanmamıştır.

$\text{RbCdBr}_3$  ile ilgili olarak, Natarajan ve arkadaşları tarafından elektriksel iletkenlik ve faz geçişi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [24]. Natarajan'ın bir başka çalışmasında ise  $\text{RbCdBr}_3$  ve benzer yapıdaki bazı kristallerin oda sıcaklığında polarize raman spektrumları alınmış ve grup analizi ile raman aktif modları belirlenmiştir [25]. Krishnan'ın çalışmasında ise  $\text{RbCdBr}_3$  kristalinin yapısı hakkında bilgiler vardır [26].

Ancak  $\text{RbCdBr}_3$  kristalinin uyarı ve emisyon spektrumları ile ilgili literatürde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

## 1.2 Tezin Amacı

Kristal örgünün elektronik enerji seviyeleri ve bu enerji seviyeleri ile ilişkili fiziksel olayların (emisyon, absorpsiyon, enerji aktarımı, lazer eylemliliği,...vb.) incelenmesi, kristalin yapısına ve kimyasal kompozisyonuna nasıl bağlı olduğunun araştırılması

malzeme dizaynı açısından önemlidir. Ayrıca, yüksek enerjiye dönüşüm (up-conversion), hızlı ışınımsız durulmalar (nonradiative relaxation), enerji transferi, kendiliğinden yakalanmış eksitonlar (self trapped excitons) ve bunların etkileşimi gibi temel fiziksel olayların anlaşılması açısından da bu tür çalışmaların yapılması büyük fayda sağlamaktadır. Bu nedenle hemen hemen tek boyutlu yapıya sahip bazı  $AMX_3$  kristalleri (A: Alkali; M: Metal; X: Halojen) bu tür etkileşimlerin incelenmesinde genel olarak önemli rol oynar.

$CsCdCl_3$  ve  $RbCdBr_3$  kristallerinin elektronik enerji seviyelerinin tespit edilmesi, bu seviyelerin kristalleri oluşturan iyonların özelliklerine bağlı olarak karşılaştırılması bu alandaki çalışmalara bir katkı sağlayacaktır. Literatür özetinde değinilen sonuçların daha net değerlendirilmesi, ortaya çıkan sorunların temelli bir şekilde açıklanması ve gelecekte de bu kristallerin özellikle malzeme dizaynı açısından işe yarar, kapsamlı bir spektroskopik bilgisinin elde edilmesi önemli bir katkı olacaktır.

*Bu doğrultuda  $AMX_3$  kristal ailesinden olan  $CsCdCl_3$  ve  $RbCdBr_3$  kristalleri Bridgman Stockbarger metodu ile büyütülerek, bu kristaller optik-spektroskopik yöntemlerle incelenip örgü elektronik enerji seviyelerinin tespit edilmesi amaçlanmıştır.*

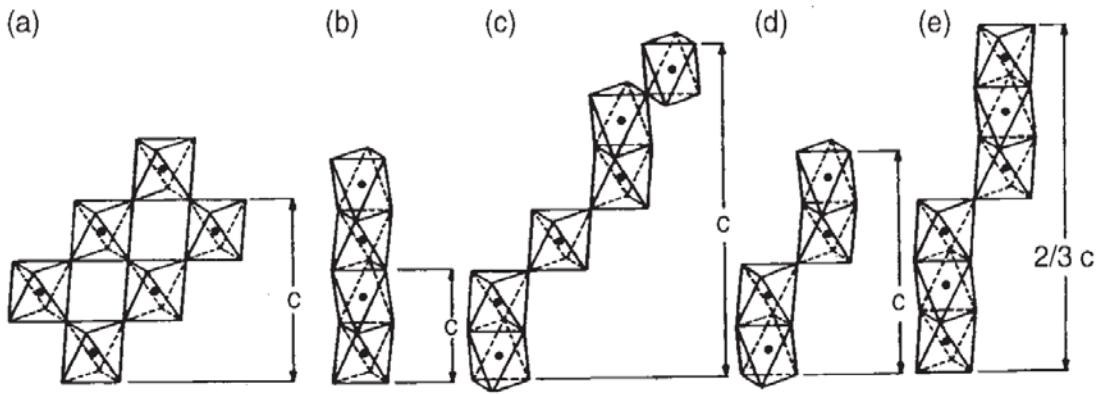
### **1.3 Hipotez**

Hegzagonal perovskit türü  $AMX_3$  (A: Alkali; M: Metal; X: Halojen) kristalleri, yukarıda sözü edilen fiziksel süreçlerin incelenmesi ve uygulanması açısından uygundur. Bu çalışmada, bu tür kristallerin elektronik enerji seviyeleri hakkında bir sistematik oluşturulması doğrultusunda bilgiler/veriler arttırılarak, malzeme dizaynı açısından da önbilgiler zenginleştirilmiş olacaktır.



**2.1 AMX<sub>3</sub> Kristalleri**

Genelde tek boyutlu sütunvari bir yapıya sahip olan bazı halojen perovskitler, AMX<sub>3</sub> (A: Alkali; M: Metal; X: Halojen), katkı iyonu –barındırıcı kristal etkileşimini ve barındırıcı içinde iyon - iyon etkileşiminin incelenmesinde kullanılmaya elverişlidir. Bu amaç için iyi barındırıcıdır. Genelde [MX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedralarının kenar bağlaşımlı, köşe bağlaşımlı, yüzey bağlaşımlı ya da hem yüzey hem de köşe bağlaşımlı olarak dizilimleri sonucu oluşurlar. Genel yapıları Şekil 2.1’de özetlenmiştir [1,4,5,9,17,26].



Şekil 2.1 AMX<sub>3</sub> kristallerinde [MX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedralarının bağlaşımları: a) köşe bağlaşımlı; kübik 3C, b) yüzey bağlaşımlı; hegzagonal 2H, c) yüzey bağlaşımlı+köşe bağlaşımlı; hegzagonal 6H, d) yüzey bağlaşımlı+köşe bağlaşımlı; hegzagonal 4H, e) yüzey bağlaşımlı+köşe bağlaşımlı; rombohedral 9H [1,27]

Bütün AMX<sub>3</sub> kristalleri perovskit yapı oluşturmazlar. Perovskit yapı aslında MX<sub>6</sub> oktahedraların köşe bağlaşımlı dizilimleri ile oluşan yapıdır. En genel haliyle CaTiO<sub>3</sub> yapısına sahip kristallere perovskit denir. Bu yapı, merkezinde büyük Ca<sup>2+</sup> iyonu bulunan ve TiO<sub>6</sub> oktahedralarının köşe bağlaşımlı ile oluşturdukları bir bcc yapısıdır.

Yapısındaki A-X ve M-X bağ uzunluklarının göstereceği çeşitliliğe bağlı olarak oldukça çok sayıda perovskit kristali vardır. Kararlı perovskit yapısı için önemli iki faktör vardır: Bunlardan ilki Goldschmidt [1,28,29] tarafından önerilen tolerans faktörüdür.

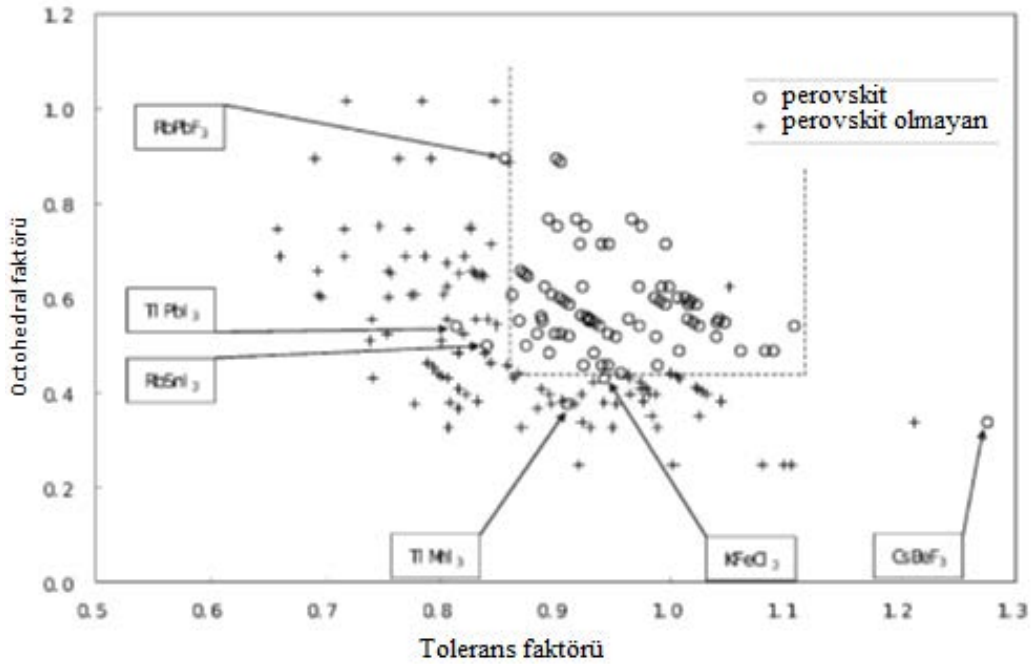
Tolerans faktörü,

$$t = \frac{\langle A-X \rangle}{\sqrt{2} \langle M-X \rangle} = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_M + r_X)} \quad (2.1)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Bu faktör kristallerin perovskit yapıda olup olmadığını belirlemede önemli bir ölçüt olarak uzun yıllar kullanılmıştır ve kullanılmaktadır. Son yıllarda buna paralel olarak ikinci bir faktörün daha gerekli olduğu ortaya çıkmıştır. Bu faktör ise oktahedraları oluşturan iyonların yarıçap oranları ile verilen oktahedral faktördür [28,29].

$$\mu = \frac{r_M}{r_X} \quad (2.2)$$

Bu iki faktörün her biri tek başına, perovskit yapısı için gerekli ancak yeterli olmayan ölçütler oldukları anlaşılmıştır [28]. Ancak bunların iki boyutlu bir eksen sisteminde bir arada gösterilmeleri ile perovskit yapıda olanlar için bir sınırlama getirilebilmektedir [28,29].



Şekil 2.2 AMX<sub>3</sub> kristallerinin perovskit yapısı açısından sınıflandırılması [28].

Şekil 2.2 dikkate alındığında, tolerans ve oktahedrik faktörler için belirlenen ölçütlere göre şu söylenebilir: Genel olarak halojen  $AMX_3$  kristallerinden tolerans faktörü 0,813 ile 1,107 değerleri arasında ve oktahedrik değerleri 0,414 ile 0,732 arasında olanlar perovskit yapı oluşturabilmektedir. Bu faktörlerin değerleri oksidik perovskitler için biraz farklıdır [28]. Bu çalışmanın nesnesi olan  $CsCdCl_3$  ve  $RbCdBr_3$  kristallerinin tolerans ve oktahedrik değerleri perovskit sınırları içindedir (Çizelge 2.2 ve Şekil 2.2).

Bu kristalleri incelerken kullanılabilir bir diğer parametre de kristali oluşturan bileşenler (iyonlar) arasındaki bağların iyoniklik derecesidir. Bir bağın iyoniklik derecesi (ID) aşağıdaki bağıntı ile verilir [30].

$$ID = \left[ 1 - \exp \left[ - (0.25) (\Delta EN_{XY})^2 \right] \right] \quad (2.3)$$

$$\Delta EN_{XY} = EN_X - EN_Y \quad (2.4)$$

Bu denklemdeki  $\Delta EN_{XY}$  iki atomun Pauling ölçeğindeki elektronegatiflikleri arasındaki farktır. Bu çalışmada büyütülen kristalleri oluşturan atomların elektronegatiflikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Bazı atomların Pauli ölçeğindeki elektronegatiflikleri.

|                                     | <b>Cs</b> | <b>Cd</b> | <b>Cl</b> | <b>Rb</b> | <b>Br</b> |
|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Pauli ölçeğindeki Elektronegatiflik | 0,79      | 1,69      | 3,16      | 0,82      | 2,96      |

Belli başlı halojen perovskitlerin sözü edilen tolerans ve oktahedrik faktörleri, iyonik yarıçapları ve bileşenleri arasındaki bağların denklem (2.3) kullanılarak hesaplanan iyoniklik dereceleri Çizelge 2.2’de listelenmiştir.

Çizelge 2.2’de verilen bazı  $AMX_3$  kristallerinin içerdiği iyonlar arasındaki bağların iyoniklik dereceleri karşılaştırıldığında A-X bağlarının iyonik,  $[MX_6]^{4-}$  oktahedralarını oluşturan M-X bağlarının ise kovalentten iyonikliğe dek değişim gösterdiği görülmektedir.

Bu çalışmada  $CsCdBr_3$  ve  $RbCdBr_3$  kristalleri ele alınmıştır. Bu kristallerin yapıları ve bazı optik özellikleri Çizelge 2.3’de verilmiştir.

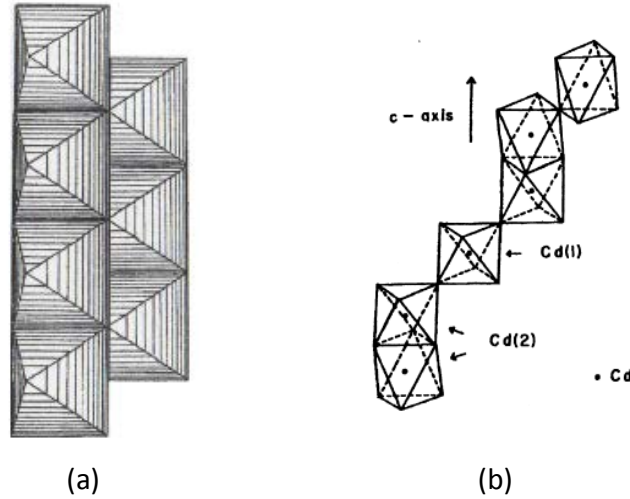
Çizelge 2.2 Seçilmiş bazı  $AMX_3$  kristallerinin tolerans ve oktahedrik faktörleri ile bu kristalleri oluşturan iyonların iyoniklik yarıçapları ve iyonları arasındaki bağların hesaplanan iyoniklik dereceleri.

| AMX <sub>3</sub><br>Kristalleri | r <sub>A</sub> (Å) | r <sub>B</sub> (Å) | r <sub>X</sub> (Å) | μ            | T            | iyoniklik derecesi |              |
|---------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------|--------------|--------------------|--------------|
|                                 |                    |                    |                    |              |              | A-X                | M-X          |
| CsNiCl <sub>3</sub>             | 1.88               | 0.69               | 1.81               | 0.381        | 1.044        | 0.754              | 0.323        |
| <b>CsCdCl<sub>3</sub></b>       | <b>1.88</b>        | <b>0.95</b>        | <b>1.81</b>        | <b>0.525</b> | <b>0.945</b> | <b>0.754</b>       | <b>0.417</b> |
| CsZnCl <sub>3</sub>             | 1.88               | 0.74               | 1.81               | 0.409        | 1.023        | 0.754              | 0.434        |
| CsMnCl <sub>3</sub>             | 1.88               | 0.83               | 1.81               | 0.459        | 0.988        | 0.754              | 0.477        |
| CsMgCl <sub>3</sub>             | 1.88               | 0.72               | 1.81               | 0.398        | 1.031        | 0.754              | 0.575        |
| CsNiBr <sub>3</sub>             | 1.88               | 0.69               | 1.96               | 0.352        | 1.025        | 0.692              | 0.241        |
| CsCdBr <sub>3</sub>             | 1.88               | 0.95               | 1.96               | 0.485        | 0.933        | 0.692              | 0.332        |
| CsZnBr <sub>3</sub>             | 1.88               | 0.74               | 1.96               | 0.378        | 1.006        | 0.692              | 0.349        |
| CsMnBr <sub>3</sub>             | 1.88               | 0.83               | 1.96               | 0.423        | 0.973        | 0.692              | 0.392        |
| CsMgBr <sub>3</sub>             | 1.88               | 0.72               | 1.96               | 0.367        | 1.013        | 0.692              | 0.494        |
| CsNiI <sub>3</sub>              | 1.88               | 0.69               | 2.2                | 0.314        | 0.998        | 0.583              | 0.131        |
| CsCdI <sub>3</sub>              | 1.88               | 0.95               | 2.2                | 0.432        | 0.916        | 0.583              | 0.209        |
| CsZnI <sub>3</sub>              | 1.88               | 0.74               | 2.2                | 0.336        | 0.988        | 0.583              | 0.225        |
| CsMnI <sub>3</sub>              | 1.88               | 0.83               | 2.2                | 0.377        | 0.952        | 0.583              | 0.265        |
| CsMgI <sub>3</sub>              | 1.88               | 0.72               | 2.2                | 0.327        | 0.988        | 0.583              | 0.366        |
| RbNiCl <sub>3</sub>             | 1.72               | 0.69               | 1.81               | 0.381        | 1.078        | 0.746              | 0.323        |
| RbCdCl <sub>3</sub>             | 1.72               | 0.95               | 1.81               | 0.525        | 0.976        | 0.746              | 0.417        |
| RbZnCl <sub>3</sub>             | 1.72               | 0.74               | 1.81               | 0.409        | 1.057        | 0.746              | 0.434        |
| RbMnCl <sub>3</sub>             | 1.72               | 0.83               | 1.81               | 0.459        | 1.021        | 0.746              | 0.477        |
| RbMgCl <sub>3</sub>             | 1.72               | 0.72               | 1.81               | 0.398        | 1.065        | 0.746              | 0.575        |
| RbNiBr <sub>3</sub>             | 1.72               | 0.69               | 1.96               | 0.352        | 0.982        | 0.682              | 0.241        |
| <b>RbCdBr<sub>3</sub></b>       | <b>1.72</b>        | <b>0.95</b>        | <b>1.96</b>        | <b>0.485</b> | <b>0.894</b> | <b>0.682</b>       | <b>0.332</b> |
| RbZnBr <sub>3</sub>             | 1.72               | 0.74               | 1.96               | 0.378        | 0.964        | 0.682              | 0.349        |
| RbMnBr <sub>3</sub>             | 1.72               | 0.83               | 1.96               | 0.424        | 0.933        | 0.682              | 0.392        |
| RbMgBr <sub>3</sub>             | 1.72               | 0.72               | 1.96               | 0.367        | 0.971        | 0.682              | 0.494        |
| RbNiI <sub>3</sub>              | 1.72               | 0.69               | 2.2                | 0.314        | 0.959        | 0.571              | 0.131        |
| RbCdI <sub>3</sub>              | 1.72               | 0.95               | 2.2                | 0.432        | 0.879        | 0.571              | 0.209        |
| RbZnI <sub>3</sub>              | 1.72               | 0.74               | 2.2                | 0.336        | 0.943        | 0.571              | 0.225        |
| RbMnI <sub>3</sub>              | 1.72               | 0.83               | 2.2                | 0.377        | 0.915        | 0.571              | 0.265        |
| RbMgI <sub>3</sub>              | 1.72               | 0.72               | 2.2                | 0.327        | 0.949        | 0.571              | 0.366        |

Çizelge 2.3 Büyütülen kristallerin kristal yapıları ve optik özellikleri.

| Kristaller          | Birim hücredeki molekül Sayısı | Simetri (LokalSimetri)  | Örgü Sabitleri                         | Birimhücre Hacmi | Yoğunluk (DolulukOranı) | Erime Sıcaklığı  |
|---------------------|--------------------------------|---|--|------------------|-------------------------|--|
| CsCdCl <sub>3</sub> | 6 molekül [31]                 | D <sup>4</sup> <sub>6h</sub> (P6 <sub>3</sub> /mmc)<br>(D <sub>3d</sub> ,C <sub>3v</sub> ) [17] | a=b=7,418Å,<br>c=18,39Å [32]           | 1011,94          | 0,58                    | CsCl(645°C)<br>CdCl <sub>2</sub> (568°C)<br>~680°C<br>(bu çalışmada) |
| RbCdBr <sub>3</sub> | 4 molekül                      | D <sup>16</sup> <sub>2h</sub> (Pnma)<br>(D <sub>2h</sub> ) [33]                                 | a=9,436Å<br>b=4,202Å<br>c=15,607Å [33] | 618,82           | 0,64                    | RbBr(693°C)<br>CdBr <sub>2</sub> (568°C)<br>~810°C<br>(bu çalışmada) |

RbCdBr<sub>3</sub> kristali [CdBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedralarından oluşmaktadır. Şekil 2.3a'da görüldüğü gibi, bu oktahedraların merkezinde bir Cd<sup>2+</sup> iyonu ve onu çevreleyen 6 Br<sup>-</sup> iyonu bulunmaktadır. Cd ile Br arasındaki bağ kovalent, Rb-Br bağı ise iyonik özelliindedir. Bu kristaldeki [CdBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedraları kenar bağlaşımlı olarak dizilmişlerdir ve tek bir merkezde yerleşen Cd<sup>2+</sup> iyonlarının lokal simetrisi D<sub>2h</sub>'dir.



Şekil 2.3 (a) RbCdBr<sub>3</sub> [27], (b) CsCdCl<sub>3</sub> [17] kristalinin yapısı.

CsCdCl<sub>3</sub> kristali [CdCl<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedralarından oluşmaktadır. Bu oktahedraların merkezinde bir Cd<sup>2+</sup> iyonu ve onu çevreleyen 6 Cl<sup>-</sup> iyonu bulunmaktadır. Cd ile Cl arasındaki bağ kovalent, Cs-Br bağı ise iyonik özelliindedir. Bu kristalde; RbCdBr<sub>3</sub> kristalinden farklı olarak, [CdBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedraları hem köşe, hem de yüzey bağlaşımlı

olarak dizildiğinden  $Cd^{2+}$  iyonları  $D_{3d}$  ve  $C_{3v}$  simetrilerine sahip iki farklı merkez oluşturmaktadır (Şekil 2.3b).

## 2.2 Kristal Büyütme Yöntemleri

Kristallerin endüstriyel üretimi 1902 yılında A.Vernuil'in flamefusion büyütme yöntemi ile erime sıcaklığı  $2000^{\circ}C$  nin üzerinde olan yakut ve safir'i ilk kez tek kristal olarak büyütmesi ile başlamıştır [34].

Çeşitli kristal büyütme yöntemleri vardır. Czochralski, Bölgesel Isıtmalı kristal büyütme, Epitaksiyel (Buharlaştırma, Moleküler Demet vb.), Verneuil ve Bridgman-Stockbarger yöntemleri bunlardan bazılarıdır. Bu yöntemlerin ayrıntıları kristal büyütme ile ilgili kitaplarda verilmiştir [34,35]. Bu çalışmada incelenen kristaller, Bridgman-Stockbarger yöntemi ile büyütülmüştür.

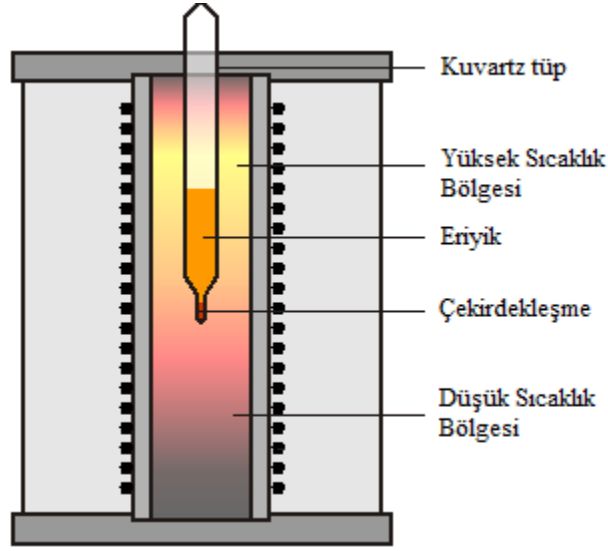
### 2.2.1 Bridgman-Stockbarger Yöntemi

Bu yöntemde kristali yapılmak istenilen malzeme bir tüp içerisine konularak vakum altında veya gerektiğinde düşük basınçta ham madde bileşenlerinden birinin gazı ilave edilerek bu tüp kapatılır. Kapatılan tüp bir fırın içerisinde sıcak bölgeden soğuk bölgeye doğru, belirli bir sıcaklık gradyentinden yatay/dikey olarak çekilir (Şekil 2.4). Fırın içerisinde, kristalin erime sıcaklığının sağlandığı konumda, tüpün uç kısmında çekirdeklenme başlar. Tüpün ilerlemesi ile bu uçtan itibaren kristalleşme devam eder ve böylece kristal büyütülmüş olur. Kristalin son formunu kabın şekli belirler. Bu yöntemde kristalleşecek malzemenin içinde bulunduğu kap, fırın içinde hareket ettirilebileceği gibi bu kap sabit tutulup ısıtıcılar da hareket ettirilebilir.

Bridgman metodunda olduğu gibi ilk kristal çekirdeği kullanılmayan bazı kristallerin, büyütülmesinde özel boyun veya sivriltilmiş uç aracılığı ile çekirdekleşmeye yardımcı olunabilmektedir.

Bu çalışmada kullanılan bütün kristaller bu yöntemle İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik bölümünde bulunan Crystalox marka kristal büyütme fırınında büyütülmüştür. Bu fırın üç ısıtma bölgesidir. Kristalin büyütüldüğü tüpü, fırın içerisinde hassas bir şekilde hareket ettiren, bilya yataklı bir sisteme sahiptir. Ayrıca fırın içerisindeki tüpün ucuna yerleştirilebilen ek bir termo çift ile sıcaklığı ve de belirlenen hatlarda hareketi kontrol eden bir elektronik sistemden oluşmaktadır.

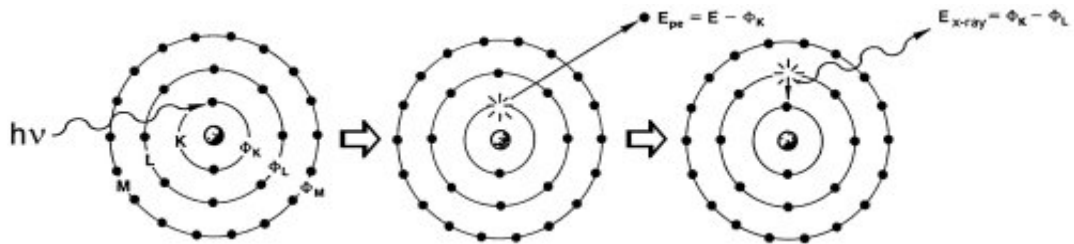
Kristal büyütme konusunda bize laboratuvarını kullanma olanağı sunan sayın Prof.Dr. Gönül Özen'e teşekkür ederim.



Şekil 2.4 Bridgman-Stockbarger yönteminin şematik gösterimi [36].

### 2.3 X ışını Floresansı (XRF) Yöntemi

XRF ölçümünün temeli, malzeme üzerine gönderilen çok küçük alanlı X ışını demeti yardımıyla numune yapısındaki atomların karakteristik X ışınını elde etmeye dayanır. Malzeme üzerine gönderilen X ışınları, atomlarla etkileşerek iç yörüngelerden elektronlar koparır. Kopan elektronların yerinde oluşan boşluklar bir üst yörüngedeki elektronlar tarafından doldurulurken X ışının floresansı gerçekleşir. Şekil 2.5'de X ışınlarının malzeme ile etkileşmesi ile oluşan süreçler gösterilmektedir. Yayınlanan X ışının enerjisi, en iç yörüngedeki elektronun bağlanma enerjisine bağlıdır. Her atomun enerji seviyeleri farklı olduğundan, XRF ölçüm yöntemi kullanılarak malzemedeki yayınlanan karakteristik X ışını spektrumları incelenip, numunenin küçük alanlı bölgelerinin (1-2  $\mu\text{m}$ ) kompozisyonu ve malzemedeki katkı atomlarının konsantrasyonu hakkında bilgi elde etmek mümkündür.



Şekil 2.5 X ışınlarının bir atom ile etkileşmesi sırasında atom kabuklarında oluşan süreçlerin gösterilmesi (a) X ışını enerjisinin soğurulması, (b) serbest elektronun dışarıya atılması, (c) karakteristik  $K_{\alpha}$  ışınının oluşması.

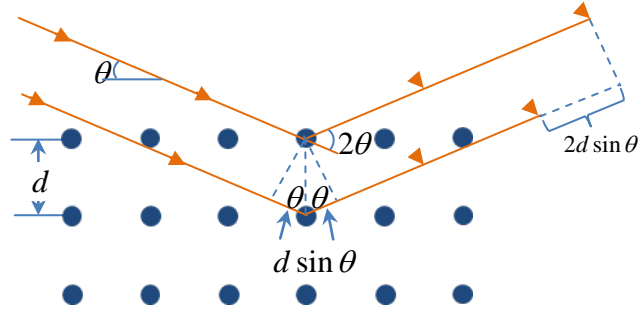
## 2.4 X ışını Kırınımı (XRD) Yöntemi

X ışını kırınım yöntemi, malzemenin yapısının belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden biridir. Diğer elektromanyetik ışın türlerinde olduğu gibi, X ışınının elektrik alan vektörüyle, ışının içinden geçtiği malzemenin atomları arasındaki etkileşme sonucu; malzemenin her düzleminde, malzemeye gönderilen X ışınlarının bir miktarı yansır ya da saçılır. Yansıyan dalgalar numune dışında bir yerde çok sayıda sabit aralıklı dalga kaynaklarının girişimi olarak üst üste biner (Şekil 2.6).

Buna göre, örgünün atomik tabakalarından yansıyan ışınlar arasındaki yapıcı girişim şartı,

$$2d \sin \theta = m\lambda \quad (2.5)$$

bağıntısı ile verilir. Buna Bragg şartı denilir. Burada  $\lambda$  kristal örgüsüne düşen x-ışınının dalga boyu,  $\theta$  örgüye düşen x-ışınları ile örgünün yüzeyi arasındaki açı,  $d$  kristaldeki düzeyler arası uzaklık ve  $m$  yansıma derecesidir.



Şekil 2.6 X ışınlarının atomik düzeylerden yansımasının şematik gösterimi.

Bu çalışmada büyütülen kristallerin XRD ölçümleri alınarak elde edilen spektrumlar literatür ile karşılaştırılmıştır. Kristal yapısı düzgün olmayan kristaller tekrar büyütülmüştür.

## 2.5 Bazı Optik Spektroskopik Kavramlar

### 2.5.1 Işık Madde Etkileşimi

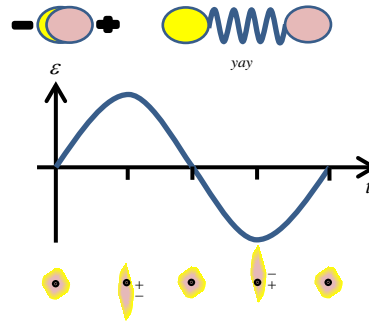
Optik Spektroskopi, elektromanyetik ışımının madde tarafından saçılması, yansıtılması, soğrulması veya salınması ile ilgilenen bir bilim dalı olarak tanımlanır. Bir malzemedeki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında soğrulan veya yayımlanan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve ölçüm sonuçlarının analiz edilmesi tekniğine dayanır.



Elektromagnetik spektrum; düşük enerjili radyo dalgalarından, en yüksek enerjili gama ışınlarına kadar uzanan geniş bir spektral aralığa sahiptir. Her spektral bölgenin frekans değerleri farklı mertebede olduğu için, ışığın malzeme ile etkileşmesi de çok farklı olmaktadır. Örneğin; Mössbauer spektroskopisinde atomun çekirdeğini uyarmak için yüksek enerjili  $\gamma$  ışınları kullanılırken optik spektroskopide elektronik, dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri incelemek için, dalgaboyu 200-3000 nm aralığında olan UV-VIS-IR bölgeye karşılık gelen elektromagnetik ışıma kullanılır.

Elektromagnetik ışımının madde ile etkileşimi klasik ve kuantum mekaniksel olmak üzere iki model kullanılarak incelenebilmektedir.

Klasik model, sönümlü harmonik osilatör modeli olarak da adlandırılır. Bu modelde gelen ışımının,  $q$  yüklü bir parçacık ile etkileşmesi sonucu, parçacık  $qE$  kadarlık bir kuvvete maruz kalır ve böylece başlangıçta çakışık olan + ve - yük merkezleri polarizasyon etkisi ile birbirinden bir miktar ayrılır (Şekil 2.7) [37].



Şekil 2.7 Sönümlü harmonik osilatör modeli.

Gelen ışığın elektrik alanı,

$$E = E_0 e^{i\omega t} \quad (2.6)$$

olmak üzere, harmonik salıncının denklemini,

$$m\ddot{x} + b\dot{x} + kx = qE_0 e^{i\omega t} \quad (2.7)$$

bağıntısı ile verilir. Bu diferansiyel denklem çözüldüğünde,

$$x = \frac{qE_0 e^{i\omega t}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (2.8)$$

olur. Burada  $\gamma$  sönüm sabiti ( $\gamma = b/m$ ) ve  $\omega_0$  öz titreşimin frekansıdır ( $\omega_0^2 = k/m$ ). Bu durumda  $q$  yükünün zorlanmış salınımı sonucu oluşan dipol momentini;

$$p = qx = \frac{q^2 E_0 e^{i\omega t}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (2.9)$$

şeklinde elde edilir.

Birim hacimde N tane osilatör olduğunda dipol momentlerinin toplamı,

$$P = Nqx \quad (2.10)$$

olur.

Ayrıca Maxwell denklemleri kullanılarak dipol momentinin dielektrik katsayısı ( $\epsilon_0$ ) ve ortamın elektriksel duygunluğuna ( $\chi$ ) bağlı ifadesi;

$$P = \epsilon_0(\epsilon - 1)E = \epsilon_0\chi E \quad (2.11)$$

bağıntısı ile verilir.

Bağıl dielektrik sabiti ile kırılma indisi arasındaki ilişki,

$$n = \sqrt{\epsilon_r} = \sqrt{\epsilon/\epsilon_0} \quad (2.12)$$

şeklinde dir. Eşitlik (2.8) ve (2.12) birlikte çözüldüğünde kırılma indisi;

$$n^2 = 1 + \frac{Nq^2}{m\epsilon_0(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (2.13)$$

şeklinde ifade edilir.

$$\chi = \frac{NQ^2}{\epsilon_0(\omega_0^2 - \omega^2 + i\sigma\omega)} = \chi' + i\chi'' \quad (2.14)$$

Diğer taraftan;  $k = \omega/c$  olarak tanımlandığından, duygunlukla ( $\epsilon$ ) şu şekilde ilişkilidir.

$$k = \frac{\omega}{c} = \omega\sqrt{\epsilon\mu_0} = \frac{\omega}{c_0}\sqrt{(1 + \chi)} \quad (2.15)$$

$$k = k_0\sqrt{(1 + \chi)} = k_0\sqrt{1 + \chi' + i\chi''} = \beta - i\frac{1}{2}\alpha \quad (2.16)$$

Ortamda ilerleyen bir düzlem dalga " $\exp(-ik \cdot z)$ " ele alındığında,

$$\exp(-ik \cdot z) = \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha \cdot z\right) \cdot \exp(-i\beta \cdot z) \quad (2.17)$$

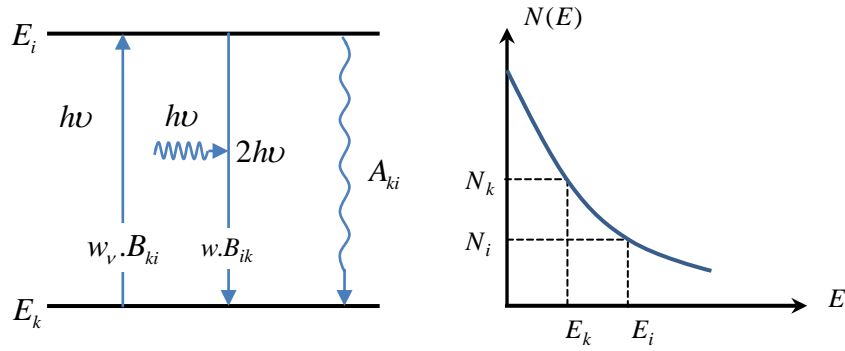
Bu bağıntıdaki  $\exp\left(-\frac{1}{2}\alpha \cdot z\right)$  soğurma terimidir ve  $I \propto |\exp(-ik \cdot z)| \propto \exp(-\alpha \cdot z)$  şeklindedir.

Görüldüğü gibi bu model soğurma ve dispersiyonu iyi bir şekilde açıklayabilmektedir. Ancak emisyon, Einstein modeli ile daha iyi açıklanabilmektedir.

Bu modele göre;  $E_i$  ve  $E_k$  enerji seviyelerine sahip atom / molekül elektromagnetik bir radyasyon alanına getirildiğinde,  $\omega$  frekanslı ışık

$$\hbar\omega = E_k - E_i \quad (2.18)$$

şartını yerine getirirse soğurma gerçekleşir (Şekil 2.8). Soğurma veya emisyon spektrumları mümkün olan tüm  $\omega$  frekanslı geçişleri içermez. Herhangi iki seviye arasındaki olası geçişler, geçiş kuralları ile belirlenir [38].



Şekil 2.8 (a) İki seviyeli bir sistemde soğurma, kendiliğinden ve uyarılmış emisyon. (b) Termal populasyon dağılımı [38].

$\langle k |$  seviyesindeki  $E_k$  enerjili bir foton, spektral enerji yoğunluğu  $\omega_\nu(\nu)$  olan bir elektromagnetik radyasyon alanına girerse  $h\nu$  enerjili bir foton soğrulur ve atom daha yüksek enerjili  $E_i$  seviyesine uyarılmış olur.

$$E_i = E_k + h\nu \quad (2.19)$$

Bir atom/molekülün 1 saniyede 1 foton soğurma olasılığı molekülün bulunduğu yerdeki fotonların sayısı ile, yani ışınım alanının spektral enerji yoğunluğu  $\omega_\nu(\nu) = n(\nu)h\nu$  ile orantılıdır.

$$\frac{dP_{ki}^{abs}}{dt} = B_{ki} \omega_\nu(\nu) \quad (2.20)$$

Bu bağıntıdaki orantı katsayısı  $B_{ki}$  soğurma için Einstein katsayısıdır. Her bir soğurma olayı ışıma alanının öz titreşimindeki foton doluluk sayısını 1 azaltır. Benzer olarak ışıma alanı, molekülü  $E_i$  uyarılmış durumundan bir foton yayarak  $E_k$  durumuna getirebilir. Buna *uyarılmış emisyon* denir. Bu, söz konusu geçişin frekansına sahip fotonların sayısını 1 artırır. Yani uyarılmış foton uyaran foton ile aynı modda yayılır. Bir molekülün 1 saniyede 1 foton yayma olasılığı,

$$\frac{dP_{ki}^{u.em}}{dt} = B_{ik} \omega_\nu(\nu) \quad (2.21)$$

Bu bağıntıdaki orantı katsayısı  $B_{ik}$  uyarılmış emisyon için Einstein katsayısıdır.

Uyarılmış bir molekül / atom enerjisini bir ışıma alanı olmadan kendiliğinden de çevresine yayabilir. Bu olaya *kendiliğinden emisyon* adı verilir. Kendiliğinden yayılmış foton herhangi bir moddaki foton sayısını 1 artırır. Uyarılmış emisyondan farklı olarak, bu süreçte yayınlanan fotonun,  $\vec{k}$  vektörü herhangi bir yöndedir (modu belirleyen  $\vec{k}$  vektörüdür).

Bir atom / molekül tarafından kendiliğinden saniyede bir foton yayınlanma olasılığı dış alandan bağımsız olup sadece molekülün yapısına ( $\langle i|$  ve  $\langle k|$  seviyelerinin dalga fonksiyonlarına) bağlıdır.

$$\frac{dP_{ik}^{k.em}}{dt} = A_{ik} \quad (2.22)$$

Bu bağıntıdaki orantı katsayısı  $A_{ik}$  kendiliğinden emisyon için Einstein katsayısıdır. Sözü edilen bu süreçler şematik olarak Şekil 2.5'de verilmiştir.

Spektral enerji yoğunluğu  $\omega_\nu(\nu)$  olan bir ışıma alanında birim hacimde  $E_i$  durumunda  $N_i$  atom,  $E_k$  durumunda ise  $N_k$  tane atom olsun. Denge durumunda toplam soğurma oranı (birim hacim başına saniyede soğrulan foton sayısı) toplam emisyon oranına eşit olmalıdır.

$$B_{ki} \omega_\nu(\nu) N_k = B_{ik} \omega_\nu(\nu) N_i + A_{ik} N_i \quad (2.23)$$

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{B_{ki} \omega_\nu(\nu)}{A_{ik} + B_{ik} \omega_\nu(\nu)} \quad (2.24)$$

Termik dengede  $N_i/N_k$  oranı Boltzman dağılımına uyar.

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{g_i}{g_k} e^{(E_i - E_k)/kT} = \frac{g_i}{g_k} e^{-h\nu/kT} \quad (2.25)$$

Burada  $g$ , E enerjili durumun istatistiksel ağırlık faktörü  $g = 2J + 1$ , J ise toplam açısal momentum kuantum sayısıdır. Eşitlik (2.25), (2.24)'de yerine konulursa  $\omega_\nu(\nu)$ ;

$$\omega_\nu(\nu) = \frac{A_{ik}/B_{ik}}{(g_i/g_k)(B_{ik}/B_{ki})(e^{h\nu/kT} - 1)} \quad (2.26)$$

Şeklinde ortaya çıkar.

Termal ışıma alanının spektral enerji yoğunluğu, aynı zamanda Planck formülü ile de tanımlanır.

$$\omega_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{(e^{h\nu/kT} - 1)} \quad (2.27)$$

(2.26) ve (2.27) eşitliklerinin her ikisi de bütün  $\nu$  frekansları ve herhangi bir sıcaklık için geçerli olduğundan,

$$\frac{g_i}{g_k} = \frac{B_{ki}}{B_{ik}} \quad (2.28a)$$

ve

$$\frac{A_{ik}}{B_{ik}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad (2.28b)$$

bağıntıları elde edilir.

Eşitlik (2.28a)'ya göre her iki seviyenin de istatistiksel ağırlık faktörleri eşit olduğunda uyarılmış emisyon ve soğurma olasılıkları eşit olur. (2.28b) eşitliği yeniden düzenlendiğinde,

$$\frac{A_{ik}}{8\pi\nu^2/c^3} = h\nu \cdot B_{ik} \quad (2.29)$$

olur. Bu bağıntıdaki  $8\pi\nu^2/c^3$  değeri belirli bir frekans aralığında birim hacimdeki mod sayısıdır. Bu bağıntıya göre; ortalama olarak mod başına bir foton içeren radyasyon alanında kendiliğinden ve uyarılmış emisyon olasılıkları eşittir.

Eğer radyasyon alanında her mod başına ortalama  $n$  foton varsa;

$$\frac{P_{ik}^{u.em}}{P_{ik}^{k.em}} = \frac{B_{ik} nh\nu}{A_{ik} c^3 / 8\pi\nu^2} = n \quad (2.30)$$

olur. Yani  $P_{ik}^{u.em} / P_{ik}^{k.em}$  oranı, mod başına foton sayısına eşit olur [38].

Sonuç olarak elde edilen bu bağıntılar ile, dejenere ve dejenere olmayan atomik seviyeler arasındaki soğurma, kendiliğinden ve uyarılmış emisyon süreçleri açıklanabilmektedir. Ancak geçiş olasılıkları ve geçiş kuralları açıklanamamaktadır. Bunun için kuantum mekaniksel yaklaşım gereklidir.

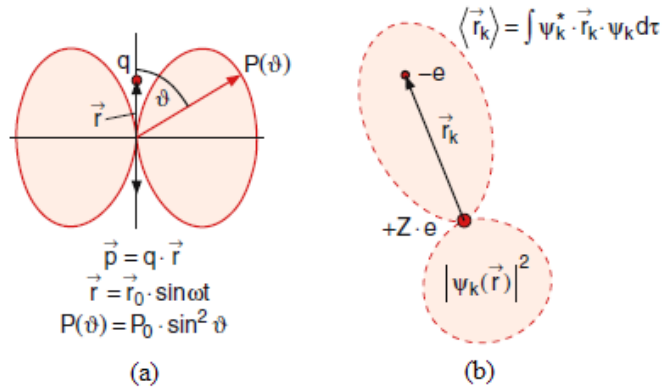
Geçiş olasılıkları ve matris elemanları ile ifade edilen kuantum mekaniksel yaklaşım arasındaki ilişki klasik osilatör modeli aracılığı ile şu şekilde açıklanabilmektedir. Bir harmonik osilatörün elektrik dipol momentini;

$$p = qr = p_0 \sin \omega t \quad (2.31)$$

ve yayımlanan elektromagnetik radyasyonun ortalama gücü;

$$\bar{P} = \frac{2}{3} \frac{\bar{p}^2 \omega^4}{4\pi\epsilon_0 c^3} \quad (2.32)$$

bağıntısı ile verilir. Burada  $\bar{p}^2 = \frac{1}{2} p_0^2$  şeklindedir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 (a) Klasik olarak salınan bir elektrik dipolün uzaysal karakteristiği, (b)  $\psi_k$  dalga fonksiyonuyla tanımlanan  $|k\rangle$  seviyesinin dipol momentinin beklenen değeri [38].

Herhangi bir kuantum seviyesindeki elektronun elektrik dipol momentinin beklenen değeri,

$$\langle p \rangle = e \langle r \rangle = e \int \psi_i^* r \psi_i d\tau \quad (2.33)$$

şeklindedir. Burada  $d\tau$  ( $d\tau = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$ ) küresel koordinatlarda hacim elemanıdır.

Bir  $E_i$  seviyesinden  $E_k$  seviyesine geçiş olasılığı her iki seviyenin de  $\psi_i$  ve  $\psi_k$  dalga fonksiyonlarına bağlıdır. Bu nedenle beklenen değer geçiş dipol momentini ( $M_{ik} = \langle P_{ik} \rangle$ ) olarak adlandırılır.

$$M_{ik} = e \int \psi_i^* r \psi_k d\tau \quad (2.34)$$

Bu bağıntıdaki  $i$  ve  $k$  her seviyenin dört kuantum sayısını temsil etmektedir.

Klasik  $(\bar{p})^2$  değeri, kuantum mekaniksel ifade ile yer değiştirdiğinde,

$$\frac{1}{2} (|M_{ik}| + |M_{ki}|)^2 = 2|M_{ik}|^2 \quad (2.35)$$

şeklinde olur ve  $\langle i | \rightarrow \langle k |$  geçişi sırasında yayımlanan ortalama radyasyon gücü denklem (2.32)'de verilen klasik ifadeye eşdeğer olarak aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\langle P_{ik} \rangle = \frac{4}{3} \frac{\omega_{ik}^4}{4\pi\epsilon_0 c^3} |M_{ik}|^2 \quad (2.36)$$

$N_i$  tane atoma sahip bir  $i$  seviyesinden bir  $k$  seviyesine geçiş sırasında yayımlanan ortalama ışınma gücü şu şekilde verilir.

$$\langle P \rangle = N_i \langle P_{ik} \rangle \quad (2.37)$$

Kendiliğinden emisyon için Einstein katsayısı ( $A_{ik}$ ) kullanıldığında,  $\langle i | \rightarrow \langle k |$  geçişi sırasında yayımlanan ortalama ışınma gücü,

$$\langle P \rangle = N_i A_{ik} h\nu_{ik} = N_i A_{ik} \hbar\omega_{ik} \quad (2.38)$$

olur. Eşitlik (2.36) ve (2.38) karşılaştırıldığında Einstein katsayısı ( $A_{ik}$ ) ve geçiş dipol momentini ( $M_{ik}$ ) arasındaki ilişki,

$$A_{ik} = \frac{2}{3} \frac{\omega_{ik}^3}{\epsilon_0 \hbar c^3} |M_{ik}|^2 \quad (2.39)$$

şeklinde ortaya çıkar. Uyarılmış emisyon için Einstein katsayısı ( $B_{ik}$ ) ve  $M_{ik}$  arasındaki ilişki ise eşitlik (2.28b)'ye göre

$$B_{ik} = \frac{2\pi^2}{3\varepsilon_0 h^2} |M_{ik}|^2 \quad (2.40)$$

şeklindedir.

Böylece; eğer her iki seviyenin dalga fonksiyonları biliniyor ise; kendiliğinden geçiş olasılığı ( $A_{ik}$ ) ve  $N_i$  tane atoma sahip bir  $i$  seviyesinden  $k$  seviyesine geçişte yayınlanan radyasyon gücü, bu elde edilen bağıntılar ile hesaplanabilmektedir.

Herhangi bir  $i$  seviyesi ile  $k = 1,2,3,\dots,n$  seviyeleri arasındaki tüm olası geçişler için,  $M_{ik}$  beklenen değeri  $n \times n$  matrisi ile ifade edilir. Bu nedenle  $M_{ik}$ , matris elemanı olarak adlandırılır. Eğer bu matris elemanlarından bazıları sıfır ise, bu durum sözü edilen seviyeler arasındaki geçişin yasaklı olduğu anlamına gelmektedir.

### Geçiş Olasılığı

Kendiliğinden emisyon için geçiş olasılığı dış radyasyon alanından bağımsız olup sadece her iki seviyenin dalga fonksiyonlarına bağlıdır. Uyarılmış süreçler ise gelen radyasyonun spektral enerji yoğunluğuna da  $\omega_\omega(\omega)$  bağlıdır.

Elektromagnetik dalga  $E = E_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$  şeklinde tanımlandığında;  $h\omega$  enerjili bir fotonun soğrulması sonucu,  $k$  seviyesinden  $i$  seviyesine geçiş olasılığının kuantum mekaniksel ifadesi;

$$\frac{dP_{ki}}{dt} = \frac{\pi e^2}{h^2} \left| \int \psi_k^* E_0 \cdot r \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_i d\tau \right|^2 \quad (2.41)$$

bağıntısı ile verilir. Burada dipol yaklaşımı nedeniyle  $\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$  olur ( $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \approx 1$ ).

$$\frac{dP_{ki}}{dt} = \frac{\pi e^2}{h^2} E_0^2 \left| \int \psi_k^* \varepsilon \cdot r \psi_i d\tau \right|^2 \quad (2.42)$$

Buradaki  $\hat{\varepsilon} = \vec{E}_0 / |\vec{E}_0|$  elektrik alan yönündeki birim vektördür. Eşitlik (2.41)  $E_0 \cdot r$  skaler çarpımına bağlı olarak  $P_{ki}$  geçiş olasılığını verir. Radyasyon alanı izotropik olduğundan  $E_0 \cdot r$  skaler çarpımı için her yön üzerinden ortalama alınabilir. Bu durumda ortalama dipol momenti,  $\langle |\varepsilon_x x|^2 \rangle = \langle |\varepsilon_y y|^2 \rangle = \langle |\varepsilon_z z|^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle |\varepsilon \cdot r|^2 \rangle$  olur.



$$\langle |M_{ik}|^2 \rangle \propto \langle |\varepsilon \cdot r|^2 \rangle = \frac{1}{3} |r|^2 \quad (2.43)$$

Spektral enerji yoğunluğu ile  $E$  alanı arasındaki ilişki  $\omega = \varepsilon_0 |E|^2$  olduğundan, izotropik radyasyon alanı için geçiş olasılığı;

$$\frac{dP_{ki}}{dt} = \frac{\pi e^2}{3\varepsilon_0 h^2} \left| \int \psi_k^* \hat{\varepsilon} \cdot r \psi_i d\tau \right|^2 \omega_\nu(\nu) \quad (2.44)$$

Bu sonuç eşitlik (2.20) ile karşılaştırıldığında soğurma için Einstein katsayısı

$$B_{ki} = \frac{2\pi e^2}{3\varepsilon_0 h^2} \left| \int \psi_k^* r \psi_i d\tau \right|^2 \quad (2.45)$$

şeklindedir.

### Seçim Kuralları

Atomik spektrumlarda görülen ve enerji korunumuna uyan her geçiş mümkün değildir. Bir geçişin izinli olması için enerji korunumunun yanında açısal momentum korunumunun ve simetri kurallarının da dikkate alınması gerekmektedir. Bütün bu koşullar geçiş matris elemanı içerisinde yer almaktadır. Kendiliğinden emisyon için  $\langle i | \rightarrow \langle k |$  geçişi izinli ise dipol matris elemanı ( $M_{ik}$ ) sıfır değildir.

$$M_{ik} = e \int \psi_i^* r \psi_k d\tau \quad (2.46)$$

Bu durumda, dipol matris elemanının en az bir bileşeninin sıfırdan farklı olması gerekmektedir.

$$\begin{aligned} (M_{ik})_x &= e \int \psi_i^* x \psi_k d\tau \\ (M_{ik})_y &= e \int \psi_i^* y \psi_k d\tau \\ (M_{ik})_z &= e \int \psi_i^* z \psi_k d\tau \end{aligned} \quad (2.47)$$

Bu durumu H atomu için gösterecek olursak, hidrojenik dalga fonksiyonları;

$$\psi_{n,l,m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot R_{n,l}(r) \Theta_m^l(\vartheta) e^{im\varphi} \quad (2.48)$$

bağıntısı ile verilir.

$E$  alan vektörü  $E = (0,0,E_0)$  olan lineer polarize bir ışık, atom ile etkileştiğinde matris elemanının  $z$  bileşeni sıfırdan farklı olacağından aşağıdaki bağıntıda verilen üç faktör de sıfırdan farklı olmalıdır.

$$(M_{ik})_z = \frac{1}{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} R_i R_k r^3 dr \times \int_{\vartheta=0}^{\pi} \Theta_{m_k}^{l_k} \Theta_{m_i}^{l_i} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta \times \int_{\varphi=0}^{2\pi} e^{i(m_k - m_i)\varphi} d\varphi \quad (2.49)$$

$z$  yönünde ilerleyen dairesel polarize ışık için, dipol matris elemanının  $x$  ve  $y$  bileşenleri geçiş olasılığına katkıda bulunabilirler. Elektrik alan vektörü; dairesel polarize ışık için  $(\sigma^+)$   $E^+ = E_x + iE_y$  ve  $(\sigma^-)$   $E^+ = E_x - iE_y$  şeklinde verilir. Burada  $\hat{\varepsilon} \cdot \vec{r} = \varepsilon_x \pm i\varepsilon_y$ 'dir. Bu durumda matris elemanlarının lineer kombinasyonu eşitlik (2.50a) ve (2.50b)'de belirtilen  $(M_{ik})_x \pm i(M_{ik})_y$  geçiş olasılığını verir.

$$(M_{ik})_x + i(M_{ik})_y = \frac{1}{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} R_i R_k r^3 dr \times \int_{\vartheta=0}^{\pi} \Theta_{m_i}^{l_i} \Theta_{m_k}^{l_k} \sin^2 \vartheta d\vartheta \times \int_{\varphi=0}^{2\pi} e^{i(m_k - m_i + 1)\varphi} d\varphi \quad (2.50a)$$

$$(M_{ik})_x - i(M_{ik})_y = \frac{1}{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} R_i R_k r^3 dr \times \int_{\vartheta=0}^{\pi} \Theta_{m_i}^{l_i} \Theta_{m_k}^{l_k} \sin^2 \vartheta d\vartheta \times \int_{\varphi=0}^{2\pi} e^{i(m_k - m_i - 1)\varphi} d\varphi \quad (2.50b)$$

Sonuç olarak bir  $i$  seviyesinden  $k$  seviyesine geçişin mümkün olabilmesi; lineer polarize ışık için  $\Delta m = m_i - m_k = 0$  koşulunun sağlanmasına bağlıdır. Ancak bu durumda  $(M_{ik})_z$  sıfırdan farklı olmaktadır. Dairesel polarize ışık için ise,  $m_k = m_i - 1$  olduğunda  $(M_{ik})_x + i(M_{ik})_y \neq 0$  ve  $m_k = m_i + 1$  olduğunda  $(M_{ik})_x - i(M_{ik})_y \neq 0$  olur (2.50a) ve (2.50b). Yani magnetik kuantum sayısı  $\Delta m = \pm 1$  değerlerini alabilir.

Yörünge açısal kuantum sayısı ( $l$ ) ise,  $\int_{\vartheta=0}^{\pi} \Theta_{m_k}^{l_k} \Theta_{m_i}^{l_i} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta$  ve  $\int_{\vartheta=0}^{\pi} \Theta_{m_i}^{l_i} \Theta_{m_k}^{l_k} \sin^2 \vartheta d\vartheta$

integrallerinin sıfırdan farklı olması gerektiğinden geçişin gerçekleşmesi için  $\Delta l = l_k - l_i = \pm 1$  şartı sağlanmalıdır [38].

## 2.5.2 Soğurma Spektroskopisi

Belirli bir kalınlıktaki malzeme üzerine gönderilen ışık, şiddetinde azalmaya uğrayarak dışarı çıkar. Yapılan deneylerde  $dx$  kalınlığındaki malzeme üzerine gönderilen ışığın şiddetindeki azalma  $dI$ ,

$$dI = -\alpha \cdot I \cdot dx \quad (2.51)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada,  $\alpha$  malzemenin soğurma katsayısıdır. Bu bağıntı integre edildiğinde,  $x$  kalınlığında bir ortama gelen ışık şiddetindeki ( $I_0$ ) üstel azalma Lambert-Beer yasası olarak da bilinen

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.52)$$

bağıntısını verir.

Soğurma sürecini mikroskopik ölçekte incelemek için; iki enerji seviyesine sahip, temel ve uyarılmış seviyedeki populasyon yoğunluklarının (birim hacimdeki atom sayıları) sırasıyla  $N$  ve  $N'$  olduğu bir kuantum sistemi ele alındığında, bu sistem için soğurma katsayısı;

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu)(N - N') \quad (2.53)$$

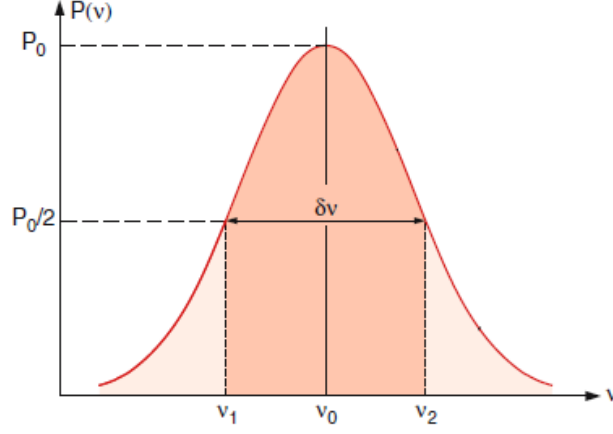
bağıntısı ile ifade edilir. Burada  $\sigma(\nu)$  geçiş kesiti olarak adlandırılır ve sistemin  $\nu$  frekanslı gelen ışığı soğurma yeteneğidir. Gelen ışık şiddetinin düşük olduğu soğurma deneylerinde  $N \gg N'$  olduğunda yukarıdaki bağıntı

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu)N \quad (2.54)$$

şeklinde yazılabilir. Görüldüğü gibi soğurma katsayısı  $\alpha$ , soğrulan atomların yoğunluğu ile orantılıdır. Geçiş kesiti ise temel ve uyarılmış durumların özfonksiyonlarının sırasıyla  $\psi_f$  ve  $\psi_i$  olduğu iki enerji seviyeli sistemin  $\langle \psi_f | H | \psi_i \rangle$  matris elemanı ile ilişkilidir. Burada  $H$  gelen ışığın malzeme ile etkileşme hamiltonyenidir.

İki seviyeli bir sistemde beklenen soğurma spektrumu  $\nu_0$  frekanslı bir delta fonksiyonu şeklindedir. Denklem (2.18)'den anlaşıldığı gibi gerçekte tek bir monokromatik çizgi şeklinde değildir. Ancak çizgi genişliğine etki eden mekanizmalar sonucunda, gerçekte elde edilen soğurma spektrumlarında tek bir çizgi yerine genişlemiş bir band görülür [39].

Atomik/moleküler geçişlerdeki soğurma ve emisyon bandları  $\nu_0$  merkezli bir frekans dağılımına sahiptir ve yarı yükseklikteki tam genişliği  $\delta\nu_0$  olup  $I(\nu - \nu_0)$  şiddetindedir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Spektral çizgi profili [38].

Yarı yükseklikteki tam genişlik ise spektral çözünürlüğün yanısıra atomik/moleküler geçişlerin yaşam süreleri (doğal çizgi genişliği), atom/moleküllerin hız dağılımı (Doppler genişlemesi) ve gaz numunelerin basıncı (Basınç genişlemesi) gibi fiziksel olaylara da bağlıdır [38].

### 2.5.2.1 Doğal Çizgi Genişliği

Uyarılmış bir atom, enerjisini kendiliğinden emisyon ile çevresine verebilir. Uyarılmış durumdaki atomu; kütlesi  $m$ , yay sabiti  $D$  ve öz titreşim frekansı  $\omega_0 = \sqrt{D/m}$  olan klasik sönümlü harmonik osilatör modeli ile tanımladığımızda osilasyonun zamana bağlı hareket denklemi;

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (2.55)$$

olur. Burada  $\gamma$  sönüm sabitidir. Bu denklemin gerçek çözümleri,

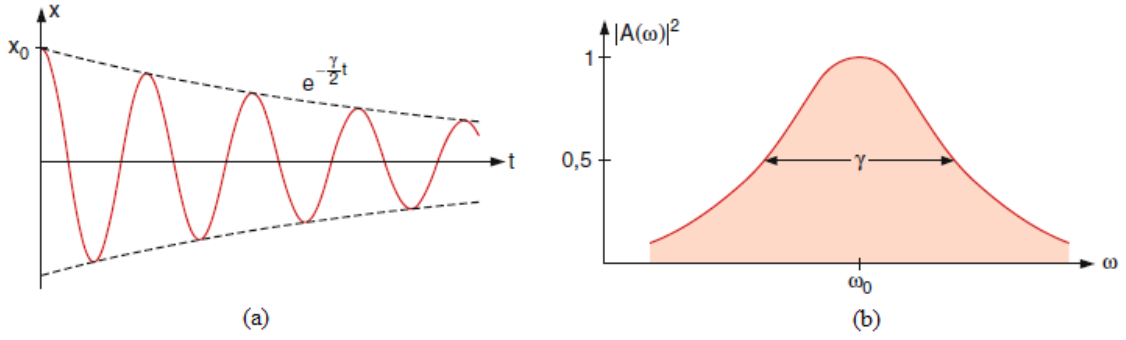
$$x(t) = x_0 e^{-(\gamma/2)t} [\cos \omega t + (\gamma/2\omega) \sin \omega t] \quad (2.56)$$

olur. Burada sönümlü osilatörün  $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - (\gamma/2)^2}$  frekansı, sönümsüz osilatörün  $\omega_0$  frekansından biraz daha düşüktür.

Uyarılmış atomlar için sönüm sabiti  $\gamma$  çoğu durumda  $\omega_0$ ' dan küçük olduğundan ikinci terim ihmal edilir ve  $\omega \approx \omega_0$  olur. Bu durumda (2.55)'in çözümü;

$$x(t) \approx x_0 e^{-(\gamma/2)t} \cos \omega_0 t \quad (2.57)$$

olur.  $x(t)$ 'nin fourier transformu alındığında genliğin frekans dağılımını  $A(\omega)$  elde edilir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 (a)Sönümlü salınım.(b) sönümlü salınının  $|A(\omega)|^2$  Lorentz çizgi profili [38].

$$A(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} x_0 e^{-(\gamma/2)t} \cos \omega_0 t e^{-i\omega t} dt \quad (2.58a)$$

Bu bağıntının integrasyonu kompleks genliği verir.

$$A(\omega) = \frac{x_0}{\sqrt{8\pi}} \left[ \frac{1}{i(\omega_0 - \omega) + \gamma/2} + \frac{1}{i(\omega_0 + \omega) + \gamma/2} \right] \quad (2.58b)$$

Rezonans frekansı,  $\omega_0$  civarında  $|\omega - \omega_0| \ll \omega_0$  (2.58b)'de ikinci terim ihmal edilir.

Yayımlanan radyasyonun elektrik alan bileşeni  $E(\omega)$ ,  $A(\omega)$  ile orantılı olduğundan spektral radyasyon gücü yoğunluğu  $P_\omega(\omega)$ ;

$$P_\omega(\omega) \propto A(\omega) A^*(\omega) \quad (2.59)$$

şeklinde verilir. Buradan, merkezi  $\omega_0$  özfrekansı civarında radyasyon gücü yoğunluğunun spektral profili (Lorentz profili) elde edilir.

$$P_\omega(\omega) = P_0 \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (2.60)$$

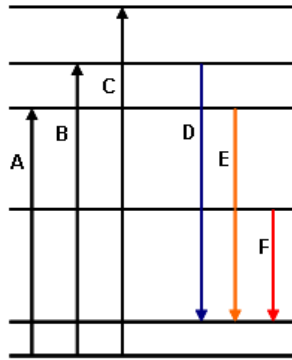
Bu denklemden yarı yükseklikteki tam genişlik (FWHM),

$$\delta\omega_n = \gamma \Rightarrow \delta\nu_n = \frac{\gamma}{2\pi} \quad (2.61)$$

olarak elde edilir ve buna *doğal çizgi genişliği* denir. Bu en temel genişleme mekanizmasıdır. Doğal çizgi genişlemesine ek olarak incelenen atomun, bulunduğu ortam ve etkisinde kaldığı fiziksel olaylara bağlı olarak çeşitli genişleme mekanizmaları vardır. Örneğin; dopler ve basınç genişlemesi. Ayrıca çizgi genişlemeleri homojen ve homojen olmayan olarak iki grupta ele alınırlar.

### 2.5.3 Uyarı ve Emisyon Spektrumları

Atom çekirdeğinin etrafındaki elektronlarla dolu olan yörüngeler ve elektronların uyarı sonucu geçebilecekleri yörüngelerin her biri elektronik enerji seviyesi olarak adlandırılır. Atomlar molekül oluşturunca, benzer şekilde moleküler elektronik enerji seviyelerinden söz edilir. Bu çalışmada, büyütülen kristallerin elektronik enerji seviyelerini tespit etmek amacı ile uyarı ve emisyon spektrumları alınmıştır. Uyarı ve emisyon spektrumlarının sözü edilen elektronik enerji seviyelerinin nasıl eşleştirileceğini göz önünde canlandırabilmek için Şekil 2.12'deki temsili diyagramdan yararlanılabilir. Önce, genel olarak sistem (atom / moleküler yapı) herhangi bir seviyeye uyarıldığında, en yüksek enerjisi uyarı enerjisinin kendisi olmak üzere daha düşük enerjilerde (uzun dalgaboyu) ışımaya yapar. Şekil 2.12'de verilen temsili enerji diyagramına göre; bir sistem, B enerjisine karşılık gelen bir dalgaboyunda uyarıldığında D, E, F geçişlerini veren emisyon bandları görülebilir. Bu şekilde herhangi bir seviyenin uyarılması ile madde (atomsal / moleküler) tarafından, ışımaya dalgaboyuna bağlı olarak yayınlanan emisyonlar kaydedilir. Bu her seviye için tekrar edilerek yapılabilecek farklı uyarılar için elde edilen emisyonun grafiği çizilmesi ile emisyon spektrumları belirlenir.



Şekil 2.12 Uyarı ve emisyon spektrumlarının açıklanmasında kullanılabilir temsili enerji seviyeleri diyagramı.

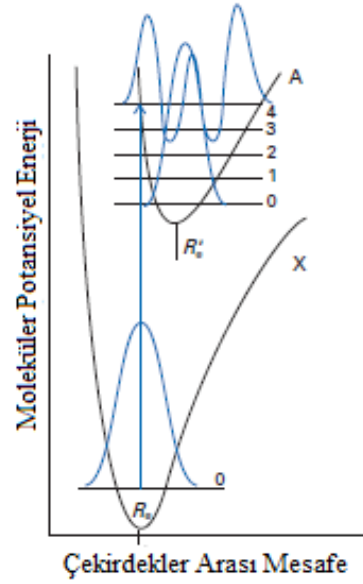
Ancak bu emisyonları veren tek bir uyarı olmayabilir. Farklı uyarılar altında da aynı emisyon bandları görülebilir. Bunu anlamak için, emisyon bandlarının bulunduğu enerjilere karşılık gelen dalgaboylarında (D, E ve F gibi) dedeksiyon yapılarak her bir emisyonu veren tüm uyarı bandları, uyarı ışığının ilgili spektral aralıkta taranması ile belirlenebilir. Buna uyarı spektrumu denir. Bununla malzemenin bütün uyarı ve emisyon spektrumları tespit edilmiş olur.

#### 2.5.4 Franck Condon Prensibi

Elektron kütlesi, çekirdek kütlesinden çok daha küçük olduğu ( $1/1836$ ) için elektronik geçişler, çekirdeklerin tepki veremeyecekleri kadar hızlı meydana gelebilmektedir. Bir molekülde başlangıçta durgun olan çekirdekler, elektronik bir geçiş sonrası molekülün bazı bölgelerinde elektron yoğunluğu artarken bazı bölgelerde elektron yoğunluğunun azalması sonucu farklı kuvvetlere maruz kalırlar. Bunun sonucunda çekirdekler periyodik olarak titreşim hareketi yapmaya başlar. Çekirdeklerin birlikte titreşimi sonucu elektronik seviyeler titreşim seviyelerine bölünür. Öyleki her enerji seviyesine sistemin titreşim seviyeleri de dahil edilir. Bundan dolayı geçişler titreşimsel olarak da genişler. Elektronik geçişlerin bu titreşimlerden kaynaklanan yapısı *Franck Condon prensibi* ile açıklanır [40].

Soğurmadan önce, molekül en düşük elektronik enerji seviyesinin en düşük titreşim seviyesinde çekirdeklerin en muhtemel yeri olan denge konumu  $R_e$ 'de dir (Şekil 2.13). Geçişler meydana geldiği zaman moleküller Şekil 2.13'de gösterildiği A eğrisi ile temsil edilen uyarılmış seviyeye geçerler. Bu geçişler sırasında çekirdeklerin konumu sabit kalır. Bu nedenle bu geçiş düşey çizgi ile gösterilmektedir. Bununla beraber bu mümkün olan tek titreşim seviyesi değildir, çünkü yakın mesafedeki birçok titreşim seviyesi için de çekirdeklerin  $R_e$  mesafesinde bulunma olasılıkları oldukça yüksektir. Bu nedenle, geçişler bu bölgede tüm titreşim seviyelerine olabilir, fakat en şiddetli geçişler,  $R_e$  civarında maksimum genlik gösteren titreşim dalga fonksiyonuna sahip seviyeye gerçekleşmektedir [40].

Franck Condon prensibinin kuantum mekaniksel ifadesi, temel titreşim seviyesi  $|\varepsilon v\rangle$  ve uyarılmış durumun titreşim seviyesi  $|\varepsilon' v'\rangle$  arasındaki elektrik dipol geçişine dayanır. Burada  $\varepsilon$  elektronik seviye,  $v$  ise titreşim seviyesidir.



Şekil 2.13 Franck Condon ilkesinin kuantum mekaniksel gösterimi [40].

Bir molekülde elektrik dipol moment operatörü, elektronların konumu ( $r_i$ ) ve yükü ( $-e$ ) ile çekirdeğin konumu  $R_s$  ve yüküne ( $Z_s e$ ) bağlıdır.

$$\mu = -e \sum_i r_i + e \sum_s Z_s R_s = \mu_e + \mu_\zeta \quad (2.62)$$

Temel titreşim seviyesi  $|\varepsilon v\rangle$ ,  $\psi_e(r, R) \psi_v(R)$  dalga fonksiyonu ile tanımlanır.  $r$  ve  $R$  sırasıyla elektron ve çekirdek koordinatlarıdır. Born Oppenheimer yaklaşımı içerisinde, geçiş dipol momenti (2.63) eşitliği ile verilir. Bu yaklaşımda; valans elektronları ile karşılaştırıldığında çekirdeğin hızının oldukça yavaş olduğu, bunun sonucunda da elektronların hareketi sırasında çekirdeğin konumunun değişmediği varsayılır.

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon' v' | \mu | \varepsilon v \rangle &= \left\langle \varepsilon' v' \left[ -e \sum_i r_i + e \sum_s Z_s R_s \right] \varepsilon v \right\rangle \\ &= -e \sum_i \langle \varepsilon' | r_i | \varepsilon \rangle \langle v' | v \rangle + e \sum_s Z_s \langle \varepsilon' | \varepsilon \rangle \langle v' | R_s | v \rangle \end{aligned} \quad (2.63)$$

Burada ikinci terimdeki  $\langle \varepsilon' | \varepsilon \rangle = 0$ 'dır (Ortogonal).

$$\langle \varepsilon' v' | \mu | \varepsilon v \rangle = -e \sum_i \langle \varepsilon' | r_i | \varepsilon \rangle \langle v' | v \rangle = \mu_{\varepsilon\varepsilon'} S(v, v') \quad (2.64)$$



Matris elemanı  $\mu_{\varepsilon\varepsilon'} = -e \sum_i \langle \varepsilon' | r_i | \varepsilon \rangle$  elektronların yeniden dağılımından kaynaklanan geçici dipol momentidir.

$S(\nu, \nu') = \langle \nu' | \nu \rangle$ , S faktörü ise molekülün başlangıç elektronik halindeki  $|\nu\rangle$  titreşim hali ile son elektronik haldeki titreşim hali  $|\nu'\rangle$  arasındaki örtüşme integralidir.

Geçiş şiddeti, geçiş dipol momentinin büyüklüğünün karesi ile orantılı olduğu için soğurmanın şiddeti, geçiş için *Franck Condon faktörü* olarak bilinen  $|S(\nu', \nu)|^2$  ile orantılıdır. Sonuç olarak, üst elektronik haldeki titreşim dalga fonksiyonunun alt elektronik haldeki titreşim dalga fonksiyonu ile örtüşmesi arttıkça elektronik ve titreşim geçişlerinin soğurma şiddetleri artmaktadır.

### 2.5.5 Konfigürasyon Koordinat Diyagramı (Dinamik Etkileşme)

Kristallerde elektronik ve titreşimsel geçişleri incelenen atomlar / iyonlar ya yapının temel taşlarıdır ya da katkı iyonlarıdır. Bu geçişler iyonlar arasında da gerçekleşebilir. Ayrıca bu çalışmada incelenen kristallerde olduğu gibi kristali oluşturan molekül kompleksinin orbitalleri arasında da geçişler gerçekleşebilir.

Kristal yapıda her bir iyon kendisini saran diğer iyonların oluşturduğu elektrik alanı içinde bulunur. Buna *kristal alan* denir.

Yapıya uygun olarak, optik geçişleri olan bir katkı iyonunun çevresiyle oluşturduğu bir yere veya temel yapı iyonlarından birinin çevresindeki iyonlarla birlikte oluşturduğu lokal yapı kompleksine *optik merkez* denir (örn:  $[\text{MX}_6]^{4-}$  oktahedraları).

Optik merkezlerde geçişler kristal alan etkisi altında gerçekleşir; yani söz konusu elektronik seviyeler bu alanın etkisi sonucu yarılmalara ve kaymalara uğrarlar.

İyonlar, idealde düşünüldüğü gibi, sabit mesafelerde durduklarında statik kristal alandan söz edilir. Dikkate alınan merkezin elektronik enerji seviyeleri de bu alanın şiddeti ve simetrisine bağlı olarak betimlenir (bkz. Bölüm 2.7).

Ancak gerçek bir kristalde bu merkez titreşen bir örgünün bir parçasıdır yani M ve X iyonları arasındaki mesafe sabit değildir. Bunun da ötesinde M iyonu, örgü titreşimlerinin mümkün kolektif modları içerisinde dahil olabilir.

Bu dinamik etkiyi anlamak için Miyonunun örgü titreşimi ile bağlaşımı göz önünde bulundurulmalıdır. Yani, komşu X iyonlarının ortalama bir denge konumu etrafındaki titreşimi sonucu, M iyonunun elektronik durumları etkilenmektedir.

İyon-örgü bağlaşımı dikkate alındığında, sistemin hamiltonyeni;

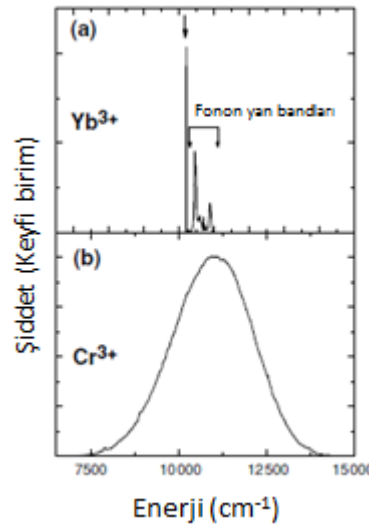
$$H = H_{SI} + H_{KA} + H_{\dot{O}} \quad (2.65)$$

Burada  $H_{\dot{O}}$  örgünün hamiltonyenidir.

$$H_{KA} \equiv H_{KA}(r_i, R_l) \quad (2.66)$$

Burada  $r_i$  M iyonunun valans elektronları,  $R_l$  ise X iyonlarının koordinatlarıdır. Yani  $\psi \equiv \psi(r_i, R_l)$  ( $l = 1, 2, \dots, 6$ ) özfonksiyonları elektronik ve iyonik koordinatların bir fonksiyonudur. Schrödinger denkleminin çözümü oldukça karışık olduğundan farklı bağlaşım güçleri dikkate alınarak yapılan yaklaşım dikkate alınmaktadır.

Örgü ve M iyonu arasındaki zayıf bağlaşım durumu için ( $H_{KA} \approx 0$ ) elektronik ve iyonik hareketler birbirinden bağımsızdır. Bu durumda, spektrumlarda elektronik geçişe ait banda ilave olarak örgü titreşiminden kaynaklanan fonon sideband ları görülebilmektedir (Şekil 2.14a).



Şekil 2.14 Dinamik etkileşme sonucu band yapısındaki değişim (a) zayıf bağlaşım, (b) güçlü bağlaşım [39].

Güçlü bağlaşım durumunda ise Şekil 2.14b'de verilen  $Cr^{3+}$  iyonu ile katkılanmış  $LiNbO_3$  örneğinde olduğu gibi, statik örgüdeki tek bir geçişe ait olan emisyon bandı fonon bağlaşımı sonucu oldukça genişlemiş görülmektedir. Bu tür bağlaşımın hesabı

için *konfigürasyon koordinat modeli* kullanılır. Bu modelde temel olarak iki yaklaşım yapılmaktadır.

Birincisi adiyabatik yaklaşım olarak da bilinen Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşım içerisinde, çekirdek ve elektronların hareketi birbirinden bağımsız olarak çözülebilir ve böylece elektronik enerjileri M-X iyonları arası mesafeden bağımsız olarak çizilebilir. Böylece özfonksiyonlar,

$$\psi = f(r_i, R_l) \cdot \chi(R_l) \quad (2.67)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $f(r_i, R_l)$  statik durum için elektronik fonksiyon,  $\chi(R_l)$  ise hareketli iyonların titreşim dalga fonksiyonudur.

İkinci yaklaşımda ise; titreşimlerin olası birçok modu yerine tek bir ideal mod ele alınmaktadır. Bu durumda tek bir çekirdek koordinatı kullanılır. Bu da M-X iyonları arasındaki mesafeye bağlıdır ve konfigürasyon koordinatı "Q" olarak adlandırılır. Gerçekte bir kristal çok sayıda titreşim moduna sahiptir. Konfigürasyon koordinat bu modlardan birinin genliğini veya bu modların lineer kombinasyonunu temsil eder. Bu yaklaşım altında öz fonksiyonlar,

$$\psi = f(r_i, Q) \cdot \chi(Q) \quad (2.68)$$

şeklinde ifade edilir [39].

### 2.5.5.1 Emisyon Band Yapısı: Huang-Rhys Bağlaşım Parametresi

Güçlü iyon-örgü bağlaşımı, optik bandların (soğurma ve emisyon) şeklini de etkilemektedir. İki enerji seviyeli bir sistem dikkate alındığında her iki seviye de  $\Omega$  frekansı ile titreşmekte ve bandların minimumları Q ve Q' koordinatlarına sahiptir (Şekil 2.15).

Adiyabatik yaklaşımda, temel ve uyarılmış duruma ait iki titreşim frekansı arasındaki geçiş çok hızlı olduğundan konfigürasyon koordinatı "Q" değişmez. Bu, Bölüm 2.3.4'de belirtildiği gibi *Frank Condon* prensibi olarak bilinir. Bu sistemde sıcaklığın 0 K'de olduğu varsayıldığında bütün soğurma geçişleri  $n=0$ 'dan  $m= (1,2,..)$  uyarılmış seviyelerine gerçekleşebilmektedir. Soğurma geçiş olasılığı

$$P_{if} (n = 0 \rightarrow m) \propto \left| \langle f(Q) | H_{int} | i(Q) \rangle \right|^2 \times \left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2 \quad (2.69)$$

Burada  $H_{\text{int}}$  ışık ile A iyonunun valans elektronları arasındaki etkileşme terimidir.  $i(Q)$  ve  $f(Q)$  geçiş için ilk ve son durumun elektronik fonksiyonlarıdır. Bu elektronik fonksiyonların  $Q_0$  ile karşılaştırıldığında çok fazla değişmediği varsayıldığında, önceki ifade

$$P_{if} (n = 0 \rightarrow m) \propto \left| \langle f(Q_0) | H_{\text{int}} | i(Q_0) \rangle \right|^2 \times \left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2 \quad (2.70)$$

şeklinde yazılabilir.

$\langle f(Q_0) | H_{\text{int}} | i(Q_0) \rangle$  terimi statik örgünün matris elemanıdır.  $\left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2$  terimi ise relativ soğurma olasılığını verir. Sonuç olarak 0 K'de  $n=0$ 'dan  $m=(1,2,...)$  uyarılmış seviyelerine geçiş olasılığı;

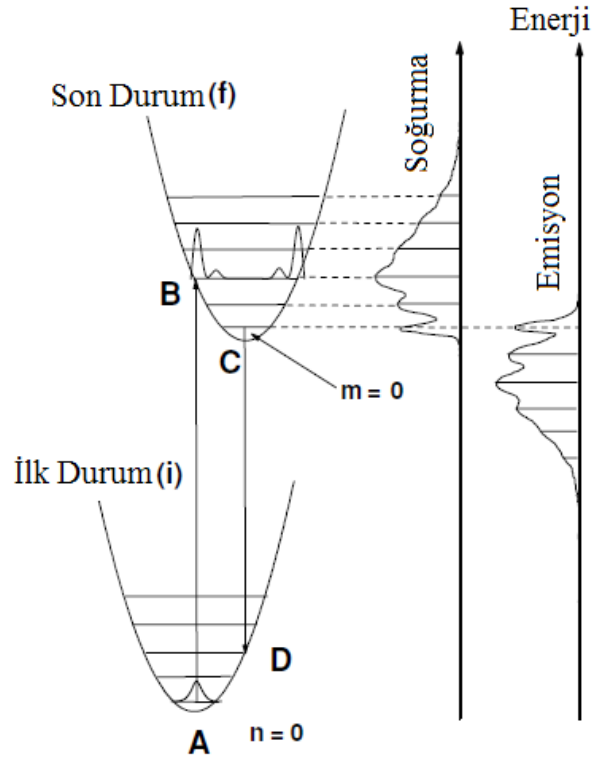
$$P_{if} \propto \sum_m \left| \langle f(Q) | H_{\text{int}} | i(Q) \rangle \right|^2 \times \left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right| = \left| \langle f(Q) | H_{\text{int}} | i(Q) \rangle \right|^2 \quad (2.71)$$

şeklindedir.

$$\sum_m \left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2 = 1 \quad (\text{ortanormallik}) \quad (2.72)$$

Bu sebeple bu modelden, soğurma geçiş olasılığının durgun örgününki ile aynı olduğu, dinamik örgüde sadece band şeklinin değiştiği görülmektedir.  $n-m$  titreşim seviyeleri arasındaki geçişe ait farklı örtüşme faktörlerinin sebep olduğu bu dinamik etki sonucu band şeklindeki değişim incelendiğinde, Şekil 2.15'de de görüldüğü gibi  $n=0$ 'dan  $m=(1,2,...)$ 'ye ve  $m=0$ 'dan  $n=(1,2,...)$ 'e olan geçişlerin toplamı şeklindeki soğurma ve emisyon bandları mevcuttur. Burada  $n=0 \leftrightarrow m=0$  geçişi fononsuz geçiş çizgisi olarak adlandırılır.

Böylece fononsuz (titreşimin olmaması durumu) soğurma çizgisi, fononsuz emisyon çizgisi, ile çakışır. Soğurma bandının maksimumu, örtüşme faktörünün maksimum olduğu AB geçişine denk gelen enerjide oluşur. Maksimum emisyon şiddeti de CD geçişine denk gelen enerjide oluşur (Şekil 2.15). Emisyon bandının maksimumu soğurma bandının minimum enerjisindedir. Bu duruma Stokes kayması adı verilir.



Şekil 2.15 Konfigürasyonel koordinat diyagramı [39].

Stokes kayması çoğunlukla temel ve uyarılmış durumlara ait parabolik seviyelerin yatayda yerdeğiştirilmesi ile ölçülür. Bu iki seviye arasındaki büyük bir Stokes kayması; temel ve uyarılmış seviye arasındaki elektron-örgü bağlaşımında güçlü bir farka işaret eder. Elektron-örgü bağlaşımındaki farkı ölçmek için, Huang-Rhys parametresi (S) şu şekilde tanımlanır.

$$\frac{1}{2}M\Omega^2(\Delta Q)^2 = S\hbar\Omega \quad (2.73)$$

Huang Rhys parametresi (titreşimsel) Stokes kaymasının bir ölçüsüdür. Şekil 2.16'dan Stokes kaymasının enerji değeri;

$$E_a - E_e = 2 \cdot \frac{1}{2}M\Omega^2(\Delta Q)^2 - 2 \cdot \frac{1}{2}\hbar\Omega \quad (2.74)$$

şeklinde tanımlanır. Burada  $E_a$  soğurma maksimumuna denk gelen enerji (AB),  $E_e$  emisyon maksimumuna denk gelen enerjidir (CD).

Eğer her uyarılmış m seviyesi için, harmonik fonksiyonların örtüşme integralinin karesi  $|\langle \chi_m(Q)\chi_0(Q) \rangle|^2$  biliniyorsa soğurma veya emisyonun 0 K'deki band şekli (2.70) bağıntısından tahmin edilebilir. Harmonik osilatör dalga fonksiyonu kullanılarak bu

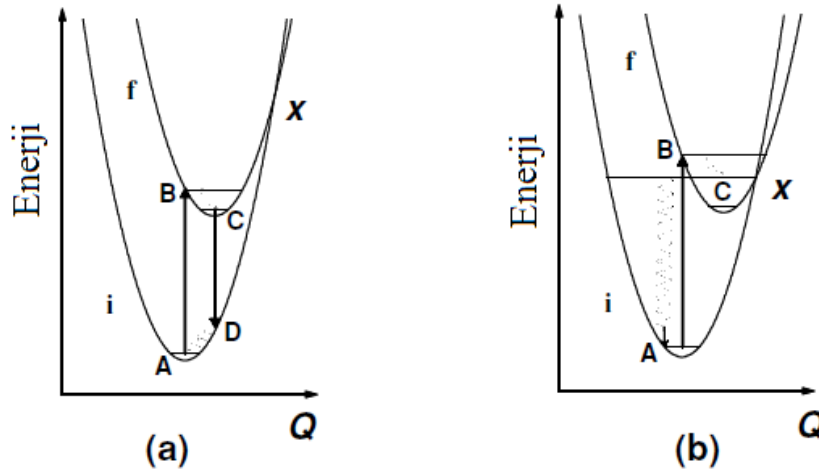
örtüşme fonksiyonu, S'nin bir fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi tanımlanır ve her  $0 \rightarrow m$  soğurma geçişi için relative şiddet tahmin edilebilir [39].

$$|\langle \chi_m(Q) \chi_0(Q) \rangle|^2 = e^{-s} \times \frac{s^m}{m!} = I_{0 \rightarrow m} \quad (2.75)$$

### 2.5.6 Işımasız Geçişler

Uyarılmış bir seviyeden temel seviyeye geçiş ışımaya ek olarak ışımasız geçiş olasılığı da mümkündür. Foton emisyonu dışında gerçekleşen bu tür geçişler farklı mekanizmalarla gerçekleşebilmektedir.

Şekil 2.16'da konfigürasyonel koordinat diyagramı kullanılarak multifonon de-excitation süreci açıklanmaktadır. Her iki diyagramda da güçlü elektron-örgü bağlaşımına karşılık gelen durum gösterilmiştir.



Şekil 2.16 Işımalı geçiş (a), Işımasız geçiş (b) süreci (Sinisoidal gösterim ışımasız geçişleri göstermektedir) [39].

Şekil 2.16a'da soğurmanın maksimumu, titreşim dalga fonksiyonlarının maksimum üst üste bindiği geçişe karşılık gelen AB çizgisi ile gösterilmiştir. Bu geçiş, iki seviyenin kesişim noktası olan X'in aşağısında kalan B'ye denk gelen titreşim seviyesinde sona erer. Daha sonra B'den C'ye multifonon emisyonu eşliğinde hızlı bir durulma süreci gerçekleşir. Böylece, emisyon spektrumunun maksimumu CD geçişine karşılık gelen enerjidedir. Son olarak da D'den A'ya diğer bir multifonon emisyonu eşliğinde hızlı durulma süreci gerçekleşir.

Şekil 2.16b'de ise iki seviyenin kesişim noktası olan ve daha büyük Huang Rhys parametresine sahip "X", B seviyesinden daha düşük enerjidedir. Böylece, X'e karşılık

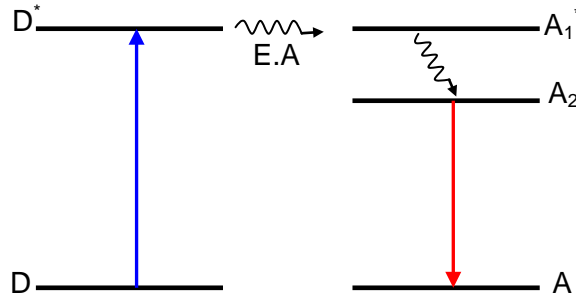
gelen titreşim seviyesine fononlar aracılığı ile relaksasyon gerçekleşir (ışınmasız geçiş). Bu seviye hem temel hemde uyarılmış duruma ait olduğundan dejeneredir. Bu titreşim seviyesinden temel duruma geçiş olasılığı, uyarılmış duruma geçiş olasılığından daha büyüktür ve sistem temel duruma fonon aracılığı ile ışımasız olarak geçer. Burada  $E_x - E_c$  enerji farkına aktivasyon enerjisi denir. Düşük sıcaklıklarda geçiş ışımalı olarak C'den gerçekleşirken, yüksek sıcaklıklarda X üzerinden ışımasız olarak gerçekleşir.

Bu konfigürasyonel koordinat modeli, termal quenching olarak bilinen sıcaklık artışıyla lümünesansın yok olmasını da açıklamaktadır. Bu süreçte sıcaklık artışıyla, titreşim seviyelerinin termal popülasyonu A ve B seviyelerine göre daha fazladır. Bu durum X (parabollerin kesişim noktası) seviyesinde doldurulması anlamına gelmektedir. Sonuç olarak sistem temel duruma, termal olarak sönmüş lümünesansa sebebiyet veren ışımasız olarak geçer.

Temel ve uyarılmış durumların bir noktada kesişmediği zayıf bağlaşımlı durumlar (S~0) konfigürasyonel koordinat modeli ile açıklanamaz [39].

### 2.5.7 Enerji Transferi ve Yüksek Enerjiye Dönüşüm

Enerji aktarımı (EA); uyarılmış bir iyonun, enerjisini komşuluğundaki bir iyon ya da barındırıcı örgüye vererek, temel duruma ışımasız olarak geçmesi olayıdır (Şekil 2.17).

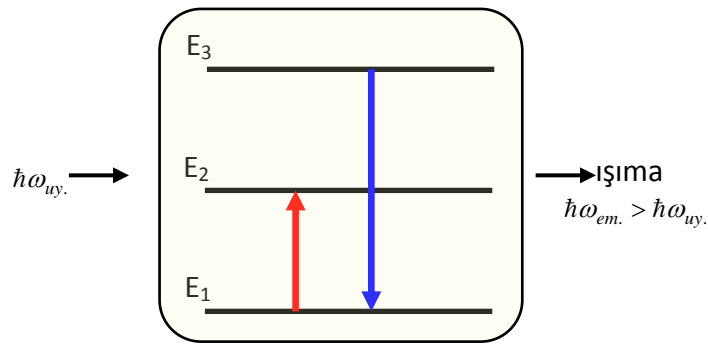


Şekil 2.17 Şematik olarak enerji aktarımını gösterimi. Duyarlaştırıcı (sensitizer) aldığı optik enerjiyi içinde bulunduğu ortam aracılığı veya doğrudan etkileşim sonucu komşuluğundaki alıcıya (activator ) aktarır.

Şekildeki D merkezi donör olarak adlandırılır ve uyarı ışığını absorbe ederek uyarılmış duruma "D\*" geçer. Daha sonra bu donör merkezi "D\*" enerjisini komşuluğundaki diğer bir merkeze "A" aktararak temel duruma döner. Bu sırada uyarılmış durumdaki "A" merkezi kendi karakteristik ışınını yayarak temel duruma geçer.

Bu süreçler, fosfor ve lazerlerin verimliliğini arttırmak gibi bazı pratik uygulamalarda oldukça sık kullanılmaktadır.

Yüksek enerjiye dönüşüm (YED), bir maddenin (kristalin) soğurduğu bir fotonun enerjisinden daha yüksek enerjiye sahip bir foton yayımlaması olarak tanımlanabilir. Bu sürecin oluşabilmesi için; optik bölgede ışımaya yapan bir iyonla katkılandırılmış kristal içinde bir iyonun, uyarılmış bir enerji seviyesinden daha yüksek enerjiye sahip bir seviyeden ışımaya başlaması anlamına gelmektedir (Şekil 2.18). Bu olayın gerçekleşmesinde aktif merkezlerin enerji seviyelerinin birkaç kombinasyon yolu vardır [13,41].



Şekil 2.18 Yüksek enerjiye dönüşüm mekanizmasının şematik gösterimi.

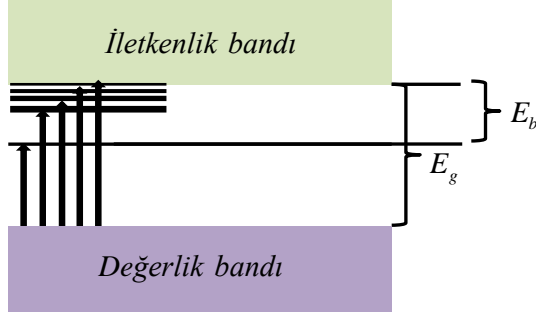
### 2.5.8 Self Trapped Eksitonlar (STE)

Bazı malzemelerin soğurma spektrumlarında yasak enerji aralığından daha düşük enerjili bölgelerde görülen pikler eksitonların varlığını göstermektedir. En genel olarak iletkenlik bandında bir elektron ile valans bandında bir boşluk kristal içinde bir eksiton oluştururlar. İletkenlik bandında elektron valans bandında da boşluklar hareket ettikleri sürece (ideal yapıda) bunlara delokalize eksitonlar denir.

Ancak elektron veya boşluk kristal içerisinde bir yerlerde bulunan bir tuzağa düşerlerse yakalanmış eksiton adını alırlar. Katkılama durumunda bu tuzak seviyeleri, katkı iyonları seviyeleri ile örtüşür. Kusurlarda ise kusur potansiyeline uygun olarak yakalanmış eksiton elde edilir.

Bunların dışında bir de soğurma sonucu iletkenlik bandında elektronun ve valans bandında bir boşluğun serbest kalması kristal içerisinde başlangıçta var olmayan lokal bozukluklar meydana getirebilir. Dinamik olarak oluşan bu kusurlar elektronu veya boşluğu tuzaklarlar. Böylece kendi kendine yakalanmış (tuzaklanmış) eksitonlar oluşur.





Şekil 2.19 Eksitonların enerji seviyeleri [39].

Alkali halojenlerde genelde düşük sıcaklıklarda oluşan ve sıcaklık arttıkça bozulan bu tür eksitonların meydana geldiği literatürde bilinmekte olup epeyce araştırılmıştır. Örneğin CsCdBr<sub>3</sub>'de bu tür eksitonlar 110K civarında yok olmaktadır [5,9].

## 2.6 Grup Teorisi

Kristallerde, optik aktif merkezlerdeki iyonların lokal çevresiyle olan etkileşmeleri sonucu oluşan kristal alan etkisi ile elektronik enerji düzeylerinde yarılmalar olmaktadır. Ancak bu enerji seviyelerinin yeri ve optik geçişlere ait band şiddetlerinin hesaplanması çok karmaşıktır. Bu nedenle kristallerin optik spektrumlarını yorumlayabilmek için optik aktif merkezlerin simetri özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Bir optik merkez de, optik aktif iyon çevresindeki ligandların etkisindedir. Bu oluşan elektrik alan o yapının nasıl dizildiğine bağlıdır. Bunun için de kristal simetrisinden yararlanılarak spektrumların analizi yapılabilir [39].

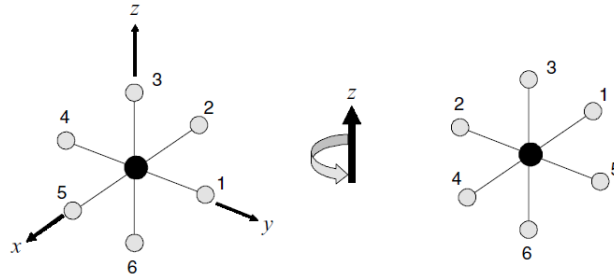
### 2.6.1 Simetri İşlemleri

Cisme uygulandığında cismin görüntüsünde değişikliğe neden olmayan hareketlere simetri işlemleri denir. Dönme, yansıma ve tersinme (İnversiyon) tipik simetri işlemleridir. Her simetri işlemine karşılık gelen nokta, çizgi ya da düzlem gibi bir simetri elemanı vardır. Örneğin; dönme bir eksen etrafında, yansıma ise düzleme göre gerçekleşir. Bu simetri işlemleri Çizelge 2.4'de verilmiştir [42].

Çizelge 2.4 Moleküllere uygulanan simetri elemanları ve simetri işlemleri.

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

Bir simetri işlemine örnek olarak,  $MX_6$  kristal yapısındaki bir molekülün  $90^\circ$  lik dönme sonucu sistemin değişmez kaldığı görülmektedir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20  $MX_6$  merkezinin z eksenini etrafında  $90^\circ$  lik dönme simetrisi [39].

Bu dönme hareketi  $C_4(001)$  simetri operasyonu olarak adlandırılır. Burada (001) dönme eksenini, 4 ise ( $2\pi/n$ ,  $n=4$ )  $90^\circ$  lik dönme açısını verir. Oktahedral yapıdaki  $MX_6$  merkezi için  $O_h$  nokta simetri grubuna ait 48 simetri işlemi mevcuttur.

Moleküllerin simetri işlemlerine esas olan simetri elemanlarına göre sınıflandırılmaları ile nokta grupları oluşur. Bu tespitten sonra grup işlemleri kullanılarak analiz yapılır.

Bir simetri elemanları topluluğunun grup oluşturabilmesi için aşağıdaki özellikleri sağlaması gerekir.

1. A ve B bir grubun elemanı ise C de grubun elemanı olmalıdır ( $AB=C$ ).
2. Simetri işlemleri takımı bir E özdeşlik işlemine sahip olmalıdır ( $AE=EA=A$ ).

3. Her A işlemi  $AA^{-1}=E$  olacak şekilde bir  $A^{-1}$  ters işlemine sahip olmalıdır.
4. A, B ve C işlemcileri için  $(AB)C=A(BC)$  eşitliği geçerli olmalıdır (Birleşme özelliği)

Gruptaki elemanların sayısına grubun derecesi denir ve h ile gösterilir.

Simetrimin dikkate alınması ile;

- Elektronik ve vibronik dalga fonksiyonlarının açığa bağlılığı
- Bir sistemin enerji seviyelerinin dejenereliğinin belirlenmesi
- Dejenereliğin statik pertürbasyonlarla kaldırılıp kaldırılamayacağı
- Durumlar arası geçişler için geçiş kuralları belirlenebilir [42].

## 2.6.2 Grup Temsili Teorisinin Temelleri

### 2.6.2.1 Sınıf Kavramı

Bir grubu alt gruplara ayırmak, elemanlarından biri  $E$  (birim eleman) olmak üzere grubu sınıflandırmak demektir.  $R$  söz konusu grubun bir elemanı ve  $R^{-1}$ 'de onun ters elemanı olmak üzere, eğer grubun  $A$  ve  $B$  gibi iki elemanı arasında  $A = R^{-1}BR$  şeklinde bir ilişki varsa, bu elemanlar bir sınıf oluşturur. Bir grup pek çok sınıftan oluşabilir ancak grubun bir elemanı sadece bir sınıfa dahil olabilir. Örneğin; üçgende  $[E]$ ,  $[\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3]$ ,  $[C_3, C_3^2]$  olmak üzere üç sınıf vardır.

### 2.6.2.2 Nokta Grupları

Bir molekülün / yapının simetri işlemleri kümesine simetri grubu ya da nokta grubu denir.

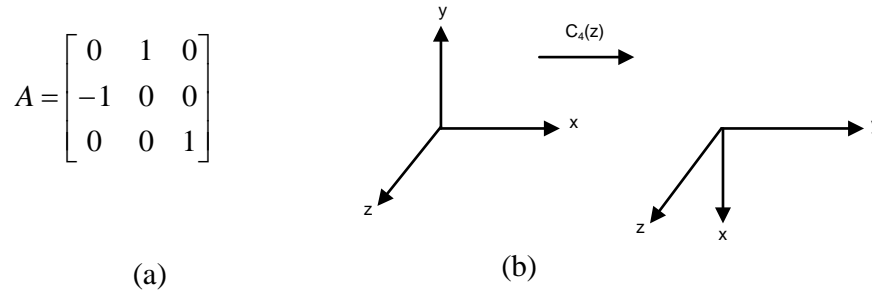
Nokta grupları da birer matematiksel gruptur ve elemanları matematiksel grubun özelliklerine sahiptir. Nokta gruplarını simgelemede *Schoenflies* veya *Hermann Mauguin* olmak üzere iki gösterimden biri kullanılır. Moleküler simetride yaygın nokta gruplarının Schoenflies simgeleri Çizelge 2.5'de verilmiştir [43].

Çizelge 2.5 Yaygın nokta grupları ve temel simetri elemanları.

| Nokta Grubu    | Temel Simetri Elemanları     | Nokta Grubu    | Temel Simetri elemanları           |
|----------------|------------------------------|----------------|------------------------------------|
| $C_1$          | I                            | $D_n$          | $C_n, C_n \perp nC_2$              |
| $C_s$          | $\sigma$                     | $D_{nh}$       | $C_n, C_n \perp nC_2, \sigma_h$    |
| $C_i$          | i                            | $D_{nd}$       | $C_n, C_n \perp nC_2, \sigma_d$    |
| $C_n$          | $C_n$                        | $D_{\infty h}$ | $C_{\infty}, \infty C_2, \sigma_h$ |
| $C_{nv}$       | $C_{nv}, n\sigma_v$          | $T_d$          | $4C_3, 3C_2, 6\sigma_d$            |
| $C_{nh}$       | $C_{nh}, \sigma_h$           | $O_h$          | $4C_3, 4C_2, 6\sigma_d$            |
| $C_{\infty v}$ | $C_{\infty}, \infty\sigma_v$ | $I_h$          | $6C_5, 10C_3$                      |

### 2.6.2.3 İndirgenebilir Gösterimler

Öteleme, dönme, titreşim ve elektronların hareketleri moleküllerin dinamik özellikleri kapsamındadır. Dinamik özellikler simetriye uyarlar; yani bu özelliklere simetri işlemlerinin etkisi dönüşüm matrisleri ile belirtilebilir. Simetri uygulamalarında çoğunlukla ilk adım indirgenebilir gösterimin elde edilmesi, ikinci adımda ise indirgenebilir gösterimin içerdiği indirgenemez gösterimlerin türü ve sayısının bulunmasıdır. Bu adım, indirgenebilir gösterimin indirgenmesi olarak bilinir. İndirgenebilir gösterim, simetri işlemlerine karşılık gelen dönüşüm matrislerinin karakterlerinin bulunması ile elde edilir. Grup teorisinde her simetri işlemi bir matris ile gösterilir. Bu matrisler dönüşüm matrisi olarak adlandırılır.



Şekil 2.21 (a) Dönüşüm matrisi, (b) Kartezyen koordinatlara  $C_4(z)$  işleminin uygulanması [43].

Örneğin; kartezyen koordinatlara saat yönünde bir  $C_4(z)$  işlemi uygulandığında  $x \rightarrow y$ 'ye,  $y \rightarrow -x$ 'e ve  $z \rightarrow z$ 'ye dönüşür (Şekil 2.21). Bu dönüşümü sağlayan A matrisine dönüşüm matrisi denir [43].

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots \\ a_{21} & a_{22} & \dots \\ \dots & \dots & a_{kk} \end{bmatrix} \text{ şeklindeki } k \text{ boyutlu bir dönüşüm matrisinin köşegenleri}$$

toplamına o gösterimin karakteri denir ve

$$\chi(A) = \sum_{l=1}^k a_{ll} \quad (2.76)$$

şeklinde ifade edilir. Bir koordinatın tüm simetri işlemine göre elde edilen karakterler kümesine o koordinatın *indirgenabilir gösterimi* denir.

Elektronik hareketler için orbitallerin dönüşümleri göz önüne alınır.

#### 2.6.2.4 İndirgenabilir Gösterimlerin İndirgenmesi

Moleküler simetrisinin çoğu uygulamalarında ilk işlem indirgenabilir gösterim elde edilmesi, ikinci işlem ise indirgenebilir gösterimin indirgenmesi işlemidir. Bu işlemde indirgenebilir gösterim içindeki indirgenemez gösterimlerin türü ve sayısı belirlenir. İndirgeme işlemi, simetrisinin temel bağıntılarından olan eşitlik (2.77)'nin uygulanması ile gerçekleştirilir.

$$n(\lambda) = \frac{1}{h} \sum_{\text{sum}} g \chi_{IR} \chi_R \quad (2.77)$$

$n(\lambda)$ :  $\lambda$  simetri türündeki indirgenemez gösterimlerin sayısı

$h$ : Nokta grubunun derecesi

$g$ : Sınıf katsayısı ya da simetri işleminin katsayısı

$\chi_{IR}$ : Sınıfın indirgenemez gösterimdeki karakteri

$\chi_R$ : Sınıfın indirgebilir gösterimdeki karakteri

#### 2.6.2.5 Karakter Tabloları

Bir nokta grubunun indirgenemez gösterimlerinin karakterlerinin bir arada gösterildiği tabloya karakter tablosu denir. Her nokta grubunun kendine özgü bir karakter tablosu vardır.  $C_{3v}$  nokta grubunun karakter tablosu Çizelge 2.6'da görülmektedir.

Çizelge 2.6  $C_{3v}$  nokta grubunun karakter tablosu [44].

| $C_{3v}$             | I  | $2C_3(z)$ | $3\sigma_v$ |
|----------------------|----|-----------|-------------|
| <b>A<sub>1</sub></b> | +1 | +1        | +1          |
| <b>A<sub>2</sub></b> | +1 | +1        | -1          |
| <b>E</b>             | +2 | -1        | 0           |

Tablonun birinci sütununda nokta grubunun simgesi ve karakterleri yer almaktadır. Diğer sütunlarda nokta grubunun simetri işlemleri ve indirgenemez gösterimler yer alır. Her sütun sınıf olarak adlandırılır.  $C_{3v}$  nokta grubunda üç sınıf vardır. Simetri işlemlerinin önündeki sayı, sınıf katsayısıdır. Bu katsayıların toplamı grubun derecesini verir. Grup derecesi genellikle  $h$  ile gösterilir.  $C_{3v}$  nokta grubunun derecesi 6'dır. Tablonun her bir satırındaki sayılar kümesine *indirgenemez gösterim* denir. Her indirgenemez gösterim bir simetri türüne karşılık gelir.  $C_{3v}$  nokta grubundaki +1 +1 -1 indirgenemez gösteriminin simetri türü  $A_2$ 'dir. İndirgenemez gösterimdeki her sayı bir sınıfın karakteridir.

Özdeşlik (I) işlemine göre karakteri +1 olan indirgenemez gösterimlere dejenere olmayan indirgenemez gösterimler denir. Bu gösterimler için A ve B simgeleri kullanılır. Özdeşlik işlemine göre karakteri +2 olan indirgenemez gösterimler ikili dejenere olarak adlandırılır ve E simgesi ile gösterilir. +3 olanlar ise üçlü dejenere gösterimlerdir ve T simgesi ile gösterilir. Bazı karakter tablolarında g ve u alt indisleri yer almaktadır. g alt indisi terslenme işlemine göre simetrik davranışı, u alt indisi ise antisimetrik davranışı belirtir.

### 2.6.3 Simetri Uyumlu Seçim Kuralları

Optik geçişlerin simetrik olarak izinli olup olmadığını belirlemek için grup teorisinden yararlanılır. Bir sistemde dalga fonksiyonu  $\psi_i$  ve  $\psi_s$  olan ilk ve son durum seviyeleri arasındaki geçiş olasılığı;

$$|\langle \psi_s | \mu | \psi_i \rangle|^2 \quad (2.78)$$

ile orantılıdır. Burada  $\mu$ ; elektrik dipol geçişi için  $\mu = \sum_i e r_i$  (elektrik dipol moment operatörü) ve magnetik dipol geçişleri için de  $\mu = \sum_i (e/2m)(l_i + 2s_i)$  (magnetik moment

operatörü) şeklinde tanımlanmaktadır. Bu nedenle bir optik geçiş sonucu elde edilen soğurma ve emisyon band şiddetleri  $\psi_i$  ve  $\psi_s$  dalga fonksiyonlarına ilişkin matris elemanına bağlıdır (2.78). Bu matris elemanının hesabı ile seçim kuralları belirlenebilir. Bunun için dikkate alınan molekülün / yapının nokta grubu için temsillerinin bilinmesinin yanında, geçişe neden olan dipollerin de ilgili nokta grupları için temsillerinin belirlenmesi gerekir. Bunlar belirlendikten sonra geçiş kuralları sadece bu temsiller kullanılarak

$$\langle \Gamma_s | \Gamma_{dipol} | \Gamma_i \rangle \quad (2.79)$$

çarpımının sonucuna bağlı olarak belirlenebilir. Burada  $\psi_i$  ve  $\psi_s$  dalga fonksiyonları  $\Gamma_i$ ,  $\Gamma_s$  ve dipol momentleri de  $\Gamma_{dip}$  indirgenemez gösterimleri ile temsil edilir. Bu çarpım  $A_{1g} (\Gamma_1)$  temsilini içeriyorsa  $\Gamma_i \rightarrow \Gamma_s$  geçişi izinlidir, içermiyorsa yasaktır. Böylece geçişin inceleneceği simetri veya nokta grubunun karakter tablosundan yararlanarak dalga fonksiyonları doğrudan bilinmeden de simetri geçiş kuralları belirlenir. Günümüzde bu çarpımlar hesaplanmış tablolar halinde literatürde ve internet kaynaklarında mevcuttur [44,45].

### **C<sub>3v</sub> Simetrisi**

Bu nokta grubu E, C<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  ve  $\sigma_3$  olmak üzere altı simetri elemanından oluşmaktadır. Bu elemanlar birlikte bir grup oluştururlar. Bu grubun karakter tablosu Çizelge 2.6'da verilmiştir. Bu simetride hangi geçişlerin mümkün olabileceğini gösteren çarpım tablosu da Çizelge 2.7'de verilmiştir. Bu simetriye ait elektrik dipol operatörü A<sub>1</sub>+E'dir ve tabloda parantez içinde kırmızı ile yazılmış temsiller yasaklı geçişleri göstermektedir.

Çizelge 2.7 C<sub>3v</sub> Simetrisine ait çarpım tablosu [45].

| (A <sub>1</sub> +E) | A <sub>1</sub>                      | A <sub>2</sub>                      | E                                     |
|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| A <sub>1</sub>      | A <sub>1</sub> +E                   | (A <sub>2</sub> +E)                 | A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub> +2E   |
| A <sub>2</sub>      | (A <sub>2</sub> +E)                 | A <sub>1</sub> +E                   | A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub> +2E   |
| E                   | A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub> +2E | A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub> +2E | 2A <sub>1</sub> + 2A <sub>2</sub> +4E |

### **D<sub>3d</sub> Simetrisi**

Bu nokta grubu E, 2C<sub>3</sub>, 3C<sub>2</sub>', i, 2S<sub>6</sub> ve 3 $\sigma_d$  olmak üzere 12 simetri elemanından oluşmaktadır [44]. Bu simetriye ait elektrik dipol operatörü temsilleri A<sub>2u</sub>+E<sub>u</sub>'dur.

Çizelge 2.8’de parantez içinde kırmızı ile yazılmış temsiller yasaklı geçişleri, diğerleri izinli geçişleri göstermektedir.

### **D<sub>2h</sub> Simetrisi**

Bu nokta grubu  $E, C_2^x, C_2^y, C_2^z, i, \sigma^{(yz)}, \sigma^{(zx)}$  ve  $\sigma^{(xy)}$  olmak üzere 8 simetri elemanından oluşmaktadır [44]. Bu simetriye ait elektrik dipol operatörü temsilleri  $A_{2u}+E_u$ ’dur. Çizelge 2.9’da parantez içinde kırmızı ile yazılmış temsiller yasaklı geçişleri, diğerleri izinli geçişleri göstermektedir.



Çizelge 2.8  $D_{3d}$  Simetrisine ait çarpım tablosu [45].

| $A_{2u} + E_u$ | $A_{1g}$                   | $A_{2g}$                   | $E_g$                        | $A_{1u}$                   | $A_{2u}$                   | $E_u$                        |
|----------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|
| $A_{1g}$       | $(A_{2u} + E_u)$           | $(A_{1u} + E_u)$           | $(A_{1u} + A_{2u} + E_u)$    | $(A_{2g} + E_g)$           | $A_{1g} + E_g$             | $A_{1g} + A_{2g} + E_g$      |
| $A_{2g}$       | $(A_{1u} + E_u)$           | $(A_{2u} + E_u)$           | $(A_{1u} + A_{2u} + E_u)$    | $A_{1g} + E_g$             | $(A_{2g} + E_g)$           | $A_{1g} + A_{2g} + E_g$      |
| $E_g$          | $(A_{1u} + A_{2u} + 2E_u)$ | $(A_{1u} + A_{2u} + 2E_u)$ | $(2A_{1u} + 2A_{2u} + 4E_u)$ | $A_{1g} + A_{2g} + 2E_g$   | $A_{1g} + A_{2g} + 2E_g$   | $2A_{1g} + 2A_{2g} + 4E_g$   |
| $A_{1u}$       | $(A_{2g} + E_g)$           | $A_{1g} + E_g$             | $A_{1g} + A_{2g} + E_g$      | $(A_{2u} + E_u)$           | $(A_{1u} + E_u)$           | $(A_{1u} + A_{2u} + E_u)$    |
| $A_{2u}$       | $A_{1g} + E_g$             | $(A_{2g} + E_g)$           | $A_{1g} + A_{2g} + E_g$      | $(A_{1u} + E_u)$           | $(A_{2u} + E_u)$           | $(A_{1u} + A_{2u} + E_u)$    |
| $E_u$          | $A_{1g} + A_{2g} + 2E_g$   | $A_{1g} + A_{2g} + 2E_g$   | $2A_{1g} + 2A_{2g} + 4E_g$   | $(A_{1u} + A_{2u} + 2E_u)$ | $(A_{1u} + A_{2u} + 2E_u)$ | $(2A_{1u} + 2A_{2u} + 4E_u)$ |

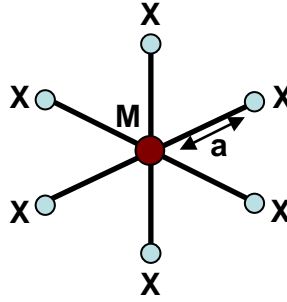
Çizelge 2.9 D<sub>2h</sub> Simetrisine ait çarpım tablosu [45].

| $\mathbf{B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}}$ | $\mathbf{A_g}$                    | $\mathbf{B_{1g}}$                 | $\mathbf{B_{2g}}$                 | $\mathbf{B_{3g}}$                 | $\mathbf{A_u}$                    | $\mathbf{B_{1u}}$                 | $\mathbf{B_{2u}}$                 | $\mathbf{B_{3u}}$                 |
|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $\mathbf{A_g}$                  | $(\mathbf{B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}})$ | $(\mathbf{A_u+B_{2u}+B_{3u}})$    | $(\mathbf{A_u+B_{1u}+B_{3u}})$    | $(\mathbf{A_u+B_{1u}+B_{2u}})$    | $(\mathbf{B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}})$ | $\mathbf{A_g+B_{2g}+B_{3g}}$      | $\mathbf{A_g+B_{1g}+B_{3g}}$      | $\mathbf{A_g+B_{1g}+B_{2g}}$      |
| $\mathbf{B_{1g}}$               | $(\mathbf{A_u+B_{2u}+B_{3u}})$    | $(\mathbf{B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}})$ | $(\mathbf{A_u+B_{1u}+B_{2u}})$    | $(\mathbf{A_u+B_{1u}+B_{3u}})$    | $\mathbf{A_g+B_{2g}+B_{3g}}$      | $(\mathbf{B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}})$ | $\mathbf{A_g+B_{1g}+B_{2g}}$      | $\mathbf{A_g+B_{1g}+B_{3g}}$      |
| $\mathbf{B_{2g}}$               | $(\mathbf{A_u+B_{1u}+B_{3u}})$    | $(\mathbf{A_u+B_{1u}+B_{2u}})$    | $(\mathbf{B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}})$ | $(\mathbf{A_u+B_{2u}+B_{3u}})$    | $\mathbf{A_g+B_{1g}+B_{3g}}$      | $\mathbf{A_g+B_{1g}+B_{2g}}$      | $(\mathbf{B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}})$ | $\mathbf{A_g+B_{2g}+B_{3g}}$      |
| $\mathbf{B_{3g}}$               | $(\mathbf{A_u+B_{1u}+B_{2u}})$    | $(\mathbf{A_u+B_{1u}+B_{3u}})$    | $(\mathbf{A_u+B_{2u}+B_{3u}})$    | $(\mathbf{B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}})$ | $\mathbf{A_g+B_{1g}+B_{2g}}$      | $\mathbf{A_g+B_{1g}+B_{3g}}$      | $\mathbf{A_g+B_{2g}+B_{3g}}$      | $(\mathbf{B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}})$ |
| $\mathbf{A_u}$                  | $(\mathbf{B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}})$ | $\mathbf{A_g+B_{2g}+B_{3g}}$      | $\mathbf{A_g+B_{1g}+B_{3g}}$      | $\mathbf{A_g+B_{1g}+B_{2g}}$      | $(\mathbf{B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}})$ | $(\mathbf{A_u+B_{2u}+B_{3u}})$    | $(\mathbf{A_u+B_{1u}+B_{3u}})$    | $(\mathbf{A_u+B_{1u}+B_{2u}})$    |
| $\mathbf{B_{1u}}$               | $\mathbf{A_g+B_{2g}+B_{3g}}$      | $(\mathbf{B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}})$ | $\mathbf{A_g+B_{1g}+B_{2g}}$      | $\mathbf{A_g+B_{1g}+B_{3g}}$      | $(\mathbf{A_u+B_{2u}+B_{3u}})$    | $(\mathbf{B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}})$ | $(\mathbf{A_u+B_{1u}+B_{2u}})$    | $(\mathbf{A_u+B_{1u}+B_{3u}})$    |
| $\mathbf{B_{2u}}$               | $\mathbf{A_g+B_{1g}+B_{3g}}$      | $\mathbf{A_g+B_{1g}+B_{2g}}$      | $(\mathbf{B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}})$ | $\mathbf{A_g+B_{2g}+B_{3g}}$      | $(\mathbf{A_u+B_{1u}+B_{3u}})$    | $(\mathbf{A_u+B_{1u}+B_{2u}})$    | $(\mathbf{B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}})$ | $(\mathbf{A_u+B_{2u}+B_{3u}})$    |
| $\mathbf{B_{3u}}$               | $\mathbf{A_g+B_{1g}+B_{2g}}$      | $\mathbf{A_g+B_{1g}+B_{2g}}$      | $\mathbf{A_g+B_{2g}+B_{3g}}$      | $(\mathbf{B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}})$ | $(\mathbf{A_u+B_{1u}+B_{2u}})$    | $(\mathbf{A_u+B_{1u}+B_{3u}})$    | $(\mathbf{A_u+B_{2u}+B_{3u}})$    | $(\mathbf{B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}})$ |

## 2.7 Kristal Alan ve Molekül Orbital Teorisi

İnorganik malzemelerin optik özellikleri ve uygulamaları, bu malzemeler içindeki optik aktif merkezlerin varlığına bağlıdır. Bu aktif merkezler; özellikle kristal büyütme sırasında katkı iyonları ile veya çeşitli metotlarla oluşturulan örgü kusurları (renk merkezleri) ile oluşturulabilmektedir. Her iki tip merkez de; malzemenin band aralığı içerisinde enerji seviyelerinin oluşmasına sebep olur. Bu da optik geçişlerin frekansının; temel soğurma sınırından daha düşük frekanslara kaymasına sebep olur [39].

Şekil 2.22' de görüldüğü gibi merkezdeki katkı "M" iyonu kendisinden  $a$  kadar uzaklıkta ve bir sekizyüzlünün köşelerinde bulunan düzenli örgüye ait 6 ligand "X" iyonu ile çevrelenmiştir. Bu şekilde oluşmuş olan  $MX_6$  oktahedronları kristal içerisindeki optik aktif merkezlere bir örnektir.



Şekil 2.22  $MX_6$  optik merkezin şematik gösterimi [39].

Katkı iyonunun enerji seviyesi ve onun lokal çevresini dikkate alarak merkezin optik özelliklerini ve yeni enerji seviyelerinin nasıl ortaya çıktığının anlaşılması için, katkılanmış serbest iyonun enerjisinin ve bu seviyelerin örgü içerisindeki en yakın 6 komşudan nasıl etkilendiğinin dikkate alınması gerekmektedir.

Bunun için de M-X arası mesafenin sabit kaldığı yani örgü titreşimlerinin olmadığı varsayılmaktadır. Ligand iyonlarının oluşturduğu elektrik alan etkisiyle M iyonunun enerji seviyesinde kayma veya yarılmalar görülür (Stark yarılmaları). Bu statik elektrik alan, kristal alan olarak adlandırılır.

Optik merkezlerin oluşturduğu enerji seviyelerini ( $E_i$ ) hesaplamak için Schrödinger denkleminin uygun şekilde kurulup çözülmesi gerekmektedir.

$$H\psi_i = E_i\psi_i \quad (2.80)$$

Burada  $H$ ,  $MX_6$  optik merkezindeki valans elektronları arasındaki her türlü etkileşimleri,  $\psi_i$  ise bu merkezlerin öz fonksiyonlarını içerir. Bu merkezlerin dalga fonksiyonlarını belirlemek için iki farklı yöntem vardır. Bunlar *kristal alan* ve *molekül orbital teorisi* 'dir.

### 2.7.1 Kristal Alan

Kristal alan teorisinde, merkezdeki M iyonuna ait valans elektronları ve bunu çevreleyen komşu iyonların oluşturduğu elektrostatik alan "kristal alan" dikkate alınmaktadır. Valans elektronlarının lokalize olduğu ve X iyonlarından yük geçişi olmadığı varsayılarak Hamiltonyen,

$$H = H_{sl} + H_{KA} \quad (2.81)$$

şeklinde ifade edilir.  $H_{sl}$  izole olmuş M serbest iyonunun,  $H_{KA}$  ise X iyonlarının oluşturduğu elektrostatik kristal alan ile M iyonunun valans elektronları arasındaki etkileşmeden kaynaklanan kristal alan hamiltonyenidir.

$$H_{KA} = \sum_i^N eV(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (2.82)$$

Burada  $eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$  merkez iyon (M) çevresindeki 6 iyonun, M iyonunun valans elektronlarıyla etkileşimi sonucu oluşan toplam potansiyel enerjidir.

$$H_{sl} = \sum_i \left( \frac{P_i^2}{2m} - \frac{e^2 Z}{r_i} \right) + e^2 \sum \frac{1}{r_{ij}} + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2.83)$$

Burada birinci terim sırasıyla elektronların kinetik enerjisini ve çekirdek ile elektronlar arasındaki potansiyel enerjiyi içerir. İkinci terim elektronların birbirleri ile olan etkileşimleri sonucu oluşan potansiyel enerji, üçüncü terim ise spin yörünge etkileşimini verir.

Kristal alan pertürbasyonu sonucu etkileşimler;

**Şiddeti zayıf kristal alan** ( $H_{KA} \ll H_{SO}, H_{ee}, H_o$ ): Serbest M iyonunun enerji seviyesi kristal alan etkisi ile zayıf derecede pertürbe olmuştur.

**Orta Şiddette kristal alan** ( $H_{SO} \ll H_{KA} \ll H_{ee}$ ): Bu durumda kristal alan, spin-orbit etkileşmesinden daha büyük fakat valans elektronları arasındaki etkileşme ile

karşılaştırıldığında hala çok küçüktür. Burada kristal alanın,  $^{2s+1}L$  terimlerinde bir pertürbasyona neden olduğu dikkate alınmıştır.

**Şiddeti güçlü kristal alan** ( $H_{SO} \langle H_{ee} \langle H_{KA}$ ): Bu durumda ise kristal alan, e-e etkileşmesi ve spin orbit etkileşmesinden daha baskındır.

Sözü edilen bu etkileşimlere göre sistemin hamiltonyeni çözümlenebilir ve böylece dalga fonksiyonları belirlenebilir.

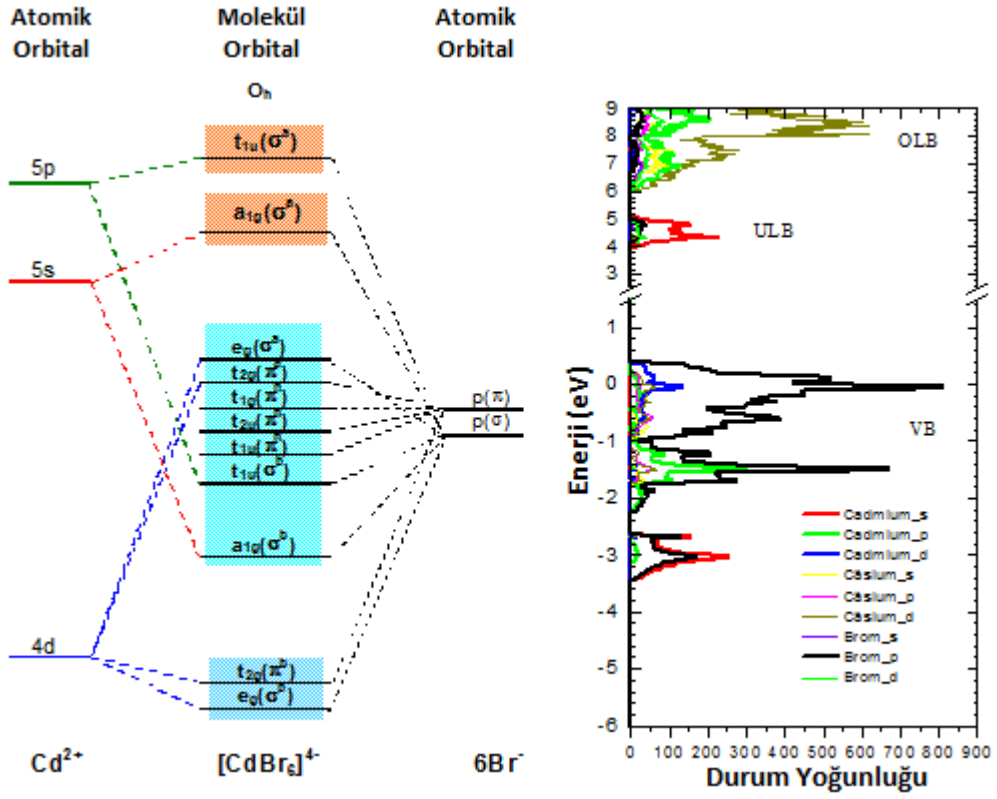
### 2.7.2 Molekül Orbital Teorisi- Band İlişkisi

Kovalent bağla oluşan moleküllerin molekül orbitalleri şematik olarak belirlenebilir. Moleküler orbitalleri oluşturmada en uygun yaklaşım atomik orbitallerin doğrusal bileşimidir (LCAO). LCAO yöntemi ile oluşturulan orbitallere moleküler orbitaller denir. Moleküler orbitallerin şekli ve simetrisi izole atomun atomik orbitallerinden farklıdır. İzole atomların orbitalleri küresel simetriktir. Moleküler orbitallerin simetrisi molekülün nokta grubuna bağlıdır.

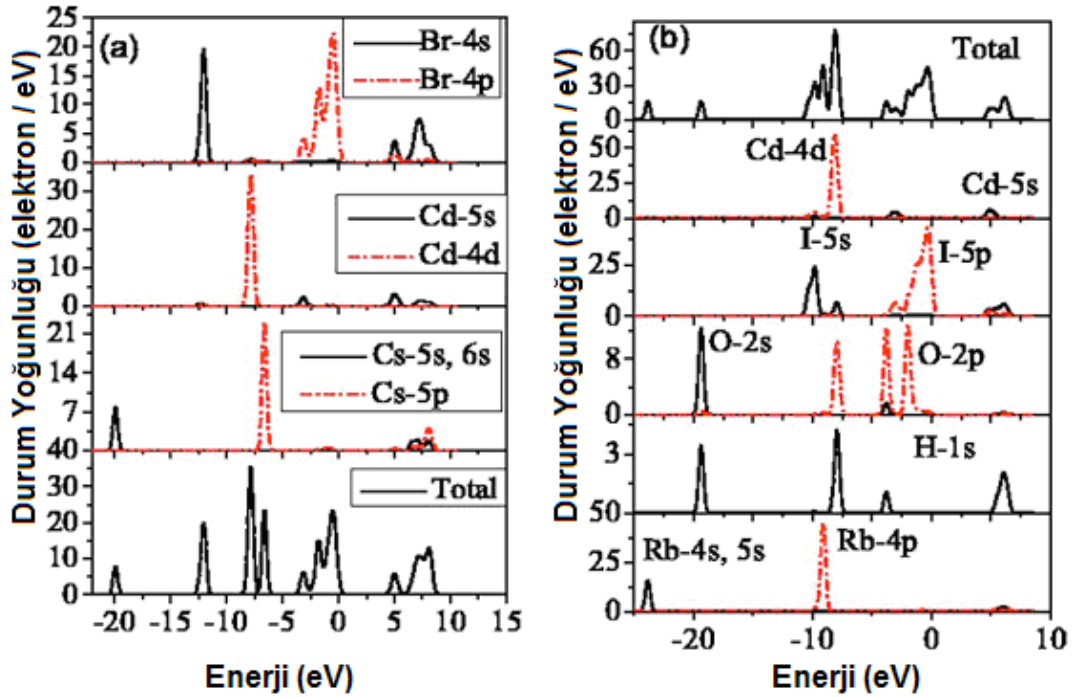
Molekül orbitaller oluşturulurken önce yapıyı oluşturan atomik orbitaller dikkate alınır. Bu atomik orbitallerin her birinin dönüşüme uğrayacağı simetri temsili vardır. Bunlar bağımsız olarak belirlenir. Bu çalışmada ele alınan kristaller, merkezde metal (Cd) ve ligand (Cl, Br) iyonlarından oluşur. Her bir atomun molekül orbitalleri temsilleri belirlendikten sonra; aynı temsil ile gösterilen atomik orbitaller, molekül orbitalleri oluştururlar [39,40,46]. Böylece kompleks bir molekülün molekül orbital şeması kurulur. Bizim ele aldığımız kristaller Cd-Br ve Cd-Cl komplekslerinden oluşurlar. Cl ve Br'da bağ yapan orbitaller p, Cd'da ise s orbitalleridir.

Öte yandan kristallerin elektronik enerji seviyeleri bandlar halindedir. Elektronlarla dolu olan en yüksek band valans bandı, boş olan en düşük band iletkenlik bandı olarak adlandırılır. Bandları oluşturan bu enerji seviyeleri, atomik orbitallerin üst üste binmesi ile meydana gelmektedir. Bu kristallerin bazılarında yapılan deneysel çalışmalar [5,7-9] ve teorik band yapısı çalışmaları [5,9,47], bu tür kristallerin band yapılarında  $[MX_6]^{4+}$  oktahedralarının molekül orbital yapısının belirleyici olduğunu göstermektedir.

AMX<sub>3</sub> kristallerinden olan CsCdBr<sub>3</sub> kristali için  $[CdBr_6]^{4+}$  oktahedralarının molekül orbital diagramı ve hesaplanmış durum yoğunluğu (Şekil 2.23) karşılaştırılmıştır [9]. Ayrıca Huang ve arkadaşları da hem CsCdBr<sub>3</sub> hem de RbCdI<sub>3</sub> için durum yoğunluklarını hesaplamışlardır (Şekil 2.24) [46].



Şekil 2.23  $[CdBr_6]^{4-}$  oktahedrası için kurulan molekül orbital diagramını ve  $CsCdBr_3$  kristali için hesaplanan durum yoğunluğu grafiği [5].

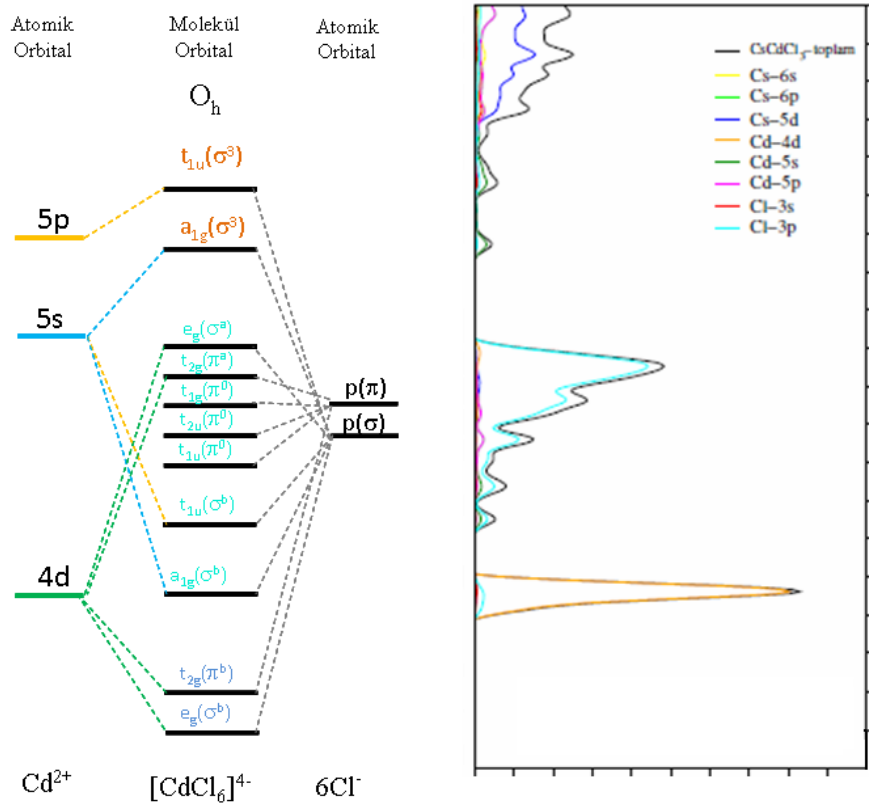


Şekil 2.24  $CsCdBr_3$  (a) ve  $RbCdI_3 \cdot H_2O$  (b) kristalleri için hesaplanmış durum yoğunluğu grafikleri [46].

Şekil 2.23'de de görüldüğü gibi orbital şeması, hesaplanmış band yapısı ile çok iyi uyum göstermektedir. Band yapısından da görüldüğü gibi kristalin valans bandında halojen iyonlarının (ligandların) p orbitalleri baskın gelmektedir. Buna paralel olarak iletkenlik bandında ise Cd-s orbitalleri baskındır. CsCdBr<sub>3</sub> için verilmiş olan Şekil 2.23, RbCdBr<sub>3</sub> için de kullanılabilir. Çünkü her iki kristalde de [CdBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedraları mevcuttur.

Kristal yapının band hesabı ile [MX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedrası için kurulan molekül orbital diyagramının paralel olduğunu gösteren bu sonuçlar dikkate alındığında; kristal yapısından bağımsız olarak bu kristallerdeki elektronik geçişlerde, [MX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedrik molekül komplekslerinin baskın olduğu net bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Ancak bu geçişler bu oktahedraların kristal içerisindeki dizilimlerinden kaynaklanan farklı simetrisi için farklılık göstermektedir.

Bu çalışma çerçevesinde CsCdCl<sub>3</sub> için de durum yoğunlukları hesabı yapılmış ve [CdCl<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedranın molekül orbital şeması ile karşılaştırılmıştır (Şekil 2.25). CsCdCl<sub>3</sub> kristalinin band yapısı ve durum yoğunlukları hesabı Van Yüzüncü Yıl Üniversitesinden Doç.Dr.Fethi Soyalp tarafından yapılmıştır. Kendisine burada teşekkür ederim.



Şekil 2.25 [CdCl<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedrası için kurulan molekül orbital diyagramı ve CsCdCl<sub>3</sub> kristali için hesaplanan durum yoğunluğu.

Spektroskopik ölçümlerde bu seviyeler arasındaki geçişler incelenerek, bu yapının doğru olup olmadığı tespit edilebilir. O halde uyarı ve emisyon spektrumları buradaki seviyeler arasındaki geçişlere denk geleceği için bu seviyeler arasında hangi geçişlerin izinli olabileceğinin öncelikle belirlenmesi gerekmektedir. İzinli olan bu elektronik geçişlerin spektroskopik olarak ölçülmesi sonucu kristal simetrisine de bağlı olarak elektronik enerji seviyeleri belirlenebilir.

Bu kristallerden  $\text{CsCdCl}_3$ ,  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  ve  $\text{RbCdBr}_3$   $\text{Pnma}$  uzay simetrisine sahiptirler. Ancak  $[\text{MX}_6]^{4-}$  oktahedrik yapının kristal içerisindeki dizilimine göre (kenar bağlaşımlı, köşe bağlaşımlı veya yüzey bağlaşımlı) özellikle merkez iyonlarının lokal simetrisi değişebilmektedir. Örneğin  $\text{CsCdBr}_3$  ile  $\text{CsCdCl}_3$  kristallerindeki  $[\text{MX}_6]^{4-}$  oktahedralarının dizilimleri farklıdır. Bu dizilimlerin farklılığı sonucu,  $\text{CsCdBr}_3$ 'de Cd iyonunu saran brom oktahedrası  $\text{O}_h$  simetrisine sahipken,  $\text{CsCdCl}_3$ 'de  $\text{D}_{3d}$  ve  $\text{C}_{3v}$  simetrisine sahip olmaktadır. Bunlardan ayrı bir örnek olarak  $\text{RbCdBr}_3$   $\text{Pnma}$  uzay simetrisine sahiptir. Ancak oktahedraların kenar bağlaşımlı olmaları sonucu merkez iyonlarının simetrisi  $\text{D}_{2h}$ ' dir. Ayrıca birim hücreye düşen atom sayısı da her kristal için farklılık göstermektedir. Bütün bu sebeplerden dolayı, ele alınan kristal  $[\text{MX}_6]^{4-}$  oktahedralarından oluşuyor olsa bile, orbitalleri arasındaki elektronik geçişler lokal simetriye bağlı olarak farklı olmaktadır. Bölüm 2.6.3'de değinilen simetri geçiş kuralları uygulandığında hangi geçişlerin mümkün olacağı tespit edilir.

Simetriye uygun geçişlerden hangilerinin izinli olup olmadığını görmek amacıyla yapılması gereken ilk iş, incelenen  $\text{CsCdCl}_3$  ve  $\text{RbCdBr}_3$  kristallerinde mevcut olan  $[\text{CdCl}_6]^{4-}$  ve  $[\text{CdBr}_6]^{4-}$  oktahedra molekül komplekslerine ait molekül orbitallerinin, sahip oldukları simetrilere göre hangi gösterimlerle temsil edileceklerinin belirlenmesidir.

Bu oktahedraların molekül orbital şeması  $\text{O}_h$  (oktahedral) simetrisine göre kurulmuştur. Bunların  $\text{C}_{3v}$ ,  $\text{D}_{3d}$  ve  $\text{D}_{2h}$  simetrilerine indirgenmesi (Çizelge 2.10 ) ve Bölüm 2.6'da verilen simetri çarpım tablolarından yararlanarak uygun olan geçişler belirlenir.

Buna göre  $\text{C}_{3v}$ ,  $\text{D}_{3d}$ ,  $\text{D}_{2h}$  simetrisi için izinli izinsiz geçişler Çizelge 2.11, 2.12, 2.13 ve 2.14'de verilmiştir.



Çizelge 2.10  $O_h, C_{3v}, D_{3d}, D_{2h}$  gruplarının indirgenemez gösterimleri.

| $O_h$    | $a_{1g}$ | $a_{2g}$ | $a_{1u}$ | $a_{2u}$ | $e_g$     | $e_u$     | $t_{1g}$               | $t_{2g}$     | $t_{1u}$               | $t_{2u}$     |
|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|------------------------|--------------|------------------------|--------------|
| $C_{3v}$ | $a_1$    | $a_2$    | $a_2$    | $a_1$    | $e$       | $e$       | $a_2+e$                | $a_1+e$      | $a_1+e$                | $a_2+e$      |
| $D_{3d}$ | $a_{1g}$ | $a_{2g}$ | $a_{1u}$ | $a_{2u}$ | $e_g$     | $e_u$     | $a_{2g}+e_g$           | $a_{1g}+e_g$ | $a_{2u}+e_u$           | $a_{1u}+e_u$ |
| $D_{2h}$ | $a_g$    | $a_g$    | $a_u$    | $a_u$    | $a_g+a_g$ | $a_u+a_u$ | $b_{1g}+b_{2g}+b_{3g}$ |              | $b_{1u}+b_{2u}+b_{3u}$ |              |

Çizelge 2.11  $O_h$  simetrisindeki mümkün geçişler.

| Geçişler  | Simetri | Parite  |
|---|---------|---------|
| $t_{1u}(\sigma^b) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$ | izinli  | izinli  |
| $t_{1u}(\pi^n) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$    | izinli  | izinli  |
| $t_{2u}(\pi^n) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$    | yasaklı | izinli  |
| $t_{1g}(\pi^n) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$    | izinli  | yasaklı |
| $t_{2g}(\pi^a) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$    | yasaklı | yasaklı |
| $e_g(\sigma^a) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$    | yasaklı | yasaklı |
| $e_g(\sigma^a) \rightarrow t_{1u}(\sigma^a)$    | izinli  | izinli  |
| $t_{2g}(\pi^a) \rightarrow t_{1u}(\sigma^a)$    | izinli  | izinli  |

Çizelge 2.12  $C_{3v}$  simetrisindeki mümkün geçişler.

| Geçişler  |                       | Simetri |
|---|-----------------------|---------|
| $O_h$   | $C_{3v}$              |         |
| $t_{1u}(\sigma^b) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$ | $a_1 \rightarrow a_1$ | izinli  |
|   | $e \rightarrow a_1$   | izinli  |
| $t_{1u}(\pi^n) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$    | $a_1 \rightarrow a_1$ | izinli  |
|   | $e \rightarrow a_1$   | izinli  |
| $t_{2u}(\pi^n) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$    | $a_2 \rightarrow a_1$ | yasaklı |
|   | $e \rightarrow a_1$   | izinli  |
| $t_{1g}(\pi^n) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$    | $a_2 \rightarrow a_1$ | yasaklı |
|   | $e \rightarrow a_1$   | izinli  |
| $t_{2g}(\pi^a) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$    | $a_1 \rightarrow a_1$ | izinli  |
|   | $e \rightarrow a_1$   | izinli  |
| $e_g(\sigma^a) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$    | $e \rightarrow a_1$   | izinli  |

Çizelge 2.13  $D_{3d}$  simetrisindeki mümkün geçişler.

| Geçişler  |                             | Simetri |
|---|-----------------------------|---------|
| $O_h$   | $C_{3v}$                    |         |
| $t_{1u}(\sigma^b) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$ | $a_{2u} \rightarrow a_{1g}$ | izinli  |
|   | $e_u \rightarrow a_{1g}$    | izinli  |
| $t_{1u}(\pi^n) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$    | $a_{2u} \rightarrow a_{1g}$ | izinli  |
|   | $e_u \rightarrow a_{1g}$    | izinli  |
| $t_{2u}(\pi^n) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$    | $a_{1u} \rightarrow a_{1g}$ | yasaklı |
|   | $e_u \rightarrow a_{1g}$    | izinli  |
| $t_{1g}(\pi^n) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$    | $a_{2g} \rightarrow a_{1g}$ | yasaklı |
|   | $e_g \rightarrow a_{1g}$    | yasaklı |
| $t_{2g}(\pi^a) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$    | $a_{1g} \rightarrow a_{1g}$ | yasaklı |
|   | $e_g \rightarrow a_{1g}$    | yasaklı |
| $e_g(\sigma^a) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$    | $e_g \rightarrow a_{1g}$    | yasaklı |

Çizelge 2.14  $D_{2h}$  simetrisindeki mümkün geçişler.

| Geçişler  |                              | Simetri |
|---|------------------------------|---------|
| $O_h$   | $C_{3v}$                     |         |
| $t_{1u}(\sigma^b) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$ | $b_{(123)u} \rightarrow a_g$ | izinli  |
| $t_{1u}(\pi^n) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$    | $b_{(123)u} \rightarrow a_g$ | izinli  |
| $t_{2u}(\pi^n) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$    | $b_{(123)u} \rightarrow a_g$ | izinli  |
| $t_{1g}(\pi^n) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$    | $b_{(123)g} \rightarrow a_g$ | yasaklı |
| $t_{2g}(\pi^a) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$    | $b_{(123)g} \rightarrow a_g$ | yasaklı |
| $e_g(\sigma^a) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$    | $a_g \rightarrow a_g$        | yasaklı |

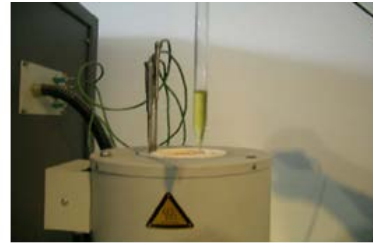
### MATERYALLER VE YÖNTEMLER

#### 3.1 $AMX_3$ (A: Alkali, M: Metal, H: Halojen) Kristallerinin Bridgman-Stockbarger Yöntemi İle Büyütülmesi

Bu çalışmada;  $CsCdCl_3$  ve  $RbCdBr_3$  kristalleri sıvı fazdan kristallendirme yöntemlerinden biri olan Bridgman-Stockbarger yöntemi ile büyütülmüştür. Bu yöntemde kristali oluşturulacak başlangıç hammaddeleri kuvars tüp içerisine konulur. Bu işlem, hammaddenin nem ve olası kirliliklerden etkilenmemesi için genelde bir inert gaz (azot veya argon) atmosferinde yapılır. Bu çalışma çerçevesinde büyütülen kristallerin ham maddeleri azot atmosferi altında tartıldı ve kuvars tüp içerisine konuldu. Tüp içerisindeki hammadde vakum altında bir süre tutulup nemi alınarak kurutuldu (Şekil 10-a) ve yine vakum altında kapatıldı. Böylece hammadde fırına (Crystalox) konulmaya hazır hale getirildi. Kuvars tüp, en yüksek erime sıcaklığına sahip hammaddenin erime sıcaklığı üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtılarak içerisindeki hammadde bileşenleri eriyik hale getirildi (Şekil 10-b).



(a)



(b)

Şekil 3.1 Kristali oluşturacak malzemenin (a) vakum altında kurutulması (b)eriyik haldeki malzeme.

Erime noktasında sıvı hale geçen bileşenler, daha önce yapılan test ölçümleri ile belirlenmiş olan sıcaklık gradiyentinden sabit hızla geçirildi. Eriyik, içinde bulunduğu

kuvars tüpün ucunda çekirdeklenecek şekilde kristalleşmeye başladı ve tüpün yüksek sıcaklık bölgesinden düşük sıcaklık bölgesine doğru ilerlemesi ile istenilen kristaller büyütüldü. Bazı numuneler ilk denemede tek kristal olarak elde edilememiştir. Bu durumda, çekme hızı veya sıcaklık gradiyenti değiştirilerek en iyi kristali elde edene kadar birkaç deneme yapılmıştır. Bu çalışmada sonuçları verilen kristallerden CsCdCl<sub>3</sub> 1 mm/h (sıcaklık gradiyenti: 1,88°C/mm) ve RbCdBr<sub>3</sub> ise 0,3 mm/h hızı (sıcaklık gradiyenti: 0,88°C/mm) ile büyütülmüşlerdir. Büyütülen kristaller büyüme eksenine boyunca kesilip, numuneler ölçüme hazırlanmıştır.

### 3.2 X ışını floresans (XRF) Ölçümleri

Büyütülen kristallerdeki bileşenlerin varlığını ve kristaldeki safsızlıkları tespit etmek amacıyla numuneler önce toz hale getirilmiş ve daha sonra *Spectro Midex M* model XRF cihazı kullanılarak X ışını floresans ölçümleri yapılmıştır. Bu cihazda X ışını kaynağı olarak molibden kullanılmaktadır.

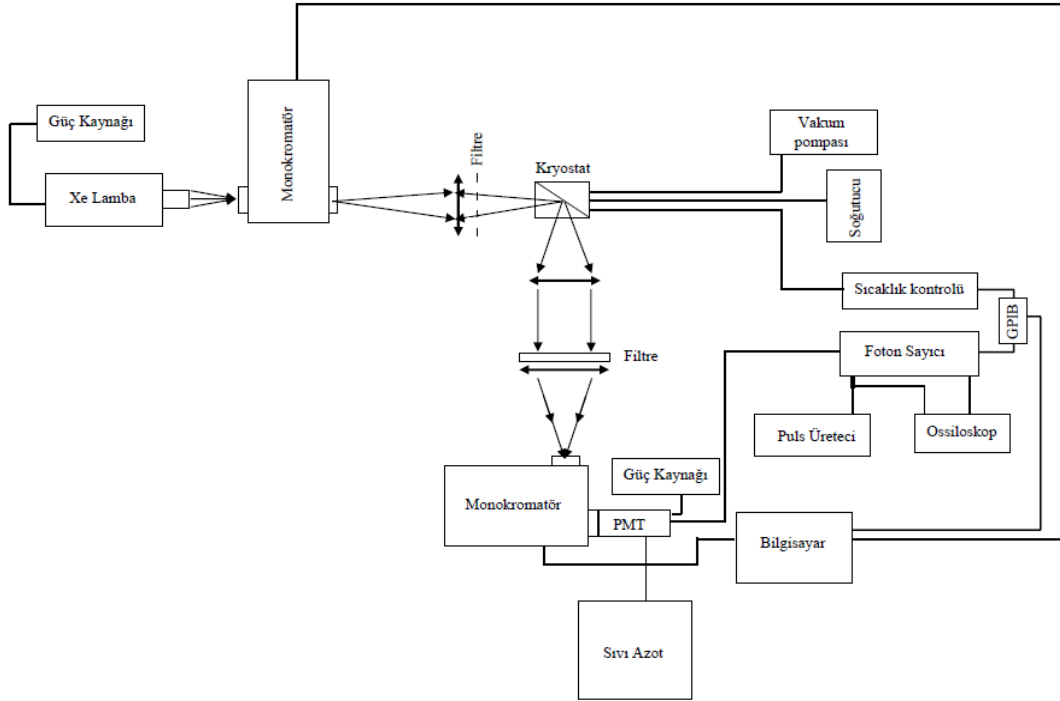
### 3.3 X ışını kırınımı (XRD) Ölçümleri

Büyütülen kristallerin yapısını kontrol edebilmek için toz hale getirilmiş olan numunelerin XRD ölçümleri, Şişecam'da *Rigaku RINT2200* marka ve model XRD cihazı kullanılarak yapılmıştır.

### 3.4 Optik Spektroskopi (Uyarı- Emisyon spektrumları) Ölçüm Seti

Bu çalışma çerçevesinde, uyarı ve emisyon spektrumlarının elde edilebilmesi amacıyla Tübitak projesi desteği ile bir ölçüm düzeneği kuruldu. Kurulan ölçüm düzeneğinin şeması Şekil 3.2'de verilmiştir. Bu düzenek ile, 4,5 K - 350 K aralığında sıcaklığa bağlı olarak numunelerin uyarı ve emisyon spektrumları alınabilmektedir. Numuneler, ince bakır levhalar arasında "cold finger" usulü soğutucunun (kriyostat) ısıtılabilen ucuna tutturuldu. Optik ölçümlere başlarken, önce geniş band dedeksiyonunda uyarı spektrumları alındı. Bunun için önce dedeksiyon monokromatörü ayna pozisyonuna getirildi ve böylece numuneden gelen ve dedektörün algıladığı spektral bölgeye (350-950nm) düşen bütün emisyonlar monokromatör çıkışında bulunan fotoçoğaltıcı tüp ile dedekte edildi ve alınan sinyal yükseltilmiş olarak foton sayıcıya gönderilerek kaydedildi. Bu şekilde kristaldeki bütün uyarı bandlarının toplamını veren uyarı spektrumu elde edildi. Uyarı spektrumunda görülen band merkezlerine veya ara

pozisyonlara denk gelen enerjilerde uyarılar yapılarak emisyon spektrumları alındı. Böylece emisyon bandları mümkün olduğunca ayrı bir şekilde elde edilmeye çalışıldı. Daha sonra elde edilen her bir emisyon bandında dedeksiyon yapılarak farklı uyarı spektrumları kaydedildi. Böylece kristalin UV-VIS spektral bölgesinde bütün uyarı ve emisyon spektrumları gözlemlenerek bu bantlar arası ilişki tespit edilmiştir. Bu uygulama incelenen bütün kristaller için yapılmıştır.



Şekil 3.2 Optik spektroskopi ölçüm düzeneği.

Cihazlar, GPIB bağlantı ve USB veri yolu üzerinden bilgisayara bağlanmıştır. Tüm sistemi kontrol etmek amacı ile bölümümüz Öğr. Gör. Murat Çalışkan tarafından Microsoft Visual C++ 2005 IDE ortamı kullanılarak API programlama olarak yazılan ve derlenen program, Microsoft Windows XP işletim sistemi ortamında geliştirilmiştir. Görsel ara yüze sahip kontrol programı, çevre birimlerinden aldığı verileri grafik programı GNU PLOT aracılığı ile anında grafik olarak ekrana yansıtmaktadır.

Işığın numuneye yönlendirilmesi, odaklanması için UV bölgedeki ışığı geçiren quartz mercekler, numuneden yansıyan uyarı ışığının analiz monokromatörüne girişini engellemek için ise ihtiyaca göre cam filtreler kullanıldı.

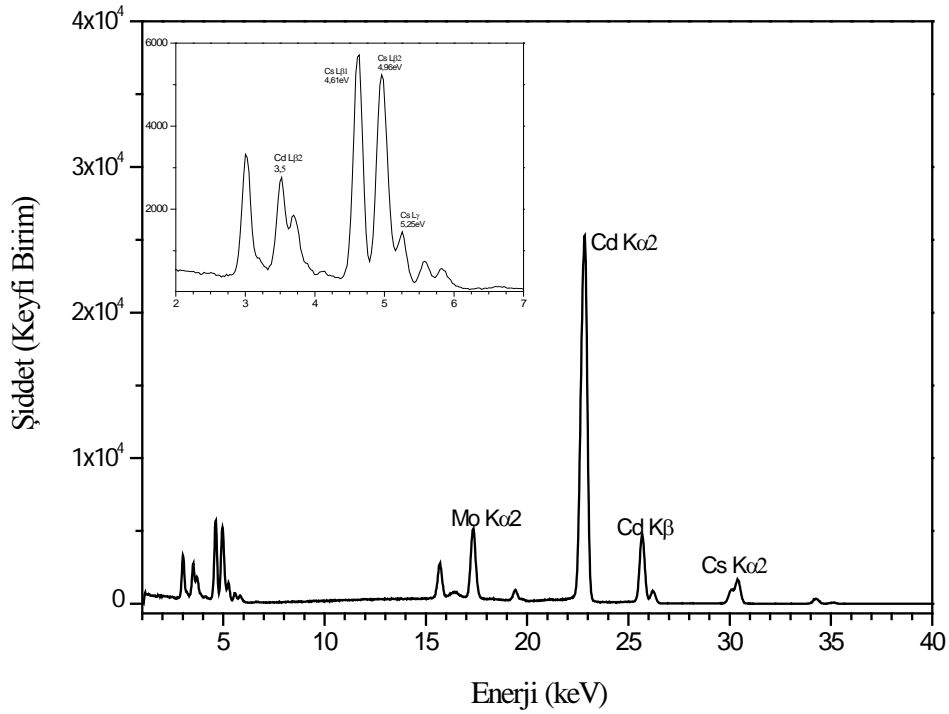
Çizelge 3.1 Optik spektroskopi düzeneğinde kullanılan araç ve gereçler.

| Araç ve Gereç                                | Kullanım Amaçları ve Özellikleri  |
|--|---|
| XeLamba<br>(Newport 66921)                   | Düzeneğin temel ışık kaynağıdır. UV-VIS spektral aralıkta (200-900nm) çalışmaktadır. Bu çalışmada 450Watt gücünde çalıştırılmıştır.   |
| Monokromatör<br>(Acton Spectra Pro2500i)     | Uyarı ışığı dalga boyunu seçmek ve emisyon ışımalarını analiz etmek için kullanıldı. 50 cm odak uzaklıklı monokromatörün slit genişliği 3 mm'ye kadar değiştirilebilmektedir. (Optik ağı: 1800g/mm)   |
| Fotoçöğaltıcı Tüp<br>(Hamamatsu R943-2)      | Spektrometreden dalga boyuna göre analiz edilmiş ışığı algılayıp (160-950nm) elektrik sinyaline çeviren bir dedektördür.  |
| Kriyostat<br>(Janis SHI-4-1 )                | 5K civarına kadar düşük sıcaklıklara inebilen kapalı devre helyum soğutucu kriyostat, numunelerin spektrumlarını düşük sıcaklıklarda veya sıcaklığa bağlı olarak (4-300 K) alabilmek için kullanıldı. |
| Foton Sayıcı<br>(Stanford Res. Syst. SR 400) | PMT'den gelen sinyalleri sayabilmek için kullanıldı.  |
| Osiloskop<br>(Le Croy WaveSurfer 64XS)       | 600 MHz'lik bu osiloskop, foton sayıcıyı kontrol ederek, sayım aralığını ve sayım sayısını ekranda anında kontrol edebilmek için kullanıldı.  |
| Fonksiyon Jeneratörü<br>(Thurlby TG 230)     | Foton sayıcıyı ayarlayabilmek (tetikleme) için kullanıldı.  |
| Çeşitli mercek ve filtreler                  | Mercekler, uyarı ışığını odaklamak, numuneden çıkan emisyonları toplamak ve spektrometreye odaklayabilmek, filtreler ise numuneden yansıyabilecek uyarı ışığını elimine edebilmek için kullanıldı.    |

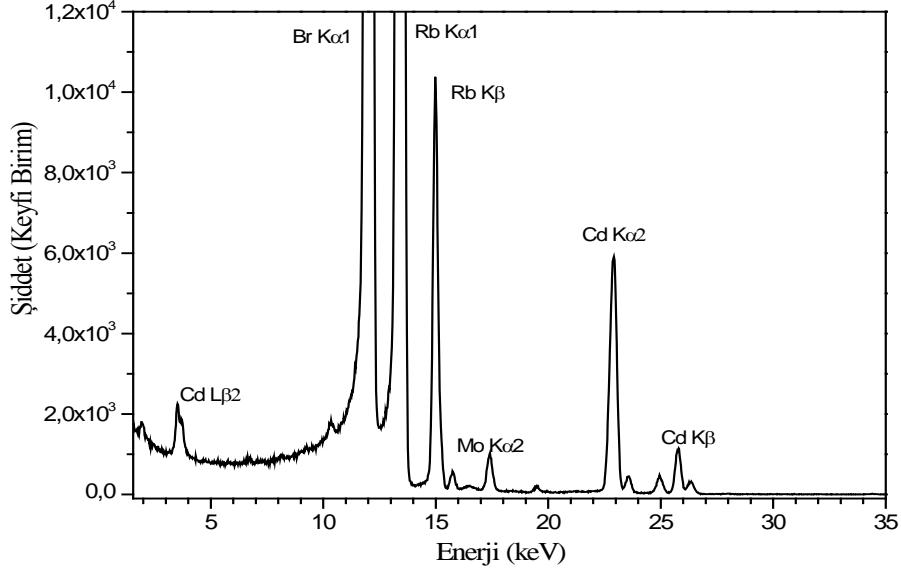
## DENEYSEL ÇALIŞMALAR

## 4.1 Büyütülen Kristallerin XRF (X Işınları Floresans) Ölçümleri

CsCdCl<sub>3</sub> ve RbCdBr<sub>3</sub> kristallerinin XRF ölçümleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Grafikler üzerinde her bir kristali oluşturan atomlara ait karakteristik pikler karşılaştırıldığında büyütülen kristallerde, kendisini oluşturan bileşiklerin hammadde sertifikasında bulunan atomlar dışında dikkate alınabilir herhangi bir kirliliğe rastlanmamıştır.



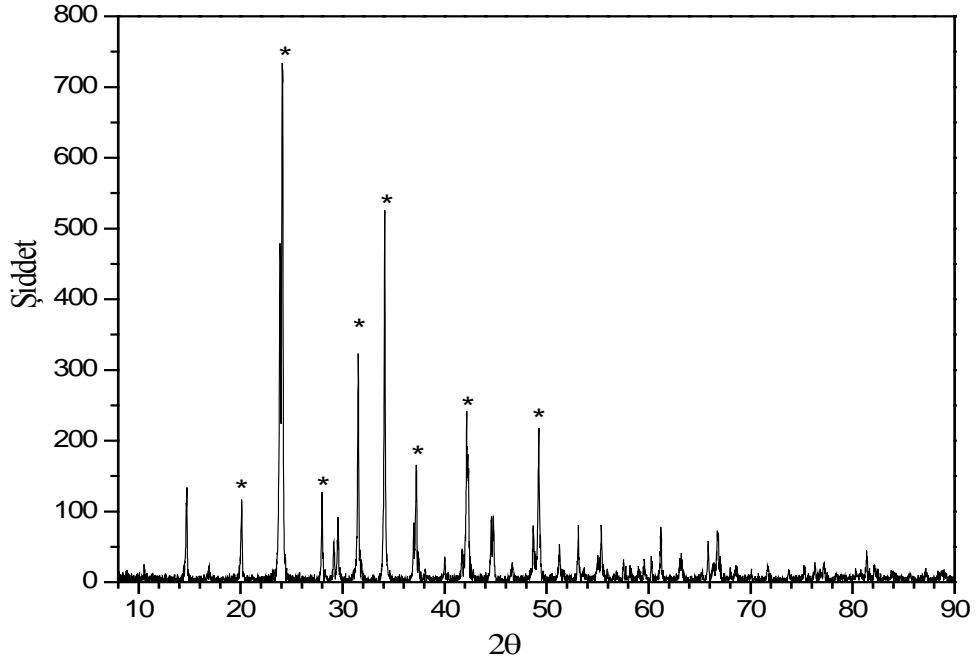
Şekil 4.1 CsCdCl<sub>3</sub> kristalinin XRF karakteristiği.



Şekil 4.2 RbCdBr<sub>3</sub> kristalinin XRF karakteristiği.

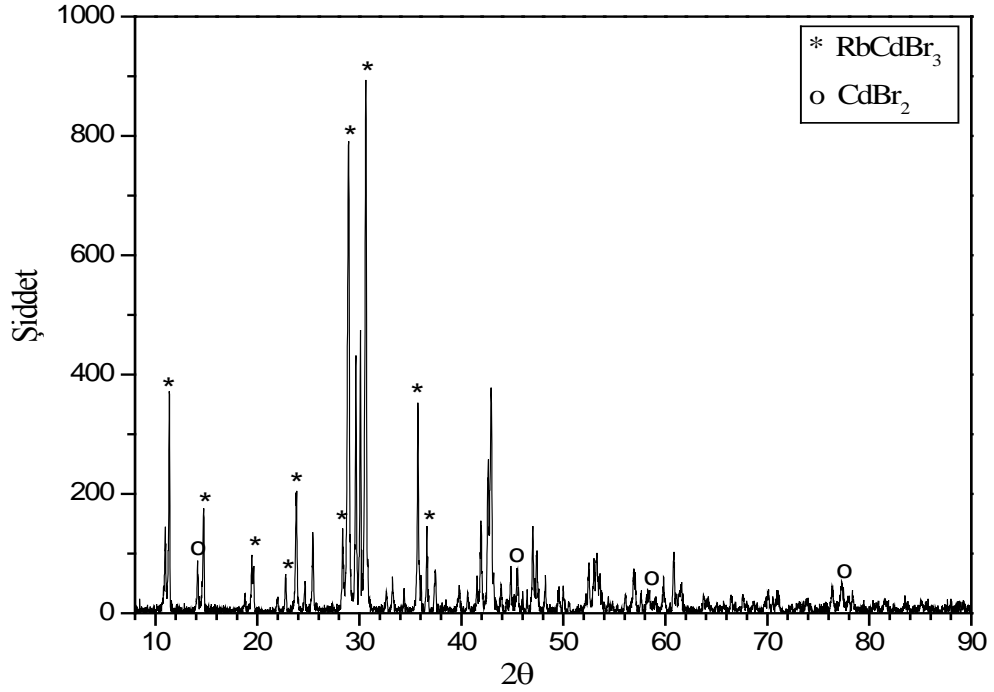
#### 4.2 Büyütülen Kristallerin XRD (X Işını Kırınım) Ölçümleri

CsCdCl<sub>3</sub> ve RbCdBr<sub>3</sub> kristallerinin yapısını teyit edebilmek için XRD ölçümleri yapıldı. Ölçümler sonucu elde edilen grafiklerde (Şekil 4.3) ve (Şekil 4.4), yansıma açılarının referans verileri [48] ile uyumlu olduğu görüldü. Karşılaştırma verileri grafiklerde (\*) ile gösterilmiştir.



Şekil 4.3 CsCdCl<sub>3</sub> kristalinin XRD spektrumu.





Şekil 4.4 RbCdBr<sub>3</sub> kristalinin XRD spektrumu.

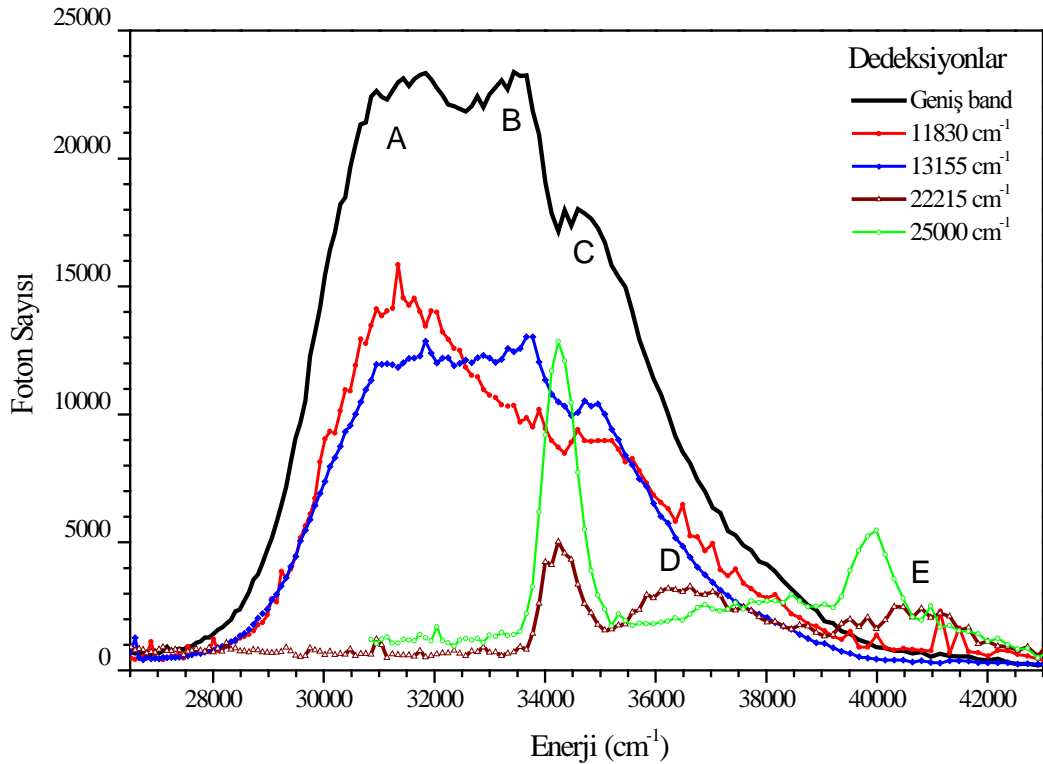
RbCdBr<sub>3</sub> kristali, toplam altı kez, sıcaklık gradyentinde ve büyütme hızlarında değişiklik yapılarak büyütülmüştür. Optik olarak iyi görünen iki farklı kristalin XRD leri alındığında bu kristalin yaklaşık olarak %90-92 RbCdBr<sub>3</sub> ve %10-8 civarında CdBr<sub>2</sub> ten oluştuğu tespit edilmiştir. Spektrumları analiz edildiğinde bu durum dikkate alınmış ve bunun sonuçları "*Electronic Energy Levels of RbCdBr<sub>3</sub> Crystal*" başlıklı yayınímızda tartışılmıştır [49].

### 4.3 Büyütülen Kristallerin Uyarı - Emisyon Spektrumları

Bu kesimde, incelenen kristallerin uyarı ve emisyon spektrumları sırasıyla sunulmuştur. Her bir grafikte gösterilen spektrumlar grafik ve grafik altı yazıda belirtilenler dışında aynı koşullarda kaydedilmiştir. Kullanılan PMT, lamba ve spektrometrenin optik ağ karakteristiğine göre düzeltme yapılmamıştır. Her bir grafiğin kendi içinde aynı koşullarda ölçülen spektrumları mevcut olduğundan bu işleme gerek kalmamıştır. Kullanılan spektrometrenin çözünürlüğü bu geniş bandlara göre çok daha keskin olduğundan, en büyük slit genişliği seçildiğinde bile spektrumlarda bir değişiklik gözlenmemiştir. Bütün grafikler her şekil kendi içinde olmak üzere bu genel özellikler altında incelenmelidir.

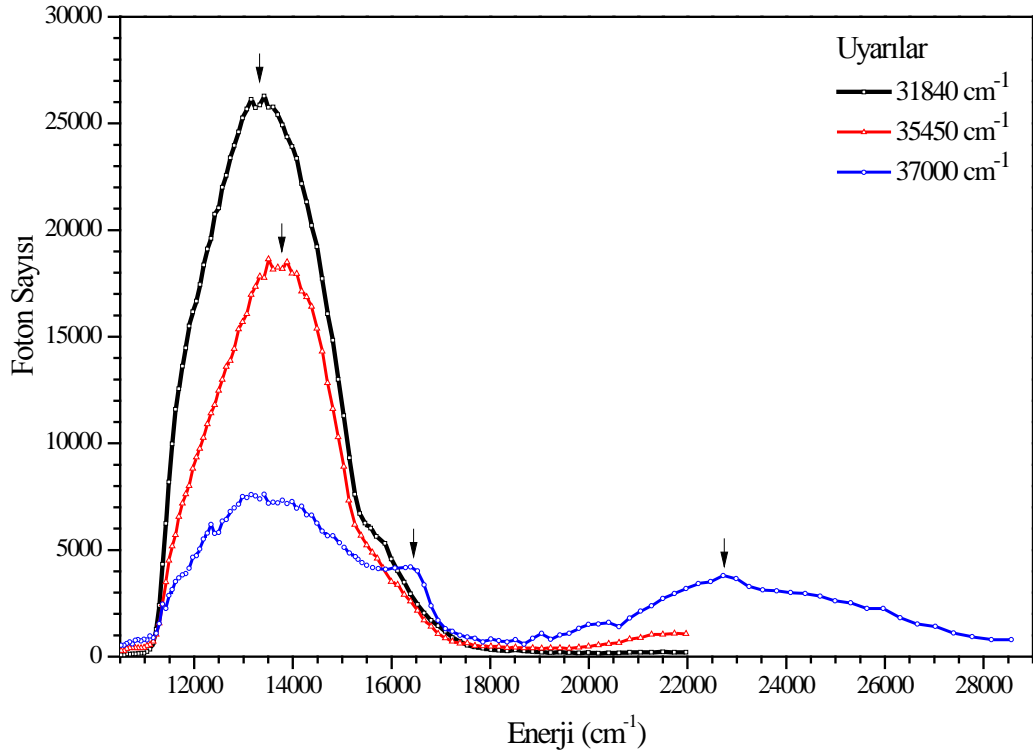
### 4.3.1 CsCdCl<sub>3</sub> Kristalinin Uyarı ve Emisyon Spektrumları

CsCdCl<sub>3</sub> kristalinin farklı dedeksiyon enerjilerinde alınmış uyarı spektrumları Şekil 4.5’de verilmiştir. Burada siyah-düz çizgi ile gösterilen spektrum geniş band dedeksiyonudur. Böylece buradan elde edilen spektrumda tüm uyarı bandlarının toplamı görülmektedir. Burada 22215cm<sup>-1</sup> ve 25000cm<sup>-1</sup> enerjili dedeksiyonların verdiği zayıf uyarı spektrumları haricinde 31000cm<sup>-1</sup>(A), 33500cm<sup>-1</sup>(B) ve 34800cm<sup>-1</sup>(C) merkezli üç ana band görülmektedir.



Şekil 4.5 CsCdCl<sub>3</sub> kristalinin uyarı spektrumu (5 K) (Çözünürlük, ΔE~220 cm<sup>-1</sup>).

Şekil 4.5’de görülen bandlarda ve bazı bandların kenarından uyarılar yapılarak emisyon spektrumları alındı. Bu kristalin emisyon spektrumunda sırasıyla 13500 cm<sup>-1</sup>, 13900 cm<sup>-1</sup>, 16330 cm<sup>-1</sup> ve 22600 cm<sup>-1</sup> enerjili dört ana emisyon bandı gözlemlendi (Şekil 4.6). Bu emisyonlar UV ve VIS-NIR olmak üzere temel olarak iki bölgeye ayrıldığında, UV bölgesindeki emisyonların VIS-NIR bölgesindekilere göre daha zayıf olduğu görülmektedir.



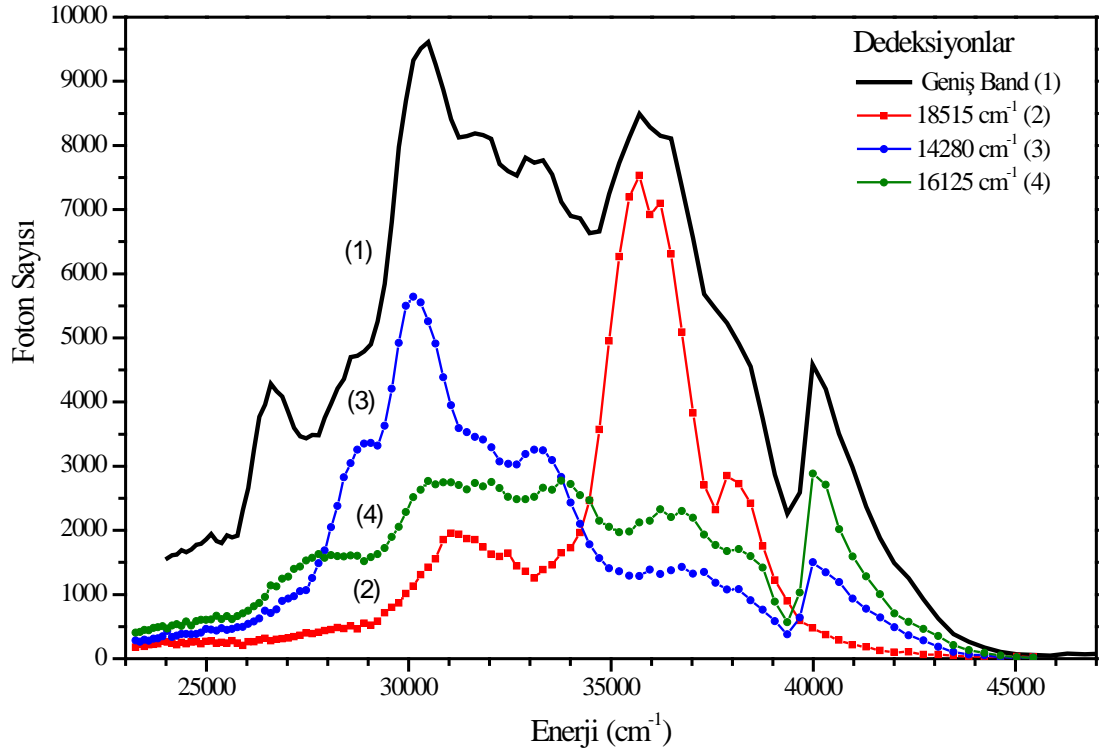
Şekil 4.6 CsCdCl<sub>3</sub> kristalinin emisyon spektrumu (5 K) (Çözünürlük,  $\Delta E \sim 40 \text{ cm}^{-1}$ ).

Sözü edilen bu uyarı ve emisyon spektrumlarının analizi yapılarak CsCdCl<sub>3</sub> kristalinin elektronik enerji seviyeleri belirlenmiş (Şekil 5.1) ve sonuçlar 5. bölümde tartışılmıştır.

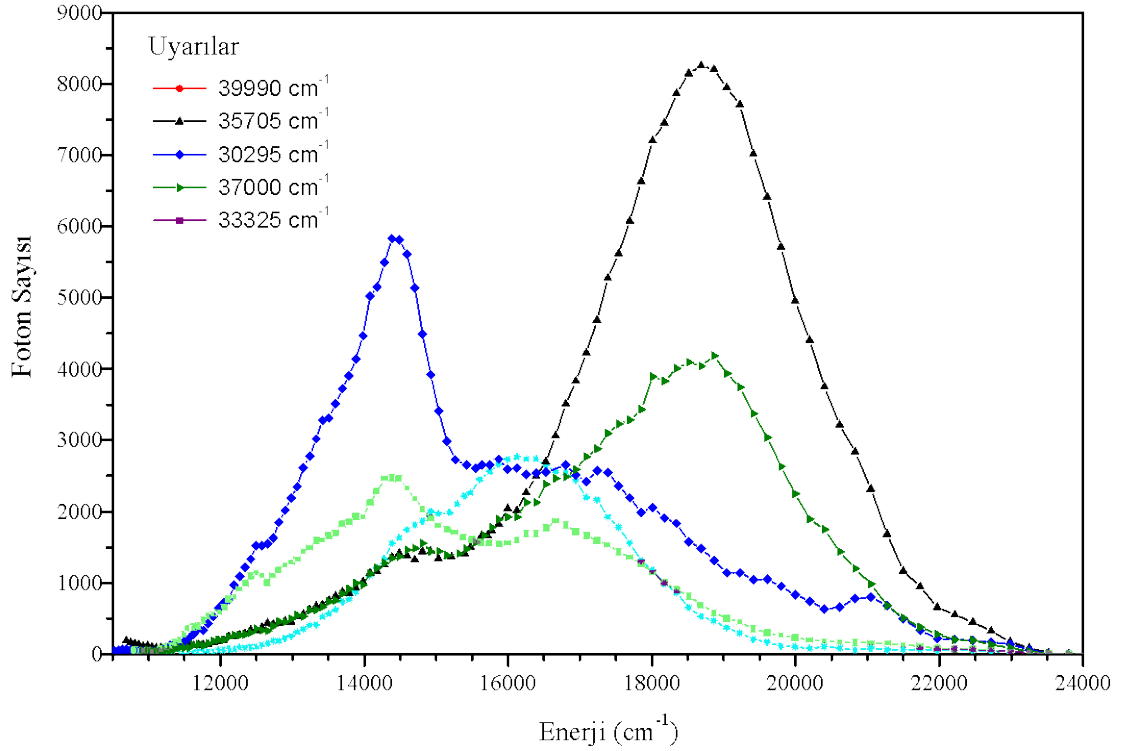
#### 4.3.2 RbCdBr<sub>3</sub> Kristalinin Uyarı ve Emisyon Spektrumları

RbCdBr<sub>3</sub> kristalinin farklı dedeksiyonlar altında alınmış uyarı spektrumları Şekil 4.7’de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde RbCdBr<sub>3</sub> kristalinin üç temel uyarı bandı olduğu görülmektedir. Birinci band  $39670 \text{ cm}^{-1}$ -  $43460 \text{ cm}^{-1}$ , ikinci band  $34500 \text{ cm}^{-1}$ -  $39950 \text{ cm}^{-1}$ , üçüncü band ise  $27750 \text{ cm}^{-1}$ -  $35700 \text{ cm}^{-1}$  enerji aralığındadır. Merkezi  $26600 \text{ cm}^{-1}$ ’de olan uyarı bandı ise kristalin bütün parçalarında görülmemektedir ve büyük olasılıkla kristaldeki kirliliklerden kaynaklanmaktadır.

Elde edilen bu uyarı bandlarının merkezlerine veya ara durumlara denk gelen enerjilerde uyarılar yapılarak emisyon spektrumları alınmıştır (Şekil 4.8). Bunun sonucunda merkezleri  $16125 \text{ cm}^{-1}$ ,  $18515 \text{ cm}^{-1}$  ve  $14280 \text{ cm}^{-1}$  olan üç geniş emisyon bandı elde edilmiştir.

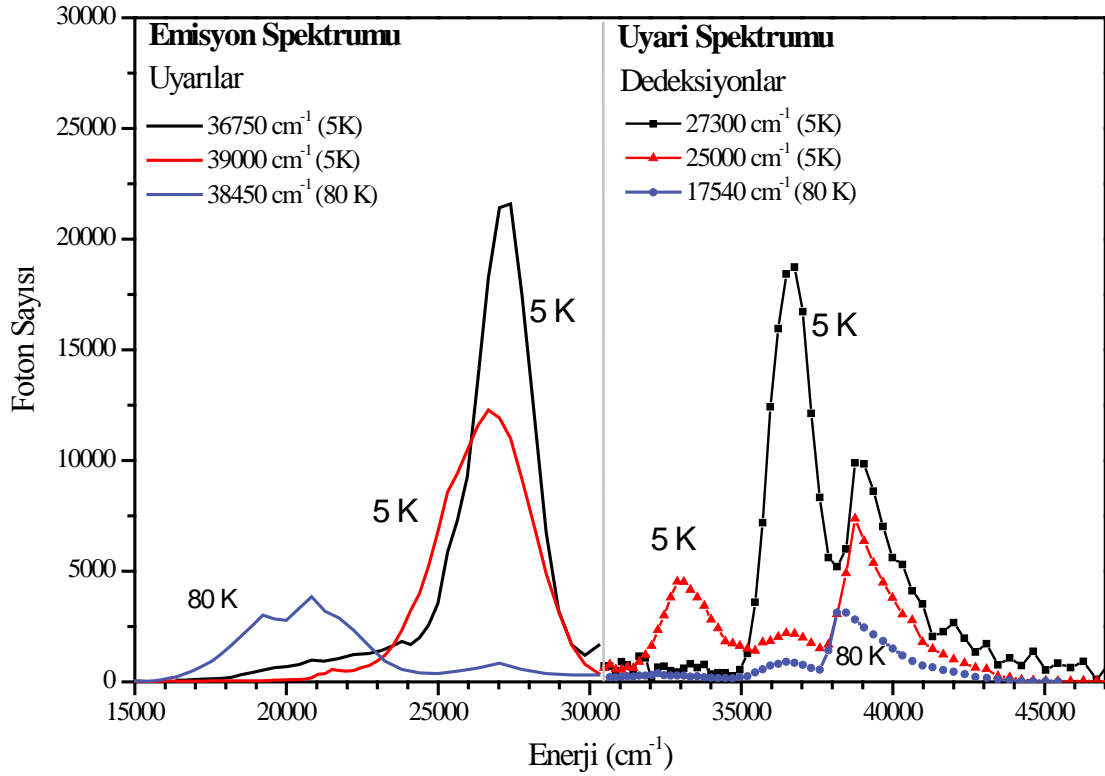


Şekil 4.7 RbCdBr<sub>3</sub>+CdBr<sub>2</sub> kristalinin uyarı spektrumu (5K) (Çözünürlük,  $\Delta E \sim 220$  cm<sup>-1</sup>).



Şekil 4.8 RbCdBr<sub>3</sub>+CdBr<sub>2</sub>kristalinin emisyon spektrumu(5 K)(Çözünürlük,  $\Delta E \sim 40$  cm<sup>-1</sup>)

Kristal yapıyı incelemek için yapılan XRD analizi sonucunda  $\text{RbCdBr}_3$  kristali içerisinde yaklaşık %8 oranında  $\text{CdBr}_2$  olduğu tespit edildiğinden (Şekil 4.4), elde edilen spektrumların  $\text{RbCdBr}_3 + \text{CdBr}_2$ 'e ait olduğu sonucuna varıldı. Bundan dolayı ayrı bir  $\text{CdBr}_2$  kristali büyütülerek 5 ve 80K sıcaklıklarında uyarı ve emisyon spektrumları alındı (Şekil 4.9).



Şekil 4.9  $\text{CdBr}_2$ 'in uyarı ve emisyon spektrumu (5ve 80K) ( Çözünürlük: Uyarı  $\Delta E \sim 390 \text{ cm}^{-1}$ , Emisyon  $\Delta E \sim 145 \text{ cm}^{-1}$  )

Bu sonuçların analizi yapılarak  $\text{RbCdBr}_3$  kristalinin elektronik enerji seviyeleri belirlenmiş (Şekil 5.1) ve sonuçlar 5. bölümde tartışılmıştır.

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- $AMX_3$  ailesinden olan  $CsCdCl_3$  kristali hem köşe hemde yüzey bağlaşımlı  $[CdCl_6]^{4-}$  oktahedralarından oluşmaktadır [17] Köşe bağlaşımlı oktahedralar  $D_{3d}$  simetrisine, iki tane yüzey bağlaşımlı oktahedralar ise  $C_{3v}$  simetrisine sahiptir.

Ele alınan kristallerin elektronik enerji seviyelerinin uyarı ve emisyon spektrumları aracılığı ile belirlenebilmesinde molekül orbitallerinin kullanımı faydalı bir yoldur.  $CsCdBr_3$ ,  $CsCdCl_3$ ,  $RbCdBr_3$  ve bunlara benzer kristallerin hesaplanmış band yapısı ve DOS sonuçları, bu kristallerde iletkenlik bandının alt kısmında Cd-5s orbitallerinin, valans bandında ise X-p orbitallerinin baskın olduğu görülmektedir (Bölüm 2.7.2).

Bu durum bu kristallerde optik geçişlerin  $[CdX_6]^{4-}$  oktahedraları tarafından belirlendiğini açık bir şekilde göstermektedir. Öyle ise ölçülen uyarı ve emisyon spektrumlarının değerlendirilmesinde  $[CdX_6]^{4-}$  molekül kompleksinin molekül orbitalleri kullanılabilir.

Bir moleküler kompleks, kovalent bağ sonucu oluşuyorsa, bunun molekül orbital diyagramı simetri adaptasyonu ile kurulabilir. İyonik veya metalik bağlar için bu durum böyle değildir [40].

Bu çalışmada incelenen kristallerin molekül orbital şemalarının kurulup kurulamayacağını görmek için önce  $[MX_6]^{4-}$  oktahedralarını oluşturan M-X bağının iyoniklik derecesine bakmak gerekir (Bkz Bölüm 2.1). Cd-X bağının iyoniklik derecesi Cd-Cl için 0,42, Cd-Br için 0,33 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 2.2). Bundan yararlanarak  $CsCdCl_3$ 'ün molekül orbital diyagramı kurulmuştur. Bu orbital diyagramı kullanılarak  $CsCdCl_3$  kristalinin elektronik enerji seviyelerini gösteren diyagram elde edilmiştir. Bu molekül orbital diyagramı, oktahedral simetrisi  $a_{1g}(\sigma^b)$ ,  $t_{1u}(\sigma^b)$ ,  $t_{1u}(\pi^n)$ ,  $t_{2u}(\pi^n)$ ,  $t_{1g}(\pi^n)$ ,  $t_{2g}(\pi^a)$ ,  $e_g(\sigma^a)$ ,  $a_{1g}(\sigma^a)$  ve  $t_{1u}(\sigma^a)$  [5,9] olan orbitallerdeki optik geçişleri içerir. Bu kristalin valans bandının en üstündeki orbitaller  $t_{2g}(\pi^a)$  ve  $e_g(\sigma^a)$ , iletkenlik

bandının en alt kısmındakiler ise  $a_{1g}(\sigma^a)$  ve  $t_{1u}(\sigma^a)$  orbitalleridir. Valans bandının en üstündeki orbital ( $e_g(\sigma^a)$ ) boştur.

Gözlenen geçişler,  $[\text{CdCl}_6]^{4-}$  oktahedralarının köşe bağlaşımlı  $D_{3d}$  simetrisi ve yüzey bağlaşımlı  $C_{3v}$  simetrisi için ayrı ayrı ele alındığında; köşe bağlaşımlı  $D_{3d}$  simetrisinde, olması mümkün olan geçişler  $e_g$  ve  $a_{1g}$ 'den  $e_u$  ve  $a_{2u}$  ( $t_{2u}$ ) orbitallerine gerçekleşir.  $a_{1g}$  ve  $e_g$  arasındaki geçişler ise yasaklıdır (Çizelge 2.13). Yüzey bağlaşımlı  $C_{3v}$  simetrisinde ise  $a_1$  ve  $e$  arasındaki geçişler izinlidir. Şekil 4.5'de geniş band dedeksiyonu altında elde edilen uyarı spektrumunda, her iki simetriye ait bu geçişlerin toplamı görülmektedir.

$D_{3d}$  simetrisinde  $a_{1g}$  ve  $e_g$  arasındaki geçişler yasaklı olduğundan (Çizelge 2.13), geniş band dedeksiyonunda alınan spektrumda (Şekil 4.5) görülen nispeten düşük enerjili bandlar  $C_{3v}$  simetrikli  $[\text{CdCl}_6]^{4-}$  molekül kompleksine aittir. Bu bandlar Şekil 4.5'deki uyarı spektrumunda ve Şekil 5.1'deki enerji diyagramında A, B ve C olarak isimlendirilmiştir.

Çizelge 5.1  $\text{CsCdCl}_3$ 'de gözlemlenen geçişler.

| Simetri  | Uyarılar                            |  | Emisyonlar                          |                        |   |
|----------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|------------------------|---|
|          | Pik Merkezleri ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Geçişler                                 | Pik Merkezleri ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Huang-Rhys Parametresi | Elektronik Enerji Seviyeleri ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
| $C_{3v}$ | 31000 (A)                           | $[e + a_1] \rightarrow a_1$              | 13500                               | $\sim 6,6$             | 15700   |
|          | 33500 (B)                           | $[e + a_1] \rightarrow e, a_1$           | 13900                               | $\sim 4$               | 15000   |
|          | 35500 (C)                           |  |                                     |                        |   |
|          | -                                   | -  | -                                   | -                      | -   |
| $D_{3d}$ | 36500 (D)                           | $[e_g + a_{1g}] \rightarrow e_u, a_{2u}$ | 22600                               | $\sim 6$               | 26250   |
|          | 40500 (E)                           |  | 16300                               | $\sim 1$               | 16500   |

Bu tür kristallerde genellikle STE lerden kaynaklanan singlet ve triplet emisyon bandları görülür. Singlet emisyonlar UV bölgesinde, triplet emisyonlar ise görünür bölgededir [7,9].  $\text{CsCdBr}_3$  kristaline benzer olarak [5,9],  $\text{CsCdCl}_3$  kristalinin Şekil 4.6'da verilen emisyon spektrumunda görülen düşük enerjideki emisyonlar STE'lerin varlığından kaynaklanan triplet emisyonlardır.

Huang Rhys parametreleri uyumlaması ile emisyon spektrumunda görülen bandlar fit edilerek elektronik enerji seviyeleri hesaplanmıştır. Band merkezleri ve tahmini enerji seviyeleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Böylece kristal için sözü edilen uyarı ve emisyon spektrumlarının molekül orbital teori ve simetri analizi kullanılarak CsCdCl<sub>3</sub> kristalinin elektronik enerji seviyeleri tek elektron yaklaşımı altında belirlenmiş ve mümkün olan geçişler gösterilmiştir (Şekil 5.1).

CsCdCl<sub>3</sub> kristalinin molekül orbital diyagramına göre enerji düzeylerini oluşturmak için her iki simetri için de elektronlarla dolu olan en yüksek enerji sıfır seviyesine ayarlanmıştır. Bu nedenle D<sub>3d</sub> simetrisinde boş olan e<sub>g</sub> seviyesinin enerjisi sıfırın biraz üzerindedir. Ayrıca sıfır seviyesi civarındaki e<sub>g</sub> ve a<sub>g</sub> seviyeleri arasındaki yarılmalara referans [5,9]'de verilen molekül orbital şeması ile uyumlu olacak şekilde seçilmiştir. Bu nedenle uyarı geçişleri her iki seviyeden de olabilir (e<sub>g</sub> ve a<sub>g</sub>). Benzer durum C<sub>3v</sub> simetrisi için de geçerlidir.

D<sub>3d</sub> simetrisinde a<sub>1g</sub> ve e<sub>g</sub> arasında izinli geçiş yoktur (Çizelge 2.13). Valans bandının düşük enerjili seviyelerinden (t<sub>1u</sub>(σ<sup>b</sup>)) iletim bandına (a<sub>1g</sub>) 41000cm<sup>-1</sup> den daha yüksek enerjili uyarı geçişleri mümkün olabilir ancak bu çalışmada böyle bir geçişin varlığı tespit edilmemiştir. Bu nedenle D<sub>3d</sub> simetrisinde a<sub>1g</sub> seviyesinin yeri tam olarak belirlenememiştir. Fakat molekül orbital diyagramına göre yaklaşık 31000cm<sup>-1</sup> civarındadır ve Şekil 5.1'de noktalı çizgi ile gösterilmiştir.

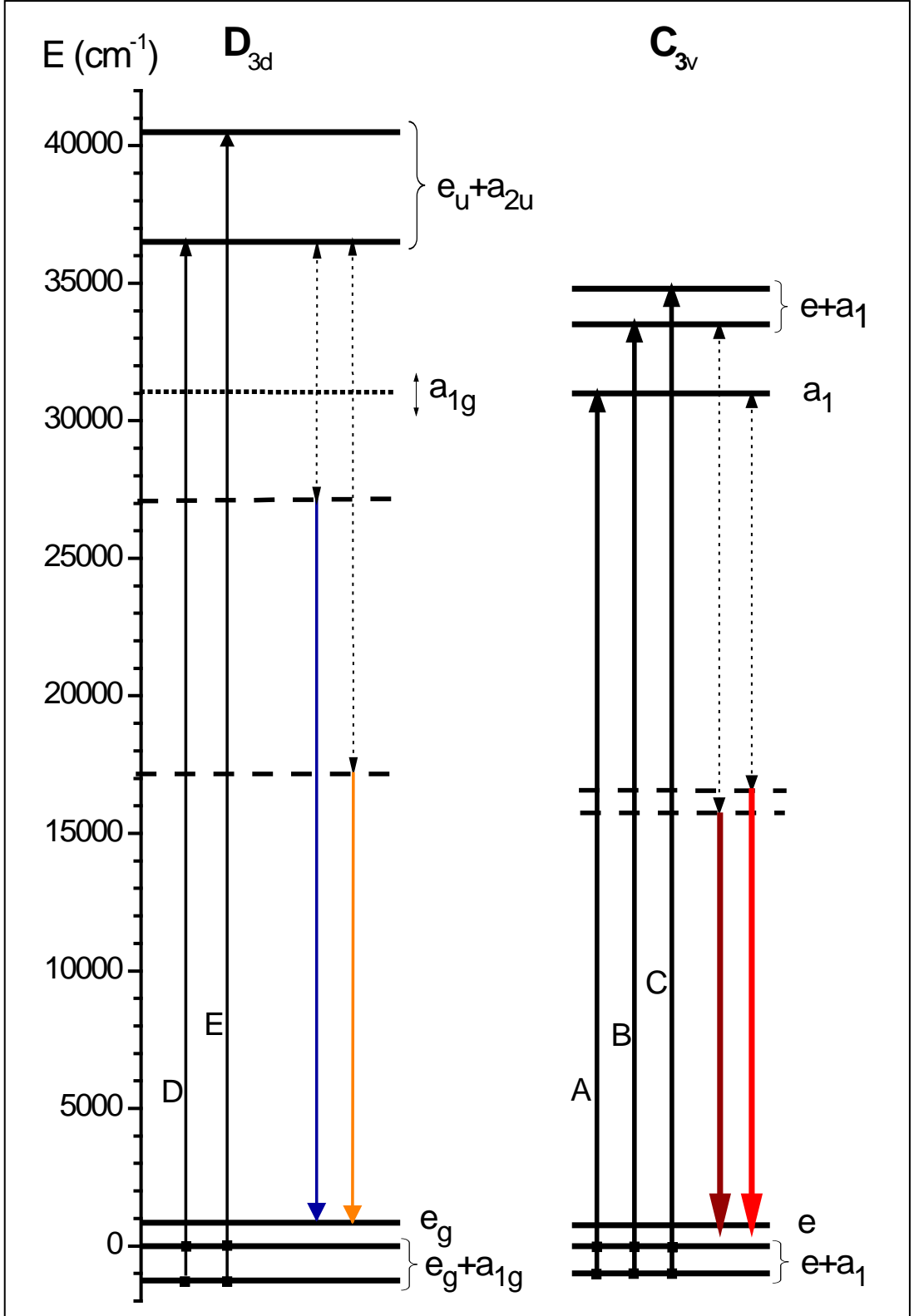
C<sub>3v</sub> simetrisinde valans bandının a<sub>1</sub> ve e seviyelerinden iletim bandının a<sub>1</sub> ve e seviyelerine olan izinli geçişler Şekil 4.5'de A, B ve C olarak isimlendirilen üç geniş band olarak görülmektedir.

Emisyon bandları bir kez belirlendi mi, bu emisyonların meydana getiren uyarılar molekülün simetrisi dikkate alınarak belirlenebilir. Uyarılar sonucu oluşan triplet emisyonlar yarı kararlı seviyelerden gerçekleşir. Bu nedenle bu seviyelere denk gelen uyarılar söz konusu olamazlar. Çünkü bunlar uyarıyla oluşan seviyelerdir ve Şekil 4.5'de kesikli çizgi ile gösterilmiştir.

Spektrumlarda görülen uyarı ve emisyon bandları arasındaki enerji farkının nedeni Stokes kaymasıdır-elektron boşluk - singlet triplet yarılmalardır.

Uyarı spektrumunda görülen 25000cm<sup>-1</sup> dedeksiyonu sonucunda oluşan 34250 ve 39900cm<sup>-1</sup>'deki bandların orijini farklıdır ve sınır oktahedralarından kaynaklanır [9].





Şekil 5.1 CsCdCl<sub>3</sub> kristalinin elektronik enerji seviyeleri diyagramı (nokta çizgi ile gösterilen seviyeler singlet triplet yarılmaları ve Stokes kaymalarını, ilgili geçişin şiddeti ise farklı çizgi kalınlığı ile gösterilmiştir).

Bu analizler sonucunda, CsCdCl<sub>3</sub> kristalinde [CdCl<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedralarının yüzey bağlaşımlı C<sub>3v</sub> simetrisine ait geçişlerinin baskın olduğu görülmektedir.

Elde edilen uyarı bandları ve kurulan enerji diyagramı ile enerji transferi ve yüksek enerjiye dönüşüm mekanizmaları açıklanabilir. Pelle'nin çalışmasında Pr<sup>3+</sup> iyonu ile katkılandırılmış CsCdCl<sub>3</sub> kristalinde puls uyarısı ile Pr nin <sup>1</sup>D<sub>2</sub> seviyesinin uyarılması ile YED in gözlenmediği belirtilmiştir [17]. Bu çalışma ile, iletim bandında yer alan <sup>1</sup>D<sub>2</sub> X <sup>1</sup>D<sub>2</sub> seviyesinin uyarılmasının etkin olmayacağını, ancak daha düşük enerjili bölgelerde puls uyarısı ile Pr katkılı CsCdCl<sub>3</sub> kristalinde daha etkili bir YED mekanizmasının görülebileceği ortaya çıkıyor.

CsCdCl<sub>3</sub> kristalinde, örgüden nadir toprak iyonlarına enerji aktarımı, 31000 cm<sup>-1</sup> (3.84eV)'den daha yüksek enerjilerde etkin olmayacaktır [50]. Çünkü uyarılan iyon çiftlerinin toplam enerjisi barındırıcı kristalin delokalize seviyelerine denk geliyorsa; enerji, hareket eden elektronlar aracılığı ile yapının elektronik enerji bandı içinde dağılır ve katkı iyonlarına aktarılmaz. Bunun sonucu olarak YED emisyonu ya çok zayıf gözlenir ya da hiç gözlenmez.

- RbCdBr<sub>3</sub> kristali Pnma uzay simetrisine sahiptir. Bu kristali oluşturan kenar bağlaşımlı [CdBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedraları D<sub>2h</sub> simetrisine [25,26,33] sahiptir. Daha önce de belirtildiği gibi [MX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedralarının kovalent özelliğinden (ID=0,33) dolayı literatürde tartışılmış olan CsCdBr<sub>3</sub> kristali ile benzerlik kurularak [CdBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedralarının molekül orbital yapısı belirlenmiştir. CsCdBr<sub>3</sub> ve RbCdI<sub>3</sub>:OH için yapılan teorik hesaplamalar da bu yaklaşımı ayrıca doğrulamaktadır [9,47].

Optik ölçümlerden önce yapılan XRD analizleri sonucunda RbCdBr<sub>3</sub> kristalinde %8 oranında CdBr<sub>2</sub> tespit edildi. Bu durum bize spektrumlarımızda görülen bandların RbCdBr<sub>3</sub>+CdBr<sub>2</sub>'ye ait olabileceğini düşündürdü. Bu nedenle spektrumlardaki CdBr<sub>2</sub> bandlarını ayırt edebilmek için ayrı bir CdBr<sub>2</sub> kristali büyütüldü ve bu kristalin 5K ve 80K'de uyarı ve emisyon spektrumu alındı (Şekil 4.9).

CdBr<sub>2</sub>'nin uyarı spektrumunda; düşük sıcaklıklarda iki UV emisyon bandı ve daha yüksek sıcaklıklarda sarı ve yeşile denk gelen spektral bölgede iki emisyon bandı gözlemlendi. Enerjisi 16600 cm<sup>-1</sup>'den daha düşük bölgelerde ise herhangi bir emisyon görülmedi [49]. Bu sonuçlar literatürle de uyumludur. Nakagawa ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada CdBr<sub>2</sub> kristalinin soğurma ve tek bir enerjide (40325 cm<sup>-1</sup>) uyarı sonucu emisyon spektrumları verilmiştir [7,8,51,52]. Bu çalışmada ise onlardan farklı

olarak  $\text{CdBr}_2$ 'in uyarı spektrumu alınmıştır [49]. Bu sonuçlar bize emisyon spektrumundaki  $18515 \text{ cm}^{-1}$  merkezli bandın (Şekil 4.8) ve uyarı spektrumundaki  $34500 \text{ cm}^{-1} - 39990 \text{ cm}^{-1}$  enerji aralığındaki bandın (Şekil 4.7)  $\text{CdBr}_2$ 'e; dedeksiyon enerjileri  $14280 \text{ cm}^{-1}$  ve  $16125 \text{ cm}^{-1}$  olan uyarı bandlarının ise  $\text{RbCdBr}_3$ 'e ait olduğunu göstermektedir. Bu spektrumların analizi sonucunda  $\text{RbCdBr}_3$  kristalinin elektronik enerji diyagramı kurulmuştur (Şekil 5.2).

$\text{CsCdBr}_3$ 'deki gibi  $\text{RbCdBr}_3$  için de, literatürde daha önce verilmiş olan [5]  $[\text{CdBr}_6]^{4-}$  kompleksine ait molekül orbital diyagramı kullanıldı.

$D_{2h}$  simetrisinde ilk mümkün geçiş  $b_{(123)g}$ 'den (valans bandının en üstü)  $a_g$  seviyesine (iletkenlik bandının en altı) gerçekleşir. Valans bandının üst seviyesine denk gelen  $a_g$  seviyeleri elektronlarla tam dolu olmadığından bu seviyelerden geçiş olması beklenmemektedir. Diğer geçişler ise  $b_{(123)g}$  seviyesinden  $b_{(123)u}$  seviyelerine ve  $b_{(123)u}$ 'dan  $a_g$  seviyesine gerçekleşir. Güçlü lokalizasyon sebebiyle nötral orbitaller arasında geçiş beklenmez. Böylece  $\text{RbCdBr}_3 + \text{CdBr}_2$  kristalinde uyarı spektrumunda dedeksiyon enerjileri  $14280 \text{ cm}^{-1}$  ve  $16125 \text{ cm}^{-1}$  olan iki ana uyarı bandının  $\text{RbCdBr}_3$ 'e ait olduğu ortaya çıkar.

$\text{RbCdBr}_3$  kristalinin spektrum analizlerinde yapıldığı gibi, burada Huang Rhys uyulmaması pek de gerçekçi olmamaktadır. Çünkü  $\text{CdBr}_2$  emisyonları ile  $\text{RbCdBr}_3$  emisyonları birbirlerinden kolaylıkla ayırt edilemez durumdadırlar. Ancak  $\text{CsCdCl}_3$  ve literatürde de belirtildiği üzere bu bandların yaklaşık extrapolasyonunun ekseni kestiği enerji değerleri yaklaşık olarak zero fonon çizgisini verir [9,50].  $\text{RbCdBr}_3$ 'in enerji seviyeleri bu şekilde belirlenmiştir. Böylece  $\text{CsCdCl}_3$  kristalinde olduğu gibi  $\text{RbCdBr}_3$  kristalinin de elektronik enerji seviyeleri diyagramı kurulmuştur (Şekil 5.2).

Emisyon spektrumunda band merkezi  $16125 \text{ cm}^{-1}$  enerjili emisyonu veren  $39990 \text{ cm}^{-1}$  uyarısı sonucu (Şekil 4.8) görülen geçiş  $b_{(123)u}$ 'dan  $a_g$  seviyesindedir. Merkezi  $16125 \text{ cm}^{-1}$  de olan bu emisyonun elektronik enerji seviyesi  $19600 \text{ cm}^{-1}$  ( $2,43 \text{ eV}$ ) dir. Buradaki spektral kayma, singlet-triplet yarılmalarının yanısıra valans bandındaki boşlukların relaksasyonu sonucu oluşur.  $30295 \text{ cm}^{-1}$  uyarısı sonucunda ise merkezi  $14250 \text{ cm}^{-1}$  de olan emisyon bandı elde edilir (Şekil 4.8). Bu banddaki spektral kayma yaklaşık  $13600 \text{ cm}^{-1}$  ( $1,68 \text{ eV}$ )'dir.

Burada görünür bölgedeki emisyonlar STE'lerin triplet seviyelerinden olan geçişlerdir. Benzer sonuçlar  $\text{CsCdBr}_3$  kristalinde de görülmüştür.

Çizelge 5.2 RbCdBr<sub>3</sub>'de gözlemlenen geçişler.

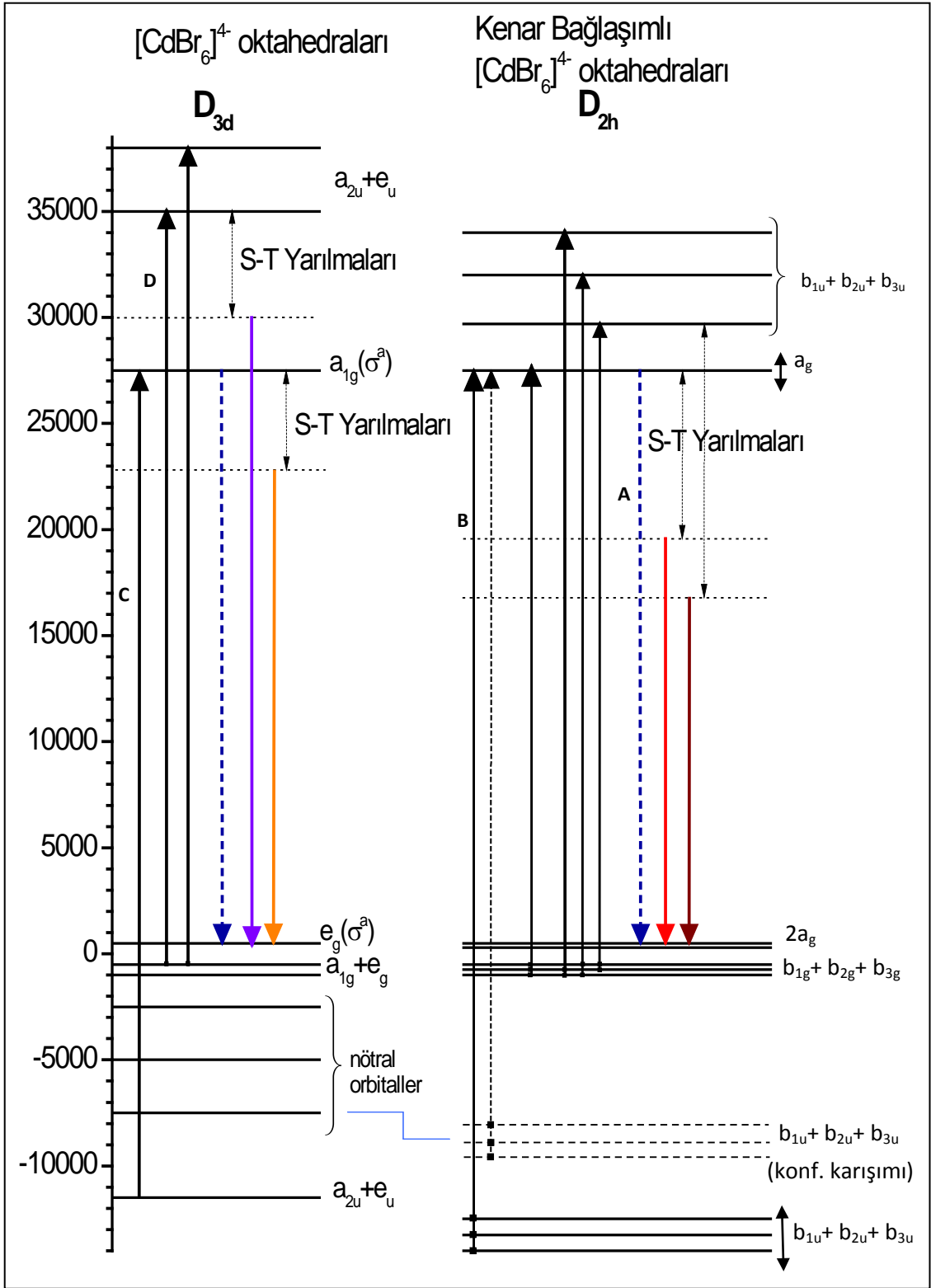
| Simetri         | Uyarılar                           |   | Emisyonlar                         |  |
|-----------------|------------------------------------|---|------------------------------------|--|
|                 | Pik Merkezleri (cm <sup>-1</sup> ) | Geçişler                                    | Pik Merkezleri (cm <sup>-1</sup> ) | Elektronik Enerji Seviyeleri (cm <sup>-1</sup> ) |
| D <sub>2h</sub> | 30295 (A)                          | $b_{(123)g} \rightarrow b_{(123)u}$         | 14250                              | ~17000   |
|                 | 39990 (B)                          | $b_{(123)u} \rightarrow a_g$                | 16125                              | ~19600   |
| D <sub>3d</sub> | 39000 (C)                          | $[e_u + a_{2u}] \rightarrow a_{1g}$         | 18515 (CdBr <sub>2</sub> )         | 22816  |
|                 | 35700 (D)                          | $[e_g + a_{1g}] \rightarrow [a_{2u} + e_u]$ | 27300                              | 30000  |

CsCdBr<sub>3</sub> ve RbCdBr<sub>3</sub> kristallerinin emisyon spektrumları karşılaştırıldığında, CsCdBr<sub>3</sub>'de 39990 cm<sup>-1</sup> enerjili uyarı sonucu görülen emisyon 13695 cm<sup>-1</sup>'dedir [5,9]. Bu bandın merkezi, RbCdBr<sub>3</sub> kristalinde aynı enerji ile uyarı sonucu oluşan bandın enerjisinden daha düşüktür. CsCdBr<sub>3</sub> ve RbCdBr<sub>3</sub>'e ait bu emisyon bandlarının merkezleri arasında 2430cm<sup>-1</sup> (0,3eV) kadarlık bir fark vardır. Buna karşılık, bu emisyonları doğuran uyarı bandlarının enerji değerlerinde herhangi bir fark gözlenmemiştir. Bu iki kristal aynı [CdBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktahedralarından oluşmasına rağmen, aralarında bazı farklar vardır. Birincisi; alkali iyonları farklıdır (Cs-Rb). Dolayısı ile iyon yarıçapları, elektronegatiflik ve molekül sel konumlanmaları farklı olmaktadır. İkincisi CsCdBr<sub>3</sub> kristalini oluşturan oktahedralar yüzey bağlaşımlı ve lokal simetrisi O<sub>h</sub> iken, RbCdBr<sub>3</sub>'de bu oktahedralar kenar bağlaşımlı olarak dizilmişlerdir ve lokal simetrisi D<sub>2h</sub>'dir. Bu nedenle aynı enerjili (t<sub>1u</sub>-a<sub>g</sub>) geçişindeki eksitonik ve elektronik yarılmal ar birbirinden farklı olabilmektedir.

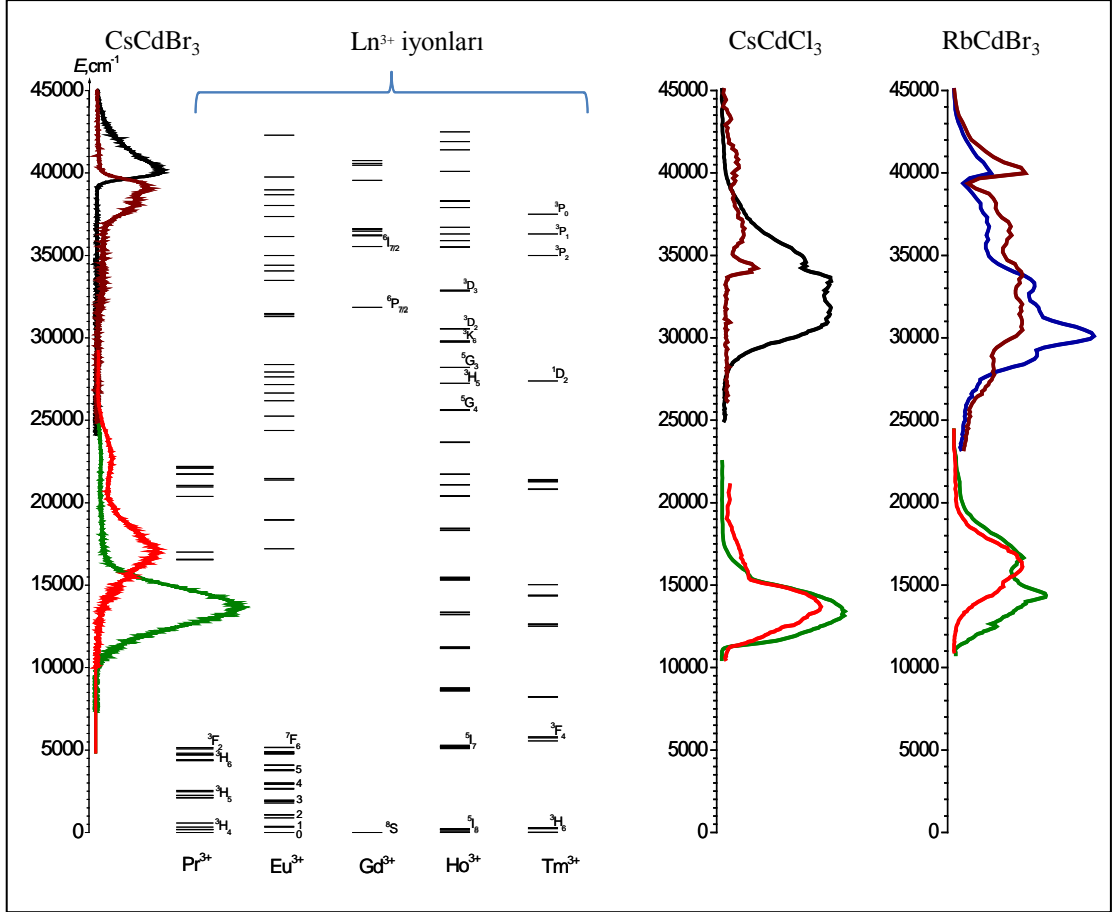
Ayrıca CdBr<sub>2</sub> ve RbCdBr<sub>3</sub>'ün gözlenen (t<sub>1u</sub>-a<sub>g</sub>) geçişleri arasında 12495 cm<sup>-1</sup> (0,13eV) kadarlık bir enerji farkı vardır. Bu durum hem Rb'nin varlığından, hem de her iki kristalin lokal simetrilerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır (CdBr<sub>2</sub> (D<sub>3d</sub>)) ve (RbCdBr<sub>3</sub> (D<sub>2h</sub>)).

Sonuç olarak bu çalışma ile RbCdBr<sub>3</sub> kristalinin uyarı ve emisyon spektrumları alınmış ve bu spektrumların analizi sonucu elektronik enerji seviyeleri belirlenmiştir (Şekil 5.2). Ayrıca bu kristalde 27770cm<sup>-1</sup>'den yüksek enerjiler kristalin delokalize seviyelerine denk

geldiği için, örgüden nadir toprak iyonlarına enerji transferi mümkün görülmemektedir. Fakat hızlı relaksasyon beklenebilir [5, 9].



Şekil 5.2 RbCdBr<sub>3</sub> kristalinin elektronik enerji seviyeleri diyagramı.



Şekil 5.3 RbCdBr<sub>3</sub> ve CsCdCl<sub>3</sub> kristallerinin ölçülen uyarı ve emisyon spektrumlarının CsCdBr<sub>3</sub> kristalinin aynı tür spektrumları ve bazı nadir toprak elementlerinin 4f enerji seviyeleri ile karşılaştırılması.

Daha önceki kısımlarda sözü edilen YED ve hızlı relaksasyon süreçlerinin işleyişi bu şekil incelenerek görülebilir.

CsCdCl<sub>3</sub>'de band geçişinin C<sub>3v</sub> simetrlili yüzey bağlaşımlı oktahedralar tarafından belirlendiği görülmektedir. Bu bandın alt sınırı 2900cm<sup>-1</sup>' de dir. Benzer durumun RbCdBr<sub>3</sub> için de geçerli olduğu Şekil 5.3'de açıkça görülmektedir.

Bu sonuçlarla incelenen bu iki kristalin YED için optik bölgede verimli olamayacağı söylenebilir. Ancak IR bölgesi için bu söylenemez. Katkılandırılmaları halinde ise örgü-katkı iyonu yönünde etkin enerji aktarımı beklenebilir.

## KAYNAKLAR

---

- [1] Goodenough, J.B., (2004). “Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of Perovskites”, Rep. Prog. Phys., 67:1915-1993.
- [2] Wittenberg, G., (2000). Untersuchungen von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bei Trihalogenometallaten  $AMX_3$  von Germanium(II), Zinn(II) und Blei(II), Doktora Tezi, Albert Ludwigs-Universitesi, Freiburg.
- [3] McPherson, G.L. ve Henling, L.M., (1977). “EPR spectrum of coupled pairs of  $Gd^{3+}$  ions in single crystals of  $CsCdBr_3$ ”, Phys.Rew., B16:1889.
- [4] McPherson, G.L., McPherson, A.M. ve Atwood, J.L., (1980). “Structures of  $CsMgBr_3$ ,  $CsCdBr_3$  and  $CsMgI_3$ -diamagnetic linear chain lattices” , J. Phys. Chem. Solids, 41:495-499.
- [5] Heber, J., Demirbilek, R. ve Nikitin, S.I., (2004). “Excitons and rare-earth ions in  $CsCdBr_3$ ”, Journal of Alloys and Compounds, 380:50–54.
- [6] Neukum, J., Bodenschatz, N. ve Heber, J., (1994). “Spectroscopy and upconversion of  $CsCdBr_3: Pr^{3+}$ ”, Physical Review B, 50(6):3536-3546;
- [7] Nakagawa, H. ve Kitaura, M., (1995). “Excitonic Processes in Condensed Matter”, SPIE, 2362:294-303.
- [8] Kitaura, M. ve Nakagawa, H., (1996). “Polarization of self-trapped exciton luminescence in  $CdBr_2$ ”, J. Lumin., 66-67:438-442.
- [9] Demirbilek, R., (2002). Spektroskopische Untersuchungen am  $CsCdBr_3$ , Doktora Tezi, Darmstad.
- [10] Heber, J., Neukum, J., Altwein, M., Demirbilek, R. ve Bodenschatz, N., (1998). “Interaction between excitons and rare earth ions”, Spectrochimica Acta Part A:1557-1569.
- [11] Cockroft, N.J., (1994). “Application of energy upconversion spectroscopy to novel laser phosphor design”, J. Alloy. Comp., 207/208:33-40.
- [12] Goldner, Ph., Pellé, F., Meichenin, D. ve Auzel, F., (1997). “Cooperative luminescence in ytterbium-doped  $CsCdBr_3$ ”, J. Lumin., 71:137-150.
- [13] Lenth, W. ve Macfarlane, R.M., (1992). Upconversion Lasers, Optics & Photonics news (3), 8-15.
- [14] Jana, S. ve Mukherjee, R.K., (2000). “Absorption spectroscopy of  $Eu^{3+}$  ions in  $CsCdCl_3$  crystal”, Solid State Com.,116:581-584.

- [15] Jana, S. ve Mitra S., (2008). "Spectroscopic study of Pr<sup>3+</sup> ions in CdCl<sub>2</sub> solution", *J. Alloys and Compd.*, 457:477-479.
- [16] Jana, S. ve Mukherjee, R.K., (1998). "Absorption spectroscopy of R<sup>3+</sup> (R=Pr,Nd) ion pairs in CsCdCl<sub>3</sub>", *Phys. Rev. B*, Vol.57(6):3356-3364.
- [17] Pellé, F., Gardant, N., Pelletier, R. ve Pelletier-Allard N., (2000). "Spectroscopic analysis of Pr<sup>3+</sup>-doped CsCdCl<sub>3</sub>", *Opt. Materials*, 14:49-58.
- [18] Sobczyk, M. ve Drozdzyński, J., (2007). "Room temperature near infrared luminescence of an U<sup>3+</sup> doped CsCdCl<sub>3</sub> potential laser crystal", *Materials Lett.*, 61:2319-2321.
- [19] Wenger, O.S., Salley, G.M., Valiente, R. ve Güdel, H.U., (2002). "Luminescence up- conversion under hydrostatic pressure in the 3d-metal systems Ti<sup>2+</sup>: NaCl and Ni<sup>2+</sup>: CsCdCl<sub>3</sub>", *Phys. Rev. B*, 65:212108.
- [20] Wenger, O.S. ve Güdel, H.-U., (2001). "Photon upconversion properties of Ni<sup>3+</sup> in magnetic and nonmagnetic chloride host lattice", *Inorg. Chem.*, 40:157-164.
- [21] Wenger, O.S., Benard, S. ve Güdel, H.U., (2002). "Crystal field effects on the optical absorption and luminescence properties of Ni<sup>2+</sup>-doped chlorides and bromides: Crossover in the emitting higher excited state", *Inorg. Chem.* 41:5968-5977.
- [22] Kuok, M.H., (1983). "The polarized raman spectra of CsCdCl<sub>3</sub> single crystals", *J.Raman Spect.*, 14:264-265.
- [23] Blinnikov, G.P., Golonzhka, V.N. ve Gumenyuk, A.F., "Energy spectrum of traps in CsCdCl<sub>3</sub> crystals", *Opt Spectrosc.*, 69:624-627.
- [24] Natarajan, M. ve Secco. E.A., (1976). "Electrical conductivity and phase transformation studies on the mixed metal halides RbCdX<sub>3</sub> (X=Cl,Br,I) and Cs<sub>2</sub>CuBr<sub>4</sub>", *Phys.stat. sol. (a)*, 88:427-433.
- [25] Natarajan, M., Lock, H.E.H. ve Brown, I.D., (1978). *Can. J. Chem.* 56:1192.
- [26] Krishnan, V.G., Dou, S. ve Weiss, A., (1991). "Structure and bonding of tribromocadmates, ACdBr<sub>3</sub>, A=NH<sub>4</sub>, Rb, Cs, [CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>], [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>], [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N], [H<sub>2</sub>NNH<sub>3</sub>], AND [(H<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>C] - an x-ray-diffraction and <sup>79,81</sup>Br NQR study", *Z. Naturforschung*, 46a:1063-1082.
- [27] Li, T., Stucky, G.D. ve McPherson, G.L., (1973). "The Crystal Structure of CsMnCl<sub>3</sub> and Summary of Structures of AMX<sub>3</sub> Compounds", *Acta Cryst.*, B29:1330-1335.
- [28] Li, C., Lu, X., Ding, W., Feng, L., Gao, Y. ve Guo, Z., (2008). "Formability of ABX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites", *Acta Cryst.*, B64:702-707.
- [29] Liang, L., Wencong, L. ve Nianyi, C., (2004). "On the criteria of formation and lattice distortion of perovskite type complex halides", *J. Phys. and Chem. of Solids*, 65:855-860.
- [30] Scordari, F. ve Giacobozzo, C., (1992). *Ionic Cryst. in Fundamentals of Crystallography*, Oxford Science Publ., 403-464.
- [31] Siegel, S. ve Gebert, E., (1964). "The structures of hexagonal CsCdCl<sub>3</sub> and tetragonal Cs<sub>2</sub>CdCl<sub>4</sub>", *Acta Cryst.*, 17:790.



- [32] Lim, A.R. ve Jeong, S.Y., (2005). "A study of the NMR relaxation mechanisms of ABCl<sub>3</sub> (A  $\frac{1}{4}$  Rb, Cs, B  $\frac{1}{4}$  Cd, Mn) single crystals with the electric quadrupole and the electric magnetic types", J Solid State Chem., 178:3095–3100.
- [33] Natarajan, M., Faggiani R. ve Brown I.D., (1977). "Cadmium Rubidium Bromide", Acta Cryst., B 33:127-128.
- [34] Scheel, H.J. ve Fukuda, T., (2003). Crystal growth technology, John Wiley and Sons, England.
- [35] Dhanaraj, G., Byrappa, K., Prasad, V. ve Dudley, M., (2010). Handbook of Crystal Growth, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.
- [36] Bern Üniv., Bridgman Tekniği, [http://guedel.dcb.unibe.ch/research/hug\\_cry.htm](http://guedel.dcb.unibe.ch/research/hug_cry.htm), 06 Aralık 2012.
- [37] Demtröder, W., (2008), Laser Spectroscopy Vol.1, Basic principles, Springer-Verlag Berlin Heidelberg., Newyork.
- [38] Demtröder, W., (2006), Atom molecules and photons, Springer, Almanya.
- [39] Sole, J.G., Bausa, L.E. ve Jaque, D., (2005). An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, İngiltere.
- [40] Atkins, P. ve Friedman, R., (2005). Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, İngiltere.
- [41] Auzel, F., (2004). "Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in solids", Chem. Rev., 104: 139-173.
- [42] Haken, H. ve Wolf, H.C. (Çeviri Okur, İ.), (2004). Molekül fiziği ve kuantum kimyası, Değişim Yayınları, İstanbul.
- [43] Kaya, C. (2010). Moleküler Simetri, Palme Yayınevi, İstanbul.
- [44] Wagner, M., (1998). Gruppentheoretische Methoden in der Physik, Wiesbaden.
- [45] Newcastle Üniv., Simetri Analizi, <http://www.staff.ncl.ac.uk/j.p.goss/symmetry>, 03 Aralık 2012.
- [46] Henderson, B. ve Imbush, G.F., (1989). Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Clarendon Press, Oxford.
- [47] Huang, S.P., Cheng, W.D., Wu, D.S., Li, X.D., Lan, Y.Z., Li, F.F., Shen, J., Zhang, H. ve Gong, Y.J., (2006). J. Appl. Phys., 99:013516.
- [48] ICSD ve ICDD database (X'Pert Pro, Pan Analytical Diffractometer).
- [49] Demirbilek, R., Bozdoğan, A.Ç., Çalışkan, M. ve Özen, G., (2011). "Electronic energy levels of RbCdBr<sub>3</sub> crystal", Phys. Status Solidi B, 248:1723-1726.
- [50] Demirbilek, R., Bozdoğan, A.Ç., Çalışkan, M., Asan, G. ve Özen, G., (2011). "Electronic energy levels of CsCdCl<sub>3</sub>", J Lumin, 131:1853–1856.
- [51] Kawabata, S. ve Nakagawa, H., (2005). "Life-time resolved emission spectra in CdBr<sub>2</sub> crystals", J. Lumin., 112:58-61.
- [52] Nakagawa, H., Hayashi, K. ve Matsumoto, H., (1978). "Relaxed excitonic states in Cadmium Halide crystals (I)- CdBr<sub>2</sub> and CdBr<sub>2</sub>: I", Memoirs of the Faculty of Engineer, Fukui Uni., 26:29-47.

- [53] Heber, J., Demirbilek, R., Altwein, M., Kubler, J., Bleeker, B. ve Meijerink, A., (2001). Radiat.Eff. Defects Solids, 154:223.

## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

|                             |                        |
|-----------------------------|------------------------|
| <b>Adı Soyadı</b>           | Ayşegül ÇELİK BOZDOĞAN |
| <b>Doğum Tarihi ve Yeri</b> | 28/10/ 1978 Rize       |
| <b>Yabancı Dili</b>         | İngilizce              |
| <b>E-posta</b>              | aycelik@yildiz.edu.tr  |

### ÖĞRENİM DURUMU

| <b>Derece</b> | <b>Alan</b>   | <b>Okul/Üniversite</b>        | <b>Mezuniyet Yılı</b> |
|---------------|---------------|-------------------------------|-----------------------|
| Doktora       | Fizik         | Yıldız Teknik Üniversitesi    | 2006-2012             |
| Y. Lisans     | Fizik         | Yıldız Teknik Üniversitesi    | 2003–2006             |
| Lisans        | Fizik         | Yıldız Teknik Üniversitesi    | 1998–2003             |
| Lise          | Fen Bilimleri | Fatih Kız Lisesi ( İstanbul ) | 1993–1996             |

### İŞ TECRÜBESİ

Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü'nde, 2005 yılından itibaren Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.

## YAYINLARI

### Makale

1. Demirbilek, R., Bozdoğan, A.Ç., Çalışkan, M., Asan, G. ve Özen, G. (2011). "Electronic energy levels of CsCdCl<sub>3</sub>", J Lumin, 31:1853–1856.
2. Demirbilek, R., Bozdoğan, A.Ç., Çalışkan, M. ve Özen, G., (2011). "Electronic energy levels of RbCdBr<sub>3</sub> crystal", Phys. Status Solidi B, 248:1723-1726.

### Bildiri

1. Bozdoğan, A.Ç., Demirbilek, R., Çalışkan, M., Asan, G. ve Özen, G., (2012). "Excitation and Emission Spectra of CsMgCl<sub>3</sub>, CsMgBr<sub>3</sub> and CsMgI<sub>3</sub>", IOP's Photon12 Conference, Durham, UK.
2. Demirbilek, R., Bozdoğan, A.Ç., Çalışkan, M., Asan, G. ve Özen, G., (2012). "Strange change of CsCdCl<sub>3</sub>-excitation spectra with temperature", IOP's Photon12 Conference, Durham, UK.
3. Bozdoğan, A.Ç., Çalışkan, M., Asan, G., Özen, G. ve Demirbilek, R., (2011). "CsCdCl<sub>3</sub> ve RbCdBr<sub>3</sub> Kristallerinin Elektronik Enerji Seviyeleri", Türk Fizik Derneği 28. Uluslar arası Fizik Kongresi, Muğla.
4. Çalışkan, M., Bozdoğan, A.Ç., Asan, G., Özen, G. ve Demirbilek, R., (2011). "Temperature Dependence of Optical Spectra of CsCdCl<sub>3</sub>" Türk Fizik Derneği 28. Uluslar arası Fizik Kongresi, Muğla.
5. Bozdoğan, A.Ç., Asan, G., Çalışkan, M., Özen, G. ve Demirbilek, R., (2010). "Excitation and Emission Spectra of RbCdBr<sub>3</sub>", 11.Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, Pécs, Hungary.
6. Bozdoğan, A.Ç., Çalışkan, M., Özen, G. ve Demirbilek, R., (2010). "Excitation and Emission Spectra of RbCdBr<sub>3</sub> Crystal and Their Temperature Dependence", Türk Fizik Derneği 27. Uluslar arası Fizik Kongresi, İstanbul.
7. Çalışkan, M., Bozdoğan, A.Ç., Asan, G., Özen, G. ve Demirbilek, R., (2010). "Excitation and Emission Spectra of CsCdCl<sub>3</sub>" Türk Fizik Derneği 27. Uluslar arası Fizik Kongresi, İstanbul.
8. Çalışkan, M., Bozdoğan, A.Ç., Asan, G., Özen, G. ve Demirbilek, R., (2010). "Excitation Spectra and Electronic Energy Levels of Some AMX<sub>3</sub>-Crystals", Türk Fizik Derneği 27. Uluslar arası Fizik Kongresi, İstanbul.
9. Demirbilek, R., Bozdoğan, A.Ç., Çalışkan, M., Asan, G. ve Özen, G., (2010). "Bazı AMX<sub>3</sub> Kristallerinin Örgü Elektronik Enerji Seviyeleri", FOTONİK'10, 12.Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Toplantısı, İstanbul.

10. Bozdoğan, A.Ç., Demirci, Ç.E., Asan, G., Çalışkan, M., Özen, G. ve Demirbilek, R., (2009). " Bridgman Yöntemi ile Büyütülmüş Bazı AMX<sub>3</sub> Kristallerinin Optik Absorbsiyon Spektrumları", Türk Fizik Derneği 26. Uluslar arası Fizik Kongresi, Muğla.
11. Bozdoğan, A.Ç., Kaygusuz, H., Çalışkan, M., Asan, G., Keleş, V., Özen, G. ve Demirbilek, R., (2008). "Bazı AMX<sub>3</sub> Kristallerinin Bridgman Yöntemi ile Büyütülmesi ve Karakterizasyonu", Türk Fizik Derneği 25. Uluslar arası Fizik Kongresi, Muğla.
12. Dzhabarov, T.D., Yuksel, S.A. ve Bozdoğan, A.Ç., (2008). " The Structural and Electrical Characteristics of Ni/Si Junctions", 24 th International Physics Congress of Turkish Physical Society, 28-31 August 2007, Malatya, Balkan Physics Letters, 2008 Special Issue, Boğaziçi University Press, ISSN 1301-8329.

### **Proje**

1. Bazı AMX<sub>3</sub> kristallerinin kristal örgü elektronik enerji seviyelerinin araştırılması, TÜBİTAK - 107T554, (01/11/2007 - 01/11/2010).