

175826


**FLOROTELÜRİT OPTİK CAMLARIN TERMAL
MİKROYAPISAL ve SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ**


DOKTORA TEZİ


**İdris KABALCI
(509982020)**

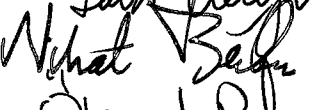
Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Aralık 2005


Tezin Savunulduğu Tarih : 22 Şubat 2006


Tez Danışmanı : Prof.Dr. Gönül ÖZEN 


Tez Danışmanı : Prof.Dr. Alphan SENNAROĞLU (Koç Ü.) 

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU (İ.T.Ü.) 

Prof.Dr. Nihat BERKER (Koç Ü.) 

Prof.Dr. Önder PEKCAN (Işık Ü.) 

Doç.Dr. Cenap ÖZBEN (İ.T.Ü.) 

Yard.Doç.Dr. Özgür MÜSTECAPLIOĞLU (Koç Ü.) 

MART 2006

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarımın yürütülmesinde bilgi ve tecrübeleriyle yardımcı olan danışman hocam, Sayın Prof.Dr. Gönül ÖZEN'e ve Sayın Prof.Dr. Alphan SENNAROĞLU'na en içten sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel uygulama ve araştırmalarda, laboratuvar imkanlarını her zaman en doğal haliyle sağlayan, İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi, Sayın Prof.Dr. M.Lütfi ÖVEÇOĞLU'na, Koç Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Görevlisi, Sayın Adnan KURT'a ölçümler esnasında yardımlarından dolayı, Ümit DEMİRBAŞ'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tüm çalışmalarım süresince sevgi ve iyimserliklerinden dolayı, Arş.Gör. Ali GELİR ve Fizik Bölümü arkadaşlarıma; sevgileri, destekleri ve bana öğrettikleri hayat boyu geçerli ahlak kuralları için sevgili Annem ve Babam, Şerife ve Halil KABALCI'ya; eşim ve çocuklarıma teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Aralık 2005

İdris KABALCI

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK YAKLAŞIMLAR	8
2.1. Önemli Cam Sistemleri	8
2.1.1. Oksitli Camlar	8
2.2. Nadir Toprak İyonları	12
2.2.1. Tulyum (Tm^{3+}) iyonu	13
2.3. Fiber Optik ve Yükselticiler	17
2.4. Işığın Soğurulması Emisyonu ve Einstein Katsayıları	20
2.4.1. Judd-Ofelt Formalizmi	24
2.4.2. Işımasız geçiş ve çapraz sönm	31
2.5. Optik Band Genişliği ve Urbach Enerjisi	33
2.6. Termal Analiz	34
2.7. Mikroyapı Karakterizasyonu	40
2.7.1. X-Işınları Kırınımı Metodu	40
2.7.2. Optik Mikroskop (OM) ve Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM)	43
3. DENEYSEL YÖNTEMLER	47
3.1. Cam Malzemelerin Sentezi	47
3.2. Optik Ölçümler	49
3.2.1. Yoğunluk ölçümü	49
3.2.2. Kırılma indisinin hesaplanması	49
3.2.3. UV/VIS/NIR Soğurma spektroskopisi	50
3.2.4. Floresans spektroskopisi	50
3.2.5. Yaşam süresi spektroskopisi	51
3.3. Termal Analiz (DTA) ve Mikroyapısal Karakterizasyon (OM-XRD-SEM)	52
4. DENEYSEL SONUÇLAR	57
4.1. Yoğunluk, Termal Analiz ve Mikroyapısal Karakterizasyon Verileri	57
4.1.1. Aktivasyon enerjisinin hesabı	71
4.2. Optik Ölçüm Verileri	74

4.2.1. UV/VIS/NIR soğurma spektrumu verileri	74
4.2.2. Floresans spektrumu verileri	82
4.2.3. Yaşam sũreleri spektrumu verileri	84
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	92
KAYNAKLAR	96
EKLER	105
ÖZGEÇMİŞ	116



KISALTMALAR

CW	: Sürekli Lazerler
EDFA	: Erbium katkılı cam fiberler
DTA	: Diferansiyel termal analiz
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
FTIR	: Fourier dönüşümlü Raman spektroskopisi
IR	: Kızılaltı
KGO	: Kendiliğinden geçiş olasılığı
KYF	: Potasyum yitrium florit
N-IR	: Yakın-kızılaltı
NDFA	: Neodimyum katkılı cam fiberler
NBO	: Oksijenle bağ yapmayan durum
PMT	: Fotoçoğaltıcı tüp
PDFA	: Prosedimyum katkılı fiber yükseltici
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
TDFA	: Tulyum katkılı fiber yükselticiler
XPS	: X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışınları kırınımı
YAG	: Yitrium alüminyum garnet
YLF	: Yttrium lithium fluoride (LiYF ₄)
YAP	: YAl ₂ O ₃
ZBLAN	: ZrF ₄ -BaF ₂ -LaF ₃ -YF ₃ -AlF ₃ -NaF

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Periyodik tabloda orta kızılaltı optik fiberlerde kullanılan elementler.....	9
Tablo 2.2. Nadir toprak elementleri	13
Tablo 2.3. Tm^{3+} iyonlarının taban durumundan uyarılmış duruma geçişleri gösteren hesaplanmış matris elemanları	29
Tablo 2.4. Bazı camların fonon enerjileri.....	33
Tablo 2.5. Isıtma hızına bağlı olarak farklı kristallenmeler için n ve m değerleri.....	38
Tablo 4.1. Cam malzemelerin kalınlıkları ve yoğunlukları.....	59
Tablo 4.2. $(1-x)TeO_2-xPbF_2$ camlardan $5^\circ C/ dk.$ ısıtma hızında elde edilen DTA eğrilerindeki cam-geçiş, T_g , kristallenme, T_{p1} ve T_{p2} , ve ergime sıcaklıkları, T_m	61
Tablo 4.3. $(1-x)TeO_2-xPbF_2$ camlardan $10^\circ C/ dk.$ ısıtma hızında elde edilen DTA eğrilerindeki cam-geçiş, T_g , kristallenme, T_{p1} ve T_{p2} , ve ergime sıcaklıkları, T_m	61
Tablo 4.4. $(1-x)TeO_2-xPbF_2$ camlardan $15^\circ C/ dk.$ ısıtma hızında elde edilen DTA eğrilerindeki cam-geçiş, T_g , kristallenme, T_{p1} ve T_{p2} , ve ergime sıcaklıkları, T_m	61
Tablo 4.5. $(1-x)TeO_2-xPbF_2$ camlardan $20^\circ C/ dk.$ ısıtma hızında elde edilen DTA eğrilerindeki cam-geçiş, T_g , kristallenme, T_{p1} ve T_{p2} , ve ergime sıcaklıkları, T_m	61
Tablo 4.6. %1.0 mol Tm_2O_3 içeren $(1-x)TeO_2-xPbF_2$ camlardan, $10^\circ C/ dk.$ ısıtma hızında elde edilen DTA eğrilerindeki cam-geçiş, T_g , kristallenme, T_{p1} ve T_{p2} , ve ergime sıcaklıkları, T_m	61
Tablo 4.7. %1.0,0.2 ve 0.5 mol Tm_2O_3 içeren $(1-x)TeO_2-xPbF_2$ camlardan $10^\circ C/ dk.$ ısıtma hızında elde edilen DTA eğrilerindeki cam-geçiş, T_g , kristallenme, T_{p1} ve T_{p2} , ve ergime sıcaklıkları, T_m	61
Tablo 4.8. $0.9TeO_2-0.1PbF_2$, $0.85TeO_2-0.15PbF_2$, $.75TeO_2-0.25PbF_2$ cam malzemelerinin farklı ısıtma hızlarında elde edilen cam geçişi, T_g , kristallenme pik T_{p1} , T_{p2} sıcaklıkları değerleri.....	72
Tablo 4.9. DTA ve DSC ile elde edilen sıcaklık parametrelerinin karşılaştırılması, cam geçişi, T_g , kristallenme pik sıcaklığı, T_p	72
Tablo 4.10. Tm^{3+} 'un temel seviye soğurma bandlarının, integrali alınmış, soğurma tesir kesitlerinin kompozisyona bağlılığı.....	80
Tablo 4.11. Judd-Ofelt şiddet parametrelerinin kompozisyona bağlılığı ve ışımalı yaşam süreleri (τ_R).....	80
Tablo 4.12. Tm^{3+} iyonunun uyarılmış salınım tesir kesiti.....	82
Tablo 4.13. Floresans yaşam süreleri ve ışımalı kuvantum verimleri.....	85

Tablo 4.14.	Tm ³⁺ iyonunun 0.9TeO ₂ -0.1PbF ₂ camındaki ışımalı geçiş olasılıkları, A _{ed} , ışımalı yaşam süreleri, τ _R (ms), ve dallanma oranları, β değerleri.....	90
Tablo 4.15.	0.9TeO ₂ -0.1PbF ₂ ve 0.75TeO ₂ -0.25PbF ₂ cam malzemeleri için optik band genişliği E _{opt} , eV, ve ΔE Urbach enerjisi (eV) nin gösterimi.....	91
Tablo C.1.	Tm ³⁺ iyonunun 0.9TeO ₂ -0.1PbF ₂ camındaki ışımalı geçiş olasılıkları, A _{ed} , ışımalı yaşam süreleri, τ _R (ms), ve dallanma oranları, β değerleri.....	108
Tablo C.2.	Tm ³⁺ iyonunun 0.85TeO ₂ -0.15PbF ₂ camındaki ışımalı geçiş olasılıkları, A _{ed} , ışımalı yaşam süreleri, τ _R (ms), ve dallanma oranları, β değerleri.....	109
Tablo C.3.	Tm ³⁺ iyonunun 0.83TeO ₂ -0.17PbF ₂ camındaki ışımalı geçiş olasılıkları, A _{ed} , ışımalı yaşam süreleri, τ _R (ms), ve dallanma oranları, β değerleri.....	110
Tablo C.4.	Tm ³⁺ iyonunun 0.80TeO ₂ -0.20PbF ₂ camındaki ışımalı geçiş olasılıkları, A _{ed} , ışımalı yaşam süreleri, τ _R (ms), ve dallanma oranları, β değerleri.....	111
Tablo C.5.	Tm ³⁺ iyonunun 0.78TeO ₂ -0.22PbF ₂ camındaki ışımalı geçiş olasılıkları, A _{ed} , ışımalı yaşam süreleri, τ _R (ms), ve dallanma oranları, β değerleri.....	112
Tablo C.6.	Tm ³⁺ iyonunun 0.75TeO ₂ -0.25PbF ₂ camındaki ışımalı geçiş olasılıkları, A _{ed} , ışımalı yaşam süreleri, τ _R (ms), ve dallanma oranları, β değerleri.....	113
Tablo D.1.	Deneysel malzemelerin özellikleri.....	114

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1	: Tm^{3+} iyonu için enerji seviye diyagramı..... 4
Şekil 1.2	: TeO_2 - PbF_2 - CdF_2 malzemesinin faz diyagramı..... 6
Şekil 2.1	: Fiber optik teknolojisinde kullanılan malzemelerin listesi.(a): Optik fiber haberleşmesi için uygun olmayan, (b): üzerinde çalışılan ve optik fiber haberleşmesi için en ümit verici olan malzemeler..... 10
Şekil 2.2	: Elektron-elektron ve elektron-konak malzeme arasındaki yarılmaları gösteren enerji seviye diyagramını..... 15
Şekil 2.3	: Tm^{3+} iyonu için enerji seviye diyagramı ve çapraz sönüm..... 16
Şekil 2.4	: %1.0 mol Tm^{3+} iyonunun $0.9TeO_2$ - $0.1PbF_2$ cam malzemesi için soğurma spektrumu..... 16
Şekil 2.5	: E_1 ve E_2 enerjili iki seviyeli sistem..... 21
Şekil 2.6	: Işımsız ve çapraz sönüm süreçleri..... 32
Şekil 2.7	: $0.9TeO_2$ - $0.1PbF_2$ için DTA grafiği..... 36
Şekil 2.8	: Kristal yapıda Bragg denkleminin gösterilişi..... 42
Şekil 2.9	: Demet elektronları ile geri saçılmış elektronlardan ikincil elektron oluşumu..... 44
Şekil 3.1	: Zaman ayarlı elektrikli carbolite fırından bir görünüm 47
Şekil 3.2	: Malzeme sentezinde kullanılan kimyasallar, agata, platin krozeler, ve grafit kalıp..... 48
Şekil 3.3	: Sentezlenen $Tm^{3+}:TeO_2$ - PbF_2 cam malzemelerinin görünümü..... 48
Şekil 3.4	: Floresans deney düzeneği..... 51
Şekil 3.5	: Yaşam süresi deney düzeneği..... 52
Şekil 3.6	: Temel DTA sistemi..... 53
Şekil 3.7	: XRD cihazının görünümü..... 54
Şekil 3.8	: OM cihazının görünümü..... 54
Şekil 3.9	: SEM cihazının görünümü..... 55
Şekil 4.1	: Kompozisyona bağlı yoğunluk değişimi..... 58
Şekil 4.2	: Konsantrasyona bağlı yoğunluk değişimi..... 58
Şekil 4.3	: $10^\circ C/dak$ ısıtma hızında alınan, $0.9TeO_2$ - $0.1PbF_2$, $0.85TeO_2$ - $0.15PbF_2$, $0.75TeO_2$ - $0.25PbF_2$ için DTA grafiği..... 62
Şekil 4.4	: $5, 10, 15$ ve $20^\circ C/dak$ ısıtma hızında alınan, $90TeO_2$ - $10PbF_2$ için DTA grafiği..... 63
Şekil 4.5	: $5, 10, 15$ ve $20^\circ C/dak$ ısıtma hızında 1. ve 2. pik değerleri için alınan, $0.85TeO_2$ - $0.15PbF_2$ DTA grafiği..... 63
Şekil 4.6	: $5, 10, 15$ ve $20^\circ C/dak$ ısıtma hızında alınan, $0.75TeO_2$ - $0.25PbF_2$ DTA grafiği..... 64

Şekil 4.7	: $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$, (a) $x=0.0$, (b) 0.10 , (c) 0.15 , birinci kristalizasyon piki, (d) $x=0.15$, ikinci kristalizasyon piki, (e) $x=0.25$ cam malzemesinin XRD grafiği.....	64
Şekil 4.8	: (a) $0.90\text{TeO}_2-0.10\text{PbF}_2$ için $10\text{ }^\circ\text{C/dak}$ 'da $370\text{ }^\circ\text{C}$ ye; (b) $0.85\text{TeO}_2-0.15\text{PbF}_2$ birinci ekzotermik kristallenme piki için $10\text{ }^\circ\text{C/dak}$ 'da $360\text{ }^\circ\text{C}$ ye; (c) $0.85\text{TeO}_2-0.15\text{PbF}_2$ ikinci ekzotermik kristallenme piki için $10\text{ }^\circ\text{C/dak}$ 'da $420\text{ }^\circ\text{C}$ ye; (d) $0.75\text{TeO}_2-0.25\text{PbF}_2$ için $10\text{ }^\circ\text{C/dak}$ 'da $340\text{ }^\circ\text{C}$ ye kristallendirilen malzemelerin optik mikroskop analizi.....	67
Şekil 4.9	: (a) $0.90\text{TeO}_2-0.10\text{PbF}_2$ malzemesinin $10\text{ }^\circ\text{C/dak}$ da $370\text{ }^\circ\text{C}$ de ısıtma işlemi tutulmasıyla ilgili;(b) $0.85\text{TeO}_2-0.15\text{PbF}_2$ malzemesinin DTA sonuçlarına göre birinci ekzotermik kristallenme pikine göre $360\text{ }^\circ\text{C}$ deki; (c) $0.85\text{TeO}_2-0.15\text{PbF}_2$ malzemesinin DTA sonuçlarına göre ikinci ekzotermik kristallenme pikine göre $420\text{ }^\circ\text{C}$ deki SEM analizi.....	69
Şekil 4.10	: (a) $0.90\text{TeO}_2-0.10\text{PbF}_2$ malzemesinin $10\text{ }^\circ\text{C/dak}$ da $370\text{ }^\circ\text{C}$ de ısıtma işlemi tutulmasıyla ilgili; (b) $0.85\text{TeO}_2-0.15\text{PbF}_2$ malzemesinin DTA sonuçlarına göre birinci ekzotermik kristallenme pikine göre $360\text{ }^\circ\text{C}$ deki; (c) $0.85\text{TeO}_2-0.15\text{PbF}_2$ malzemesinin DTA sonuçlarına göre ikinci ekzotermik pikine göre $420\text{ }^\circ\text{C}$ deki; (d) $0.75\text{TeO}_2-0.25\text{PbF}_2$ malzemesinin DTA sonuçlarına göre birinci ekzotermik kristallenme pikine göre $340\text{ }^\circ\text{C}$ deki kesitten alınan SEM analizi.....	71
Şekil 4.11	: $0.90\text{TeO}_2-0.10\text{PbF}_2$ malzemesi için Ozawa değişimi.....	73
Şekil 4.12	: $x=0.10, 0.15$ ve 0.25 mol PbF_2 malzemesi için Kissinger değişimi.....	73
Şekil 4.13	: $0.90\text{TeO}_2-0.10\text{PbF}_2$ camı için $400-2000\text{ nm}$ dalga boyunda $1.0\text{ mol}\%$ Tm^{3+} iyonunun soğurma bandının kompozisyona bağımlılığı....	75
Şekil 4.14	: $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$ camları için $400-840\text{ nm}$ dalga boyunda $1.0\text{ mol}\%$ Tm^{3+} iyonunun soğurma bandının kompozisyona bağımlılığı.....	76
Şekil 4.15	: $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$ camları için $1000-2000\text{ nm}$ dalga boyunda $1.0\text{ mol}\%$ Tm^{3+} iyonunun soğurma bandının kompozisyona bağımlılığı....	76
Şekil 4.16	: $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$ camları için $395-840\text{ nm}$ dalga boyunda $y\text{ mol}\%$ Tm^{3+} iyonunun soğurma bandının konsantrasyona bağımlılığı.....	77
Şekil 4.17	: $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$ camları için $1050-2000\text{ nm}$ dalga boyunda $y\text{ mol}\%$ Tm^{3+} iyonunun soğurma bandının konsantrasyona bağımlılığı.....	77
Şekil 4.18	: Judd-Ofelt şiddet parametrelerinin PbF_2 kompozisyonuna bağlı değişimi.....	81
Şekil 4.19	: Dalgaboyuna bağlı olarak $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$ camı için $a=0.2$, $b=0.5$ ve $c=1.0\text{ mol}\%$ Tm^{3+} iyonunun ölçülen salınım şiddeti.....	83
Şekil 4.20	: $x=0.1\text{ mol}\%$ PbF_2 , $y=1.0\text{ mol}\%$ Tm^{3+} iyonu için, 1470 nm deki ışınım şiddetinin 1800 nm deki ışınım şiddetine oranı.....	83
Şekil 4.21	: Floresans spektrumunun sıcaklığa bağlı değişimi.....	84
Şekil 4.22	: $x=0.10\text{ mol}\%$ ve $y=0.2$ ve $1.0\text{ mol}\%$ Tm^{3+} iyonu için, zamana bağlı 1800 nm deki lüminesans eğrisi.....	86
Şekil 4.23	: $x=0.1\text{ mol}\%$ ve $y=0.2$ ve $1.0\text{ mol}\%$ Tm^{3+} iyonu için, zamana bağlı 1470 nm deki lüminesans eğrisi.....	86
Şekil 4.24	: $x=0.1\text{ mol}\%$ ve $y=0.2$ ve $1.0\text{ mol}\%$ Tm^{3+} iyonu için, zamana bağlı 1470 nm deki ölçülen yaşam süresi eğrisi.....	87
Şekil 4.25	: Konsantrasyona bağlı olarak ışınım kuvantum verimi değişimi.....	88
Şekil 4.26	: Kompozisyona bağlı olarak ışınım kuvantum verimi değişimi.....	88

Şekil 4.27	: 0.9TeO ₂ -0.1PbF ₂ ve 0.75TeO ₂ -0.25PbF ₂ camları için 370-770 nm dalga boyunda soğurma bandı.....	91
Şekil A.1	: 0.85TeO ₂ -0.15PbF ₂ camı için 400-2000 nm dalga boyunda %1.0 mol Tm ³⁺ iyonunun soğurma bandının kompozisyona bağımlılığı.....	106
Şekil B.1	: Dalgaboyuna bağılı olarak 0.90TeO ₂ -0.10PbF ₂ camı için %1.0 mol Tm ³⁺ iyonunun ölçülen salınım şiddeti.....	107
Şekil E	: Enerji seviyeleri.....	115



SEMBOL LİSTESİ

T_g	: Cam geçiş sıcaklığı
T_p	: Kristallenme tepe sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
D_{2h}, D_{4h}, D_4	: Simetri nokta grubu
n	: Kırılma indisi
τ_M, τ_R	: Yaşam süreleri
$\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$: Judd-Ofelt şiddet parametresi
Z	: Atom numarası
S	: Toplam spin kuvantum sayısı
L	: Toplam orbital açısal momentum
E_{opt}	: Optik band genişliği
ΔE	: Urbach enerjisi
ν	: Frekans
$\alpha(\nu)$: Soğurma katsayısı
λ	: Dalgaboyu
A_{ji}	: Kendiliğinden geçiş olasılığı katsayısı
E_j ve E_i	: Sistemdeki son ve ilk enerji seviyeleri
h	: Planck sabiti
k	: Boltzman sabiti
S_{ed}	: Elektrik dipol geçiş olasılığı
c	: Işık hızı
$U^{(t)}$: İndirgenmiş matris temsili
T_D	: Deby sıcaklığı
V	: Kristal potansiyeli
f_{den}	: Salınım etkisi
$\mu(\lambda)$: Soğurma katsayısı
W_R	: Kendiliğinden ışıma olasılığı
W_{MFR}	: Çoklu fonon sönümü
W_{ET}	: Enerji transferi oranı
E_c	: Kristallenme aktivasyon enerjisi
h, k, l	: Miller indisleri
N_A	: Avogadro sayısı

FLOROTELÜRİT OPTİK CAMLARIN TERMAL MİKROYAPISAL ve SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Telürit esaslı cam malzemeler; katıhal lazer malzemelerinden lazer malzemesi olarak, fiber optik yükselticilerinde ve doğrusal olmayan optik camlarda kullanılan önemli fotonik malzemelerdir.

Bu nedenle, telürit camlarının spektroskopik özellikleri deneysel araştırmacıların başlıca araştırma konusu haline gelmiştir. Telürit camlarının en önemli özellikleri olarak, geniş iletim bölgesine (0.35-6 μ m), en yaygın oksitli camlar arasında en düşük fonon enerjisine, yüksek kırılma indisine, düşük erime sıcaklığına, yüksek dielektrik sabitine sahip olmasıdır. Ayrıca, yakın morötesinden orta kızılaltı bölgeye kadar, geniş bir geçirgenlik bölgesine sahiptir. Atmosferik nemliliğe karşı dirençlidirler ve cam matrisi içine büyük oranda nadir toprak iyonları ile katılanabilirler. Lazer konak malzemesinin en önemli özelliklerinden bir diğeri ise, katılanan nadir toprak iyonlarının $4f-4f$ geçişlerinin kendiliğinden ışımaya olasılıklarıdır. Kendiliğinden ışımaya olasılığı, uyarmalı ışımaya tesir kesiti, kuvantum verimi ve floresans dallanma oranıyla doğrudan bağlantılı olduğundan, lazer geçişi için önemli bir parametre özelliği göstermektedir. Genel olarak, Judd-Ofelt teorisi, farklı $4f-4f$ geçişlerinin soğurma tesir kesitlerini inceleyerek, kendiliğinden geçiş olasılıklarını içeren, elektrik dipol geçiş olasılıklarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Kendiliğinden ışımaya olasılığı, temel olarak Ω_t şiddet parametreleri ile, $U^{(t)}$ indirgenmiş matris elemanları, tensör operatörlerinin çarpımlarının toplamı olarak ifade edilmektedir. Katılanan aktif iyon için kendiliğinden ışımaya olasılıklarının daha yüksek değerlerini elde etmede, Ω_t şiddet parametreleri ile ilişkili olarak en iyi ve uygun kompozisyonun belirlenmesi gerekmektedir.

TeO₂ kristali, günümüzde optik fiberlerin temel maddesi olan SiO₂ gibi tek başına cam yapısı göstermemektedir. Fakat, TeO₂ konak malzemesine WO₃, ZnO, ve PbF₂ gibi modifiye ediciler ilave edilirse, TeO₂ esaslı cam malzemeler elde etmek mümkündür. TeO₂ esaslı camların en düşük fonon enerjisine ve yüksek kırılma indisine sahip olması nedeniyle, lazer ışınması veren nadir-toprak iyonlarının ışımaya geçiş olasılıklarını doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle, cam fazında katılan TeO₂ esaslı optik malzemelerin fiziksel özelliklerinin, modifiye edici elementlerin miktarına bağlılığı detaylı olarak araştırılmalıdır. Bu nedenle PbO, ZnO ve PbF₂ gibi cam modifiye ediciler ile birlikte sentez edildiğinde görünür ve yakın kızılaltı bölgede geçirgenliği yüksek malzemeler elde etmek mümkündür.

Günümüzde hem kızılaltı bölgesinde iyi geçirgenliğe sahip, hem de üst enerji dönüşümü prensibine dayalı katıhal-lazer malzemeleri üzerine yapılan araştırmalar artmaktadır. Özellikle, Nd³⁺, Er³⁺ ve Tm³⁺ iyonu gibi nadir toprak elementleriyle katılanmış camlar, lazerlerde aktif kazanç ortamı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu

tür malzemeler, Tm^{3+} gibi nadir toprak elementiyle katkılandığında, 800-nm dalgaboyundaki bir ışığı, 363-450 nm aralığındaki bir dalga boyuna sahip ışığa dönüştürebilme özelliğine sahiptir.

Optik spektrumun yakın kızılaltı bölgesindeki uygulamaları nedeniyle, Tm^{3+} katkılı telürit cam malzemelerinin optik özelliklerinin bilinmesi, yeni lazer malzemelerinin sentezi ve teknolojik uygulamaları için önemlidir. Tulyum iyonu, 1470 ve 1800 nm dalgaboylarında, sırasıyla, fiber optik yükseltici ve fiber lazerler elde etmek için uygun geniş ışımaya bandlarına sahiptir.

Bu çalışma, telürit optik camlarında, Tm^{3+} iyonlarının ışımaya olasılıklarına, PbF_2 kompozisyonunun etkisinin araştırılması üzerine gerçekleştirilen spektroskopik çalışmaları kapsamaktadır. Tm^{3+} iyonu katkılı $(1-x)TeO_2-xPbF_2$ cam malzemeleri, kompozisyon ve konsantrasyon miktarına bağlı olarak, oda sıcaklığında, platin kroze içinde karıştırılan kimyasalların elektrikli-zaman ayarlı fırın'da $800^\circ C$ de eritilmesiyle sentezi gerçekleştirildi. Sentezi gerçekleştirilen cam malzemelerin soğurma spektrumu ölçümleri için yüzeyleri parlatıldı. Bu çalışmanın ilerleyen aşamalarında, PbF_2 kompozisyon katkılı $(1-x)TeO_2-xPbF_2$ camlarının termal özellikleri, kristallenme kinetiği, mikroyapı morfolojisi, kristal fazlarının oluşumu, termal analiz yöntemi (DTA), X-ışınları kırınımı (XRD), Optik mikroskop (OM) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) teknikleri ile araştırıldı ve incelendi. Aynı zamanda, tulyum iyonu katkılı cam kompozisyonların, Judd-Ofelt şiddet parametreleri, ışımali ve ışımasız geçiş olasılıkları, UV/VIS/NIR-soğurma, floresans ve yaşam süreleri deneysel olarak incelendi.

Cam malzemelerin, termal analiz sonucu, cam geçişi, T_g , kristalizasyon, T_p ve erime, T_m sıcaklıkları belirlendi. Sabit ısıtma hızında, termal analiz sonucu elde edilen DTA grafiklerinden anlaşıldığı üzere, kompozisyon miktarı arttıkça, cam geçişi, T_g , kristalizasyon tepe, T_p , ve erime sıcaklıklarında, T_m , azalma görülmektedir. Diğer yandan, ısıtma hızı arttıkça, termal analiz sonuçlarındaki tepe değerlerinde genişlemeler tespit edilmiştir. Kristalizasyon tepe alanlarından yararlanarak kristallenme kinetik enerjileri hesaplandı. Elde edilen cam malzemelerin, yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile ve kristal faz yapıları ise x-ışınları kırınımı metodu (XRD) kullanılarak araştırıldı. Bu deneyler sonucunda, malzemede kristallenme faz çeşitleri olarak, tetragonal α - TeO_2 , ortorombik γ - TeO_2 , kübik- $PbTe_3O_7$ ve kübik δ - TeO_2 faz yapılarında olduğu tespit edildi.

Deneyin ilerleyen aşamalarında ilk olarak elde edilen cam malzemelerin yoğunlukları Arhimedede's prensibinden yararlanılarak hesap edildi. Cam malzemedeki kompozisyon oranı $x=0.10$ mol'den 0.25 'e arttırıldıkça yoğunluklar, 6 dan 6.3 g/cm^3 e artmaktadır. İkinci adım olarak, sentezlenen her malzeme için üç farklı spektroskopik araştırma gerçekleştirildi. Tm^{3+} iyonu katkılı $(1-x)TeO_2-xPbF_2$ cam malzemelerdeki tulyum iyonlarının $4f-4f$ enerji seviyelerindeki kendiliğinden geçiş olasılıklarını belirlemek için, oda sıcaklığında $400-2000$ nm arasında soğurma spektrumları elde edildi. Elde edilen soğurma spektrumlarına göre, Tm^{3+} iyonlarının, 1G_4 , 3F_2 , 3F_3 , 3F_4 , 3H_5 , 3H_4 ve 3H_6 soğurma bandlarına sahip oldukları belirlendi. Bu bölümde, Tm^{3+} katkılı cam malzemelerde ki kompozisyon ve konsantrasyonun ışımaya bandları üzerindeki etkisi araştırıldı. Birinci set malzemelerde sabit $\%1.0$ mol tulyum iyonu için kompozisyon oranları 0.10 , 0.15 , 0.17 , 0.20 , 0.22 ve 0.25 olarak değiştirildi. İkinci set malzemeler için kompozisyon oranı sabit 0.10 mol PbF_2 için

tulyum iyonu konsantrasyonu %0.2, 0.5 ve 1.0 olarak değiştirildi. Cam malzemelerdeki konsantrasyon ve kompozisyon miktarlarının floresans üzerindeki etkisi, sürekli-dalga boyuna sahip 785-nm diyot lazer ile uyarılarak, PbS detektörü ile önyükselticiden geçen ışımalar 1200-2200 nm aralığında ölçüldü. Bu ölçüm sonucu, Tm^{3+} iyonunun 1470 ve 1800-nm de iki farklı ışıma bandına sahip olduğu tespit edildi. Cam malzemedeki Tm^{3+} iyonu konsantrasyonu artırıldıkça, 1470-nm $^3F_4 \rightarrow ^3H_4$ geçişi neticesinde oluşan ışıma şiddeti, çapraz sönüm (cross-relaxation) etkisiyle 0.98 den 0.18 değerine azalma göstermektedir. Bu sonuç, %0.2 mol'den daha az orandaki Tm^{3+} iyonu için elde edilen lazer malzemesinin, 1470-nm dalga boyunda fiber optik yükselticiler için uygun olduğunu göstermektedir. Cam malzemelerdeki çapraz sönüm olayı, enerji transferi ve tulyum iyonlarının arasındaki ortalama mesafeye bağlı olduğu görülmektedir. PbF_2 kompozisyonunun malzemedeki Tm^{3+} iyonlarının uyarmasız geçiş olasılıklarının hesaplanmasında Judd-Ofelt teorisi kullanıldı. Judd-ofelt teorisine göre, PbF_2 miktarı artırıldıkça, Ω_2 şiddet parametreside artış göstermektedir. Ω_4 ve Ω_6 şiddet parametreleri ise fazla bir değişme göstermemektedir. PbF_2 miktarı 0.10 mol'den 25 mol'e artırıldığında, $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ geçişleri sonucunda oluşan ışımalı yaşam süresi (radiative lifetime), τ_R , 2.9 ms'den 1.49 ms'ye değerine düşmektedir. 1470 ve 1800-nm dalga boyunda ölçülen yaşam süreleri, malzemenin kuvantum veriminin hesaplanmasında belirleyici bir etkisi olmaktadır. 0.2 mol Tm^{3+} katkılı cam malzemenin ($0.9TeO_2-0.1PbF_2$) en yüksek ışınım kuvantum verimine sahip olması nedeniyle 1470 nm dalga boyunda fiber optik yükseltici olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu görülmektedir.

THERMAL MICROSTRUCTURAL and SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF THE FLUOROTELLURITE OPTICAL GLASSES

SUMMARY

Tellurite-based glass materials are important photonic materials because they can be built as the solid-state lasers, the fiber optics amplifiers and the non-linear optical devices.

Therefore the spectroscopic properties of the tellurite glasses are one of the main research of an experimental scientist. Tellurite glasses are transparent for a wide range of the electromagnetic spectrum in the visible and the near infrared region. They have low phonon energy, high refractive index, low melting temperature, and high dielectric constant comparing with other oxide glasses such as silicate glasses. They are also resistant to atmospheric moisture and capable of incorporating large concentrations of rare-earth ions into the glass matrix. One of the most important property of the laser host materials is the spontaneous emission probabilities for the $4f-4f$ transitions of the rare earth ions since the spontaneous emission probability of the laser transition is an important parameter. It is directly related to the stimulated emission cross-section, radiative quantum efficiency, and fluorescence branching ratio. The Judd-Ofelt model is generally used to determine the electric-dipole transition probabilities including the spontaneous decay rate by utilising the absorption cross-sections of several $4f-4f$ transitions. The Judd-Ofelt theory models the experimentally measured oscillator strengths as a linear sum of standard transition matrix elements involving so-called Judd-Ofelt parameters (JO). These Judd-Ofelt parameters are directly influenced by the host glass matrix and provide a qualitative measure of the asymmetry of the local crystal field near the rare-earth ion. The spontaneous emission probability is also affected by the sum of products of intensity parameters, Ω_t ($t=2, 4, 6$) and reduced matrix elements of tensor operators, $U^{(t)}$. To make the best use of the glass composition with respect to the intensity parameters, Ω_t , it is desirable to obtain higher values of the spontaneous emission probabilities for the suitable active ions and glass compositions.

TeO_2 crystal does not have the ability to form glass easily like SiO_2 , which has been used in the fiber optic amplifiers. But, addition of modifier elements like WO_3 , ZnO , and PbF_2 , produces TeO_2 based bulk glasses. Because of low phonon energy and high refractive index of the tellurite glasses, the spontaneous emission probabilities of the rare earth ions are expected to be larger. Therefore, properties of the TeO_2 based optical materials which is in the crystalline phase, includes a detailed research about the dependence on the amount of the modifier elements. After modifying the tellurite based glasses with the PbO , ZnO and PbF_2 glass modifier, it is easy to synthesize of large transparency glass materials in the visible and near infrared region.

In recent years, research on the solid state laser materials has increased. Especially, rare-earth ions like Nd^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} doped glasses have been used as the laser host. In addition, when doped into this kind of glass material, rare-earth ions such as Tm^{3+} , can change from 800-nm infrared emission to the visible 450 nm.

Due to applications in the near infrared region, properties of the Tm^{3+} doped tellurite glass materials lead to the new technological applications and synthesization of laser materials. Tm^{3+} ions have large emission bands at 1470 and 1800 nm wavelength suitable for the fiber optic amplifier and fiber laser.

This study include the spectroscopic research about the effect of lead fluoride on thulium ion emission probabilities in tellurite optical glasses. Tm^{3+} -ions doped $(1-x)\text{TeO}_2\text{-xPbF}_2$ glass materials were synthesised with compositions and ion concentrations in an electrically heated furnace in a platinum crucible at 800°C for 60 min. After synthesization of the glass materials, the surfaces were polished for the absorption spectrum by using alumina and cerium powder. In the next section of this research, the thermal analysis, crystallization kinetics, microstructural morphology, properties of the crystalline phases are investigated by using differential thermal analysis (DTA), x-ray diffraction spectrometry (XRD), optical microscope (OM), and scanning electron microscope (SEM) of the Tm^{3+} doped and undoped $(1-x)\text{TeO}_2\text{-xPbF}_2$ glasses. In addition, Judd-Ofelt intensity parameters, transition probabilities of the radiative and non-radiative, absorption spectrum in the UV/VIS/NIR region, florescence and lifetime spectrum were examined for the Tm^{3+} -doped tellurite glasses.

In the DTA scan at a constant heating rate, the glass transition, T_g , crystallization peak, T_p , and melting temperature were determined. All these parameters at a constant heating rate shows strong dependence on the glass composition. On the other hand, the DTA exotherm broadened as a result of increase in the heating rate by the time. The activation energies were calculated by using the DTA exotherm. The microstructure of the crystalline phases which related to the glass sample were investigated by using OM, SEM and XRD techniques. As a result of this experimental research, tetragonal $\alpha\text{-TeO}_2$, orthorhombic $\gamma\text{-TeO}_2$, cubic- PbTe_3O_7 and cubic $\delta\text{-TeO}_2$ phases were found in the glass structure.

In the next phase of experimental study, first of all, the density of each glass sample was measured by using Archimedes' principle with distilled water as the immersion liquid. As composition x varied from 0.10 to 0.25 mol, the measured density of the samples increased from 6 to 6.3 g/cm^3 . Second, three different spectroscopic measurement were performed with each glass sample. The absorption measurements were first made to determine the spontaneous emission probabilities of the $4f\text{-}4f$ transitions of the Tm^{3+} ions for the $(1-x)\text{TeO}_2\text{-xPbF}_2$ glasses with a spectrophotometer in the 400-2000 nm. Related with absorption measurements, six absorption bands corresponding to the absorption of the $^1\text{G}_4$, $^3\text{F}_2$, $^3\text{F}_3$, $^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_5$, and $^3\text{H}_4$ level were found to vary with the glass composition. In this chapter, we have investigated the luminescence properties as a function of glass composition and Tm^{3+} ion concentration in a new type of Tm^{3+} -doped tellurite glass. In the first set, the active ion concentration was constant (1.0 mol.% Tm^{3+}) and $x=0.10, 0.15, 0.17, 0.20, 0.22$ and, 0.25 mol. The second set had samples with $x=0.10$ mol and active ion concentrations of 0.2, 0.5, and 1.0 mol.%. In the fluorescence measurements, the

samples were then excited with a 25-mW continuous wave diode laser at 785-nm to measure the relative emission strengths of the 1470 -nm and 1800 -nm bands. After passing through a 0.5-m Czerny-Turner type monochromator, the fluorescence signal was detected with a PbS detector and amplified in two stages by using a preamplifier and a lock-in amplifier. Lifetimes of the 3F_4 and 3H_4 levels were measured with a pulsed 795-nm Ti^{3+} :sapphire laser which produced 60-nsec pulses at 1kHz and 500-Hz repetition rates. Our results show that as the Tm^{3+} ion concentration increases from 0.2 mol.% to 1.0 mol.%, the ratio of the 1470-nm intensity decreases from 0.98 to 0.18 relative to that of the 1800-nm band due to the onset of cross-relaxation. Rates of the cross relaxation were related with energy transfer between the Tm^{3+} ions in the glass host materials. We further investigated the variation of the emission cross section as a function of host compositions and found that for a fixed thulium concentration of 1.0 mol.%, samples with $x=0.20$ mol have the highest emission cross-sections at 1470 nm and 1800 nm. As a result, the luminescence quantum efficiencies of the 1470-nm and 1800-nm transitions were maximum for host compositions with $x=0.20$ mol and $x=0.22$ mol respectively. This result suggests that samples $(0.9TeO_2-0.1PbF_2)$ with concentration less than 0.2 mol.% Tm^{3+} are most suitable for the design of 1470-nm fiber optic amplifier.



1. GİRİŞ

Katıhal lazer malzemeleri nadir toprak iyonu veya geçiş metal iyonu katkılı cam malzemelerden meydana gelmektedir. Dolayısıyla, üretimi yapılacak lazer cam malzemelerinin spektroskopik ve lazer özellikleri üzerinde, cam matrisinin ve katkı iyonlarının büyük bir etkisi bulunmaktadır. Bu nedenle, lazer malzemelerinin fiziksel özellikleri ile cam matrisi arasında kuvvetli etkileşmelerin olması, cam matrislerindeki kompozisyonun ve konsantrasyonun optik ve termal olarak etkilerinin araştırılmasını gerektirmektedir.

İlk cam lazeri 1960 yılında, Snitzer tarafından baryum silikat cam malzemesi kullanılarak elde edilmiştir [1]. Bunu takip eden yıllarda, nadir toprak iyonu katkılı cam malzemelerin spektroskopik araştırmaları hız kazanmıştır. Bu nedenle, cam malzemeler sahip oldukları mükemmel homojen, kararlı, iyi floresans ve şeffaflık özelliği nedeniyle, bilimsel ve teknolojik araştırmaların ilgi odağı haline gelmiştir [2].

Optik haberleşme alanında cam malzemelerin ilk kez optik fiber olarak kullanılmaya başlanmasıyla birlikte, cam malzemelerin nadir toprak iyonları için iyi bir matris ortamı oluşturduğu görülmüştür [3]. Ayrıca, fiber teknolojisinin optik haberleşmedeki başarılı uygulamaları, nadir toprak iyonu katkılı yükselticiler ile fiber lazerlerin üretilmesine basamak oluşturmuştur. Townsed ve ark. 1987 yılında nadir toprak iyonu katkılı düşük kayıplı optik fiberlerin üretilmesini başarmışlardır [4]. Bu tür fotonik malzemeler olarak, camların en önemli avantajı, üretilen fiberlerin çok düşük oranda ışık kayıplarının olmasıdır. Günümüzde, Er^{3+} katkılı (EDFA) 1500-nm dalga boyunda fiber yükselticiler ticari olarak üretilmeye başlanmıştır. Genellikle, Er^{3+} katkılı fiberler de, silika malzemesi matris ortamı olarak kullanılmıştır. Bu malzemeden elde edilen fiberlerde'ki erbiyum iyonunun ışımaya spektrumu ve kazancının elde edilmesi, Dr. Ahmet R. Kortan tarafından OFS (Optical Fiber Research) laboratuvarında başarıyla gerçekleştirilmiştir [4-5]. Optik haberleşmede kullanılan Er^{3+} , Nd^{3+} ve Pr^{3+} katkılı fiber optik yükselticiler yaklaşık olarak 1300-nm ve 1550 nm dalga boyları yakınında ışımaya bandlarına sahiptir. Nd^{3+} ,

Pr^{3+} ve Dy^{3+} gibi nadir toprak iyonu katkılı fiber yükselticiler, 1300-nm ışımaya band aralığında en iyi potansiyel uygulamalara sahiptir [6-9]. Gelişen optik ve fotonik teknolojisi, haberleşme alanında daha geniş iletim band aralığına ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, Tm^{3+} iyonunun ışımaya bandlarının kızılaltı bölgede olması nedeniyle, spektroskopik ve yapısal olarak araştırılması gerekmektedir.

Mevcut teknolojik uygulamalarda, bir çok fiber lazerlerin ve fiber yükselticilerin üretiminde silika ve florit esaslı cam malzemeler kullanılmaktadır. Böylesi ümit verici gelişmelere rağmen, silika cam malzemelerin sahip olduğu yüksek fonon enerjisi ve florit cam malzemelerin ise düşük cam kararlılığı ve zayıf kimyasal dayanıklılığı birer dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır [10]. Aynı zamanda, oksitli camlar arasında olan, silika (1000 cm^{-1}), fosfat (1100 cm^{-1}) ve borat (1400 cm^{-1}) camlarının sahip olduğu yüksek fonon enerjisi nedeniyle, enerji seviyeleri arasındaki çoklu fonon enerji geçişleri baskın hale gelmektedir [11].

Oksitli camlar arasında yer alan TeO_2 esaslı fotonik malzemeler mükemmel optik özellikler göstermektedir. Telürit esaslı malzemeler, silika, borat ve florit cam malzemelerle karşılaştırıldığında, düşük erime sıcaklığı, T_m , yüksek kırılma indisi, $n > 2$, düşük fonon enerjisi, 780 cm^{-1} , yüksek dielektrik sabiti, görünür ve kızılaltı bölgede iyi derecede şeffaflık özellikleri göstermektedir [12-16]. Ayrıca, atmosferik nemliliğe karşı direnç, nadir toprak iyonları ile büyük oranlarda katkılanabilme özelliği de bulunmaktadır [17]. Telürit camlarının optik geçirgenlik bölgesi, $0.35\text{-}6 \mu\text{m}$ arasında değişim gösterirken, silika cam malzemeleri $0.2\text{-}3 \mu\text{m}$ arasında değişim göstermektedir [18]. Telürit cam malzemelerin düşük erime sıcaklıklarının olması, yaklaşık 500°C , yeni malzemelerin üretilmesi ve işlenmesi aşamalarını kolaylaştırmaktadır. Düşük fonon enerjisi ve yüksek kırılma indisi ise, telürit cam malzemelerinin doğrusal olmayan optik cihazlarda ve fiber lazerlerde uygulama imkanlarını kolaylaştırmaktadır. Örneğin düşük fonon enerjisi neticesinde nadir toprak iyonlarının enerji seviyeleri arasındaki düşük ışımazsız enerji geçişleri silika cam malzemelerinde mümkün görülmemektedir. Buna ilave olarak, düşük fonon enerjisi telürit cam malzemelerinde daha yüksek ışınım kuvantum verimi ve daha fazla floresans ışımaya oranı sağlamaktadır [19]. (%1.0 mol) Tm^{3+} katkılı $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-La}_2\text{S}_3$ cam malzemesi için Kadono, $^3\text{F}_3(^3\text{F}_2)$ ve $^3\text{H}_4(^3\text{F}_4)$ enerji seviyelerinin kuvantum verimlerini $\%13 \pm 1$ ve $\%93 \pm 7$ olarak bulmuştur [20]. Yamauchi (%1.0 mol) $\text{Tm}^{3+}:\text{TeO}_2\text{-BaO-SrO-Nb}_2\text{O}_5$ cam malzemesinin $^3\text{H}_4(^3\text{F}_4)$ enerji seviyesi için

kuvantum verimini %86.2 olarak bulmuştur [21]. Balda (%0.5 mol) Tm^{3+} katkılı $GeO_2-PbO-Nb_2O_5$ cam malzemesi için ${}^3H_4({}^3F_4)$ enerji seviyesinin kuvantum verimini %75 olarak bulmuştur [22]. Bu özellikler kızılaltı bölgede yeni fiber lazerlerin ve fiber yükselticilerin oksitli cam malzemelerden üretilebileceğini vurgulamaktadır.

Nadir toprak iyonu katkılı cam malzemelerde, lazer ışınması, telurit optik malzemelerine eser miktarda katılan nadir toprak iyonlarının $4f^n$ enerji seviyesindeki elektronik geçişler neticesinde oluşmaktadır. Dolayısıyla, teknolojik olarak üretilen fotonik malzemelerin optik özellikleri $4f^N$ elektronik konfigürasyonundaki $4f-4f$ enerji seviyeleri arasındaki elektrik dipol geçişlerine kuvvetli bir bağlılık göstermektedir. Çünkü nadir toprak iyonlarının cam matris içinde kararlı özelliği bulunmaktadır. Tulyum atomunun atom ağırlığı 169, atom numarası ise 69 dur. 69 elektrona sahip olan tulyum iyonunun elektronik konfigürasyonu, $[Xe]4f^{13}6s^2$ olup, burada $[Xe]$ xenon'nun elektronik konfigürasyonunu göstermektedir. Kısaca, nötral durumda orbital dağılımı,

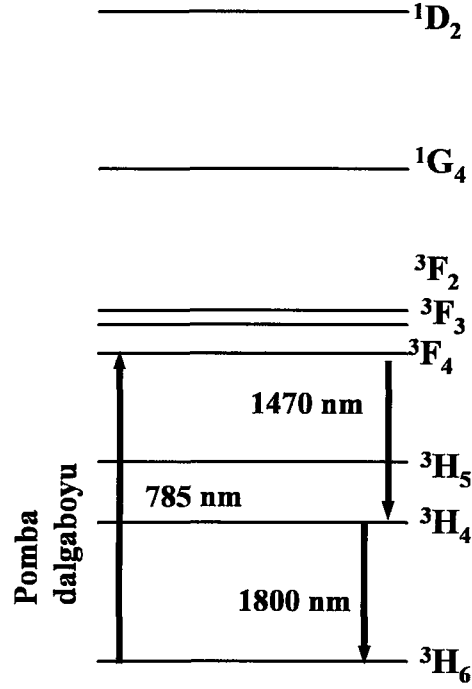
$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{13} 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$$

ve iyonize olmuş durumda Tm^{3+} iyonunun orbital dağılımı,

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{12} 5s^2 5p^6 5d^0 6s^0$$

şeklindedir.

Elektronik konfigürasyondaki ilk 9 set tamamıyla doldurulurken, $4f$ orbitalleri kısmen dolu olarak bulunmaktadır. Ayrıca, $4f$ enerji seviyesi, en dış orbitallerde bulunan $5s$ ve $5p$ enerji seviyeleri tarafından korunmaktadır. Bu korunma etkisiyle nadir toprak iyonları keskin geniş soğurma bandları göstermekte ve enerji seviyeleri cam matris ortamından fazla etkilenmemektedir. Nadir toprak iyonlarının ilginç diğer bir özelliği ise, $4f^N$ enerji seviyesi arasındaki elektrik dipol geçişlerinin, Laporte kuralı gereğince, parite korunumu nedeniyle yasaklı olması ve zıt pariteli bir $4^{N-1}5d$, konfigürasyon ile pertürbe edildiğinde izinli elektrik-dipol geçişleri görülmektedir. Bu tür iyonların elektronik konfigürasyonu kuvantum mekaniğinde Russel-Saunders notasyonu, ${}^{2S+1}L_J$ ile gösterilmektedir. Burada, S toplam spin kuvantum sayısını, $L=S, P, D, F, G, \dots$ şeklinde toplam orbital açısal momentumu, $J=L+S$ ise toplam açısal momentumu, L ise spektroskopik terimi ifade etmektedir [23].



Şekil 1.1 : Tm³⁺ iyonu için enerji seviye diyagramı [24].

Er³⁺, Nd³⁺, Pr³⁺ iyonlarına ilave olarak, Tm³⁺ görünür ve kızılaltı bölgede çalışan fiber yükseltici ve fiber lazer olarak üzerinde çalışılan diğer önemli bir nadir toprak iyonudur. Şekil 1.1'de Tm³⁺ iyonun enerji seviyeleri görülmektedir. Tulyum iyonu 1470-nm ($^3F_4 \rightarrow ^3H_4$) ve 1800-nm ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$) dalga boylarında önemli iki adet ışımaya sahiptir. Tm³⁺ iyonu ışımalarında, $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ ve $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişleri kimyasal sensörlerde, tıp ve atmosferik uygulamalarda kullanılma potansiyeline sahip görünmektedir. Aynı zamanda 1470-nm ışımaya bandı fiber-optik yükselticilerde, 1800-nm deki ışımaya bandı ise tulyum esaslı fiber lazer sistemlerinin tıbbi spektroskopik uygulamalarında uygunluğu bulunmaktadır. Diğer bir ilginç özellik ise, Tm³⁺ iyonunun 800-nm dalga boyunda kuvvetli soğurma bandına sahip olması ve bu dalga boyunda $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ enerji seviyesinin InGaAs yarıiletken diode lazer'lerle uyandırılabilme özelliğidir [25].

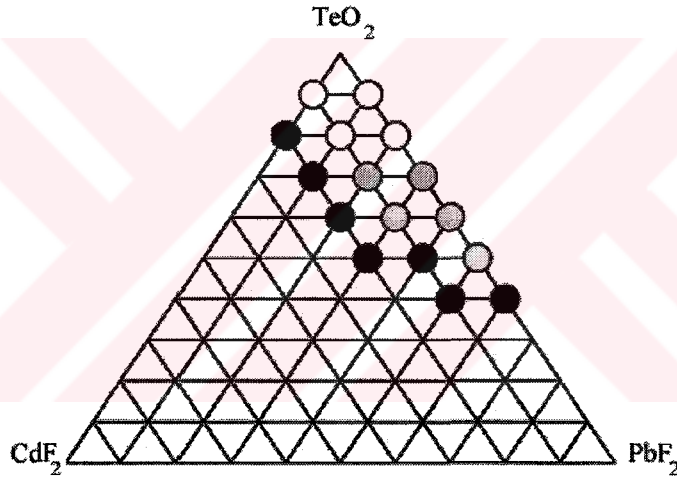
Nadir toprak iyonlarının enerji seviyeleri arasındaki ışımalı geçiş olasılıkları, cam matris ortamına bağlı olarak değişim göstermesi nedeniyle önemli bir parametredir. Lazer malzemelerinde ışımalı geçiş olasılıkları, $A(i,j)$, malzemedeki toplam ışımaya tesir kesiti, ışımalı yaşam süresi, τ_R , floresans dallanma oranı, β , ve ışınım kuvantum verimiyle, η , yakından ilgilidir. Nadir toprak iyonlarının $4f-4f$ enerji seviyeleri

arasındaki elektrik dipol geçiş olasılıkları, Judd-Ofelt teorisi yardımıyla hesaplanır. Telürit cam malzemelerdeki Tm^{3+} iyonunun görünür ve kızılaltı spektrum bölgesindeki soğurma bandları göz önüne alınarak, Judd-Ofelt şiddet parametreleri, Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 hesaplanır. Yapılan bilimsel araştırmalarda, Ω_2 parametresi malzemedeki yerel simetriye ve geçişlere bağlı bir değişim gösterirken, Ω_4 ve Ω_6 parametreleri malzeme içi değişimlerden fazla etkilenmediği görülmüştür [8].

Günümüz teknolojisinde kullanılan bir çok optik cihazın performansı, verilen iyon için, uyarılmış enerji seviyesindeki iyonların yaşam sürelerine (τ) bağlılık göstermesindedir. Uyarılmış seviyedeki iyonların yaşam süreleri iki nedene bağlıdır: Bunlar'dan birincisi, ışımalı geçişler (radiative lifetime- τ_R), diğeri ise ışımasız geçişlerdir (non-radiative transition- τ_{NR}). Işımalı geçişler, nadir toprak iyonu içindeki yerel kristal alanı simetrisinin değişiminden etkilenmektedirler. Taylor ve ark. $Tm^{3+}:60TeO_2-40ZnCl_2$ cam malzemesi için 3F_4 (3H_4) ve 3H_4 (3F_4) (parantez içi gösterim Taylor ve ard. için geçerli) seviyelerindeki tulyum iyonu için hesaplanan ışımalı yaşam süreleri 471 μs ve 4.0 ms; Lim ve ark. ise Tm^{3+} katkılı oxyfluoroborate camları için 2078 ve 351 μs olarak bulmuşlardır [26-27]. Telürit optik malzemelerinin sahip olduğu düşük fonon enerjisi, bu malzemelerdeki ışımalı geçiş olasılıklarını arttırmakta, diğer yandan silika esaslı cam malzemelerin sahip olduğu yüksek fonon enerjisi ise silika esaslı malzemelerin ışımasız geçişlerini arttırmaktadır. Kristal simetrisine ek olarak, cam konak malzemesindeki yerel fononların elektron orbitalleriyle (elektron-fonon birleşimi) çiftlenimi, uyarılmış seviyedeki iyonların örgü titreşimi sonucu ışımasız geçişlere neden olmaktadır. Enerji seviyeleri arasındaki ışımasız geçişler, iyonlar arasındaki enerji transferi sonucu, fononların oluşması ve iyon-iyon etkileşmesiyle yakından ilgilidir. Cam matrisi içindeki iyon konsantrasyonu miktarı, iyonlar arasındaki enerji transferini etkilemektedir. Dolayısıyla bir çok oksitli camların fonon enerjisi malzemenin kuvantum verimiyle ilgilidir [28].

Telürit optik malzemelerinin optik fiber olarak kullanılması aşamasında, malzemenin yapısal özelliklerinin bilinmesi cam yapının kararlılığının tespiti için üzerinde durulması gerekli diğer bir konudur. Telür elementinin metal ve metal olmayanlar arasında olması nedeniyle daha bir önem arz etmektedir. Telür dioksit (TeO_2), telür (Te) elementinin en kararlı oksiti olup, erime sıcaklığı $733^\circ C$ dir. Silva tarafından sentezi gerçekleştirilen $TeO_2-PbF_2-CdF_2$ malzemesinin faz diyagramına göre, Şekil

1.2'de görüldüğü gibi, $\text{TeO}_2\text{-PbF}_2$ cam malzemesinin cam olma aralığı %70 - %90 TeO_2 değerleri arasında değişmektedir. %70 mol TeO_2 ve %90 TeO_2 'den sonraları için cam olma özelliği kaybolmaktadır. Stehlik ve Balak 1946 yıllarında x-ışınları kırınımı sonucunda telür dioksitin kristal yapısının $\alpha\text{-TeO}_2$ (paratelürit) olarak saptamışlardır. 1967 yıllarında Beyler tarafından yapılan x-ışınları analizinde paratelürit yapının yanısıra $\beta\text{-TeO}_2$ kristal yapısının olduğunu kanıtlamışlardır [29-41]. Telürit kristal faz yapıları arasında, $\alpha\text{-TeO}_2$ den farklı olarak, $\gamma\text{-TeO}_2$ yeni bir fazı ve $\delta\text{-TeO}_2$ ise bu faz yapılarının üst üste binmiş şeklini kapsamaktadır. Blanchandin, iyi kristalize olmuş $\gamma\text{-TeO}_2$ yapısını elde etmiş ve XRD analizi sonucunda ortorombik yapıda olduğunu ($a=0.845$ nm, $b=0.499$ nm, $c=0.43$ nm ve $Z=4$), ayrıca WO_3 katkılı camda kübik $\delta\text{-TeO}_2$ kristal yapısının olduğunu gözlemiştir [41].



Şekil 1.2 : $\text{TeO}_2\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ malzemesinin faz diyagramı [40].

Bu çalışmada, Bölüm 1, TeO_2 esaslı cam malzemelerin fiziksel ve optik özellikleri ile teknolojik uygulamalarını kapsamaktadır. Bölüm 2, önemli cam sistemleri, nadir toprak iyonları ve Tm^{3+} iyonunun özellikleri, fiber optik yükselticiler, ışığın soğurma ve emisyonu ile ilgili temel ve teorisiyle ilgili olarak Judd-Ofelt formalizmi, termal analiz ve mikroyapısal karakterizasyonu ihtiva etmektedir. Bölüm 3'de deneysel yöntemler olarak, optik özellikleri içeren, soğurma, floresans spektroskopisi ve yaşam süreleri; termal ve mikroyapısal özellikleri kapsayan termal analiz, optik mikroskop, X-ışınları kırınımı ve taramalı elektron mikroskopu hakkında deneysel çalışmaları ve kullanılan malzemelerin özellikleri deneysel teknikler olarak anlatıldı.

Deneysel çalışmanın tamamını bünyesinde barındıran 4. Bölüm içerisinde, farklı kompozisyon ve konsantrasyonlarda sentezi gerçekleştirilen cam malzemelerin, termal analiz (DTA), X-ışınları kırınımı (XRD), optik mikroskop (OM), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile yüzey morfolojisinin ve kristal faz çeşitlerinin araştırılması yapıldı. Ayrıca, bu cam malzemelerin soğurma spektrumları 400-2000 nm arasında ölçüldü, floresans ışımaları ise 1200-2200 nm arasında sürekli özellikli (cw) lazer diyot kullanılarak ölçüldü. Tulyum (Tm^{3+}) iyonlarının 1470 ve 1800-nm deki ışınım bantları tespit edildi, ilgili enerji seviyelerindeki tulyum iyonlarının yaşam süreleri Nd^{3+} :YAG lazer darbeleri Ti:safir lazeri kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirildi.

2. TEORİK YAKLAŞIMLAR

2.1. Önemli Cam Sistemleri

Teknolojik amaçlı endüstriyel olarak üretilen cam malzemeleri başlıca, oksitli, oksitli olmayan ve organik polimerik cam malzemeler olarak sınıflandırmak mümkündür. Silika, SiO_2 , fosfat, P_2O_5 , borat, B_2O_3 ve telürit, TeO_2 esaslı malzemeler oksitli cam malzemelere; kalkojen malzemeler, $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$, oksitli olmayan cam malzemelere örnek gösterilirken ve halen organik polimerik cam malzemelerin üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Dolayısıyla günümüzde, haberleşme amaçlı olarak kullanılan optik fiberler, özellikle cam olan dielektrik malzemelerden yapılmaktadır. Haberleşme amaçlı optik fiberler için, malzemenin sahip olması gereken temel özellikler bulunmaktadır; bunlar, kullanılan spektral bölgede mükemmel şeffaflık (geçirgenlik), kimyasal etkilere karşı direnç, iyi kararlılık, iyi mekanik özellikler, düşük fiyat ve endüstriyel işlemlere uyumluluktur. Tablo 2.1'de fiber optikte kullanılan veya üzerinde çalışılan malzemeler görülmektedir [42-44]. Fiber optik teknolojisinde kullanılan malzemelerin listesi Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Camların teknolojik olarak kolay üretilmesi nedeniyle, kristal fiberlerin üretilmesi camlarla karşılaştırıldığında çok yavaş üretim yöntemlerinin olması nedeniyle, kristal fiberleri haberleşme uygulamaları için genellikle uygun olmamaktadır.

2.1.1. Oksitli Camlar

Endüstriyel alanlarda kullanılan silika, SiO_2 , germanit, GeO_2 , borat, B_2O_3 , fosfat, P_2O_5 ve telürit, TeO_2 yapısındaki cam malzemelerin oksitli camları oluşturduğu belirtilmiştir. İlk modern optik fiberler oksitli cam malzemelerden yapılmış ve silikat cam malzemesi kullanılmıştır. Bu tür fiberlerin yüksek zayıflatma özelliğine sahip olması nedeniyle, çalışmalar zamanla yüksek silikalı fiberlere doğru yönelmiştir. Dolayısıyla, oksitli camlar daha düşük zayıflatmaya sahip olduklarından ilgi odağı haline gelmiştir.

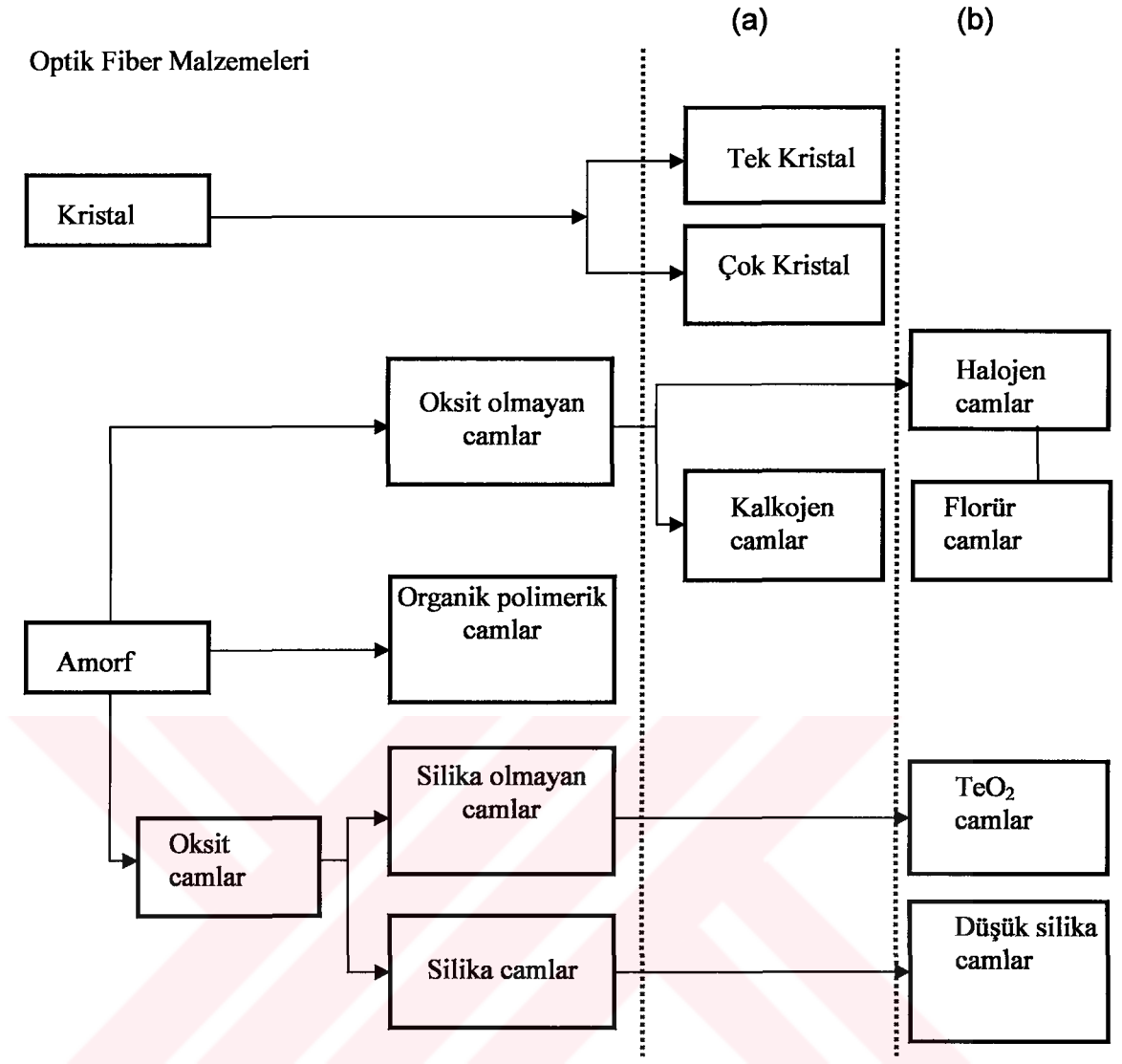
Tablo 2.1: Periyodik tabloda orta kızılaltı optik fiberlerde kullanılan elementler [43].

	III	IV	V	VI	VII
II	B	C	N	O	F
Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At

Normal koşullarda kristal olan, telüryum dioksit (TeO_2), telür, Te elementinin en kararlı oksidini oluşturmaktadır. Telür dioksitin erime sıcaklığı 733°C dir. Telüryum dioksit malzemesi silika gibi, kendi başına cam özelliği göstermemekle birlikte, örgü içinde cam biçimlendiricisi olarak davranmaktadır. Bu nedenle, WO_3 , LiCl , K_2O , ZnO ve V_2O_5 gibi cam yapıyı modifiye ediciler ile birlikte, ikili yada üçlü bileşikler halinde sentez edildiğinde TeO_2 ile cam yapı elde etmek mümkündür [3].

TeO_2 esaslı cam malzemeler, mekanik olarak sert, optik olarak izotrop, kimyasal olarak kararlı ve iyi termal ve optik özelliklere sahiptir. Telürit camlarının bazı önemli özellikleri arasında, $0.35 \mu\text{m}$ 'den $6 \mu\text{m}$ dalga boyu arasında kızılaltı bölgede yüksek optik geçirgenlik bölgesine sahip olmasını ve telürit camlarının kızılaltı ve dielektrik özelliklerinin oldukça ilgi çekici olduğunu söyleyebiliriz. Telürit camlarının kırılma indisleri $1.8 < n < 2.3$ aralığında değişim gösterirken, Stanworth tarafından, %80.4 mol TeO_2 -%13.5 mol PbO -%6.1 mol BaO cam malzemesi için dielektrik sabiti $\epsilon = 29$ olarak bulunmuştur [45].

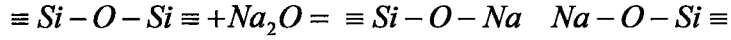
İkili telürit sistemlerinde, yüksek TeO_2 içeren geniş cam formları, TeO_2 - WO_3 , TeO_2 - ZnO , ve TeO_2 - ZnCl_2 camları El-Mallawany tarafından elde edilmiştir [41]. Üç boyuttaki bu yapılar ise TeO_4 tetrahedrik yapısında olup, alkali oksit içeren telürit sistemlerinde bu TeO_4 tetrahedral yapısı TeO_3 trigonal yapıya dönüşmektedir. TeO_2 malzemesine PbO katkılanınca, Te'deki koordinasyon bağları zayıflamakta ve PbO miktarı arttıkça, Te azalma göstermektedir. Damrawi ve ark. [38] tarafından, üçlü PbF_2 - PbO - TeO_2 üzerine yapılan bir çalışmada, PbF_2 miktarı arttıkça, cam geçiş sıcaklığı T_g nin azalma gösterdiğini bulmuştur. Hatta %50 mol'den fazla miktarda PbF_2 katkılanınca, elektriksel iletkenlik de artış göstermektedir [38].



Şekil 2.1 : Fiber optik teknolojisinde kullanılan malzemelerin listesi. (a): Optik fiber haberleşmesi için uygun olmayan, (b): üzerinde çalışılan ve optik fiber haberleşmesi için en ümit verici olan malzemeler [43].

Halen, çok düşük kayıplı optik fiberler, silika içerikli cam malzemelerin sentezlenmesiyle elde edilmektedir. Cam yapıda silika temel eleman olup, bu elemana diğer oksitler eklenirse malzemenin kimyasal ve fiziksel özellikleri uygun şekilde değişir. Silikat camları UV ve VIS bölgede optik olarak şeffaflık ve kimyasal olarak dayanıklılık özelliğine sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle silikat camları, yarıiletken endüstrisinde, optikte ve opto-elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılma imkanına sahiptir. Erime sıcaklığı 2000°C de olan silikat camlarına modifiye edici bileşenler eklenerek, erime sıcaklıkları 1500°C ye kadar düşürülmektedir. Aynı zamanda modifiye edicilerin etkisi, güçlü Si ile O arasındaki bağı kırarak, daha zayıf bir cam yapıya dönüştürmektedir. Aşağıda gösterildiği gibi,

iki silikon atomu arasında, oksijen atomu köprü (BO) görevi görmektedir. Diğer taraftan, silikon ve Na arasındaki oksijen atomunun oluşturduğu yapıya iki-çift bağlı oksijen atomu bağ (NBO-nonbridging oxygen) yapı denilmektedir [38-46].



GeO₂ camlarının silikat camlarına benzer özelliklerinin yanısıra, en üstün özelliği arasında kızılaltı optik geçirgenliği nedeniyle son derece düşük kayıplı optik fiberler için potansiyel malzeme olarak kullanılmaktadır. Diğer bir oksitli cam malzemesi olarak, fosfat camları lineer olmayan kırılma indisi ve geniş soğurma tesir kesitine sahip olması optik uygulamalarda en iyi malzeme özelliğine sahiptir.

Florürlü camların yüksek derecede zehirli olması ve hijyeniklik gerektirdiğinden, teknolojik alanlarda kullanılma alanları kısıtlı olmaktadır. Florürlü camların kimyasal bağı iyonik karakterde olması sonucu, kızılaltı bölgede iyi derecede optik şeffaflığa sahiptir. ZBLAN camı (56ZrF₄-19BaF₂-6LaF₃-4AlF₃-15NaF) 8 µm dalga boyu'nda oldukça şeffaf ve kimyasal dayanıklılık özelliğine sahiptir [4]. Ağır metal florürlü camların orta kızılaltı bölgedeki yüksek şeffaflığı, diğer nadir toprak iyonu katkılı lazerlere göre daha büyük avantajlar sağlamaktadır. Örneğin, berilyum florürlü camlar, morötesi bölgeden kızılaltı bölgeye kadar uzanan yüksek geçirgenlik özelliğine ve düşük kırılma indisine sahiptir. Florür iyonları içeren oksitli camların yapısal özellikleri bakımından önemli araştırmaların konusu olmuştur. Çünkü bu tür camların kızılaltı fiber optikte, lazer'lerde aktif kazanç ortamında, çoklu özelliğe sahip optik bileşenler olarak kullanılma özelliğine sahiptirler. Ayrıca PbF₂ içeren cam malzemelerin, elektrokimyasal uygulamaları açısından ümit verici oldukları dikkati çekmektedir.

Kalkonit camlar genelde sülfür, selenyum yada telür esaslı olmakta, bu malzemelerin As, Sb, Ge, Si gibi bileşenlerle birlikte eritilmesiyle elde edilmektedir. Kalkonit camların kompozisyon miktarı bulunurken, bileşenlerin atomik oranları göz önüne alınarak hesaplamalar yapılır. Örneğin, Ge₃₃As₁₂Se₅₅, Si₂₅As₂₅Te₅₀ gibi. Kalkojen camlarını oluşturan elementler arasındaki bağ kovalent bağ yapısındadır. Kalkojen camlarının enüstün özellikleri kızılaltı bölge dahil olmak üzere 20 µm dalga boyuna kadar optiksel olarak geçirgenlik özelliğine sahip olmasıdır. Böylece kalkojen camları kızılaltı ışınlar için prizma, dalga klavuzu ve kızılaltı lazerlerin konak

malzemesini oluştururlar. Ayrıca kolkojen camları, yarı-iletken, optik ve opto-elektronik alanında geniş kullanım alanına sahiptir [2].

2.2. Nadir Toprak İyonları

Periyodik tabloda elementler s- ve p-blok elementleri, $3d$, $4d$, ve $5d$ geçiş elementleri, lantanitler ile aktinitler'in oluşturduğu elementlerden meydana gelmektedir. Lantanitler diğer bir ismiyle nadir toprak elementleri periyodik tabloda ki elementlerin özel bir grubunu oluşturmaktadır. Nadir toprak iyonlarının en belirgin özelliği $4f$ elektronik seviyelerinin tamamıyla dolu olmamasıdır. Nadir toprak elementlerinin bulunuş tarihi İsveç'in Ytterby yakınlarında kaptan Arrhenius tarafından 1788 yılında bulunan siyah bir taşla başlar. Bu siyah taş Yttria olarak adlandırılır. Diğer bir mineral 1803 yılında Klaproth tarafından bulundu ve Ceria olarak adlandırıldı. Sonraki yıllarda Ceria ve Yttria'nın bir kaç elementten oluştuğu tespit edildi. Ceria mineralinden, Lantanyum, Ceryum, Samaryum, Europiyum, ve Gadolinyum açığa çıkarıldı. Yttria minarelinden ise, Terbiyum, Erbiyum, Holmiyum, Tulyum, Dispersiyum ve Lutesyum elde edildi [45-46]. Nadir toprak elementlerinde iyonlar, $4f$ seviyesindeki elektronlar tarafından farklı özellik gösterirler. İyon içindeki $4f$ orbitalleri çevredeki $5s^2$ ve $5p^6$ orbitalleri tarafından korunmaktadır. Dolayısıyla kimyasal bağlar ve etkileşimler $5s^2$ ve $5p^6$ orbitalleri tarafından belirlenmektedir. $4f$ orbitallerinin korunması optik özelliklerle yakından ilgilidir.

Nadir toprak iyonlarının optik ve magnetik uygulamalarının yanısıra, ışımaya veren malzemeler arasında, tek kristaller, tek kristal tozları ve camlar önemli bir yer tutmaktadır. Nadir toprak iyonlarının düşük dalga boyunda'ki soğurma ve floresans özellikleri ile birlikte soğurma ve floresans dalga boylarındaki geçişlerin konak malzemedan bağımsız olması daha önemli karakteristik özelliği olduğunu göstermektedir. Çünkü bu geçişlerin şiddetleri düşük ve yarı-kararlı seviyelerin yaşam süreleri daha uzun, kuvantum verimleri yüksek bir değerde olmaktadır. Tablo 2.2'de nadir toprak iyonları görülmektedir. Lantanitler, atom numarası 58 olan Ce ile başlayan ve atom numarası 71 olan lutetyum ile biten grup, $4f$ elektronik seviyesi dolu olan elementlerden teşekkül eder. Periyodik tabloda lantanitlerin hemen altında yer alan aktinitler ise toryum ($Z=90$) ile başlayan ve lavrensiyum ($Z=103$) ile sona eren, $5f$ elektronik seviyesi dolu olan elementlerden oluşur.

Tablo 2.2: Nadir toprak elementleri [4].

Atom Numarası	Element	Elektronik Yapı
58	Seryum(Ce)	[Xe]4f ² 5d ⁰ 6s ²
59	Praseodimyum(Pr)	[Xe]4f ³ 5d ⁰ 6s ²
60	Neodimyum(Nd)	[Xe]4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²
61	Prometyum(Pm)	[Xe]4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²
62	Samaryum(Sm)	[Xe]4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²
63	Europiyum(Eu)	[Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²
64	Gadolinyum(Gd)	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
65	Terbiyum(Tb)	[Xe]4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²
66	Disprosyum(Dy)	[Xe]4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²
67	Holmiyum(Ho)	[Xe]4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²
68	Erbiyum(Er)	[Xe]4f ¹² 5d ⁰ 6s ²
69	Tulyum(Tm)	[Xe]4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²
70	İterbiyum(Yb)	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²
71	Lutesyum(Lu)	[Xe]4f ¹⁵ 5d ¹ 6s ²

Katıhal mazlemelerine ve bir çok optik cihazlarda kullanılan lantanit iyonları için en karalı olan 3+ iyonlaşma seviyesi olmaktadır. Şekil 2.2'de elektron-elektron ve elektron-konak malzeme arasındaki yarılmalrı gösteren enerji seviye diyagramını göstermektedir [46].

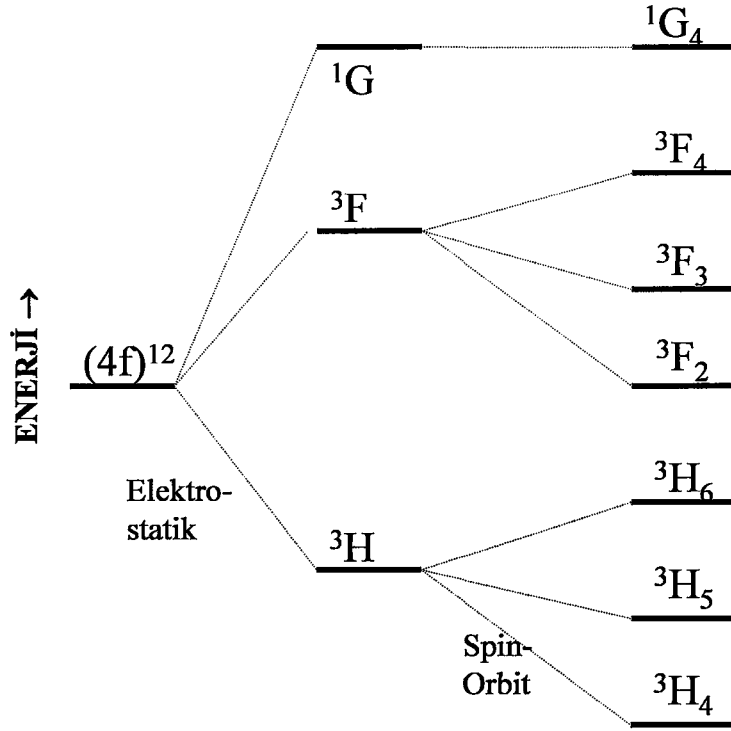
2.2.1. Tulyum (Tm³⁺) İyonu

Katıhal lazer malzemelerinde, Nd³⁺, Er³⁺ ve Pr³⁺ iyonunun yanısıra üzerinde önemle çalışılan diğer bir nadir toprak iyonu ise Tm³⁺ iyonudur. Nadir toprak iyonlarından olan Tm³⁺ iyonunun elektronik konfigürasyonu aşağıdaki gibi verilir:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^3$$

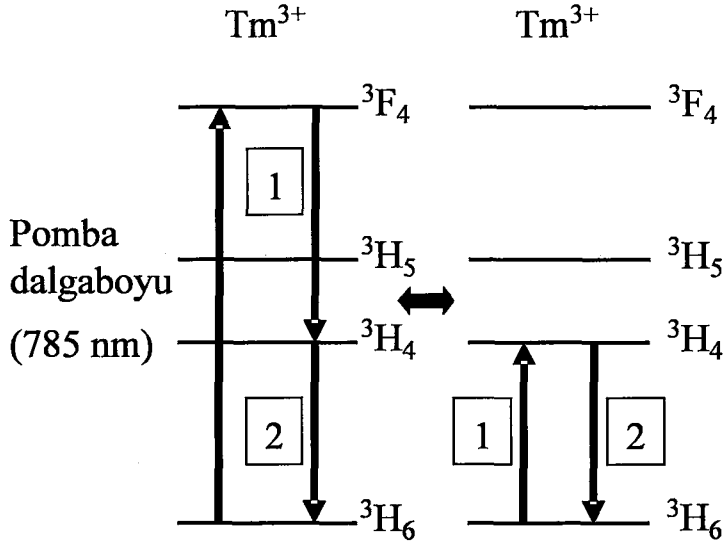
Nadir toprak iyonlarında optik aktiviteler 4f enerji seviyeleri arasındaki geçişlerden oluşmaktadır. Nadir toprak elementlerinin 4f elektronları en dūřük seviyelere yerleşirler ve dolu olan dıştaki 5s²5p⁶ kabukları tarafından dış etkilere karşı korunmaktadırlar. Bu nedenle 4f elektronları üzerindeki dış etkiler oldukça kūçüktür. Nadir toprak iyonları katı madde içinde daima kararlı bir yapı içinde olmak eğilimindedirler. Böylece nadir toprak elementleri bir kristal içine yerleştirildiğinde, enerji seviyeleri kristal alanından dolayı çok az pertürbasyona ugrayacaktır. Nadir toprak iyonları, kuvantum mekaniğinde, S toplam spin kuvantum sayısı, L toplam orbital açısai momentum L=S, P, D, F, G,... ve J ise toplam açısai momentumu olmak üzere, ^{2S+1}L_J ile gösterilmektedir. Gandy ve ark. tarafından ilk Tm³⁺ katkı

cam lazeri 1900-nm de Li-Mg-Al silikat camları kullanılarak elde edilmiştir. Er³⁺ iyonuna benzer şekilde, Tm³⁺ iyonu silikat konak malzemesi içinde yararlı ışımalar göstermektedir. Tm³⁺ iyonunu ilginç ışımları, 1400-2700-nm dalga boyunda, Nd³⁺ iyonu ile Er³⁺ iyonu bandları arasında yer almaktadır. Tm³⁺ iyonu için enerji seviye diyagramı Şekil 2.3 de görülmektedir. Şekil 2.4’de Tm³⁺ iyonunun TeO₂-PbF₂ cam malzemesi içinde’ki soğurma spektrumunu göstermektedir. Soğurma spektrumuna göre, Tm³⁺ iyonu genel olarak, ¹D₂, ¹G₄, ³F₂, ³F₃, ³F₄, ³H₅, ³H₄ ve ³H₆ enerji seviyelerinde soğurma bandlarına sahiptir. Er³⁺ ve Nd³⁺ iyonlarının tersine, Tm³⁺ iyonunda ¹G₄ ve ¹D₂ seviyeleri yarı-kararlı seviyeler olarak kendini göstermektedir. Şekil 2.3’den anlaşıldığı üzere, ³H₄→³H₆ seviyeleri arasındaki geçişler 1800-nm’de dalga boyunda ışımalar geniş optik band aralığına sahip yükselticiler için eleverişli görülmektedir. Silika fiber lazerlerindeki bu geçişlerin, ³H₄ seviyesindeki geçişler ışımsız geçişlerdir [40]. Tulyum iyonunun enerji seviyesinde, ³F₄→³H₄ geçişi 1470-nm dalga boyuna karşılık gelen bu geçişler florit camlarında fiber lazer ve yükselticiler olarak kullanılmaktadır. Halbuki bu geçişler silika camlarında görülmemektedir. Diğer taraftan, Tm³⁺ iyonundaki 1470-nm dalga boyuna karşılık gelen küçük enerji band aralıklı, düşük fonon enerjili camların, Er³⁺ iyonu katkılı fiber yükseltici cihazların performansı üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır. Silika camlarında Tm³⁺ iyonu 1470-nm geçişi gözlenmemektedir, çünkü ³F₄ seviyesi ışımsız geçişlere karşılık gelmektedir [33].

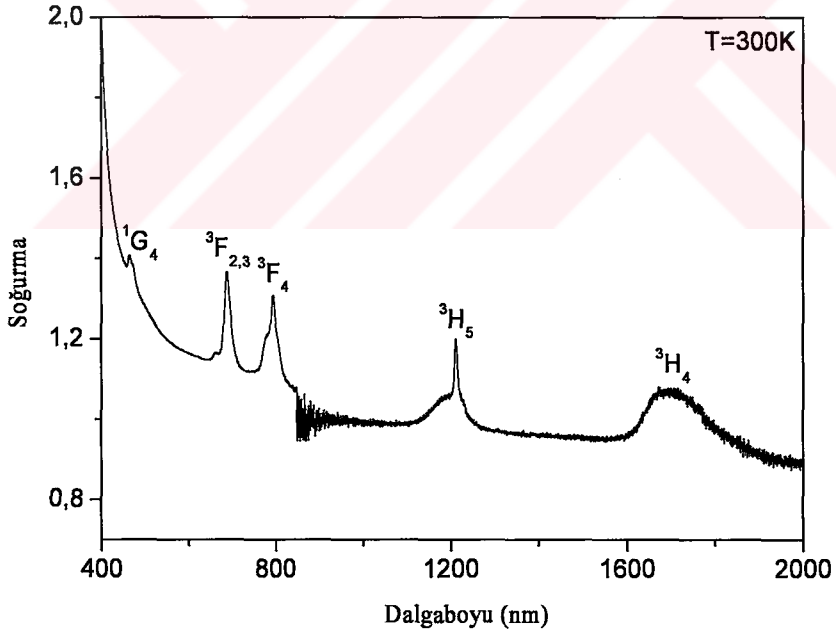


Şekil 2.2 : Elektron-elektron ve elektron-konak malzeme arasındaki yarılmaları gösteren enerji seviye diyagramını [47].

Nadir toprak iyonları içeren cam mazlemeler lazerler ve fiber optik yükseltici olarak teknolojik alanlarda kullanılmasıyla üzerinde geniş olarak çalışılmaktadır. Nadir toprak iyonu içeren cam malzemeler, kristallara göre daha avantajlı özelliklere sahiptir. Bu malzemelerin optik özellikleri, $4f^N$ elektronik konfigürasyonundaki $4f-4f$ geçişleriyle ilgilidir. Nadir toprak iyonu içeren cam malzemelerin soğurma ve ışımali tesir kesitlerinin hesaplanmasında Judd-Ofelt teorisi yaygın olarak kullanılmaktadır. Judd-Ofelt teorisinden bulunan şiddet parametreleri, malzemeyle ilgili olarak, ortamın mekanik özellikleri, kalitesi, ve kovalent yapısı hakkında bilgiler vermektedir. Ek-E'de nadir toprak iyonlarına ait enerji seviyeleri görülmektedir [30].



Şekil 2.3 : Tm³⁺ iyonu için enerji seviye diyagramı ve çapraz sönmüm [31].



Şekil 2.4 : %1.0 mol Tm³⁺ iyonunun 0.90TeO₂-0.10PbF₂ cam malzemesi için soğurma spektrumu [31].

Serbest bir iyonun Hamiltoniyeni (H_{Sl}), merkezci alan, H_0 , elektronlar arası itmeye ilgili olarak, Coulomb etkileşmesi, H_k , ve spin-orbital, H_{so} etkileşmelerinden meydana gelmektedir.

$$H_{Sl} = H_0 + H_k + H_{so} \quad (1)$$

H_{Sl} , serbest iyonun hamiltoniyeni olup, öz fonksiyonları için, L^2 , S^2 , J^2 , J_z , L , $J=L+S$, açısal momentum operatörlerinin özfonksiyonlarıyla ilgilidir. Toplam açısal kuvantum sayısı J , $|L-S| \leq J \leq |L+S|$ kuralını sağlamalıdır. Nadir toprak iyonları için temel bazda kullanılan özfonksiyonlar için, spin-orbital çiftlenimini temsil eden $| (4f^N) \alpha SLJ \rangle$ ket fonksiyonu göz önüne alınır. Bu gösterimde konfigurasyon etkileşmeleri göz önüne alınmaktadır. Konfigurasyon etkileşmesinde, verilen her bir seviyeye, matris boyutu değişmeden, etkin operatörler $4f^N$ konfigurasyonuna etki etmektedir. Yukardaki ket fonksiyonu grup teorisi'nden yararlanarak elde edilmektedir. Racah tarafından gösterilen indirgenemez temsiller özfonksiyonların oluşturulmasında kullanılmaktadır. Nadir toprak iyonlarının karakteristik soğurma ve ışımaya spektrumları, $4f$ seviyesindeki geçişlerle ilgilidir. Bu $4f$ seviyesindeki birinci mertebeden elektrik dipole geçişleri yasaklı olup, ancak elektrik quadrupol, titreşim, magnetik dipole geçişleri izinlidir. Seçim kuralları kısaca, $\Delta l = \pm 1$; $\Delta S = 0$; $|\Delta L| = 2l$; $|\Delta J| = 2l$ ile verilir [41-49].

2.3. Fiber Optik ve Yükselticiler

Bilginin bir noktadan diğer bir noktaya taşınması, yani haberleşme, çoğu kez, bir haberleşme sistemi içinde, bilginin taşınması görevini yapan bir elektromanyetik dalga üzerine bilginin bindirilmesi ve modülasyonu ile sağlanır. Dolayısıyla, bir optik haberleşme sisteminin başlıca üstünlüğü, zannedildiği gibi bilginin ışık hızıyla iletilmesi değil, bant genişliğinin yani birim zamanda taşınan bilgi miktarının büyük olmasına bağlı bir sonuçtur. Genelde, taşıyıcı dalgalar olarak, milimetrik dalgalar, mikrodalgalar, RF dalgalar ve optik frekanslı dalgalar kullanılmaktadır. İlke olarak bir taşıyıcının bilgi taşıma kapasitesi frekansıyla artar. Ancak, X-ışınları ve daha kısa dalga boylu dalgalar parçacık özelliği gösterirler; bu yüzden, frekansla artan gürültüye maruz kalırlar. Bundan başka, X-ışınları madde içinde zayıflatılırlar ve uzak mesafelere gönderilemezler. Böylece haberleşmede faydalı frekansların üst

sınırı görünür veya morötesi bölge olur. Spektrumun alçak frekans ucunda, 1 MHz civarında ki frekanslar zaten radyo için kullanılmaktadır. Kızılaltı bölge haberleşme için en iyi spektrum bölgesi olma özelliğine sahip görünürken, ancak oda sıcaklıklarında, siyah cisim ışıması $10 \mu\text{m}$ ' da pik yapmaktadır, böylece sistemin tamamı soğutulmadıkça gürültü problemi oldukça ciddi olmaktadır. Bu durumda, haberleşme için ideale yakın taşıyıcı olarak görünür ve yakın-kızılaltı (N-IR) bölge kalmaktadır. Dolayısıyla, lazerler bu frekanslarda en iyi ışık kaynağı olmaktadır [43].

Klavuzlayıcı ortam olarak cam fiberlerin kullanımının çok cazip olacağı bir çok araştırmaların neticesinde gösterildi. Bunun sebebi, cam fiberlerin küçük boyutluluğu ve hafifliği, kolay kullanılması ve işlenmesi, esnekliği ve maliyetinin düşüklüğüdür. Cam fiberler ışığı çoklu iç yansımalarla klavuzlarlar. Tek ve çok modlu olarak iki kısımda incelenen fiberler, haberleşme amaçlı kullanım için tek modlu fiber tipi, yerel alan şebekeleri (Local area network) (kısa hatlar) için çok modlu fiberler daha kullanışlı görülmektedir. Tek modlu fiberler, sadece bir enine elektromagnetik modun yayılmasına izin veren fiberler olarak tanımlanırken, çok modlu fiberler ise fiber içinde pek çok modun yayılmasına izin verecek kadar büyük çapa sahip olan fiberlerdir. Optik fiberlerle haberleşmenin sahip olduğu üstünlükleri, küçük ebat ve hafifliği, elektriksel yalıtım, sinyal emniyeti, sistem güvenilirliği-bakım kolaylığı ve düşük maliyet gibi sıralanabilir.

Optik fiberler, optik frekanstaki elektromagnetik dalgalar için (1300 ve 1550 nm dalga boylarında) yükseltici olarak kullanılır. Fiber lazerlerin üretimi, hacimsel formu ve uzun fiber formu olarak iki aşamada gerçekleşmektedir. Optik haberleşmede genelde $1.3 \mu\text{m}$ ve $1.55 \mu\text{m}$ dalga boyunda düşük kayıplı özelliğe sahip olmasıyla bilinen yüksek silikalı camlar kullanılmaktadır. Düşük fonon enerjili florit camları ise daha düşük kayıplı optik haberleşme sistemlerinde kullanılmaktadır [37].

Aynı fazda, optik alanının genliğini yükseltmeye yarayan cihazlara koherent optik yükseltici adı verilmektedir. Eğer bir yükselticiye giren optik alan monokromatik ise aynı şekilde yükselticiden çıkan optik alanda monokromatik özellikte ve aynı frekanslıdır. Optik dalgadaki faz sabit kalmasına rağmen, girişteki genliğe oranla çıkış genliği artan bir değişme özelliği gösterebilmektedir. Bunun tersine, bir yükseltici, optik dalga fazının korunmamasına rağmen, genliğinin şiddetini arttırabilmektedir, bu özellikteki yükselticilere koherent olmayan optik yükselticiler

denilmektedir. Koherent optik yükselticilerin çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır: Birincisi, fiber optik boyunca hareket eden bir zayıf optik palsın yükseltilmesini içermektedir. İkincisi ise, lazerlerin anlaşılmasında temel teşkil etmesidir. Işığın koherent özellikte olmasının sağlanması genel olarak lazerin çalışma ilkesine dayanmaktadır. Lazer yükselticiler, elektronik yükselticilerden çeşitli yönlerden farklılık göstermektedir. Elektronik yükselticiler, genel olarak, yarı iletken transistor veya bipolar transistor-indüktör'lerde elektron ve boşluklar gibi yük taşıyıcıların hareketi sonucunda uygulanan elektrik akımı ve voltajın değişim göstermesine bağlıdır. Tuned elektronik yükselticiler rezonant devreler (kapasitör ve indüktör) ve rezonatörlerden (metal kaviteler) oluşmaktadır. Halbuki, atomik, moleküler ve katıhal lazer yükselticiler enerji seviyeleri arasındaki farka bağlıdır. Termal denge halinde ışığın madde içinde iletilmesi sırasında soğurulma olayı ışığın şiddetlenmesine göre daha sık görülmektedir. Çünkü soğurulma, uyarmalı ışımaya oranla daha fazla görülmektedir, bunun nedeni ise taban seviyede'ki iyonların sayısı uyarılmış seviyedeki iyonlardan fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Dengede olmayan bir durumda, ışımaya olabildiği için uyarılmış seviyedeki iyonların nüfus terslenmesi ilkesine uyması gerekmektedir. Bunun içinde atomu yüksek enerji seviyesine bir kaynakla uyararak gerekmektedir. Bir lineer sistemde gelen sinyalin güçlenerek çıkmasına yükseltici kazancı adı verilir. Herhangi bir sinusoidal olan dalga yine aynı frekansta sinusoidal olarak, ama daha büyük genlikte olacaktır. Bir ideal yükselticideki spektral aralıktaki kazanç bütün frekanslarda her zaman sabit olacaktır. Gerçek koherent yükselticilerde kazanç ve faz değişimi frekansa bağlıdır. Kazanç ve faz kayması yükselticinin iletim fonksiyonunu oluşturur. Bir yükseltici sahip olduğu özellikleri arasında kazanç, band genişliği, faz kayması, doğrusal olmayan özellikler belirtilebilir.

En iyi bilinen katıhal lazer yükselticileri ise üç seviyeli Ruby lazer yükseltici, ($\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$), dört seviyeli neodimium katkılı yttrium-aluminum garnet lazer yükseltici ($\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$), ve Nd^{3+} :Cam lazer yükselticilere örnek gösterilebilir [4].

Fiber lazerler yaklaşık olarak cam lazerlerin kendisi kadar kullanım süresine sahiptir. Cam lazerlerin Snitzer tarafından 1961 yılında bulunmasından üç yıl sonra, çok bileşenli fiber lazerler tekrar Koester ve Snitzer tarafından keşfedilmiştir. Fiber lazerler, haberleşmede uzun ve kısa mesafelerde (1.5 -1.3 μm) optik yükseltici olarak kullanılma potansiyeline sahiptir. Fiber lazerlerin üretim teknikleri, hacimsel ve uzun

yapıda olmak üzere genelde iki kısımda olmaktadır. Yüksek silikalı cam sistemleri, haberleşme alanında, 1.3 ve 1.55 μm aralığında düşük kayıp oranı nedeniyle fiber lazerlerde en çok kullanılan malzemeler arasında gelmektedir. Aynı şekilde, düşük fonon enerjili, florit camları da düşük kayıplı olması ve nadir toprak iyonu ile katkılanabilmesi nedeniyle kullanışlı olmaktadır [2].

2.4. Işığın Soğurulması, Emisyonu ve Einstein katsayıları

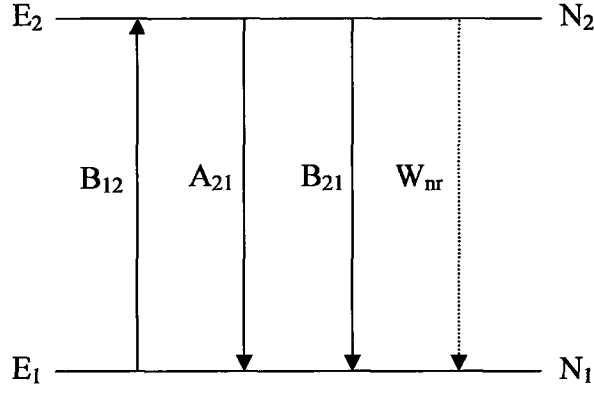
Malzemedeki bir ışığın yayılması, bir fotonun malzemedeki elektrik yükleriyle etkileşmesi neticesinde, titreşim yapan bu yüklerin neticesinde meydana gelmektedir. Atomlar, moleküller ve katılar kuantum mekaniği kurallarına göre farklı enerji seviyelerine sahiptirler. Bir fotonun malzemedeki iyonlarla etkileşmesi sonucu, soğurulma ve ışığın emisyonu olayları meydana gelmektedir.

Işığın soğurulmasıyla ilgili olarak, Einstein postulatları, kendiliğinden salınım, uyarmalı emisyon, ve uyarmalı soğurma durumlarını kapsamaktadır. Son iki işlem, gelen elektromagnetik ışımayla ilgilidir. Bütün enerji seviyeleri arasındaki geçişler, birim zamandaki geçiş olasılıkları olarak Einstein katsayıları olarak bilinmektedir. Atomdaki bir elektron, iki enerji seviyesi arasında geçiş yaparsa, dalga frekansı ν_{ij} olan bir foton yayınlar yada soğurur. Şekil 2.5 deki atomik sistemde elektronun iki enerji seviyesi arasındaki geçişini ele alalım. Taban enerji seviyesi E_1 de bulunan elektron E_2-E_1 enerjili bir fotonu soğurarak uyarılmış enerji seviyesi E_2 ye geçebilir, bu olaya soğurma adı verilir. Aynı şekilde E_2 enerji seviyesindeki elektron foton yayınlarken taban seviyesine dönebilir, bu olaya ise emisyon denir. Emisyon olayı iki şekilde olmaktadır. Bunlar, kendiliğinden ve uyarılmış emisyonlardır:

1- Kendiliğinden emisyon: Uyarılmış enerji seviyesinde bulunan bir elektron, tamamen keyfi bir şekilde taban enerji seviyesine geçebilir. 2- Uyarılmış emisyon: Elektron enerjisi E_2-E_1 olan bir foton tarafından enerji seviyesini değiştirmek için uyarılır. Kendiliğinden geçiş olasılığı, A_{ji} , soğurma katsayısı $B_{ij}U(\nu_{ij})$ ile tanımlanır. $U(\nu_{ij})$ ise ν_{ij}

$$\nu_{ij} = \frac{|E_j - E_i|}{h} \quad (2)$$

frekansındaki yayılan enerji yoğunluğu olup denk. 2 ile verilir.



Şekil 2.5 : E_1 ve E_2 enerjili iki seviyeli sistem [50].

E_j ve E_i sistemdeki son ve ilk enerji seviyelerini, B_{12} uyarma enerjisini, A_{21} kendiliğinden salma, B_{21} ise uyarımalı salmayı, W_{nr} ışımasız geçişleri göstermektedir. Burada h ise ($h=6.662 \times 10^{-27}$ erg.s) Planck sabiti olarak bilinir. Işığın malzemeyle etkileşimini iki seviyeli bir kuvantum sistemi olarak ele alırsak, E_2 üst, E_1 taban seviyesini göstermektedir ve dengedeki bir sistem için Boltzmann eşitliği ile verilmektedir:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) \quad (3)$$

N_1 ve N_2 enerji seviyesi belirtilen sistem için iyon sayısını vermektedir. Burada k Boltzmann sabiti olup $k=1.38 \times 10^{-16}$ erg.K⁻¹ dir. Ayrıca g_1 ve g_2 ise dejenerlik katsayılarıdır. Taban durumdaki bir sisteme ν_{21} frekanslı bir ışık gönderildiğinde taban durumundan uyarılmış duruma geçiş olasılığı $B_{12}U(\nu_{21})$ ile verilir. Bu geçiş esnasında $g_1=g_2$ olmaktadır. Tersine uyarılmış durumdan taban durumuna tekrar bir geçiş olduğunda toplam geçiş olasılığı $A_{21}+B_{21}U(\nu_{21})$ ile verilir. Termodinamik bir denge halinde,

$$B_{12}U(\nu_{21})N_1 = A_{21}N_2 + B_{21}U(\nu_{21})N_2 \quad (4)$$

yada

$$U(\nu_{21})(B_{12}N_1 - B_{21}N_2) = A_{21}N_2 \quad (5)$$

Denk. 2, denk. 5 de kullanılarak,

$$U(\nu_{21}) \left[B_{12} \exp\left(\frac{h\nu_{12}}{kT}\right) - B_{21} \right] = A_{21} \quad (6)$$

elde edilir.

Einstein katsayıları ile enerji yoğunluğu arasındaki ilişki denk. 7 ile verilir.

$$U(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{12} \exp\left(\frac{h\nu_{21}}{kT}\right) - B_{21}}. \quad (7)$$

Denk. 7 Planck formülü ile karşılaştırıldığında, kapalı bir aralıktaki enerji yoğunluğu değişimi,

$$U(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad (8)$$

ile verilir. $B_{12}=B_{21}$ durumunda,

$$B_{21} = \frac{c^3}{8\pi h \nu_{21}^3 n^3} A_{21} \quad (9)$$

denklemini elde edilir. Denk. 9 de, c ışığın boşluktaki hızı, n ise ortamın kırılma indisini göstermektedir. Denk. 9 den edilen Einstein katsayıları, elektrik ve magnetik dipoller cinsinden yazılabilir. Kendiliğinden geçiş olasılığı (KGO),

$$A_{21} = B_{21} \frac{64\pi^4 \nu_{21}^3}{3hc^3} S_{ed} \quad (10)$$

ile verilir. S_{ed} elektrik dipol matris elemanlarını göstermektedir. KGO salınım etkisiyle orantılıdır [3,50-53]:

$$f_{21} = \frac{8\pi^2 m \nu_{21}}{3he^2} S_{ed}^2 \quad (11)$$

Sonuç olarak, soğurma katsayısının hesaplanması KGO ve salınım etkisini vermektedir. Dolayısıyla KGO'nun hesaplanması, uyarılmış seviyedeki yaşam sürelerinin hesaplanmasını vermektedir. Belirli bir t ve $t + dt$ aralığındaki uyarılmış seviyeden taban seviyesine ışımali olarak geçen iyonların sayısındaki değişim,

$$-dN_2 = A_{21}dt \quad (12)$$

eğer birden fazla ışımaya olduğu göz önüne alınırsa ve uyarılmış seviye j , taban seviye ise i ile temsil edilirse;

$$-dN_j = \sum_i A_{ji}N_j dt \quad (13)$$

diferansiyel denkleminin çözümünden,

$$N_j = N_{j0} \exp\left(-\sum_i A_{ji}t\right) \quad (14)$$

ışımaya şiddeti uyarılmış iyonların şiddetiyle orantılıdır:

$$\frac{I_{lum}}{I_{lum}^0} = \frac{N_j}{N_j^0} = \exp\left(-\sum_i A_{ji}t\right) \quad (15)$$

Normal şartlarda, kendiliğinden oluşan emisyon olayının gelme meydana olasılığı, uyarılmış emisyon olayının meydana gelme olasılığından çok daha fazla olduğu için uyarılmış durumların meydana getirilmesi daha azdır. Kendiliğinden emisyon yapmadan önce elektronun uyarılmış seviyede ortalama olarak kalma süresine yaşam süresi yada yarı ömür adı verilir, τ_R (life time) ile gösterilir. Uyarılmış j . seviyedeki iyonların yaşam süresi, ışımali (radiative) ve ışımalsız (nonradiative) geçişlerin olasılıkları toplamı olarak denk. 16 da ve üstel sönüm yasası ise denk. 17 ki gibi verilmektedir [33]:

$$\tau_j^{-1} = \sum_i W_{ji}^R + \sum_i W_{ji}^{NR} \quad (16)$$

$$\frac{I_{lum}}{I_{lum}^0} = \frac{1}{e} \quad (17)$$

$$\tau_R = \frac{1}{\sum_i A_{ji}} \quad (18)$$

Denk.17 ile yaşam süresinin tanımı verilmektedir. Uyarılmış seviyedeki iyonların ışımalı yaşam süreleri ise denk. 18 ile verilmektedir. Burada τ_R iyonların ışımalı yaşam süresini göstermektedir.

Işığın soğurulmasıyla ilgili olarak, soğurucu bir ortam içinden geçen tek dalga boyulu bir ışık demetini ele alalım. Şekil 2.5 de görüldüğü gibi E_1 ve E_2 enerji seviyeleri arasında sadece bir elektron geçişi olduğunu göz önüne alalım. Bu durumda ışınım şiddetindeki değişme miktarı uzaklığın bir fonksiyonu olarak şöyle ifade edilir:

$$\Delta I(x) = I(x + \Delta x) - I(x) \quad (19)$$

Homojen bir ortam için $\Delta I(x)$ ışınım şiddetindeki değişme miktarı hem yer değiştirme miktarı Δx hemde ışık şiddeti $I(x)$ ile orantılıdır. Kısaca bu ilişki şu şekilde yazılır:

$$\Delta I(x) = -\mu I(x) \Delta x \quad (20)$$

Denklemdaki μ sabiti soğurma katsayısını göstermektedir. Soğurma sabiti pozitif bir büyüklüktür. Başında negatif işaretinin olması soğurmada dolaylı olarak ışınım şiddetinin azalmasını belirtir. İlgili diferansiyel denklemin integrali alınırsa denk. Denk. 21 de Lambert-Beer eşitliğiyle verilir:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (21)$$

Burada I_0 gelen ışığın şiddetidir. Malzemenin kalınlığı ise x ile verilir [10].

2.4.1. Judd-Ofelt Formalizmi

Genel bir tanımlama ile Judd-Ofelt teorisi nadir toprak iyonlarının $4f$ enerji seviyelerindeki elektronların şiddetlerinin hesaplanmasında kullanılmaktadır. Nadir toprak iyonlarının $4f^N$ elektronik seviyeleri arasındaki elektrik dipol geçişleri parite seçim kuralı nedeniyle izinli değildir. Parite seçim kuralı, enerji seviyelerine karşılık gelen dalga fonksiyonlarının tek yada çift fonksiyon olmasıyla ilgilidir. Dolayısıyla, nadir toprak iyonlarının $4f-4f$ seviyeleri arasındaki kendiliğinden yada ışımalı geçiş

olasılıkları (KGO) en önemli bir parametre olarak önem kazanmaktadır. Çünkü KGO lazer geçişleri için önemli bir parametre olup, kendiliğinden yayınım tesir kesiti, ışımali kuvantum verimi ve floresans dallanma oranlarıyla yakından ilgilidir. Kısaca, Judd-Ofelt teorisi, $4f-4f$ geçişlerinin soğurma tesir kesitlerinden yararlanarak, kendiliğinden yaşam sürelerini içeren elektrik-dipol geçiş olasılıklarının hesaplanmasında kullanılır. Kendiliğinden geçiş olasılığı, şiddet parametreleri olan Ω_t ($t=2, 4, 6$) ve tensör operatörlerinin indirgenmiş $U^{(t)}$ matris elemanlarından etkilenmektedir.

Katılardaki nadir toprak iyonlarının ışımali geçişleri, yani elektrik dipol geçişlerinin $4f^n$ kuvantum seviyesine, zıt pariteli $4f^{n-1}5d$ seviyesinin dalga fonksiyonun etkisiyle mümkün olmakta bu duruma izinli geçişler denilmektedir. Böyle bir sistemde Judd-Ofelt teorisi iki yaklaşıma dayanmaktadır:

1- $4f^{n-1}5d$ seviyeleri dejenere olmuş olarak düşünülür, 2- $4f^n$ konfigurasyonundaki iki seviye arasındaki enerji farkı, $4f^{n-1}5d$ konfigurasyonundaki enerjiden daha küçüktür. Çok katlı taban durumundaki enerji seviyesi J ve uyarılmış J' seviyesi arasındaki elektrik dipol geçişleri için salınım etkisi (Oscillator strength),

$$S(J,J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle SLJ \| U^{(t)} \| S'L'J' \rangle \right|^2 \quad (22)$$

ile verilir [51]. Bu ifadede enerji özdeğerleri arasındaki t ranklı tensör operatörünün indirgenmiş matris elemanlarıdır. Bu matris elemanları spin-orbit, $L-S$ çiftlenimi cinsinden ifade edilmektedir [42-43]. Nadir toprak iyonlarının elektrik dipol geçişleri nedeniyle gözlenen spektrumları, magnetik dipol geçişlerine göre daha belirgin olarak görülmektedir. Elektrik dipol geçişlerini göz önüne alırken, sistemin sahip olduğu kuvantum seviyeleri L , S ve J ile gösterilmektedir. Kristaldeki $4f^N$ tek pariteli dalga fonksiyonları ile zıt pariteli dalga fonksiyonları kullanılarak, elektrik dipol geçişleri için sıfırdan farklı olarak matris elemanları elde edilir. Küresel harmonikler serisinde V kristal potansiyeli ile verilir,

$$V = \sum_{k,q} A_k^q \sum_i r_i^k V_k^q \quad (23)$$

bu denklemde r_i i . nci elektronun radial kordinatı, V_k^q küresel harmonik fonksiyonu göstermektedir. Sistemin pertürbe olmuş Hamiltonieni,

$$H=H_0 + V_{kr} \quad (24)$$

Denlemde H_0 serbest iyonun Hamiltonieni ve V_{kr} ise iyon-örgü etkileşme potansiyelini göstermektedir [50-52].

$4f^N$ konfigürasyonundaki E_a enerji seviyesi, pertürbe olmamış seviyelere karşılık gelen çiftlenimlerin lineer kombinasyonları cinsinden yazılabilmektedir. Burada $|\phi_a\rangle$ ise lineer kombinasyonları göstermektedir:

$$|\phi_a\rangle = \sum a(\alpha SLJ) |\alpha SLJ\rangle \quad (25)$$

kuvantum sayıları cinsinden yazılır. Burada $a(SLJ)$ reel sayıyı göstermektedir. Spektrum şiddetini,

$$S(i, j) = \sum_{\alpha\beta} |\langle \alpha | V | \beta \rangle|^2 \quad (26)$$

ifade etmektedir. Burada V elektrik yada magnetik dipol moment operatörünü belirtir. Elektrik dipol, \vec{P} , magnetik dipol, \vec{M} ve quadrupol operatörleri, \vec{Q} aşağıdaki denklemlerle verilir:

$$\vec{P} = -e \sum_i \vec{r}_i,$$

$$\vec{M} = -\frac{eh}{2mc} \sum_i \vec{l}_i + 2\vec{s}_i \quad (27)$$

$$\vec{Q} = \frac{1}{2} \sum (k \cdot \vec{r}_i) \vec{r}_i$$

burada e elektronun yükü, m kütlesi, c ışık hızı, l yörünge açısal momentumu ve s de spin açısal momentumunu göstermektedir.

Ln^{3+} iyonlarının $\langle A |$ ve $| A' \rangle$ seviyelerinin taban $| 4f^N SLJ \rangle$ ve uyarılmış $| 4f^N S' L' J' \rangle$ durumdaki durumdaki dalga fonksiyonlarının lineer kombinasyonları,

$$\langle A | = \langle 4f^N SLJ | - \frac{\sum_{\beta} \langle 4f^N SLJ | V^{tek} | \beta \rangle \langle \beta |}{E(4f^N SLJ) - E(\beta)} \quad (28)$$

$$| A' \rangle = | 4f^N S'L'J' \rangle - \frac{\sum_{\beta} | \beta \rangle \langle \beta | V^{tek} | 4f^N S'L'J' \rangle}{E(4f^N S'L'J') - E(\beta)} \quad (29)$$

cinsinden yazılır. P elektrik dipol moment operatörlerinin farklı polarizasyonlarda meydana gelen $P_q^{(1)}$ bileşenleri ne bağlı olarak x, y, z boyutlarında yazılabilir. $Q=0$ da π polarizasyonu, $q = \pm 1$ de σ polarizasyonu görülmektedir. Zıt pariteli seviyelerde sıfırdan farklı durumda $P_q^{(1)}$ operatörü ile verilir [53].

$$\begin{aligned} \langle A | P_q^{(1)} | A' \rangle &= \frac{-\sum_{\beta} \langle 4f^N SLJ | V^{tek} | \beta \rangle \langle \beta | P_q^{(1)} | 4f^N S'L'J' \rangle}{E(4f^N SLJ) - E(\beta)} \\ &\quad - \frac{\sum_{\beta} \langle 4f^N SLJ | P_q^{(1)} | \beta \rangle \langle \beta | V^{tek} | 4f^N S'L'J' \rangle}{E(4f^N S'L'J') - E(\beta)} \end{aligned} \quad (30)$$

Bu denklemde uyarılmış ve taban seviyenin enerji seviyelerinin yanında uyarılmış seviyenin dalga fonksiyonunun hesaplanması gerekmektedir. Judd-Ofelt teorisine göre, yukardaki denklemde, $E(4f^N SLJ) - E(\beta)$ ve $E(4f^N S'L'J') - E(\beta)$ yerine ΔE kullanılmaktadır. Elektron konfigürasyonundaki seviyeler arasındaki enerji aralığı ihmal edilebilir orandadır. Dolayısıyla yukardaki denklem, şu hale gelir [50-53]:

$$\langle A | P_q^{(1)} | A' \rangle = \sum_{t,m} Y(t, m, q) \cdot \langle 4f^N SLJ | U_{m+q}^{(t)} | 4f^N S'L'J' \rangle \quad (31)$$

denklemde t çift sayı olmakta, $\langle 4f^N SLJ | U_{m+q}^{(t)} | 4f^N S'L'J' \rangle$ ise indirgenemez tensör operatörlerinin oluşturduğu matris elemanları olarak adlandırılmaktadır. Elektrik dipol ve kristal alan operatörlerinin Wigner-Eckart tarafından daha basit hale dönüştürülmesiyle, tensör operatörünü şu şekilde yazabiliriz,

$$Y(t, m, q) = \sum_k (-1)^{m+q} (2t+1)^{1/2} A_{km} \begin{pmatrix} 1 & t & k \\ q & -(m+q) & m \end{pmatrix} Z(k, t) \quad (32)$$

bu denklemde $Z(k, t)$ uyarılmış ve taban durumundaki seviyelerin dalga fonksiyonlarının radyal kısımlarını içermektedir. Uyarımalı elektrik dipol geçişleri için aşağıdaki seçim kuralları geçerlidir [51]:

$$\Delta l = \pm 1;$$

$$\Delta S = 0;$$

$$|\Delta L| = 2l;$$

$$|\Delta J| = 2l;$$

birinci kural zıt pariteli seviyeler karşılık gelen geçişlerle ilgilidir, ikinci ve üçüncü kural S ve L kuantum sayılarıyla ilgilidir. Son kural ise J toplam açısal kuantum sayısı ile ilgilidir.

Taban durumundaki bir seviyenin soğurma tesir kesiti Lambert-Beer denklemi gözönüne alınarak aşağıdaki gibi yazılır,

$$\sigma_{abs} (cm^{-2}) = \frac{2.303 \log_{10} (I_0 / I)}{cl} \quad (33)$$

burada $\log(I/I_0)$ soğurmayı, l ise malzemenin kalınlığını, ve c , Tm^{3+} iyonunun cam malzeme içindeki konsantrasyonunu göstermektedir [3]. Taban durumundaki her bir seviye için soğurma tesir kesiti,

$$\Sigma_{soğ} = \int \sigma_{soğ}(\lambda) d\lambda (x10^{-7}) \quad (34)$$

ile verilir, bu denklemde $\Sigma_{soğ}$ toplam soğurma tesir kesitini temsil etmektedir. Deneysel olarak gözlenen salınım etkisi yada toplam soğurma f_{den} ifadesi ile verilir.

$$f_{den} = \int_{band} \mu(\lambda) d\lambda \quad (35)$$

denk. 35 deki $\mu(\lambda)$ soğurma katsayısı olup,

$$\mu(\lambda) = \frac{2.303 \log_{10}(I/I_0)}{l} \quad (36)$$

denklemlerle verilir [3]. Judd-Ofelt teorisi, soğurma bandlarının sonucu oluşan salınım şiddetlerinin kullanılmasıyla, optik geçişler üzerindeki kompozisyonun etkisini hesaplamak mümkün olmaktadır. Kurama göre, teorik olarak taban durumundan uyarılmış duruma karşılık gelen elektrik dipol geçişleri için salınım etkisi,

$$f_{cal}(J, J') = \frac{8\pi^3 e^2}{3ch} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \frac{\bar{\lambda}}{(2J+1)} \times \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle SLJ \| U^{(t)} \| S'L'J' \rangle \right|^2 \quad (37)$$

ile verilir. Bu denklemde $\bar{\lambda}$ ortalama dalga boyunu göstermektedir. J taban durumundaki dejenere seviyeyi temsil etmektedir. İndirgenmiş matris elemanları $U^{(t)}$ konak malzemedan bağımsız olup, Kaminskii tarafından LaF₃ için hesaplanan değerler kullanılmaktadır ve matris açılımı denk. 38 ile verilmektedir [52-53]. Tablo 2.3 LaF₃ için matris elemanları gösterilmektedir.

$$\langle SLJ \| U^{(t)} \| S'L'J' \rangle = \begin{pmatrix} \left| \langle {}^3H_6 \| U^{(2)} \| {}^1G_4 \rangle \right|^2 & \left| \langle {}^3H_6 \| U^{(4)} \| {}^1G_4 \rangle \right|^2 & \left| \langle {}^3H_6 \| U^{(6)} \| {}^1G_4 \rangle \right|^2 \\ \left| \langle {}^3H_6 \| U^{(2)} \| {}^3F_{2+3} \rangle \right|^2 & \left| \langle {}^3H_6 \| U^{(4)} \| {}^3F_{2+3} \rangle \right|^2 & \left| \langle {}^3H_6 \| U^{(6)} \| {}^3F_{2+3} \rangle \right|^2 \\ \left| \langle {}^3H_6 \| U^{(2)} \| {}^3F_4 \rangle \right|^2 & \left| \langle {}^3H_6 \| U^{(4)} \| {}^3F_4 \rangle \right|^2 & \left| \langle {}^3H_6 \| U^{(6)} \| {}^3F_4 \rangle \right|^2 \\ \left| \langle {}^3H_6 \| U^{(2)} \| {}^3H_4 \rangle \right|^2 & \left| \langle {}^3H_6 \| U^{(4)} \| {}^3H_4 \rangle \right|^2 & \left| \langle {}^3H_6 \| U^{(6)} \| {}^3H_4 \rangle \right|^2 \end{pmatrix} \quad (38)$$

Tablo 2.3: Tm³⁺ iyonlarının taban durumundan uyarılmış duruma geçişleri gösteren hesaplanmış matris elemanları [53].

$SLJ-S'L'J'$	Enerji, cm ⁻¹	t=2	t=4	t=6
(³ F ₂ , ³ H) ₄	5811	0.5375	0.7261	0.2382
³ H ₅	8390	0.1074	0.2314	0.6383
(³ H ₅ , ³ F) ₄	12720	0.2373	0.1090	0.5947
³ F ₃	14510	0	0.3164	0.8411
³ F ₂	15116	0	0	0.2581
¹ G ₄	21372	0.0483	0.0748	0.0125
¹ D ₂	28032	0	0.3156	0.0928

$SLJ-S'L'J'$ elektrik dipol geçişleri için kendiliğinden salınım olasılığı (ışımali geçiş olasılığı), denk. 39 ile verilir [47].

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2 \bar{\nu}^3}{9} \times \sum_{l=2,4,6} \Omega_l \left| \langle SLJ \| U^{(l)} \| S'L'J' \rangle \right|^2 \quad (39)$$

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2 \bar{\nu}^3}{9} S^{ed} \quad (40)$$

denk.40 deki $\bar{\nu}$ geçişler için ortalama dalga sayısını göstermektedir. Toplam kendiliğinden ışımaya olasılığı W_R , taban durumundan uyarılmış bütün son durumlar üzerinde ki $A(J, J')$ lerin toplamına eşittir. W_R ışımali yaşam süresi τ_R ve dallanma oranı β ile orantılıdır:

$$\frac{1}{\tau_R(i)} = \sum_j A(i, j) = W_R \quad (41)$$

$$\beta = \frac{A(J, J')}{W_R} \quad (42)$$

denk. 40 ve 41 den yararlanarak kendiliğinden ışımaya olasılığı ve ışımali yaşam süreleri hesaplanabilir. Son olarak, 785-nm ile uyarılan λ_p dalga boyundaki uyarılmış ışımaya tesir kesitinin $\sigma(\lambda_p)$ hesaplanmasında kendiliğinden ışımaya olasılığı W_R kullanılmaktadır [32].

$$\sigma(\lambda_p) = \frac{\lambda_p^4}{8\pi n^2 \Delta\lambda_{eff}} W_R \quad (43)$$

Burada $\Delta\lambda_{eff}$ ise salınım bandının etkin bant genişliğidir.

Tm^{3+} katkılı $Ge_{30}Ga_2As_6S_{62}$ cam malzemesindeki tulyum iyonları arasındaki çapraz sönüm etkisi 20-300°K arasındaki sıcaklıkta araştırılmış ve sıcaklığın azalmasına bağlı olarak 1.48 μm deki ışımaya şiddetinin 1.84 μm deki ışımaya oranına bağlı olarak artma olduğu gözlenmiştir. Tm^{3+} iyonları arasındaki çapraz sönüm sonucu, 1.48 μm dalga boyundaki ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ geçişi zayıflamaktadır. Enerji dönüşümü esnasında uyarılmış 3H_4 seviyesindeki bir iyon, sahip olduğu enerjisinin bir kısmını 3H_6 seviyesindeki iyona aktarmaktadır. Bunun sonucu her iki iyon 3F_4 seviyesine

inmektedir. Dolayısıyla, 3F_4 deki nüfus terslenmesi artış göstermekte ve 3H_4 seviyesinde ise azalma meydana gelmektedir. Çapraz sönüm sonucu açığa çıkan enerjinin örgünün titreşimi için harcanmış olabilmesi kuvvetli görünmektedir. Bose-Einstein yaklaşımına göre, sıcaklık azaldıkça, fonon sayılarında bir azalma görülmesi gerekmektedir. Çapraz sönüm değeri, 3H_4 seviyesindeki ölçülen ve hesaplanan ışımalı yaşam sürelerinden hesaplanabilir. Katkı iyonu oranı yüksek olduğunda, taban seviyedekine göre, belirli enerji seviyesindeki geçiş olasılığı yaşam süreleri cinsinden denk.44 ile verilir:

$$\frac{1}{\tau_F} = \frac{1}{\tau_R} + W_{MPR} + W_{ET} \quad (44)$$

τ_F iyonların ölçülen yaşam süresi, τ_R ise hesaplanmış yaşam süresi, W_{MPR} ve W_{ET} ise çoklu fonon sönümü (multiphonon relaxation rate) ve enerji transferi oranlarını göstermektedir. 3H_4 ile 3H_5 seviyesi arasındaki enerji aralığı 4300 cm^{-1} sülfat camlarının en yüksek fonon enerjisi ise 400 cm^{-1} olduğundan, çoklu fonon sönümü ihmal edilebilir. Böylece enerji transfer oranı (çapraz sönüm değeri) denk.45 verilir [51-57]:

$$W_{ET} = \frac{1}{\tau_F} - \frac{1}{\tau_R} \quad (45)$$

2.4.2. Işımasız geçiş ve çapraz sönüm

Bir fotonun soğurulmasıyla uyarılan nadir toprak iyonu, ışımasız geçiş yaparak taban enerji seviyesine düşmektedir. Nüfus terslenmesi ΔN floresans yaşam süresi τ_F ile orantılıdır [4].

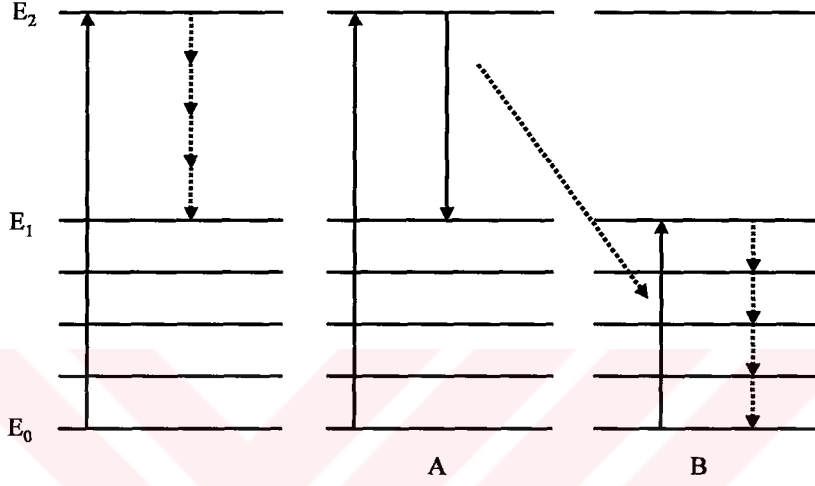
$$\Delta N \approx N_0 p_e \tau_F \quad (46)$$

Burada N_0 taban durumdaki atom sayısı ve p_e ise pompalama'yı göstermektedir. J enerji seviyeleri arasındaki çoklu fonon geçişleri, bu geçişlerdeki birden fazla fonon yayımıyla aynı zamanlı olarak oluşmaktadır. Bu süreç nadir toprak iyonlarının örgü titreşimleri sonucu oluşan kristal elektrik alanıyla etkileşmeden dolayı artış göstermektedir. Eğer uyarılmış enerji ile bir sonraki düşük enerji seviyesi arasındaki enerji aralığı, fonon enerjisinden daha büyükse, enerji aralığını kapatmak için birden

fazla fonon salınımı başlamaktadır. ΔE enerjili, $\hbar \omega$ enerjili fononların sayısı p ise bunlar arasındaki ilişki denk.47 şeklindedir:

$$p \hbar \omega = \Delta E \quad (47)$$

Enerji aralığı üzerindeki çoklu fonon ışınması Şekil 2.6 gösterilmektedir.



Şekil 2.6 : Işımasız ve çapraz sönüm süreçleri [2].

İyon-iyon etkileşmesi sonucu konsantrasyon quenching nedeniyle, aktif iyon miktarı arttıkça floresans şiddeti azalma göstermektedir. Katıdaki nadir toprak iyonlar izole olarak göz alınmaktadır. Konsantrasyon miktarı arttıkça, iyonlar arası boşluklar oldukça kısalmakta ve birbiriyle kolayca etkileşmektedirler. Uyarılmış seviyedeki iyon enerji kaybederek E_1 (yarı kararlı seviye) seviyesine düşmektedir ve diğer iyon ise enerji alarak taban durumundan uyarılmış duruma çıkmaktadır. Bu olaya çapraz (cross-relaxation) sönüm adı verilir ve klastirler yada kümelenmeler (clusters) içinde meydana gelmektedir. Birbirine çok yakın olan bir bölgedeki iyonların bir arada bulunması klastir olarak adlandırılır. Çapraz sönüm aynı nadir toprak iyonları arasında görülür ve birbirinden aynı seviyede ayrılan iki enerji seviyesi arasında oluşur. Dolayısıyla uyarılmış A iyonu enerjisinin yarısını taban durumundaki B iyonuna vermekte, her iki iyon yarı-kararlı seviyede son bulmaktadırlar. Bu seviyeden itibaren her iki iyon fonon salınımı yaparak taban durumuna gelmektedirler. Bazı cam malzemelerin fonon enerjileri Tablo 2.4 de verilmektedir.

Tablo 2.4. Bazı camların fonon enerjileri [4]

Cam	Fonon Enerjisi $\hbar\omega$ (cm ⁻¹)
Borat	1400
Silikat	1100
Fosfat	1200
Germanet	900
Telurit	700
Fluorazirkonat	500
Kalkojen	350

En hızlı yaşam süreleri değişimi sırasıyla, borat, fosfat, silikat, germanet, telurit , fluorazirkonat, ve klorit camlarında görülmektedir. Camlardaki OH⁻ miktarı, yüksek enerjili bu OH⁻ gruplarının titreşimi sonucu nadir toprak iyonlarıyla çiftlenimi nedeniyle ışımasız geçişleri arttırmaktadır. Yüksek titreşimli bu grupların ışımasız geçişlere olan etkisi çoklu fonon geçişlerinden daha büyüktür. Nadir toprak iyonu arasındaki etkileşmeler sonucu uyarılmış seviyedeki iyonlar çapraz sönmeye uğramaktadırlar [2].

2.5. Optik Band Genişliği ve Urbach Enerjisi

Temel soğurma sınırlarının belirlenmesi için kristal ve kristal olmayan malzemelerin, UV bölgesindeki optik geçişleri ve elektronik band yapısı hakkında bilgiler elde etmek mümkün olmaktadır. Optik soğurma spektrumlarının kullanılmasıyla optik band genişliği, E_{opt} , ve Urbach enerjisinin, ΔE , hesaplanması mümkündür. Bu tür malzemelerde soğurma bandıyla ilgili olarak, doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki tür optik geçişler bulunmaktadır. Her iki durumda da, elektromagnetik dalga, valans elektronlarıyla etkileşmekte, iyonları taban durumundan uyarılmış duruma çıkarmaktadır. Doğrudan ve dolaylı geçişlerin foton enerjisiyle ilgili olarak soğurma katsayısı $\alpha(\nu)$ Davis ve Mott tarafından aşağıdaki denk. 52 ile ifade edilmiştir. Doğrudan band geçişleri için,

$$\alpha(\omega) = \frac{B(\hbar\omega - E_{opt})^n}{\hbar\omega} \quad (52)$$

Burada B bir sabit olup, $\hbar\omega$ ise foton enerjisidir. Doğrudan ve dolaylı geçişler için, n değeri $\frac{1}{2}$ ve 2 olarak verilmektedir. Denk. 52 in $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ nın $\hbar\omega$ ya grafiğinden yararlanarak yapılan ekstrapolasyondan cam malzemelerin optik band genişlikleri

bulunur. Optik enerji band aralığının hesaplanması, $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = 0$ ve $(\alpha\hbar\omega)^2 = 0$ olarak ekstrapolasyonundan bulunur [58-64].

0.90TeO₂-0.10PbF₂ ve 0.75TeO₂-0.25PbF₂ cam mazlemelerinin optik soğurma spektrumları 300-900 nm arasında, Shimadzu marka UV-VIS-N-IR 3101 PC model soğurma spektrofotometresi ile oda sıcaklığında ölçüldü. Cam malzemelerin optik band aralıkları, E_{opt}, ve Urbach, ΔE, enerjileri elde edilen soğurma spektrumlarından hesaplandı. Soğurma katsayısı α(ω) denk. 53 ile verilir. Urbach enerjisi ΔE ise, denk. 53 deki ln(α(ω)) nın ħω ya göre grafiğinin eğiminden bulunur [55-64]:

$$\ln \alpha(\omega) = \left(\frac{\hbar\omega}{\Delta E} \right) - C \quad (53)$$

2.6. Termal Analiz

Günümüzde tulyum katkılı telürit camlarının yakın-kızılaltı bölgesindeki uygulamaları nedeniyle önem kazandığı dikkati çekmektedir. Çünkü, tulyum katkılı telürit camları, yakın-kızılaltı bölgede 1470 ve 1800-nm dalga boylarında ışınım bandına sahiptir. Bu ışınım bandları, fiber-optik yükselticilerin ve fiber lazerlerin geliştirilmesinde önemlidir [65-67].

Cam malzemelerin hazırlanması esnasında oluşan çekirdeklenme ve kristallenme parametrelerinin araştırılması, camların kararlı bir yapı göstermesi bakımından önemlidir. Amorf yapıların termal olarak kararlı olması, kristallenmeye karşı gösterdiği dirence bağlı olarak değişim göstermektedir. Dolayısıyla cam malzemelerin kristallenme kinetiğinin araştırılmasında termal analiz yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Termal analiz yöntemleri için, izotermal ve izotermal olmayan yöntemler uygulanmaktadır. İzotermal metotta, cam malzeme hızlı bir şekilde ısıtılır ve cam geçişi sıcaklığının üzerinde tutulmaktadır. Bu durumda sabit sıcaklıkta kristallenme oluşmaktadır. İzotermal olmayan metotta ise, cam malzeme belirli ısıtma hızlarında ısıtılmakta ve termal analiz esnasında kristallenme oluşmaktadır. İzotermal olmayan metod, izotermal metod ile karşılaştırıldığında geniş sıcaklık aralığına sahip olmasıyla daha avantajlı görülmektedir. Örneğin, 0.70TeO₂-0.30LiCl cam malzemesinin diferansiyel termal analiz (DTA) sonucu, aktivasyon enerjisi 238 kJ/mol değerinde olduğu bulunmuştur [68-74].

Cam malzemelerin kristallenmesinde, aktivasyon enerjisinin hesaplanması önemli bir parametredir. Çünkü aktivasyon enerjisi kristallenme oranının hızını göstermektedir. Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için kullanılan bir çok analitik modeller arasında en çok kullanılan Kissinger yaklaşımıdır [64-65]. Yüzey kristallenmesinin dominant olduğu durumlarda, Kissinger yaklaşımı kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır. Kissinger, isothermal olmayan kristallendirme metodu göz önüne alınarak, kristal çekirdeklenmesi ve kristal büyüme oranı ise Ozawa yaklaşımı kullanılarak hesaplanmaktadır [67-82].

Termal analiz, malzemeye ait fiziksel bir özelliğin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü veya bir tepkimede absorplanan yada açığa çıkan ısının izlendiği yöntemleri içerir. Termal analizler genellikle sabit basınç altında yürütüldüğünden geçerli olan termodinamik eşitlik Gibbs-Helmholtz ifadesidir [83-92]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (54)$$

Burada G sistemin serbest enerjisi, H sistemin entalpisi, S sistemin entropisi ve T Kelvin sıcaklığıdır.



gibi genel bir kimyasal tepkime için: ΔG eksi değere sahip ise tepkime yazıldığı şekilde kendiliğinden olur, $\Delta G = 0$ ise sistem dengededir ve ΔG artı ise tepkime olmayacaktır. Termal analiz kendiliğinden olan tepkimelerin incelenmesini içerir. Sıcaklığın bağımsız değişken olduğu yöntemler için $T\Delta S$ terimi önemlidir. Gibbs-Helmholtz denkleminin sıcaklığa göre türevi alınırsa,

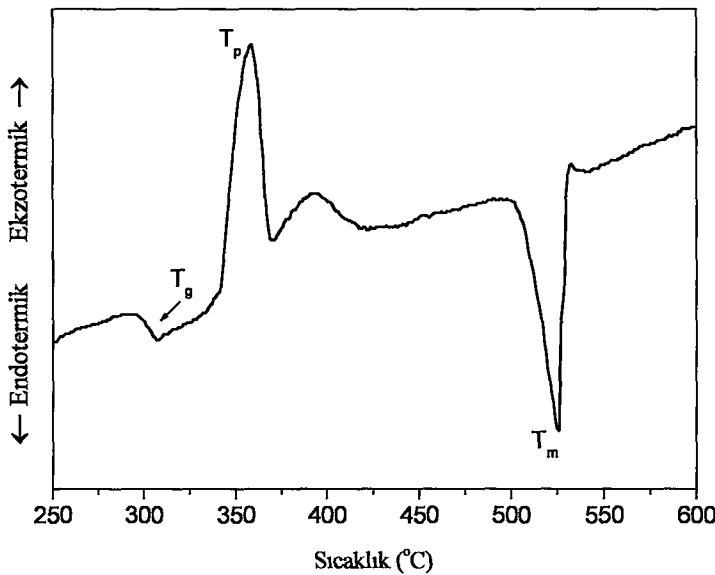
$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S \quad (56)$$

elde edilir. Bu denklem, tepkimenin olmadığı bir durumdan ($\Delta G > 0$), tepkimenin olacağı bir duruma ($\Delta G < 0$) nasıl geçilebileceğini gösterir. Eğer ΔS artı değere sahipse, sıcaklığın artması ile sonuçta ΔG eksi olacaktır, eğer ΔS eksi ise sıcaklığın azalması ile istenilen kendiliğinden olan tepkime elde edilecektir [73].

Termal analiz metodu, cam malzemelerin kristallenme kinetiği çalışmalarında geniş kullanım alanına sahip bir tekniktir. DTA metodun da, analizi yapılacak olan

malzeme ile referans malzemesinin arasındaki sıcaklık farkının, zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmesi temeline dayanmakta ve meydana gelen tekimelerin sıcaklık değişimi, termodinamiği ve kinetiği hakkında bilgiler sağlamaktadır. Faz dönüşümüne maruz kalan bir malzeme ısıyı ya sağlayacak ya da yaymaya başlayacaktır. Isının soğurulduğu durum endotermik, ısının yayıldığı durum ise ekzotermik piklere karşılık gelecektir. Ölçülen malzemenin sıcaklığı referans malzemesinin sıcaklığından daha düşük ise endotermik pik ortaya çıkacaktır. Isıtılan bir cam malzemenin $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında alınan DTA sonucu Şekil 2.7’de gösterilmektedir. Ekzotermik dönüşüm cam malzemede oluşan kristallenmeyi, endotermik dönüşüm ise erimeyi göstermektedir.. Yani, ekzotermik dönüşüm sırasında açığa enerji çıkar, bu enerji amorf haldeki sistemin enerjisidir. Bu enerji açığa çıkınca, sistem düzene girer ve kristallenir. T_g cam geçiş sıcaklığını, T_p kristallenme ve T_m erime sıcaklıklarını temsil etmektedir.

DTA yöntemi bir malzemenin sabit bir hızda ısıtılması ya da soğutulması sırasında sıcaklığının, bir başka referans malzemesine göre, örnek malzemenin referans malzemesinin ya da fırın sıcaklığının bir fonksiyonu olarak kaydedildiği termal yöntemdir. Örnek malzemedeki sıcaklık değişimleri, faz dönüşümleri, kristal yapı değişimi, erime, kaynama, buharlaşma, kristal örgü yapısının bozulması ve kimyasal tepkimelerin neden olduğu ekzotermik ve endotermik tepkimeler nedeniyle gerçekleşir [93-94].



Şekil 2.7: $0.90\text{TeO}_2-0.10\text{PbF}_2$ için DTA grafiği [95].

DTA analizindeki kimyasal ve fiziksel değişimler sırasında meydana gelen sıcaklık değişimleri Şekil 2.7 de gösterilmektedir. DTA eğrileri hem nitel hemde nicel analize uygundur. Piklerin hangi sıcaklıkta gözleendiği ve şekli malzeme bileşiminin belirlenmesinde kullanılabilir. Pik alanı ise tepkime ısısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır. Orantı katsayısı fırının ilk sıcaklığı, ısıtma hızı, malzemenin tanecik boyutu gibi deneysel parametrelerden etkilenir. Ayrıca eğrinin şekli, tepkime kinetiğinin değerlendirilmesine de yardımcı olur. DTA pik alanları (A), madde miktarına, tepkime ısısına ve malzemeye veya malzeme ısı akışına bağlıdır. Bunlar aşağıdaki denklem 57 ile ifade edilmiştir [74]:

$$A = -\frac{m\Delta H}{gk} \quad (57)$$

Burada, g malzeme geometrisine ilişkin bir sabit, k ısıl iletkenlik katsayısı ve m malzemedeki aktif bileşenin mol sayısıdır. Sabitlerde g ve k'nın değeri deneysel olarak saptanabilirse de, genellikle, birleştirilerek basit bir teorik çevirme faktörü, k' ile ifade edilir. Buna göre,

$$A = k'm(\Delta H) \quad (58)$$

olur. Buradan görüldüğü gibi pik alanı ile kütle arasında doğru orantı vardır [74]. Dolayısı ile nicel analiz için, kütlesi bilinen bir malzemenin pik alanı (A) aynı koşullarda bilinmeyen malzemeyle karşılaştırılır.

$$m_{\text{bilinmeyen}} = m \left[\frac{A_{\text{bilinmeyen}}}{A} \right] \quad (59)$$

Malzeme ve referans malzemesi aynı fırın içinde farklı kaplara yerleştirilir. Kaplar genellikle platinden yapılmıştır, oldukça birbirine yakın yerleştirilir. Sıcaklıklar malzeme kaplarına yakın yerleştirilmiş termoçiftler tarafından izlenir [75].

DTA analizinden elde edilen pikler kullanılarak malzemenin kristallenme aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır. Aktivasyon enerjisi ve kristallenme mekanizması camların kristallenmesinde en önemli kinetik parametrelerdir. DTA ölçümü sırasında bir tepkime oluşursa, malzemenin ısı içeriğindeki ve termal özelliklerindeki değişim birer pik olarak belirtilir. Eğer reaksiyon sıcaklıkla değişen bir hızda meydana geliyorsa (aktivasyon enerjsine sahipse) oluşan piklerin yeri ısıtma hızı ile

değişmektedir. Pik sıcaklığında meydana gelen bu değişim reaksiyonların aktivasyon enerjilerini belirlemekte kullanılır. Genelde camlarda kristal çekirdeklenme oranı, n , cam geçiş (T_g) sıcaklığının biraz üzerinde bir sıcaklıkta en yüksek değerine ulaşır ve artan sıcaklıkla birlikte hızlıca düşer. Bunun yanında, kristal büyüme oranı, m , ise çekirdeklenmeye oranla daha yüksek sıcaklıklarda en yüksek değerine ulaşır. Yani, sabit bir ısıtma hızında cam ısıtılırken düşük sıcaklıkta oluşan kristal çekirdekleri daha yüksek sıcaklıkta sayıca artmadan boyutsal olarak büyüme gösterir. Kinetik çalışmalarda, izotermal ve izotermal olmayan iki yöntem kullanılır [64,65,68]. İzotermal metodda, malzeme T_g cam geçiş sıcaklığının hemen üzerine ısıtılır ve bu sıcaklıkta tutulurken meydana gelen kristallenme sürecinde, sabit sıcaklıkta yayılan ısı zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir [94]. İzotermal olmayan yöntemde ise, malzeme sabit bir ϕ ısıtma hızıyla ısıtılır ve yayılan ısı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Kısaca DTA sonuçlarının yorumlanması, Johnson-Mehl-Avrami tarafından geliştirilen dönüşüm kinetiğinin temel teorisi ile sağlanır [71-72]. Teori en basit haliyle kristallenen (X) hacim miktarını, zamanla çekirdeklenme ve kristal büyüme oranı cinsinden ifade edilir:

$$X = 1 - e^{(-kt)^n} \quad (60)$$

Burada k efektif tepkime hızı, n ise Avrami sabiti, m ise n ye bağlı ($n=m+1$) olarak kristal büyüme oranını göstermektedir.

Tablo 2.5: Isıtma hızına bağlı olarak farklı kristallenmeler için n ve m değerleri [69-74].

Kristallenme mekanizması	n	m
Sabit çekirdeklenmedeki hacim kristallenmesi (çekirdeklenme sayısı ısıtma hızından bağımsız)		
Üç boyutta kristal büyümesi	3	3
İki boyutta kristal büyümesi	2	2
Bir boyutta kristal büyümesi	1	1
Artan çekirdeklenmedeki hacim kristallenmesi (çekirdeklenme sayısı ısıtma hızıyla ters orantılı)		
Üç boyutta kristal büyümesi	4	3
İki boyutta kristal büyümesi	3	2
Bir boyutta kristal büyümesi	2	1
Yüzey kristallenmesi	1	1

Cam malzemelerin kristalizasyon mekanizmalarında DTA eğrilerinden kristallenme pikleri kullanılarak aktivasyon enerjisini hesaplamak mümkündür. Aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında Matusita - Sakka tarafından belirlenen modifiye-Kissinger yaklaşımı kullanılır [69]. Modifiye-Kissinger yaklaşımı denk.61 ile verilmektedir [96-99].

$$\ln(\phi^n / T_p^2) = -(mE_c / RT_p) + C \quad (61)$$

Denk.61 deki ϕ ısıtma hızını, T_p kristallenme pik sıcaklığını, E_c aktivasyon enerjisini ve R ise gaz sabitini (8.31 J/K-mol), C sabit bir değeri göstermektedir. Aynı zamanda n Avrami sabiti olup malzemedeki sıcaklık değişimi esnasında oluşan çekirdeklenmeyi, m ise kristallenmenin boyutunu temsil etmektedir. Yüzey kristallenmesi durumunda $n = m = 1$ olmaktadır. $n = m = 1$ durumunda denk.61 Kissinger yaklaşımına indirgenmektedir ve denk.62 ile ifade edilir:

$$\ln(\phi / T_p^2) = -(E_c / RT_p) + C \quad (62)$$

Avrami sabiti n nin hesaplanması Ozawa yaklaşımıyla bulunmaktadır. Ozawa yaklaşımı denk.63 ile verilmektedir [69-98].

$$\frac{d\{\ln[-\ln(1-x)]\}}{d \ln(\phi)} = -n \quad (63)$$

Denk.63 deki x değeri belirli bir sıcaklıktaki hacimsel alanı temsil etmektedir. Ozawa denkleminde elde edilen Avrami sabiti $n=1$ ise bir boyutlu kristal büyümesi, $n=2$ iki boyutlu kristal büyümesi ve $n=3$ üç boyutlu kristal büyümesine karşılık gelmektedir. Denk.63 den $\ln[-\ln(1-x)]$ nin $\ln(\phi)$ ye göre grafiğinden Avrami sabiti n hesaplanır. Bulunan n değeri modifiye Kissinger denkleminde yerine yazılarak, $\ln(\phi^n / T_p^2)$ nin $1/T_p$ ye grafiğinden E_c aktivasyon enerjisi hesaplanır. Aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında R gaz sabiti 8.31 Joule/K-mol alınır.

DTA analizi sonuçlarını, cihazdan kaynaklanan faktörler ve malzemenin karakteristik yapısı etkilemektedir. Cihazdan kaynaklanan faktörler olarak, fırın atmosferi, fırın boyutu ve şekli, malzeme tutucusu-geometrisi, ısıtma hızı sayılabilir. Malzemedeki kaynaklanan etkiler ise, tane boyutu, malzeme miktarı, kristallendirme

derecesi ve ısı iletkenlik olarak görülmektedir. DTA, camların kristallenme kinetiğinin incelenmesi ve kristallenme aktivasyon enerjisinin belirlenmesinde yaygın bir teknik olarak kullanılmaktadır.

2.7 Mikroyapısal Karakterizasyon

2.7.1 X-Işınlari Kırınımı Metodu

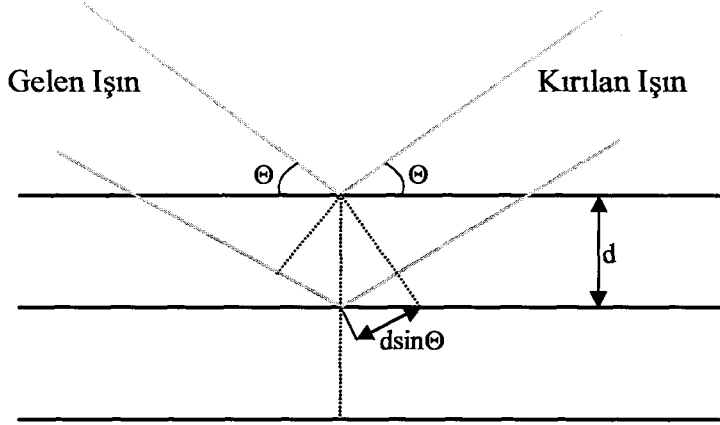
X-ışınları 1895 yılında Alman Fizikçi Wilhelm Conrad Roentgen tarafından tesadüfen bulunmuştur [78-85]. X-ışınları ilk bulunduğu dönemde özellikleri tam olarak bilinmediğinden, X yani bilinmeyen olarak tanımlanmış ve adınada x-ışınları denilmiştir. 1912 yılı X-ışınları konusunda çok büyük bir gelişmeye sahne olmuştur [85]. Çünkü bu yılda kristal yapıli malzemelerin X-ışınlarını kırınıma uğrattığı görülmüştür. Bu önemli keşif sonucunda hem kristal yapıli malzemelerin iç yapılarının incelenmesi konusunda yeni bir bakış açısı ortaya konmuş hemde X-ışınlarının parçacık karakterinin yanısıra dalga özellikleri de taşıdığı ortaya çıkmıştır. Günümüzde X-ışınlarının radyasyon olduğu, görülebilir ışık ile aynı özellikleri taşıdığı, fakat dalga boyunun görülebilir ışıktan çok çok küçük olduğu bilinmektedir. Bir elektromagnetik radyasyon olan X-ışınları demeti enerji taşır ve dalga hareketinin yönüne dik olarak bu enerjinin birim alandan akış oranına şiddet denir. Şiddetin ortalama değeri dalganın genliğinin karesiyle orantılıdır. Kırınım iki veya daha fazla dalga arasındaki faz ilişkileri sonucunda meydana gelir. Örneğın iki farklı X-ışınları demeti arasındaki yol farkı bir faz farkını meydana getirir ve fazda meydana gelen değışimlere bağıli olarak genliktede bir değışim olması sonucu ortaya çıkar. Bir kristal kafeste (örgüde) yer alan düzlemlerin indislenmesi Miller tarafından (h, k, l) gösterilen bir sistemle açıklanır. Bu yöntemde düzlemlerin eksenleri kesişme mesafelerinin kesirsel değerlerinin tersi kullanılır. Örneğın Miller indisleri (h, k, l) olan kristal kafeste, bu indisler eksenlere oranlanırlarsa $1/h, 1/k, 1/l$ olurlar ve eksensel uzunluklar a, b, c olarak alınırsa $a/h, b/k, c/l$ sonucuna ulaşılır. Bir kristal kafeste farklı düzlem takımlarının farklı düzlemlerarası mesafesi vardır. Düzlemler arasındaki d_{hkl} mesafesi düzlemler arasındaki en kısa mesafeden ölçülmektedir ve hem (h, k, l) indislerinin hem de $(a, b, c, kafes sabitleri ile; \alpha, \beta, \gamma, kafes açıları)$ kafes parametrelerinin bir fonksiyonudur. Malzeme üzerine yollanan X-ışınlarının dalga boyu sabit olduğuna göre yol farkı ne kadar büyükse faz farkınında o kadar

büyük olacağı ve yol farkı ve faz farkının dalga boyuna eşit yada dalga boyunun katları kadar olacağı söylenebilir.

Yaklaşık 1\AA mertebesinde dalga boyuna sahip elektromanyetik ışın olan X-ışınları, genellikle yüksek enerjili elektronlarla bir metalin bombardımanından elde edilir. Elektronlar metale dalıp çıkarken yavaşlar ve sürekli/beyaz radyasyon Bremsstrahlung denilen sürekli bir dalga boyu aralığına sahip ışın üretir [86]. Sürekli bant üzerinde şiddetli bir kaç keskin pik yer alır. Bu pikler atomun iç tabakalarında ki elektronlar ile gelen elektronların çarpışmalarından meydana gelir. Çarpışma iç tabakadan bir elektronu uzaklaştırır. Oluşan boşluğa X-ışını fotonu olarak, enerji yayımlayarak daha yüksek enerjili bir elektron düşer. Elektron K- tabakasına düşerse X-ışınları K-ışınması olarak sınıflandırılır. X-ışınları kısa dalga boylu ve yüksek enerjiye sahip elektromanyetik radyasyonun bir çeşidi yada enerji parçacıklarının oluşturduğu fotonlar olarak da adlandırılır. Bütün elektromagnetik ışınlar, dalgaboyu, frekans yada foton enerjisiyle karakterize edilir. Dalgaboyu, frekans ve enerji arasındaki bu ilişki $v=c/\lambda$ ve $E=hv$ denklemleri ile gösterilir [86].

X-ışınları kırınımı yöntemiyle kristalin yapısal olarak incelenmesi gerçekleştirilmektedir. Kısa dalga boyuna sahip x-ışını demeti analiz edilecek malzemenin üzerine gönderilir. X-ışınları malzemeye çarptığında, bu ışınların bir kısmı ışının yolu üzerinde bulunan atomlar ve iyonlar ile bağlantılı olarak elektronlar tarafından saçılmaya uğratılır. Çok küçük toz halindeki malzemelerin yapısını incelemede toz kırınım metodu kullanılmaktadır.

Bir kristalden kırınım olayının basit bir açıklaması 1912 yılında Avusturyalı Fizikçi William Lawrence Bragg tarafından gerçekleştirilmiştir [86]. Bragg teorisi deneysel sonuçları doğru olarak öngerebilmektedir. Bragg teorisine göre, gelen bir dalganın kristaldeki atomların oluşturduğu düzlem tabakalardan yansması gözönüne alınmaktadır. Her tabaka gelen ışının bir kısmını yansıtacaktır. Kırınım olayı Şekil 2.8'de gösterildiği gibi, bu farklı tabakalardan yansıyan dalgaların girişimleri sonucu oluşur. Burada, yansıma sırasında X-ışınlarının elastik olarak saçıldığı, yani enerjilerinin değişmediği varsayılır. Paralel örgü düzlemlerinin d aralıkları sıralandığını varsayalım. Gelen ışın kağıt düzlemi içindedir. Komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olur ve burada θ gelen ışının malzeme yüzeyi ile yaptığı açıdır. Yapıcı girişim olayı için, ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki bu yol farklarının dalgaboyunun tam katları olması gerekir:



Şekil 2.8 : Kristal yapıda Bragg denkleminin gösterilişi [86].

Bragg yasası $2d\sin\theta = n\lambda$ olarak bilinir. Bragg yasasının gerçekleşmesi için $2d \geq \lambda$ gerekir. Görünen ışık kullanılmamasının nedeni budur. Atomlar üzerine gelen X-ışınlarını her doğrultuda kırınıma uğrattırır. Bu doğrultuların bazılarında kırınıma uğrayan X-ışınları demetleri aynı fazda olacağından, birbirlerini kuvvetlendirerek kırınım demetlerini oluştururlar. Şekil 2.8'de görüldüğü gibi, gelen X-ışınları ile kırınıma uğrayan X-ışınları aynı fazdadırlar. Bu doğrultudaki demetler aynı fazda olduklarından birbirlerini güçlendirerek kırınım demetlerini oluştururlar.

Bir tek düzlemden yansımanın düzlem ayna gibi olmasına rağmen, ancak belirli θ açılarında tüm paralel düzlemlerden yansıyan ışınlar yapıcı bir girişim sonucu kuvvetli bir yansımaya yol açarlar. Bragg kuralı kristal kafesin periyodik oluşunun bir sonucudur [86].

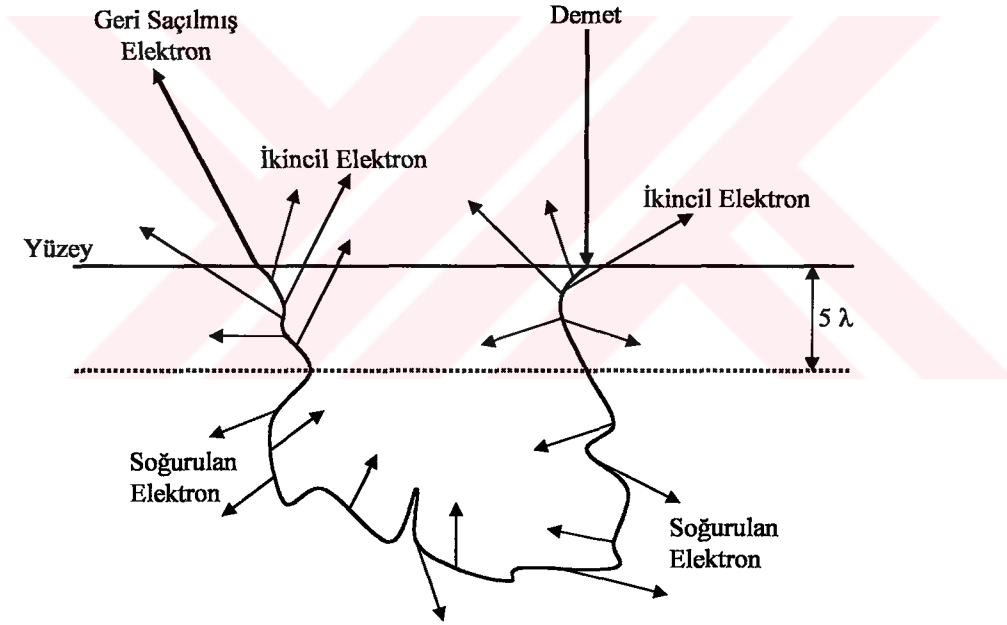
Bu teknikte aynı dalga boyuna sahip (monokromatik) bir ışın ve malzemenin toz hali kullanılır. Malzeme toz haline getirildiği zaman, kristallerin bazıları herbir (hkl) düzlem takımı için Bragg şartını sağlayacak şekilde yönlenecektir. Yani kristallerin bazıları d_{111} aralığına sahip (111) düzlemlerinin θ yansıma açısında kırınım verecek şekilde yönlendirilmiş olacaktır. Bu geliş açısına sahip kristaller, gelen ışın demeti ile her türlü açıyı yapabilir; bundan dolayı kırınıma uğrayan ışınlar, gelen ışınla 2θ açısı yapan bir koni içerisinde bulunurlar. Her bir (hkl) düzlemler takımı bir kırınım konisi verir. Çünkü, gelişigüzel yönlendirilmiş kristallerin bazıları gelen ışın ile olumlu girişim için gerekli açıyı yapacaktır. X-ışını örneklerinden belirlenen 2θ değerleri, JCPDS (Joint Committee on Powder Diffractions Standarts) kartlarındaki çeşitli kristal

fazlara ait 20 değerleri ile karşılaştırarak fazlar belirlenmiştir [88-89]. Toz kırınım teknikleri (X-ışını kırınımı) kırınım çizgilerinin yerlerini ve şiddetlerini geniş bir veri (JCPDS) bankası ile karşılaştırmak suretiyle katı bir madde olan örnek malzemenin yapısını teşhis etmede kullanılır.

2.7.2 Optik Mikroskop (OM) ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Optik mikroskop ile malzemelerin yüzey özelliklerinin çok küçük boyutlarda yüzey topoğrafyası elde edilmektedir. Bir optik mikroskop üzerinde farklı büyütmelere ayarlı mercekler ve dijital kamera bulunmaktadır. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) öncesi malzemenin optik mikroskopta incelenmesi analiz almayı daha bir kolaylaştırmakta ve zaman kaybını önlemektedir. Taramalı Elektron Mikroskopu incelemesi, malzemenin elektron demeti ile olan çok çeşitli etkileşmeleri değerlendirilerek yapılır. Malzeme ile elektron demetinin etkileşimi, genel olarak, elastik ve inelastik olmak üzere ikiye ayrılır. Bu etkileşimlerin tümü, malzemenin şekli, bileşimi, kristal yapısı ve buna benzer özellikleri hakkında bilgi edinilmesinde kullanılır [90]. Elektron demeti ile malzeme atom ve elektronlarının etkileşimi sonucu, elektronların yönlerinde ve enerjilerinde oluşan değişiklik saılma olarak tanımlanır. Saılma elastik ve inelastik olmak üzere ikiye ayrılır [92]. Elastik saılmada, elektronun yönünde değişiklik olduğu halde kinetik enerjisi aynı kalır [92]. Yüksek enerjili geri saılmış elektronlar, elastik saılma örneğidir [92]. İnelastik saılmada elektronun kinetik enerjisi çarpıtığı atom ve elektronlara iletilir. Bu etkileşimin sonucu olarak da X-ışınları, Auger elektronları, ikinci elektronlar yayımlanır. Elastik ve inelastik saılma birarada oluşan süreçlerdir. Elastik saılmada, demetteki elektronlar yön değiştirerek katı içerisinde yayımlanır. Aynı kalınlıkta malzemeler karşılaştırıldıklarında, atom numarası büyük olan malzemelerde elastik saılma daha fazla görölür. Yine aynı malzemede, düşük demet enerjisi kullanıldığında da daha fazla elastik saılma oluşur. İnelastik saılmada ise demet ile gelen elektronların enerjisi her çarpışmada bir miktar azalarak katı tarafından elektronun tutulması ile son bulur [92]. Etkileşme hacmini malzemenin atom numarası, malzemenin demete göre eğimi, kullanılan demetin enerjisi belirlemektedir [91-93]. Etkileşme hacminin özelliği derinliğinin genişliğinden fazla olmasıdır.

Bir malzemeye çarpan demet elektronlarının önemli bir bölümünün sonuçta yüzeyden kaçtığı Şekil 2.9'da gösterilmiştir. Geri çıkan bu demet elektronlarının hepsine geri saçılmış elektronlar adı verilir. Malzeme yüzeyine çarpan elektronlar, geri saçılma olayı gerçekleşmeden önce, katının içerisinde bir miktar yol alırlar. Bu nedenle, malzemeden çıkan geri saçılmış elektronlar, malzemenin sadece yüzeyi hakkında değil, yüzeyde belli kalınlıkta bir tabakanın bileşimi hakkında da bilgi verir. İkincil elektronlar, yüksek enerjili demet elektronları ile gevşek bağlı iletken elektronlar arasındaki etkileşimin sonucu olarak ortaya çıkar. 50 eV dan daha küçük bir enerji ile yayılan elektronlar ikincil elektronlar olarak adlandırılır [93]. İkincil elektronların önemli bir özelliği, düşük kinetik enerjileri nedeniyle, sığ bir yüzeyi örneklemesidir. İkincil elektronlar, malzeme ile demetin etkileşim hacmi içerisinde oluşurlar [91-94].



Şekil 2.9: Demet elektronları ile geri saçılmış elektronlardan ikincil elektron oluşumu [91].

Demet elektronları atomların en dış yörüngesindeki elektronlara çarparak bunlara yörüngelerinden çıkartabilir. Çekirdeklerine oldukça zayıf bir kuvvetle bağlı olan bu elektronları çekirdekte ayırmak için az miktarda enerji yeterlidir [91]. Demet elektronları etkileşim hacminde hareket ederken enerjileri bitinceye kadar ikincil elektron (inelastik saçılma sonucu oluşur) oluşturabilirler. Etkileşim hacmi içinde hareket eden elastik saçılma sonucu oluşan geri saçılmış elektronlarda, elastik

olmayan çarpışmalarla ikincil elektron oluşturabilirler. İkincil elektronların malzeme yüzeyinden dışarı çıkarak algılanabilmeleri için yüzey enerjisini yenmeleri gerekir. Ancak yüzeye yakın bir tabaka içinde oluşan ikincil elektronlar yeterli enerjiye sahiptirler. Bu tabakanın kalınlığı metallerde 5 nm den daha azdır [91]. Metal dışı malzemelerde ise 50 nm ye kadar artabilir [92]. Demet elektronları Şekil 2.9 da görüleceği gibi dar hacim içinde ikincil elektron oluşturabilirler. Ancak geri saçılan elektronlar bu tabakaya daha eğik bir açıda girdiklerinden bu tabaka içinde daha uzun yol alırlar. Buna bağlı olarak da ikincil elektron oluşturma şansı daha yüksektir. Demet elektronlarının oluşturduğu ikincil elektronlar dar bir hacimden çıktıkları için yalnız bu hacmin özelliklerini yansıtırlar. Geri saçılmış elektronlar ise daha geniş bir alandan yayılırlar ve bunların oluşturduğu ikincil elektronlar daha geniş bir hacmin özelliklerini yansıtırlar. Ancak geri saçılmış elektronların en yoğun oldukları bölge çıktıkları yer olan demetin çevresidir ve demetten uzaklaştıkça yoğunluk hızla azalır [93-100].

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1 Cam Malzemelerin Sentezi

Sunulan tez çalışmasının tamamında Tm^{3+} iyonu katkılı ve katkısız olmak üzere iki kısımda telürit cam malzemeleri sentezlenmiştir. Malzemelerin hazırlanması aşamasında, öncelikle toz haldeki telürdioksit, TeO_2 , (%99.999, saflıkta, Aldrich Kimyasal Şirketi), kurşun florür, PbF_2 , (%99+, saflıkta, Aldrich Kimyasal Şirketi), ve tulyum oksit, Tm_2O_3 , (%99.9, saflıkta, Sigma Kimyasal Şirketi) kimyasallarının molekül ağırlıkları ve karışım oranlarına göre, her bir sentez için 7 g oranlarında hassas terazide tartılarak platin kroze içinde karıştırılmıştır. Deneysel aşamaların her biri için kullanılan malzemelerin özellikleri ayrıca EK. D’de verilmiştir. Cam matrisindeki kimyasalların molekül ağırlıkları sırasıyla, TeO_2 , 159.6; PbF_2 , 245.190; ve Tm_2O_3 , 385.86 g/mol dır. Platin kroze içinde iyice karıştırılan kimyasallar, elektrikli ve ısıtma hızı kontrollü CarboliteTM, 10°C/dak ısıtma hızı ile ısıtılarak 800°C sıcaklığında eritilmiş ve bunu takiben 60 dakika fırın içerisinde bekletilmiştir. Şekil 3.1, 3.2 ve 3.3’de sırasıyla, zaman ayarlı elektrikli fırın, kimyasallar, platin kroze, grafit kalıp ve elde edilen cam malzemelerin resimleri görülmektedir. Eriyik haldeki sıvı iki grafit arasında hızla soğutularak cam malzemeler elde edildi. DTA, XRD ve SEM ölçümleri için gerekli olan cam malzemeler platin kroze içinde oda sıcaklığındaki su ortamında, optik ölçümler için ise hem grafit tabaka, hem de metal levha arasında hızla soğutularak şeffaf cam malzemeler olarak elde edildi. Optik mikroskop ve SEM için gerekli olan cam malzemelerin yüzeyinin parlatılması için, düz bir cam üzerine farklı oranlardaki SiC, CeO_2 tozu ve sıvı temizlik deterjanı kullanılarak yapıldı. Cam malzemenin yüzeyindeki pürüzlerin yok edilmesinde, önce 600 incelikli SiC, 400 CeO_2 tozu kullanıldı, sonra bu camların yüzeyi mintax deterjanı ile parlatıldı. $(1-x)TeO_2-xPbF_2$ bileşimindeki x mol oranını göstermektedir. Eğer bileşimi toplam 1 mol olarak gözönüne alırsak, x mol PbF_2 den ve $(1-x)$ mol de TeO_2 den bileşime ilave etmiş oluruz. 0.05 mol PbF_2 den bileşime katkılандığımızda geriye $1-0.05$ yani 0.95 mol TeO_2 miktarı kadar ilave etmemiz gerekmektedir.

1-Katkısız telürit camları: $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$:

- i) $0.95\text{TeO}_2-0.05\text{PbF}_2$
- ii) $0.90\text{TeO}_2-0.10\text{PbF}_2$
- iii) $0.85\text{TeO}_2-0.15\text{PbF}_2$
- iv) $0.75\text{TeO}_2-0.25\text{PbF}_2$
- v) $0.50\text{TeO}_2-0.50\text{PbF}_2$

2-Tm³⁺ Katkılı telürit camları: $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$:

2.1- %1.0 mol Tm³⁺ Katkılı telürit camları: $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$:

- i) $0.90\text{TeO}_2-0.10\text{PbF}_2$
- ii) $0.85\text{TeO}_2-0.15\text{PbF}_2$
- iii) $0.83\text{TeO}_2-0.17\text{PbF}_2$
- iv) $0.80\text{TeO}_2-0.20\text{PbF}_2$
- v) $0.78\text{TeO}_2-0.22\text{PbF}_2$
- vi) $0.75\text{TeO}_2-0.25\text{PbF}_2$

2.2- %0.5 mol Tm³⁺ Katkılı telürit camları: $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$:

- i) $0.90\text{TeO}_2-0.10\text{PbF}_2$

2.3- %0.2 mol Tm³⁺ Katkılı telürit camları: $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$:

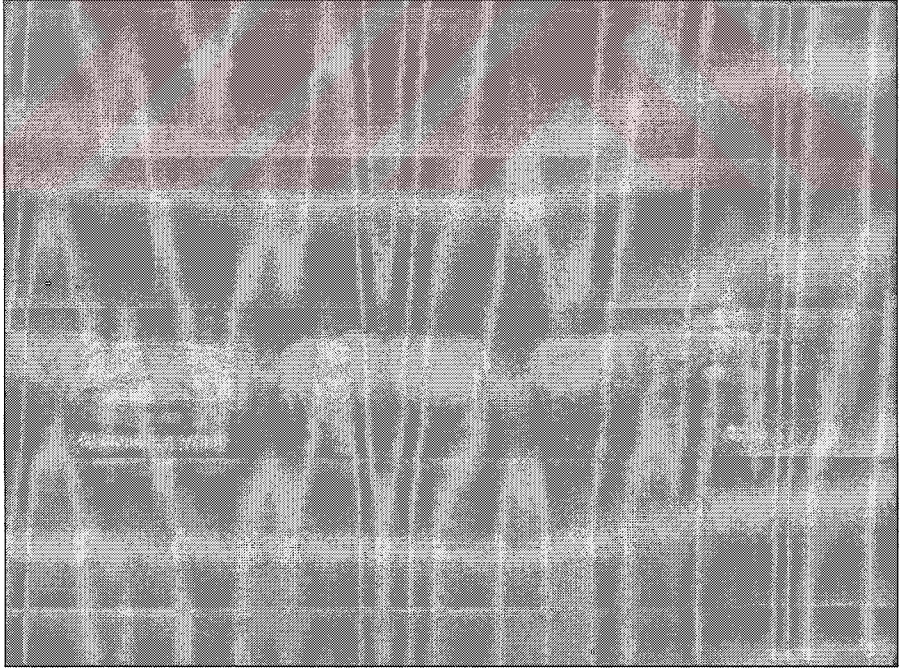
- i) $0.90\text{TeO}_2-0.10\text{PbF}_2$



Şekil 3.1: Zaman ayarlı elektrikli Carbolite™ fırınından bir görünüm (İ.T.Ü Fizik Bölümü, Lazer Malzeme Sentez ve Optik Laboratuvarı).



Şekil 3.2: Malzeme sentezinde kullanılan kimyasallar, agata, platin krozeler, ve grafit kalıp.



Şekil 3.3: Sentezlenen Tm^{3+} katkılı TeO_2-PbF_2 cam malzemelerinin görünümü.

3.2. Optik Ölçümler

3.2.1 Yoğunluk ölçümü

Bir cismin birim hacminin kütlesine o cismin yoğunluğu denir ve d (g/cm^3) ile gösterilir. Şekli düzgün olmayan cam gibi cisimlerin yoğunlukları, Arşimede kanununun piknometre (cam tüp) yöntemine uygulanmasıyla hesaplamalar yapılır. Piknometre boş iken tartılır, (M_p : piknometrenin ağırlığı) oda sıcaklığında saf su ile doldurulur (M_{p+s} : su ve piknometrenin ağırlığı) ve hassas terazide tartılır. Yoğunluğu hesaplanacak malzeme piknometrenin içine konulur, (M_{p+s+c} : içinde su ve cam bulunan piknometrenin ağırlığı) ve taşan su çok dikkatli olarak temizlenir ve tartılır. Kütle bilinen cam (M_c : camın kütlesi) malzemenin yoğunluğu hesaplanmış olur. Taşan suyun kütlesi M_t ise aşağıdaki eşitlik 64 ile hesaplanır:

$$M_t = (M_{p+s+c}) - [(M_{p+s}) + (M_c)] \quad (64)$$

M_t taşan suyun hacmi, camın hacmine eşit olduğundan, aynı zamanda suyun yoğunluğu $1 \text{ g}/\text{cm}^3$ olduğundan, camın yoğunluğunu denklem 65 ile hesaplamak mümkündür.

$$d = \frac{M}{V} \quad (65)$$

3.2.2 Kırılma indisinin hesaplanması

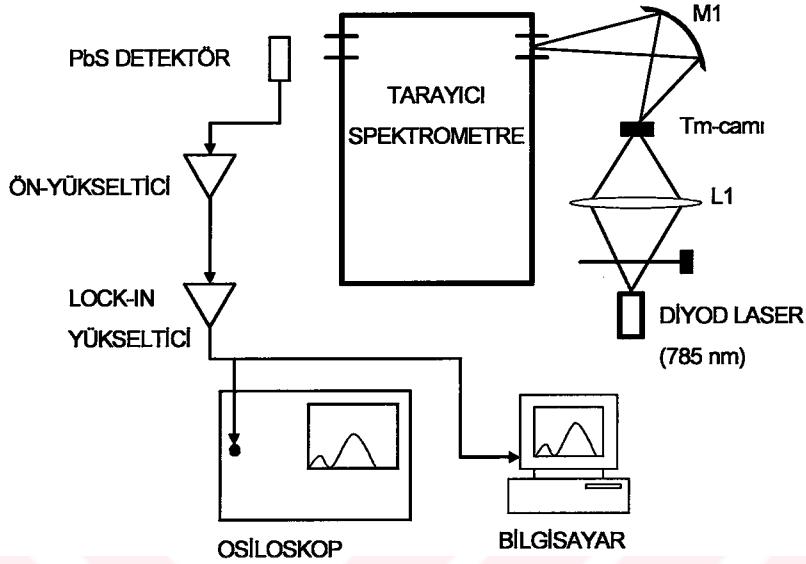
1064-nm dalga boyundaki Tm:YVO₄ lazer ışınımı cam malzeme üzerine odaklanır. Bu durumda cam malzemedan saçılan lazer ışınımının, powermeter'deki şiddetinin sıfır olmasına kadar döndürülür. Bu noktadan itibaren cam malzemedan saçılan ışınımın sağ ve sol yönlerdeki şiddetinin arttığı gözlenmektedir. Powermeter ile malzemenin sabit olduğu nokta arasındaki mesafe ölçülür ve Snell kırılma kanunu kullanılarak, Brewster açısında cam malzemelerin kırılma indisi, n , hesaplanmış olur [86]. Brewster açısında yansıma ve kırılma ışınları arasındaki açının toplamı 90° olmaktadır. Yansıma açısının tangant değeri cam malzemenin kırılma indisine eşit olmaktadır.

3.2.3 UV/VIS/NIR Soğurma spektroskopisi

Soğurma spektroskopisinde enerji seviyeler arasındaki elektronik geçişleri uyarmak için, yakın-morötesi, görünür ve yakın-kızılaltı bölgelerindeki elektromagnetik ışınım kullanılmaktadır. Soğurulan şiddetin foton enerjisi, frekans (ν) yada dalga boyuna (λ) bağlı olarak soğurma spektrumları cinsinden elde edilir [85]. Soğurma şiddeti fotonların dalga boyuna ya da enerjilerine güçlü bir şekilde bağlıdır. Bant pikleri ve genişlikleri, enerji E (eV), dalga sayısı $\bar{\nu}$ (cm^{-1}), frekans ν (hertz) yada dalga boyu λ (nm) birimlerinde tanımlanır. 2 ± 1 mm kalınlığındaki camların her birinin soğurma spektrumları, 300-2000 nm dalga boyu aralığında, ShimadzuTM marka UV-VIS-NIR 3101 PC model soğurma spektrofotometresi ile oda sıcaklığında alındı. Bu spektrometrenin çözünürlüğü ± 0.1 nm olup 190 nm ile 3200 nm dalga boyu arasında ölçüm alabilme kapasitesine sahiptir. Dedektörü morötesi ve görünür bölgede R-928 fotonçoğaltıcı, yakın-kızılaltı bölgede algılayıcı kısmı PbS'den yapılmış olan dedektör bulunmaktadır. Işık kaynağı olarak 50W halojen lamba ve döteryum kullanılmaktadır. Işık kaynağı ölçümü yapılacak olan dalga boyuna göre spektrofotometre tarafından otomatik olarak seçilmektedir. Spektrofotometrenin dalga boyu hassasiyeti mor ötesi/görünür bölgede 0.2 nm yarı genişliğinde ± 0.3 nm, yakın-kızılaltı bölgede ± 0.4 nm dir.

3.2.4 Floresans spektroskopisi

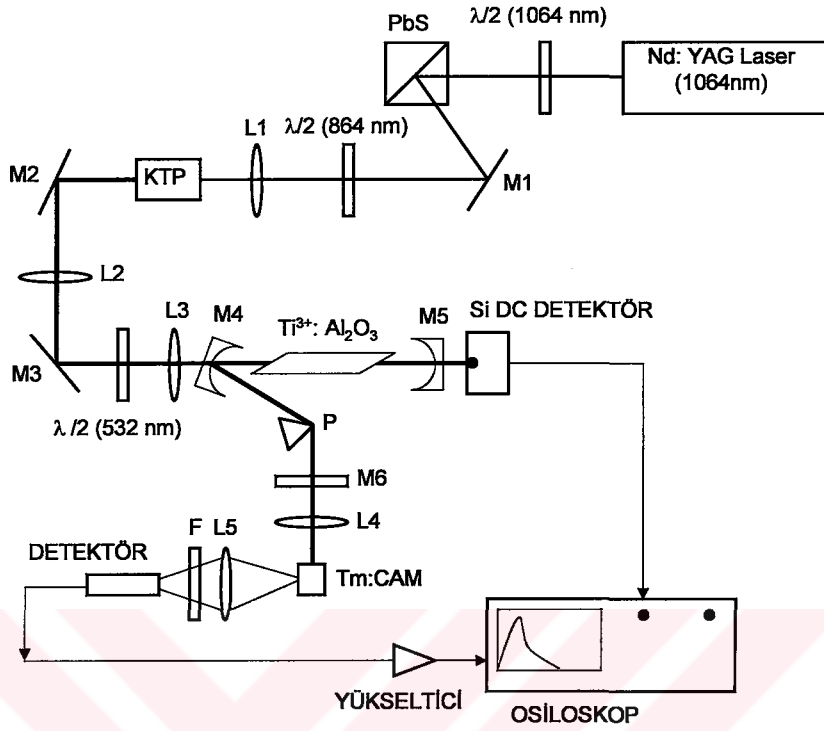
Floresans olayını incelemek için, spektrumun mor ötesi ve mavi bölgede, güçlü ışık kaynakları, ya da diyot lazerler kullanılarak malzeme pompalanır. 785 nm dalga boylu laser diyotun gücü 27 mW olarak ölçülmüştür. 785-nm dalga boyunda laser diyot tarafından gönderilen ışınlar, bir ışın kesici (chopper) tarafından belirli bir frekansta ki ışımalar halinde malzeme üzerine mercek (L1, $f=5$ cm) kullanılarak düşürülür. Malzeme üzerine düşen ışınlar, tekrar malzeme tarafından bir konkav (M1, eğrilik yarıçapı=7.5 cm) ayna üzerine yansıtılarak, yarık aralığı 0.5-m Czerny-Turner tipi monokromatör (CVI, model DK 480) üzerine odaklanır. İstenmeyen gürültülerden kurtulmak için monokromatör girişinde ışımalar filtrelenir. Monokromatördeki floresanslar PbS detektörü tarafından algılandıktan sonra, ön-yükseltici tarafından yükselticiye (Lock-in amplifier, StanfordresearchTM, model SR 830) gönderilir. Şekil 3.4 de floresans düzeneği görülmektedir [24]. Floresans ölçümleri oda sıcaklığında alınmıştır.



Şekil 3.4: Floresans deney düzeneği (Koç Üniversitesi Laser Araştırma Laboratuvarı).

3.2.5. Yaşam süresi spektroskopisi

Floresans yaşam süreleri ölçümleri 3F_4 ve 3H_4 seviyeleri için farklı iki adımda gerçekleştirilmiştir. Her iki deneysel düzende de 791 nm’de Ti:safir lazer sistemi kullanılmıştır. 3H_4 seviyesi için deneysel düzenek Şekil 3.5’de görülmektedir. 1064-nm de Q-anahtarlı Nd:YAG lazeri’nden (Quantronix™, model 116) gönderilen ışınlar, potasyum titanil fosfat kristali (KTP) içerisinde yeşile dönüştürülen M3, M4 aynalarıyla beraber Ti:Safir lazerine odaklanır. M5 aynası 800-nm de %10 geçirgenlik özelliğine sahiptir. Lazer ışığı bir iç bükey prizma (P) tarafından mercek (L2, f=5 cm) üzerine ve örnek malzemeye gönderilir. Bu ölçümlerde, 20 mW çıkış gücünde 70 ns puls ile 200 Hz frekansında lazer ışınımı kullanıldı. Cam malzemedan alınan floresanlar InGaAs detektörü tarafından yükseltici üzerinden osiloskopa gönderilir. Ayrıca, 1470-nm deki ışınlar için 810-nm de filtre edilen 0.5-m monokromatör (PMT, Photomultiplier Tube) kullanılarak floresans ölçümleri kaydedilir [31].

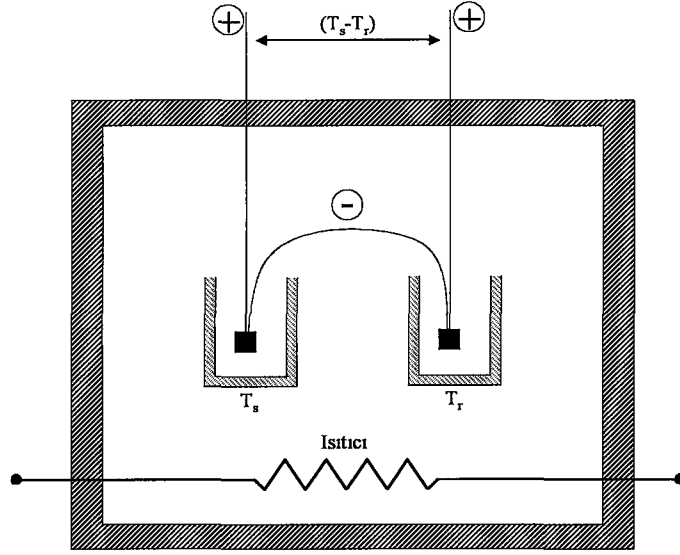


Şekil 3.5: Yaşam süresi deney düzeneği (Koç Üniversitesi Laser Araştırma Laboratuvarı).

3.3 Termal Analiz (DTA) ve Mikroyapısal Karakterizasyonu (XRD-OM-SEM) Deneyleri

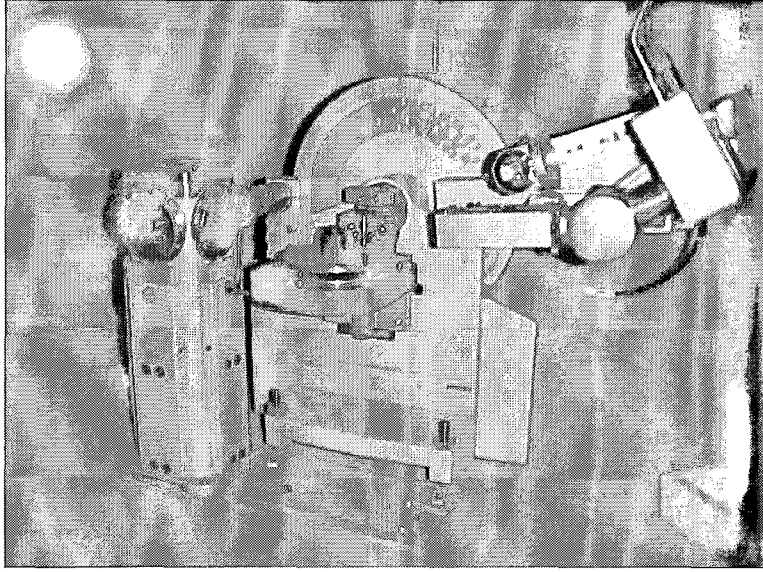
Sentezi yapılan cam malzemelerin termal özelliklerinin araştırılması için, PTC-10A sıcaklık kontrol ünitesi Rigaku™ Thermoflex thermal Analyzer (DTA) cihazı kullanılarak ölçümler yapıldı. Bu ölçümlerde 20 mg cam malzeme kullanıldı. Cihaz temel olarak, malzeme tutucu, ısı kaynağı ve kontrol ünitesi, vakum haznesi ve sıcaklık algılayıcı ile yazıcıdan oluşmaktadır. DTA eğrilerinden, cam geçiş sıcaklığı, (T_g), ekzotermik kristallenme sıcaklıkları, (T_p), ve erime sıcaklıkları, (T_m) belirlenmektedir. DTA cihazı ile farklı ısıtma hızlarında ölçümler yapılabilmektedir [95]. DTA sisteminin temel yapısı Şekil 3.6’de gösterilmektedir. Örnek malzemenin sıcaklığı T_s ve referans malzemesinin sıcaklığı T_r ise, ölçülen sıcaklık $T_s - T_r$ dir. DTA analizinde örnek malzemenin sıcaklığı T_s zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir ve sıcaklığı belirleyen termoçiftler birbiriyle karşılaştırıldıklarında, uygun voltaj yükseltme cihazları ile T_s ve T_r arasındaki küçük sıcaklık değişimleri

belirlenmektedir. DTA analizinde referans malzemesi olarak α -(Al₂O₃) alumina yada Kuvarz (SiO₂) maddesi kullanılmaktadır.



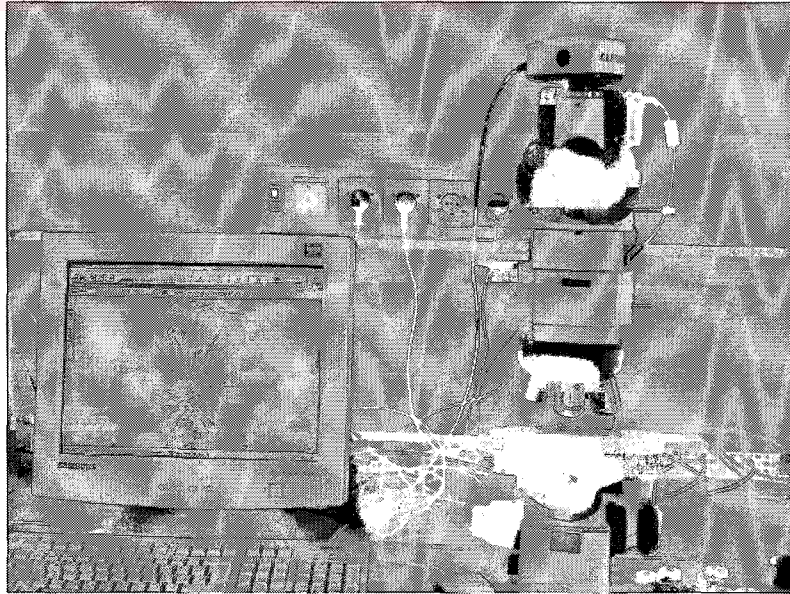
Şekil 3.6: Temel DTA sistemi [78].

X-ışınları spektroskopisi için cam malzemeler, kristallenme pik sıcaklıklarının üzerindeki sıcaklıklarda kristallenmeye tabii tutulur ve kristallenen cam malzemeler toz haline getirilir. Şekil 3.7’de XRD cihazının görüntüsü görülmektedir. X-ışınları kırınımı incelemeleri, CuK α (X-ışını tüpü $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) ışınımını 40 kV, 40 mA’de kullanan, 20° den 90° ye değişen 2 θ bölgesine set edilmiş PhilipsTM Model PW3710 cihazında yapıldı. Kristal fazları, düzlemler arası mesafe, d_{hkl} , ve şiddetleri JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) değerleri ile tanımlanmış belirli fazlar için karşılaştırılarak tespit edilir [89-90].



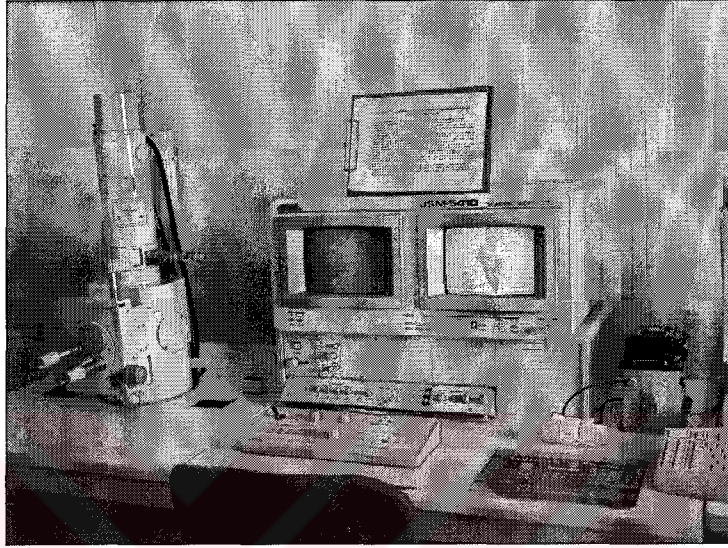
Şekil 3.7: XRD cihazının görünümü (İ.T.Ü Metalurji-Malzeme Mühendisliği Bölümü).

Sentezlenen cam malzemelerin yüzey özelliklerinin taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmesinde önce, optik mikroskop kullanılarak, farklı büyütme oranlarında, 50X, 100X, 200X, 500X ve 1000X, malzemenin yüzeyde kristallenen fazlar hakkında bilgiler elde edildi. Yüzey fazlarının resimleri dijital kamera ile kaydedildi. Optik mikroskopa ait görüntü Şekil 3.8 de görülmektedir.



Şekil 3.8: OM cihazının görünümü (İ.T.Ü Metalurji-Malzeme Mühendisliği Bölümü).

SEM malzemeye ilgili, mikrometre ve daha küçük seviyelerdeki boyutların incelenmesine olanak sağlayan cihazlardan biridir. Şekil 3.9 da görüldüğü gibi, SEM incelemeleri, 25kV ile çalışan ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) enerji ayırıcı bağlantılı JOEL™ Model JSM-T330 cihazı, ve kesit analizleri JEOL™ JSM 5410 SEM cihazı ile gerçekleştirildi.



Şekil 3.9: SEM cihazının görünümü (İ.T.Ü Metalurji-Malzeme Mühendisliği Bölümü).

SEM incelenecek malzemenin yüzeyine çok küçük çaplı bir elektron demeti gönderilir. Bu elektron demetinin, malzeme üzerinde istenilen bölgeye yönlendirilmesi ve üç boyutta alan taraması mümkün olmaktadır. Elektron demeti malzemeye çarptığında oluşan sinyaller, ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, Auger elektronları ve karakteristik X-ışınları'dır. Bu ışınlar malzemenin bileşimi, yüzey topografisi, kristallenmesi hakkında bilgiler vermektedir. SEM'in bazı önemli karakteristik özellikleri vardır: Bunlardan en önemlisi odak derinliğidir. Aynı zaman'da SEM için malzeme hazırlanması oldukça kolaydır. Malzemelerde aranılan başlıca koşullar vakumda bozulmamaları, temiz ve iletken olmalarıdır. Malzeme temizlemede en çok deterjan, saf su, alkol ve aseton'dan yararlanır. Temizleme elle veya ultrasonik temizleme aygıtlarıyla yapılabilir. Temizleme işi sona erdikten sonra, malzeme saf alkol veya asetonla yıkanarak kurutulur. Katı haldeki malzemeler genellikle vakuma dayanıklıdır. SEM incelemeleri için malzemeler HF solüsyonu (%5) içinde 1 sn süre tutularak kimyasal aşındırma yapılmaktadır. Malzemenin

mikroskopta incelenişi sırasında analizi de yapılacaksa kaplamada karbon yada altun kullanılır. X-ışınları karbon tarafından önemli ölçüde soğurulmadıklarından, malzemedeki X-ışınları kaplama tabakasını geğerirken çok az kayıp verirler. SEM’de sağlıklı bir görüntü elde etmek için elektron demetinin malzeme yüzeyini düzgün bir şekilde taraması gerekir.



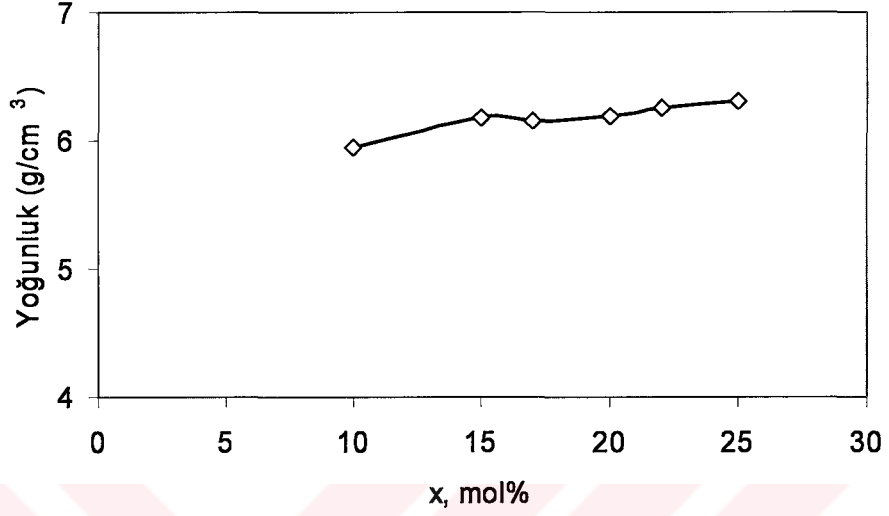
4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 Yoğunluk, Termal Analiz ve Mikroyapı Karakterizasyonu Verileri

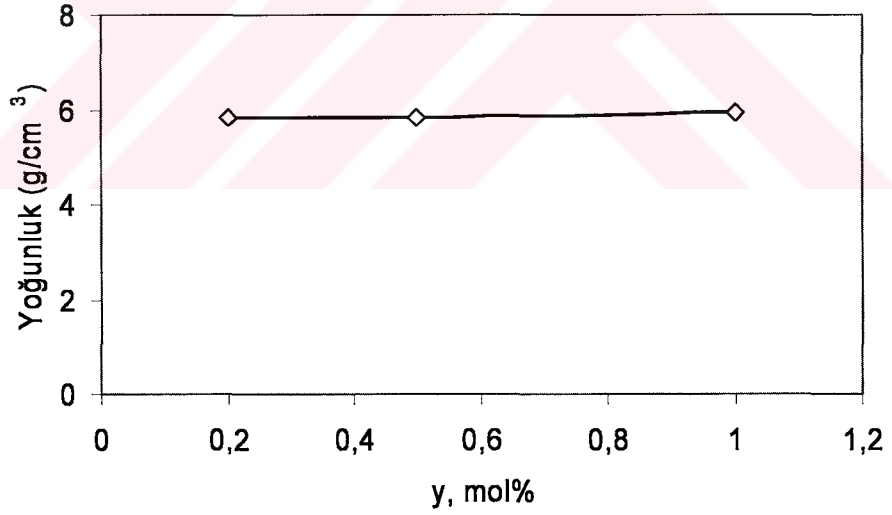
(1-x)TeO₂-(x)PbF₂ telürit camlarının x=0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20, 0.22, 0.25 ve 50 mol oranlarında kompozisyona bağlı olarak analizi, DTA, XRD, OM ve SEM teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. Birinci aşamada, Tm³⁺ iyonu ile katkılanmamış durumda, x=0.05, 0.10, 0.15, 0.25 ve 0.50 mol için; ikinci aşamada, PbF₂ kompozisyonunun cam malzemedeki tulyum iyonunun ışıma olasılıklarına etkisinin araştırılması için, %1.0 mol Tm³⁺ iyonu katkılı, x=0.10, 0.15, 0.17, 0.20, 0.22 ve 0.25 mol PbF₂ için cam malzemeler sentezlenmiştir. Benzer şekilde, farklı oranlardaki tulyum iyonu halinde ışıma olasılıklarının nasıl etkilendiğinin bilinmesi amacıyla, x=0.10 mol sabit kompozisyonun da, tulyum konsantrasyonu, y=%0.2, 0.5 ve 1.0 mol için cam malzemelerin sentezi gerçekleştirildi. Üçüncü aşamada katkılanmamış telürit camlarının kinetik ve mikroyapısının araştırılması amacıyla, x=0.10, 0.15 ve 0.25 mol PbF₂ için cam malzemelerin DTA ile, farklı ısıtma hızlarında ve mikroyapısal özellikleri araştırıldı. %1.0 mol Tm³⁺ katkılı, x= 0.10, 0.15, 0.20 ve 0.25 mol için cam malzemelerin 10°C/ dak ısıtma hızında, tulyum iyonunun termal sonuçlar üzerindeki etkisi araştırıldı. Malzemelerin sentezinde TeO₂ (99.999% saflıkta, Aldrich™ Chemical Company), PbF₂ (99+% saflıkta, Aldrich™ Chemical Company) ve Tm₂O₃ (99.9% saflıkta, Sigma™ Chemical Company) toz haldeki kimyasallar kullanılmıştır. Bu kimyasalların 7 g oranında iyice karıştırılmasından sonra, Platin kroze içinde zaman ayarlı elektrik kontrollü fırın da 800°C de eritildi. 800°C de eriyen bu karışım oda sıcaklığında iki grafit kalıp arasında hızlıca soğutularak cam malzemeler elde edildi. Elde edilen cam malzemeler 250°C de 30 dakika süreyle tavlandı ve gerekli yüzey analizleri için SiC, Seryum oksit (CeO₂) ve Alumina toz kullanılarak parlatıldı.

Elde edilen cam malzemelerin kırılma indisinin ölçülmesi için Ym:YVO₄ lazeri kullanıldı ve Brewster yaklaşımından cam malzemenin kırılma indisi 2.057 olarak bulundu. Aynı zamanda cam malzemelerin yoğunluk ölçümleri, Arşimet kanunu kullanılarak, kimyasal bileşene ve konsantrasyona Tablo 4.1'de ve Şekil 4.1, Şekil

4.2’de gösterilmektedir. Camların yoğunlukları, kimyasal bileşim miktarına bağlı olarak artış gösterirken, konsantrasyona göre pek fazla bir değişim göstermemektedir.



Şekil 4.1: Kompozisyona bağlı yoğunluk değişimi.



Şekil 4.2: Konsantrasyona bağlı yoğunluk değişimi [24].

Tablo 4.1: Cam malzemelerin kalınlıkları ve yoğunlukları [31].

Camın Kimyasal Bileşimi (%mol)			Kalınlık (mm)	Yoğunluk (g/cm ³)
TeO ₂	PbF ₂	Tm ₂ O ₃		
90	10	1.0	1.53	5.95
85	15	1.0	1.03	6.17
83	17	1.0	0.71	6.15
80	20	1.0	0.55	6.19
78	22	1.0	0.82	6.26
75	25	1.0	0.8	6.31
90	10	0.2	1.05	5.86
90	10	0.5	1.65	5.86

Sentezi gerçekleştirilen cam malzemeler den 20 mg oranında alınarak DTA analizi, Rigaku™ Thermoflex –PTC-10A sıcaklık kontrol üniteli cihazda gerçekleştirildi. DTA analizi sonucunda cam geçiş sıcaklığı (T_g), kristallenme (T_p) ve erime sıcaklıkları (T_m) tespit edildi. Sentezlenen telürit camlarının yüzey morfolojisi optik mikroskop (OM), mikroyapısal karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) yöntemleri kullanılarak ölçümler elde edildi. OM ve SEM’de analizi yapabilmek için cam malzemeler, DTA sonuçlarındaki ekzotermik pik sıcaklıklarına göre tavlanmaya tabii tutuldu. Tavlanan cam malzemeler 1 sn süresince %5 HF solüsyonundan geçirildi. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) için, 25 kV, JEOL™ Model JSM-T330 ile Zmax 30 Boron-EDS detektör kontrollü cihaz kullanılarak sentezler gerçekleştirildi. SEM için cam malzemelerin yüzeyi karbon ile kaplandı. Cam malzemelerin toz haline getirilmesinden sonra, X-ışınları kırınımı analizi Philips™ Model PW3710 -CuK α ışıklı cihazda 10° ile 90° arasında 2 θ açısında ölçümler alındı.

DTA yöntemi ile katkılanmamış 0.90TeO₂-0.10PbF₂, 0.85TeO₂-0.15PbF₂, 0.75TeO₂-0.25PbF₂ camlarının yanısıra, %1.0 mol Tm³⁺ katkılı 0.90TeO₂-0.10PbF₂, 0.85TeO₂-0.15PbF₂, 0.80TeO₂-0.20PbF₂, 0.75TeO₂-0.25PbF₂ camlarının DTA analizi 10°C/dak ısıtma hızlarında, katkılanmamış camlar için 5, 10, 15 ve 20°C/dak ısıtma hızında, ölçümler alınmıştır. DTA analizi sonucunda kompozisyonun ısıtma hızı arttırıldıkça kristallenme piklerinin genişlediği farkedilmiştir.

DTA analizi sonucu sentezlenen katkılanmamış cam malzemelerle ilgili olarak detaylı bilgiler Tablo 4.1, 4.2, 4.3 ve Tablo 4.4 de verilmektedir. Tm^{3+} katkılı cam malzemelerle ilgili kinetik parametrelerin değişimi Tablo 4.5 ve 4.6 da görülmektedir.

Tablo 4.2: $(1-x)TeO_2-xPbF_2$ camlardan $5^\circ C/ dk.$ ısıtma hızında elde edilen DTA eğrilerindeki cam-geçiş, T_g , kristallenbme, T_{p1} ve T_{p2} , ve ergime sıcaklıkları, T_m .

Cam Kompozisyonu (mol)		T_g ($^\circ C$)	T_{p1} ($^\circ C$)	T_{p2} ($^\circ C$)	T_{m1} ($^\circ C$)
TeO_2	PbF_2				
0.90	0.10	299	347	-	508
0.85	0.15	289	339	385	520
0.75	0.25	267	312	-	512

Tablo 4.3: $(1-x)TeO_2-xPbF_2$ camlardan $10^\circ C/ dk.$ ısıtma hızında elde edilen DTA eğrilerindeki cam-geçiş, T_g , kristallenbme, T_{p1} ve T_{p2} , ve ergime sıcaklıkları, T_m .

Cam kompozisyonu (mol)		T_g ($^\circ C$)	T_{p1} ($^\circ C$)	T_{p2} ($^\circ C$)	T_{m1} ($^\circ C$)
TeO_2	PbF_2				
0.90	0.10	303	350	-	523
0.85	0.15	293	343	394	523
0.75	0.25	275	324	-	507

Tablo 4.4: $(1-x)TeO_2-xPbF_2$ camlardan $15^\circ C/ dk.$ ısıtma hızında elde edilen DTA eğrilerindeki cam-geçiş, T_g , kristallenbme, T_{p1} ve T_{p2} , ve ergime sıcaklıkları, T_m .

Cam kompozisyonu (mol)		T_g ($^\circ C$)	T_{p1} ($^\circ C$)	T_{p2} ($^\circ C$)	T_{m1} ($^\circ C$)
TeO_2	PbF_2				
0.90	0.10	303	353	-	523
0.85	0.15	294	345	400	522
0.75	0.25	276	325	-	515

Tablo 4.5: (1-x)TeO₂-xPbF₂ camlardan 20°C/ dk. ısıtma hızında elde edilen DTA eğrilerindeki cam-geçiş, T_g, kristallenme, T_{p1} ve T_{p2}, ve ergime sıcaklıkları, T_m.

Cam kompozisyonu (mol)		T _g (°C)	T _{p1} (°C)	T _{p2} (°C)	T _{m1} (°C)
TeO ₂	PbF ₂				
0.90	0.10	307	363	-	525
0.85	0.15	295	346	401	521
0.75	0.25	275	325	-	506

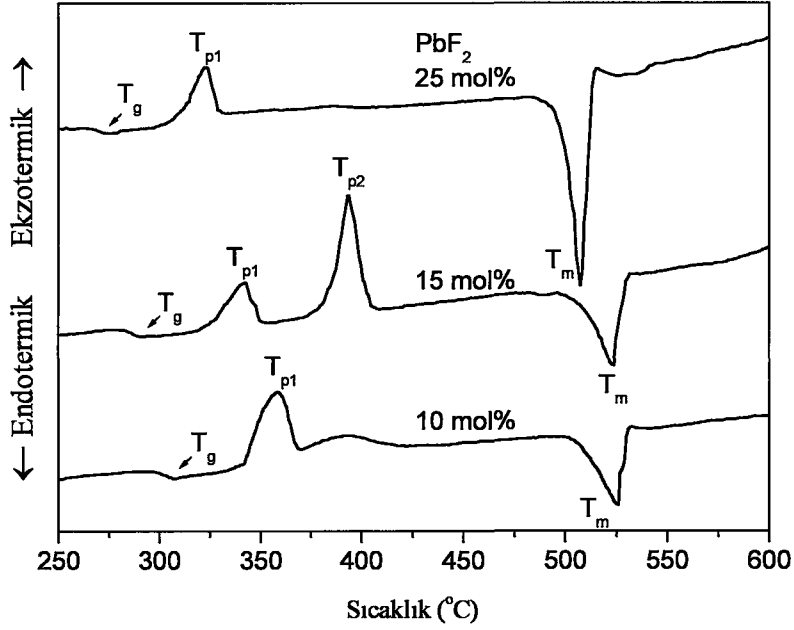
Tablo 4.6: %1.0 mol Tm₂O₃ içeren (1-x)TeO₂-xPbF₂ camlardan, 10°C/ dk. ısıtma hızında elde edilen DTA eğrilerindeki cam-geçiş, T_g, kristallenme, T_{p1} ve T_{p2}, ve ergime sıcaklıkları, T_m.

Cam kompozisyonu (mol)			T _g (°C)	T _{p1} (°C)	T _{p2} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)
TeO ₂	PbF ₂	Tm ₂ O ₃					
0.90	0.10	0.01	310	363	431	483	522
0.85	0.15	0.01	301	344	446	525	-
0.80	0.20	0.01	297	337	422	497	515
0.75	0.25	0.01	289	336	-	500	-

Tablo 4.7: %1.0,0.2 ve 0.5 mol Tm₂O₃ içeren (1-x)TeO₂-xPbF₂ camlardan 10°C/ dk. ısıtma hızında elde edilen DTA eğrilerindeki cam-geçiş, T_g, kristallenme, T_{p1} ve T_{p2}, ve ergime sıcaklıkları, T_m.

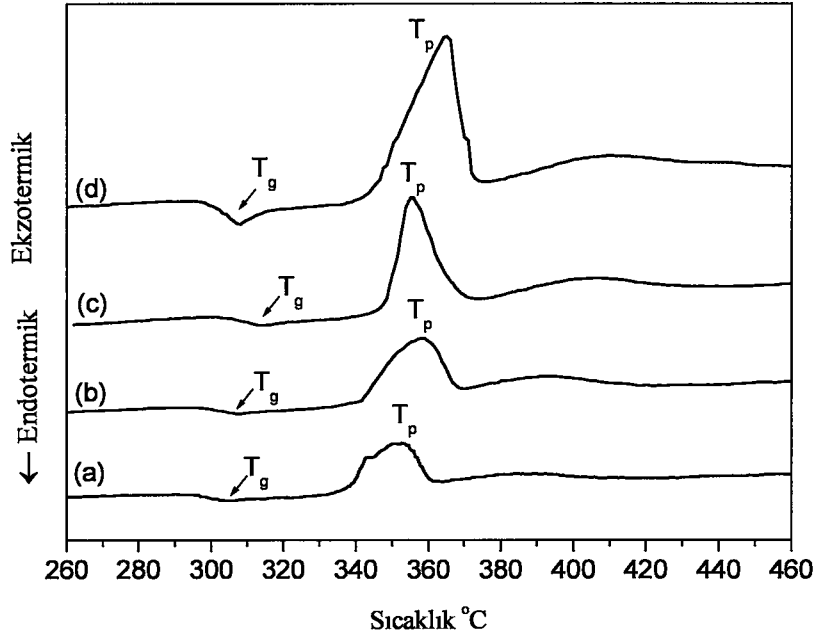
Cam kompozisyonu (mol)			T _g (°C)	T _{p1} (°C)	T _{p2} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)
TeO ₂	PbF ₂	Tm ₂ O ₃					
0.90	0.10	0.002	302	353	-	526	-
0.90	0.10	0.005	306	355	383	524	-
0.90	0.10	0.01	310	363	431	483	522

Tablo 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6 dan görüldüğü gibi, PbF₂ miktarı arttıkça malzemenin DTA sonuçlarına göre, T_g, T_{p1} ve T_{p2} ve T_m sıcaklıklarında düşme görülürken, aynı şekilde farklı ısıtma hızları için alınan DTA verilerinde, cam geçişi, kristallenme ve erime sıcaklıklarının değerlerinde büyüme görülmektedir.

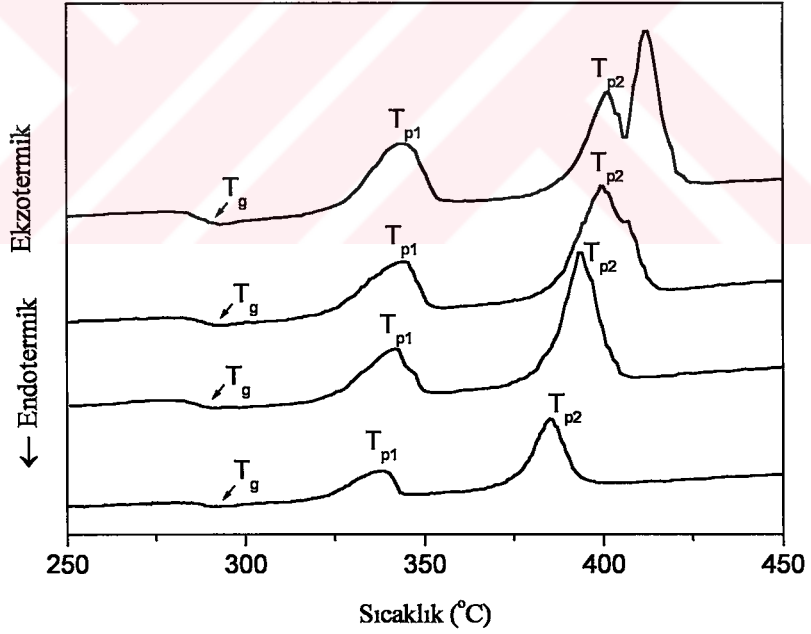


Şekil 4.3: $10^\circ C/dak$ ısıtma hızında alınan, $0.90TeO_2-0.10PbF_2$, $0.85TeO_2-0.15PbF_2$, $0.75TeO_2-0.25PbF_2$ için DTA grafiği [95].

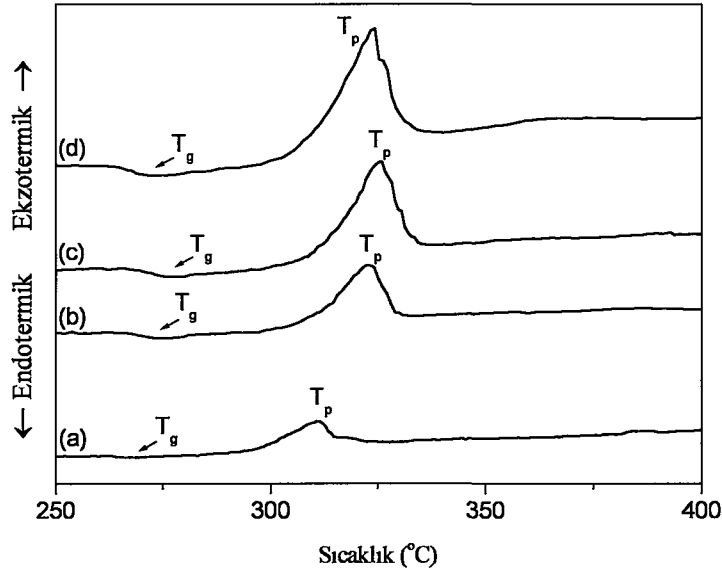
Şekil 4.3 den görüldüğü gibi, sentezlenen camların PbF_2 artırıldıkça kristallenme piklerin de azalma gözlenmektedir. Aynı şekilde kompozisyon miktarı erime sıcaklığının da azalmasında etkisinin olduğu görülmektedir. Farklı kompozisyon oranlarına bağlı, $10^\circ C/dak.$ ısıtma hızında alınan DTA sonuçları Şekil 4.3 de gösterilmiştir. Şekil 4.3 de 0.10 mol PbF_2 için elde edilen DTA sonuçlarına göre, malzemenin $303^\circ C$ de cam geçişi, $350^\circ C$ de kristallenme ve $523^\circ C$ de ise erime sıcaklıkları görülmektedir. Artan PbF_2 miktarına bağlı olarak cam geçişi, T_g , kristallenme, T_p , ve erime sıcaklıkları, T_m azalma göstermektedir. Aynı zamanda 0.15 mol PbF_2 cam malzemesinin iki adet kristallenme tepelerine sahip olduğu görülmektedir. Cam malzemelerin farklı ısıtma hızlarında kritik sıcaklıkların nasıl değişim gösterdiği 0.10 mol PbF_2 katkılı malzeme için Şekil 4.4, 0.15 mol PbF_2 için Şekil 4.5 ve 0.25 mol PbF_2 için ise Şekil 4.6'da ısıl değişimler görülmektedir.



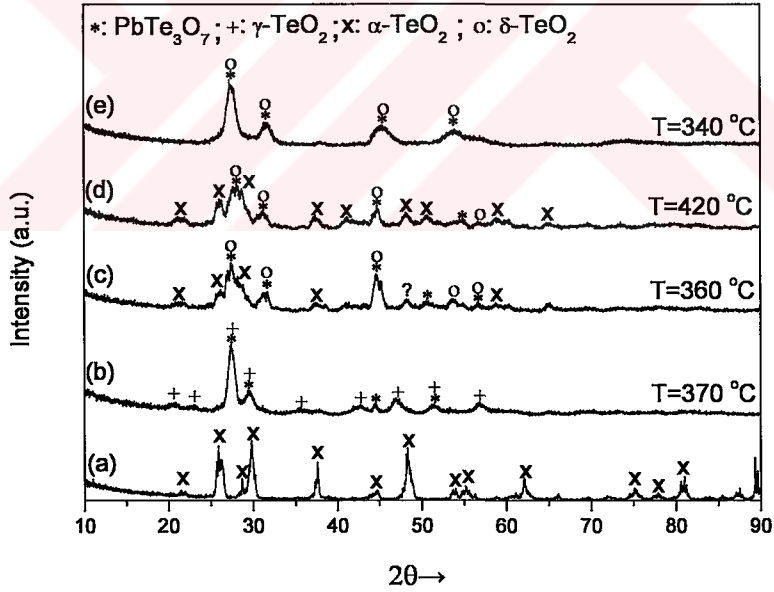
Şekil 4.4: 5,10, 15 ve 20°C/dak ısıtma hızında alınan, 0.90TeO₂-0.10PbF₂ için DTA grafiği.



Şekil 4.5: 0.85TeO₂-0.15PbF₂ cam malzemeye ait, 5, 10, 15 ve 20°C/dak ısıtma hızında 1. ve 2. pik değerleri için alınan DTA grafiği.



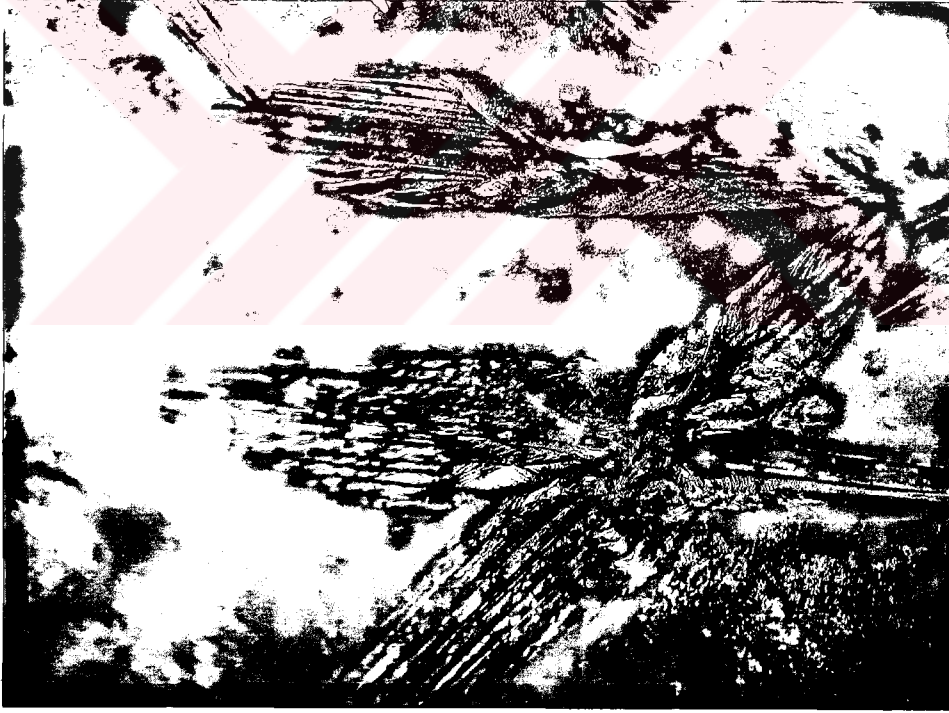
Şekil 4.6: 0.75TeO₂-0.25PbF₂ malzemesine ait, 5,10, 15 ve 20°C/dak ısıtma hızında alınan DTA grafiği.



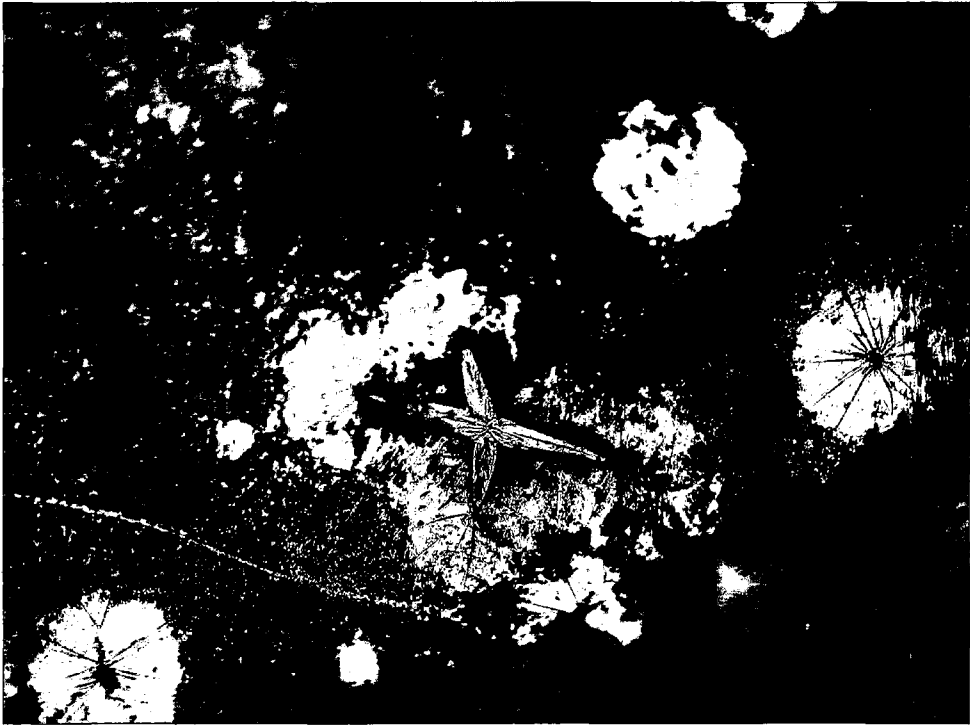
Şekil 4.7: (1-x)TeO₂-xPbF₂, (a) x=0.0, (b) 0.10, (c) 0.15, birinci kristalizasyon tepesi, (d) x=0.15 mol, ikinci kristalizasyon tepesi, (e) x=0.25 mol cam malzemesinin XRD grafiği [101].

XRD analizleri için cam malzemeler DTA sonuçlarındaki T_{p1} ve T_{p2} sıcaklıklarının (ekzotermik piklerin) ötesindeki sıcaklıklar olan 360 ve 420°C sıcaklıklarında kristallendirildi ve toz haline getirildi. DTA eğrilerinden ortaya çıkan çeşitli sıcaklıklara kadar ısıtılıp aniden soğutulan 0.90TeO₂-0.10PbF₂ cam örneği için XRD

sonucu Şekil 4.7’de gösterilmektedir. Elde edilen XRD sonuçları uluslararası JCPDS Ek-2, (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) kataloglarındaki kırınım değerleriyle karşılaştırılarak kristal fazları tespit edildi. Şekil 4.7’de gösterilen XRD grafiğinden TeO_2 kristalinin farklı faz yapılarının olduğu görülmektedir. $x=0$ mol orandaki PbF_2 için, yani saf TeO_2 için alınan XRD analizinde sadece $\alpha\text{-TeO}_2$ fazı görülmektedir. Cam malzemenin kompozisyonu ve sıcaklıkları artırıldıkça kristal faz yapısı, PbTe_3O fazı ile birlikte $\gamma\text{-TeO}_2$ kararsız fazlarına dönüşüm yapmaktadır. 0.15 mol PbF_2 malzemesinin sıcaklığını yükselttiğimizde, kristal faz yapısı içinde $\delta\text{-TeO}_2$ fazı da görülmeye başlanmaktadır. Malzemedeki PbF_2 miktarı artıkça oranını 0.25 mol olarak arttırdığımızda, ve 420°C sıcaklığında tavlama yaptığımızda kristal faz yapısı PbTe_3O ve $\delta\text{-TeO}_2$ fazlarında kararlı olduğu görülmektedir. Buradan anlaşılıyor ki, kompozisyonun miktarı ve sıcaklık değiştirildikçe, malzemenin yapısındaki kristal fazları kararlı yapıdan kararsız yapıya doğru kaymaktadır.



(a)



(b)



(c)

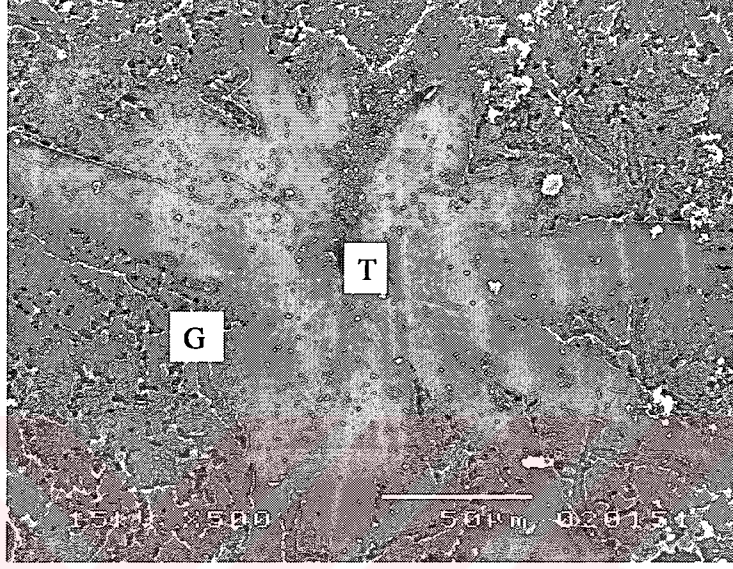


(d)

Şekil 4.8: (a) $0.90\text{TeO}_2-0.10\text{PbF}_2$ için $10\text{ }^\circ\text{C/dak'}$ da 370°C ye; (b) $0.85\text{TeO}_2-0.15\text{PbF}_2$ birinci ekzotermik krsitallenme tepesi için $10\text{ }^\circ\text{C/dak'}$ da 360°C ye; (c) $0.85\text{TeO}_2-0.15\text{PbF}_2$ ikinci ekzotermik krsitallenme tepesi için $10\text{ }^\circ\text{C/dak'}$ da 420°C ye; (d) $0.75\text{TeO}_2-0.25\text{PbF}_2$ için $10\text{ }^\circ\text{C/dak'}$ da 340°C ye kristallendirilen malzemelerin optik mikroskop (200X) analizi.

Sentezi gerçekleştirilen cam malzemelerin taramalı elektron mikroskopundaki analizlerinin daha kolay olabilmesi için, malzemeler DTA eğrilerindeki kristalizasyon tepelerine göre tekrardan 30 dakika sürelerde kristallenmeye tabii tutuldu. Kristallenen cam malzemeler 1 sn süreyle %5 oranındaki HF solusyonundan geçirilerek Optik mikroskop analizi almaya hazır hale getirildi. 0.10 mol PbF_2 katkılı cam malzemenin OM resmi Şekil 4.8 (a)'de görülmektedir. OM sonuçlarına bakıldığında kristal fazlarının çiçeksi-böğürtlenimsi bir yapıda kendisini gösterdiği anlaşılmaktadır. 0.15 mol PbF_2 malzemesi DTA datalarındaki birinci ekzotermik kristallenme tepesine göre $360\text{ }^\circ\text{C}$ de kristallenmeye tabii tutulduğunda, Şekil 4.8(b)'de görüldüğü gibi 0.10 mol PbF_2 malzemesinin faz yapısına göre, yeni bir krsital fazı ortaya çıkmaktadır. 0.15 mol PbF_2 malzemesinin DTA nın ikinci kristallenme tepesine göre $420\text{ }^\circ\text{C}$ de ısı işleme tabii tutulduktan sonraki faz değişimi ise Şekil 4.8 (c)'de görülmektedir. 0.25 mol PbF_2 cam malzemesi $340\text{ }^\circ\text{C}$ de ısı işleme tabii tutulduktan sonraki faz değişimi ise Şekil 4.8(d)'de görülmektedir. Yapılan ısı işlemler sonucunda, XRD sonuçları da göz önüne alınırsa, OM analizleri bizlere, 0.10 mol PbF_2 kompozisyonu için düşük sıcaklıktaki bir faz yapısının, hem kompozisyonu 0.25 mol değerine arttırmakla hemde sıcaklığı $420\text{ }^\circ\text{C}$ ye çıkarmakla yeni bir faz yapısının ortaya çıktığını belirtmektedir. Sıcaklık tekrar 420°C den

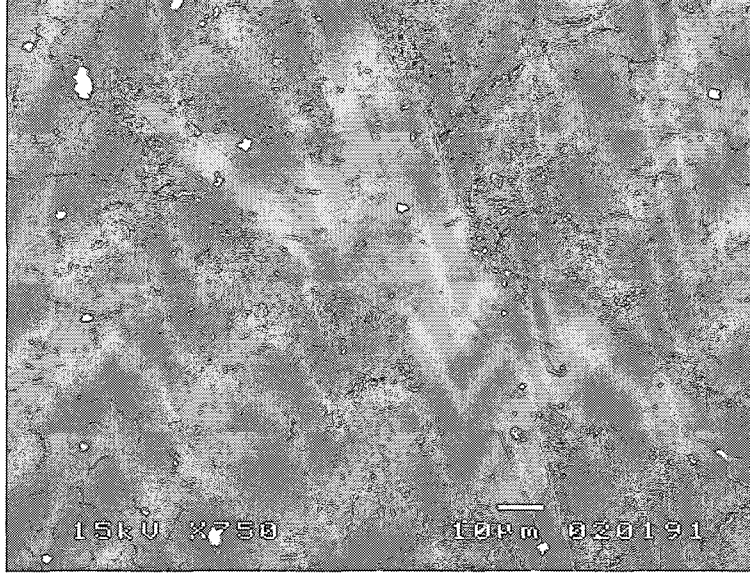
340°C ye düşürölerek alınan OM sonuçları ise bu faz değışimlerinin sıcaklığa bağı olduğunu göstermektedir. Kashchieva ve ark. [97] tarafından yapılan 95TeO₂-5B₂O₃ cam malzemesi için TeO₂ kristallerinin Şekil 4.8(d) görölen yapıya benzer olarak, böğürtlenimsi- kürecikler (blackberry) halinde faz olarak kendini göstermektedir.



(a)



(b)

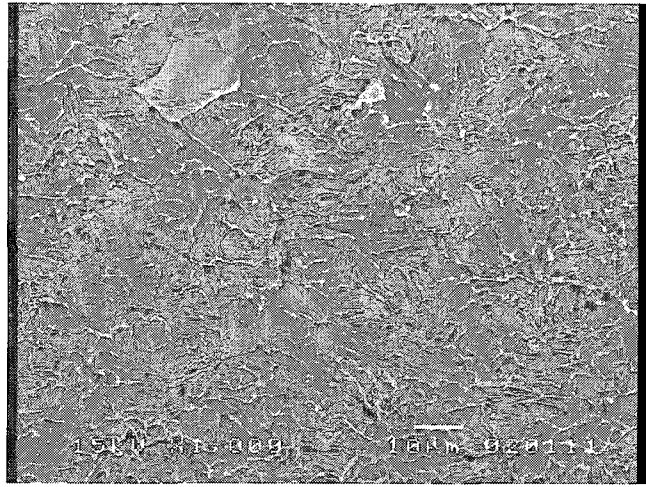


(c)

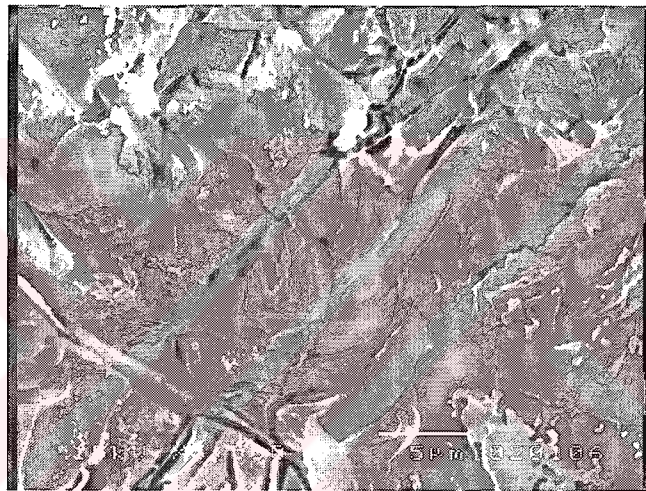
Şekil 4.9: (a) 0.90TeO₂-0.10PbF₂ malzemesinin 10°C/dak da 370°C de ısıtılma tutulmasıyla ilgili; (b) 0.85TeO₂-0.15PbF₂ malzemesinin DTA sonuçlarına göre birinci ekzotermik kristallenme pikine göre 360°C deki; (c) 0.85TeO₂-0.15PbF₂ malzemesinin DTA sonuçlarına göre ikinci ekzotermik pikine göre 420°C deki SEM analizi.

Şekil 4.9(a) da 0.10 mol PbF₂ katkı cam malzemenin SEM analizinden elde edilen faz bölgeleri için yapıdaki elementlerin dağılımı; T bölgesi için; %89.60 mol Te, 1.58 mol O, 5.91 mol Pb ve 2.91 mol F; ve G bölgesi için; %37.91 mol Te, 15.69 mol O, 30.68 mol Pb, and 15.73 mol F EDS analizinde elde edilmiştir. 0.15 mol PbF₂ katkı cam örneğinin SEM analizi, XRD sonuçlarıyla karşılaştırıldığında Şekil 4.9 (b) de; G bölgesi için: %6.29 mol Te, 57.90 mol Pb, 22.31 mol O, 13.50 mol F ve diğer bölge için; T: %88.39 mol Te, %4.50 mol Pb, %17.09 mol O, %0.02 mol F oranlarında kristal yapısı tespit edilmektedir. Şekil 4.9 (c)'de 0.15 mol malzemenin ikinci ekzotermik kristallenme tepesi için 420°C de yüzeyinden alınan SEM analizi görülmektedir.

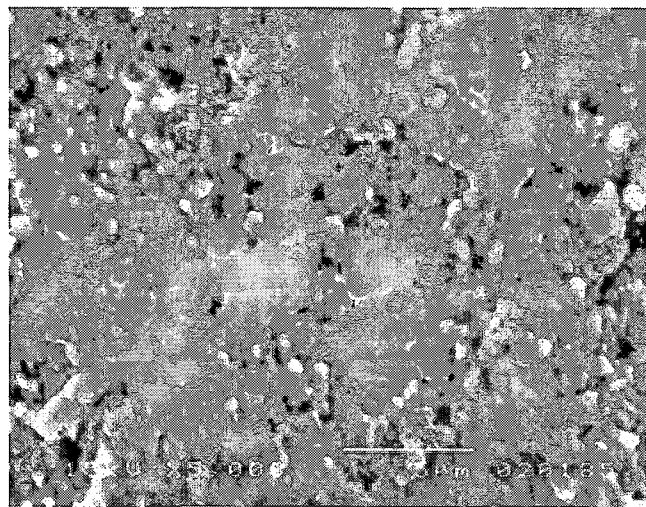
0.10, 0.15 ve 0.25 mol PbF₂ cam malzemelerinin DTA eğrilerindeki ekzotermik tepkimenin pik sonu sıcaklığı göz önüne alınarak tavlanan malzemelerin kesitlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.10 (a), (b), (c) ve (d)'de görülmektedir. Ozawa parametreleri değerlerine göre, malzemelerin kesitlerinden alınan SEM sonuçları yüzey kristallenmelerinin olmasını desteklemektedir.



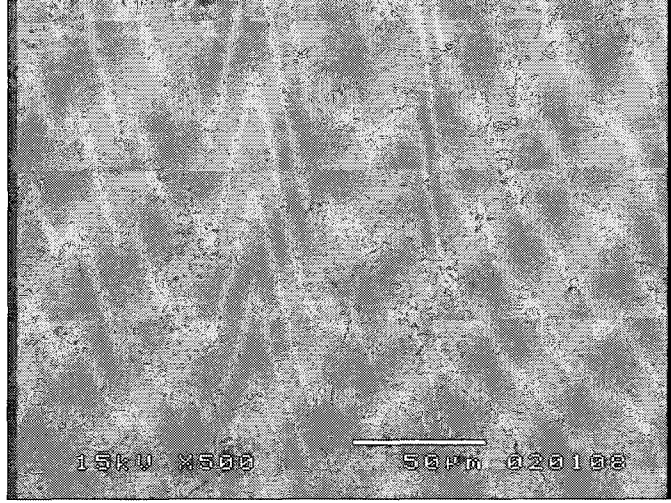
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.10: (a) $0.90\text{TeO}_2\text{-}0.10\text{PbF}_2$ malzemesinin $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ da 370°C de ısıtılmasıyla ilgili; (b) $0.85\text{TeO}_2\text{-}0.15\text{PbF}_2$ malzemesinin DTA sonuçlarına göre birinci ekzotermik kristallenme pikine göre 360°C deki; (c) $0.85\text{TeO}_2\text{-}0.15\text{PbF}_2$ malzemesinin DTA sonuçlarına göre ikinci ekzotermik pikine göre 420°C deki; (d) $0.75\text{TeO}_2\text{-}0.25\text{PbF}_2$ malzemesinin DTA sonuçlarına göre birinci ekzotermik kristallenme pikine göre 340°C deki kesitten alınan SEM analizi.

4.1.1 Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Cam malzemelerin kristalizasyon mekanizmalarında DTA grafiklerinden kristallenme pikleri kullanılarak kristallenme aktivasyon enerjisini ve çekirdeklenme sayısı ile kristal büyüme boyutunu hesaplamak mümkündür. Şekil 4.4, $0.90\text{TeO}_2\text{-}0.10\text{PbF}_2$ cam malzemesinin DTA tekniğiyle $5, 10, 15$ ve $20^\circ\text{C}/\text{dak}$. ısıtma hızıyla elde edilen entalpi değişimini göstermektedir. Farklı ısıtma hızları için cam geçiş (T_g) ve kristallenme tepe sıcaklıkları (T_p) Tablo 4.8’de bulunmaktadır. Isıtma hızları artırdıkça cam geçiş ve kristallenme sıcaklıklarında artış göstermektedir.

Aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında Matusita-Sakka tarafından belirlenen modifiye-Kissinger yaklaşımı kullanılır. Modifiye-Kissinger yaklaşımı denk.66 ile verilmektedir [65].

$$\ln(\phi^n / T_p^2) = -(mE_c / RT_p) + C \quad (66)$$

Aynı zamanda n Avrami sabiti olup malzemedeki sıcaklık değişimi esnasında oluşan çekirdeklenmeyi, m ise kristallenmenin boyutunu temsil etmektedir. Yüzey kristallenmesi durumunda $n=m=1$ olmaktadır. $n=m=1$ durumunda denk.64 Kissinger yaklaşımı olarak bilinmekte ve denk.67 ile ifade edilir [66]:

$$\ln(\phi / T_p^2) = -(E_c / RT_p) + C \quad (67)$$

Avrami sabiti n nin hesaplanması Ozawa yaklaşımıyla bulunmaktadır. Ozawa yaklaşımı denk.68 ile verilmektedir [97-98].

$$\frac{d\{\ln[-\ln(1-x)]\}}{d\ln(\phi)} = -n \quad (68)$$

Ozawa denkleminde elde edilen Avrami sabiti $n=1$ ise bir boyutlu kristal büyümesi, $n=2$ iki boyutlu kristal büyümesi ve $n=3$ üç boyutlu kristal büyümesine karşılık gelmektedir. Denk.68 den $\ln[-\ln(1-x)]$ nin $\ln(\phi)$ ye göre grafiğinden Avrami sabiti n hesaplanır. Bulunan n değeri modifiye Kissinger denkleminde yerine yazılarak, $\ln(\phi^n / T_p^2)$ nin $1/T_p$ ye grafiğinden E_c aktivasyon enerjisi hesaplanır. Aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında R gaz sabiti 8.31 Joule/K-mol alınır. Şekil 4.11 da Ozawa yaklaşımının 0.90TeO₂-0.10PbF₂ örneği için Avrami sabitinin hesaplanmasını göstermektedir.

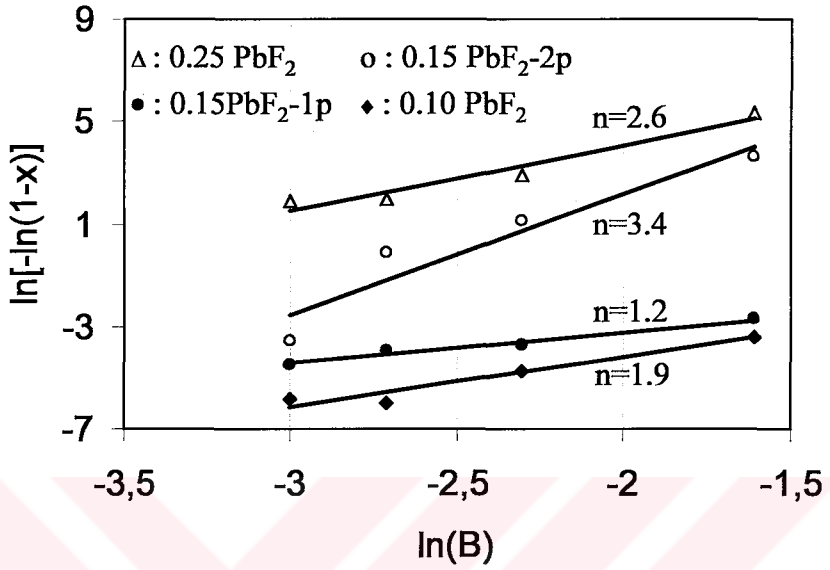
Tablo 4.8: 0.90TeO₂-0.10PbF₂, 0.85TeO₂-0.15PbF₂, 0.75TeO₂-0.25PbF₂ cam malzemelerinin farklı ısıtma hızlarında elde edilen cam geçişi, T_g, kristallenme tepe T_{p1}, T_{p2} sıcaklıkları değerleri.

x=0.1 mol,		1. pik	x=0.15 mol	1. pik	2. pik	x=0.25 mol, 1. pik		
B	(°C/dk)	T _g (°C)	T _p (°C)	T _g (°C)	T _p (°C)	T _p (°C)	T _g (°C)	T _p (°C)
5		299	347	289	339	385	267	312
10		302	350	293	344	394	275	322
15		303	353	294	360	400	276	325
20		307	363	295	346	401	275	325

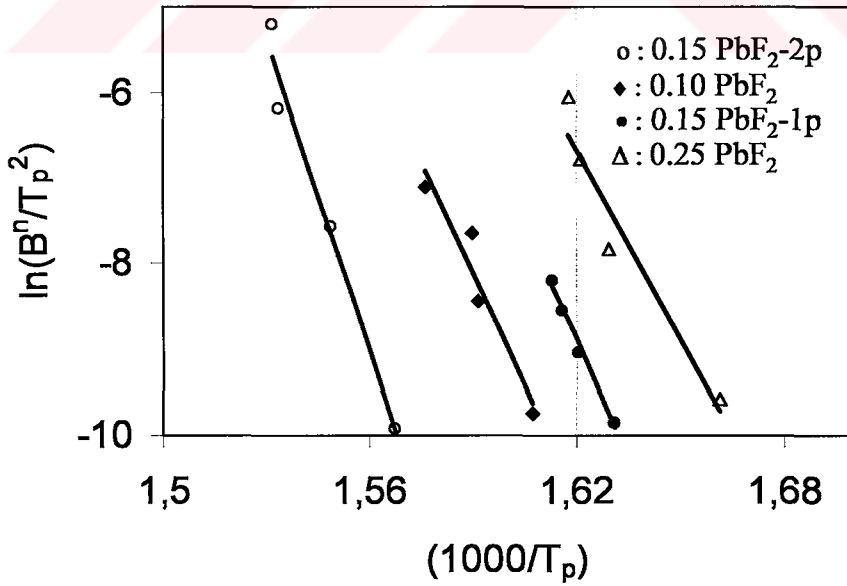
Tablo 4.9: DTA ve DSC ile elde edilen sıcaklık parametrelerinin karşılaştırılması, cam geçişi, T_g, kristallenme tepe sıcaklığı, T_p.

Cam kimyasal Bileşeni (mol)		Sıcaklık (°C)	
TeO ₂	PbF ₂	T _g	T _p
90	10	303	355 [DTA]
85	15	293	343 [DTA]
75	25	275	322 [DTA]
90	10	272	299 [DSC] Kay: [40]
80	20	243	273 [DSC] Kay: [40]
70	30	236	258 [DSC] Kay: [40]

Tablo 4.9 da görüldüğü gibi cam matrisi içindeki PbF_2 miktarı Silva ve ark. tarafından belirtildiği gibi cam geçişi sıcaklığı ve kristal tepe sıcaklıkları azalma göstermektedir [40-45].



Şekil 4.11: $(1-x)TeO_2-xPbF_2$ ($x=0.10, 0.15$ ve 0.25 mol) camları için Ozawa değişimi.



Şekil 4.12: $x=0.10, 0.15$ ve 0.25 mol PbF_2 malzemesi için Kissinger değişimi.

Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için Kissinger yaklaşımı kullanılır. Denk.64 den yararlanarak, $\ln(\phi^n/T_p^2)$ nin $1/T_p$ ye göre eğim grafiğinden aktivasyon enerjisi hesaplanır. Aktivasyon enerjisi yüzey kristallenmesi hakkında bilgiler sağlamaktadır. Şekil 4.12 de 0.90TeO₂-0.10PbF₂ cam malzemesi için Kissinger yaklaşımının uygulaması görülmektedir. Kompozisyona bağlı olarak elde edilen kristalizasyon aktivasyon enerjisi x=0.10 mol için 814 kJ/mol, x=0.15 malzemenin birinci ekzotermik piki için 748, ikinci piki için 415 kJ/mol ve x=0.25 mol malzeme için 387 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [95]. Tanaka ve ark. tarafından sentezlenen 15Na₂O-85TeO₂, 20Na₂O-80TeO₂, 25Na₂O-75TeO₂ cam malzemelerinin kristallenme aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 1108, 754 ve 692 kJ/mol olarak bulunmuştur [102-106].

4.2 Optik Ölçüm Verileri

4.2.1 Soğurma spektrumu verileri

Cam malzemelerin 2±1 mm kalınlığında hazırlanmasından sonra, soğurma (absorption) spektrumları (Shimadzu UV-VIS-NIR 3101 PC) 400-2000 nm dalga boyu aralığında alındı. Soğurma spektrumu alınacak cam malzemelerin yüzeyleri parlatıldı. Elde edilen soğurma spektrumları, Lambert-Beer kanunundan yararlanarak soğurma tesir kesitlerinin hesaplanmasında kullanıldı. Soğurma spektrumu ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Soğurma spektrumu grafiklerinden de anlaşılacağı üzere, 830 ile 860-nm dalga boyu arasında soğurma spektrumu cihazında detektör değişimi gerçekleşmektedir. Cam malzemelerindeki Tm³⁺ iyonlarının ³F₄ soğurma bandı 830-nm de başladığı için, detektör değişimi dalga boyu 860-nm ye ayarlandı, böylece ³F₄ bandının daha net olarak hesaplanması sağlandı.

Elde edilen cam malzemelerin yüzey analizi daha kaliteli bir şekilde işleme tabii tutulduğu sürece, soğurma spektrumları verileri daha net olmaktadır. Yüzey analizi iyi derecede hazırlanmamış olan cam malzemelerin saçılmalara nedeniyle, soğurma spektrum bandlarında kalite düşmekte ve gürültü sinyalleri artış göstermektedir. %1.0 mol Tm³⁺ katkılı (1-x)TeO₂-xPbF₂ cam malzemesinin, x=0.10, 0.15, 0.17, 0.20, 0.22, ve 0.25 değerleri için, 400-2000 nm dalga boyu aralığında elde edilen soğurma spektrumunda, ¹G₄, ³F₂, ³F₃, ³F₄, ³H₅ ve ³H₄ soğurma tepeleri gözlemlendi. Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15 de kompozisyona bağlı soğurma spektrumu değişimleri görülmektedir. Şekil 4.16 ve 4.17 da ise Tm³⁺ iyonu değerleri %1.0, 0.5 ve 0.2 mol

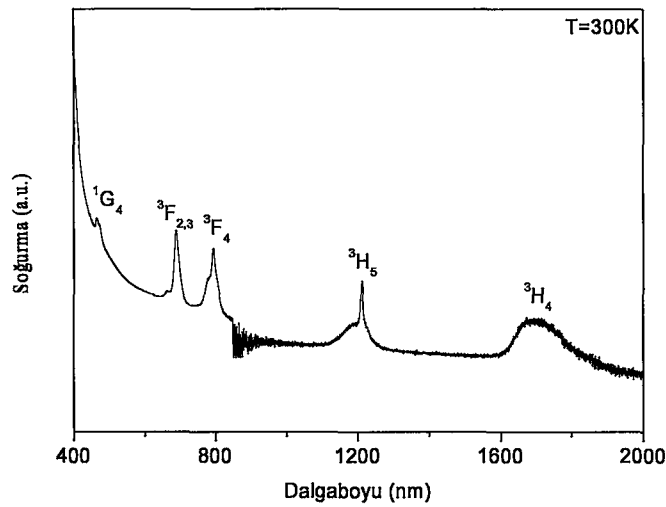
oranlarına göre soğurma spektrumları görülmektedir. Tm^{3+} iyonu konsantrasyonu miktarı artırıldıkça, soğurma spektrumu bandları genişleme göstermektedir. Kompozisyona bağlı soğurma spektrumları Ek. B da ayrıca gösterilmiştir. Tm^{3+} iyonu ile katılanmamış olan, TeO_2-PbF_2 cam malzemelerin 390-400 nm de soğurma bandlarının sonsuz olduğu görülmektedir. Optik band genişliği ve Urbach enerjilerinin hesaplanmasında Tm^{3+} iyonu katkısız cam malzemelerin 300-900 nm arasındaki soğurma spektrumlarından yararlanıldı. Bir temel seviyeden gerçekleşen soğurmanın soğurma tesir kesiti, $\sigma_{soğ}$ i denk.69 ile verilir:

$$\sigma_{abs}(cm^{-2}) = \frac{2.303 \log_{10}(I_0 / I)}{cl} \quad (69)$$

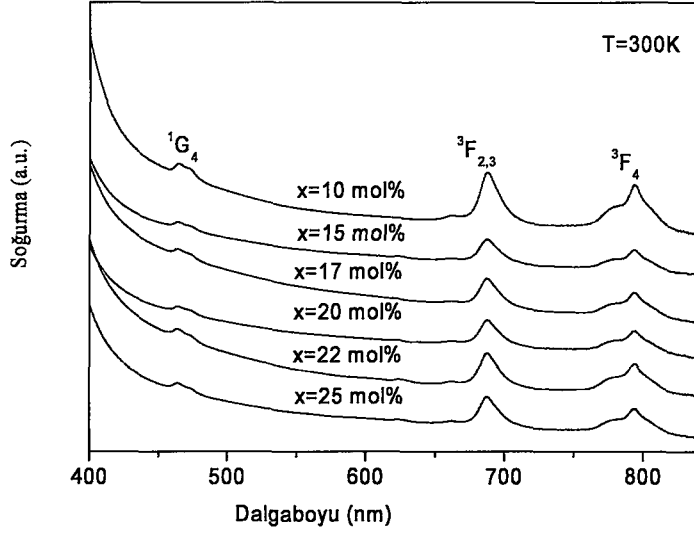
Soğurma tesir kesitindeki c tulum iyonu konsantrasyonu olduğundan denk.70 şekilde ifade edilir:

$$c_N(cm^{-3}) = \frac{y.(Tm^{3+} ions).N_A \cdot \rho}{(M_{eff})} \quad (70)$$

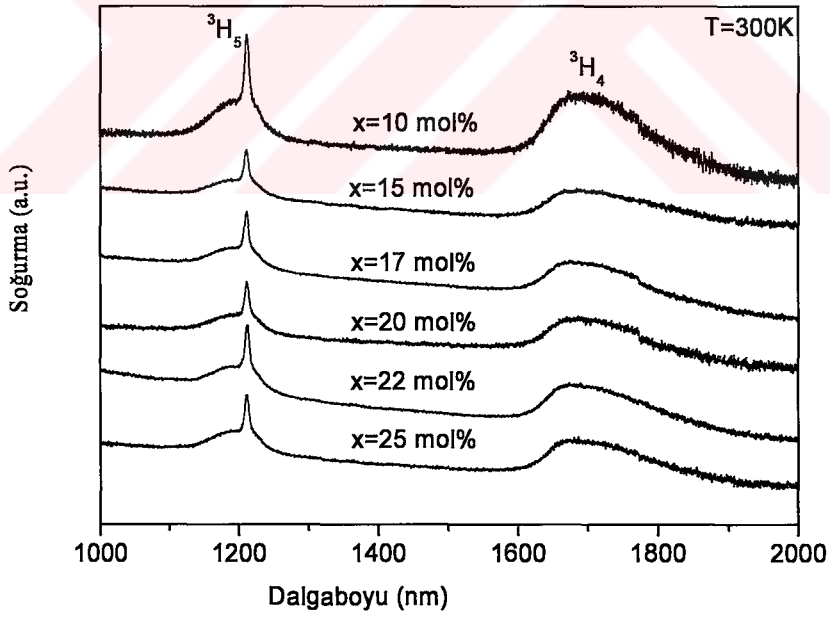
Formüldeki yüzde ağırlık %wt Tm^{3+} mol ağırlığı ile yüzdesinin çarpımıdır. N_A Avogadro sayısı, ρ cam yoğunluğunu, M_{eff} ise cam bileşenindeki toplam etkin molekül ağırlığıdır.



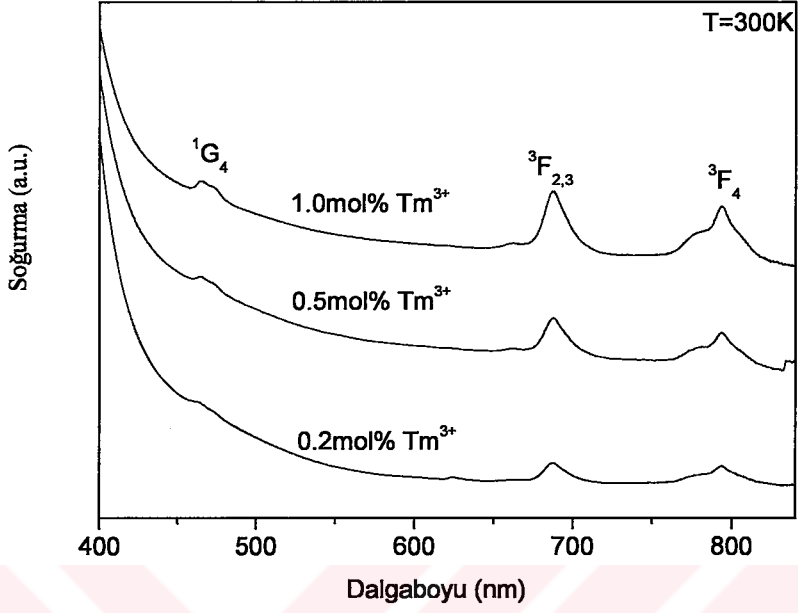
Şekil 4.13: 0.90 TeO_2 -0.10 PbF_2 camı için 400-2000-nm dalga boyunda %1.0 mol Tm^{3+} iyonunun soğurma bandının kompozisyona bağımlılığı [95].



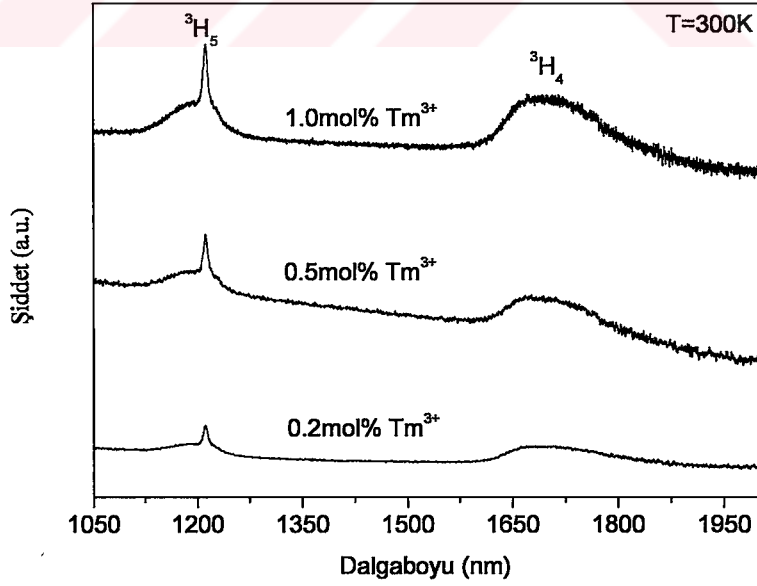
Şekil 4.14: $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$ camları için 400-840 nm dalga boyunda %1.0 mol Tm^{3+} iyonunun soğurma bandının kompozisyona bağımlılığı.



Şekil 4.15: $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$ camları için 1000-2000 nm dalga boyunda %1.0 mol Tm^{3+} iyonunun soğurma bandının kompozisyona bağımlılığı [31].



Şekil 4.16: $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$ camları için 395-840 nm dalga boyunda $y=0.2, 0.5$ ve 1.0 mol Tm^{3+} iyonunun soğurma bandının kompozisyona bağımlılığı.



Şekil 4.17: $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$ camları için 1050-2000 nm dalga boyunda $y=0.2, 0.5$ ve 1.0 mol Tm^{3+} iyonunun soğurma bandının kompozisyona bağımlılığı.

Taban durumundaki her bir seviye için toplam soğurma tesir kesiti,

$$\Sigma_{soğ} = \int \sigma_{soğ}(\lambda) d\lambda (x10^{-7}) \quad (71)$$

ile verilir. Denk.71 göz önüne alınarak, ${}^3F_{2,3}$, 3F_4 , 3H_5 ve 3H_4 seviyeleri için temel durumda soğurma bantlarının toplam soğurma tesir kesitleri Tablo 4.10 de verilmektedir. Denk. 36 de, deneysel olarak elde edilen spektral şiddetin, $U^{(i)}$ matris elemanlarına en küçük kareler yönteminin uygulanmasıyla hesaplanan Judd-Ofelt şiddet parametrelerinin Ω_t değerleri PbF_2 kompozisyon oranlarına bağlı değişimi Tablo 4.12 ve Şekil 4.18 de verilmektedir. TeO_2 - PbF_2 camındaki PbF_2 kompozisyonuna bağlı olarak edilen Ω_2 hızlı bir artış göstermektedir. Ω_4 ve Ω_6 değerleri ise kompozisyona bağlı olarak çok yavaş bir artış göstermektedir. Ω_2 şiddet parametresinin çok hızlı bir oranda artış göstermesi bu parametrenin, camın yapısal özelliklerine sıkı sıkıya bağlı olduğunu göstermektedir [107-113].

Tanabe tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, Er^{3+} katkılı $(75-x)SiO_2-xAlO_{3/2}-25NaO_{1/2}$ cam malzemesinde Judd-Ofelt şiddet parametreleriyle ilgili olarak, Ω_2 parametresi $x=0.25$ mol için maksimum olmakta, Ω_4 , ve Ω_6 parametreleri ise x in artmasına bağlı olarak artış göstermektedir. Ω_2 parametresinin kompozisyona bağlı olmasının nedeni ise, $x>25$ den büyük değerlerde, alumina-silikat cam malzemesindeki nadir toprak iyonlarının yerel simetrisinin değişmesine bağlanmaktadır [107-108].

Nadir toprak iyonlarının $4f^N$ elektronik seviyeleri arasındaki ışımalı geçiş olasılıklarını belirleyebilmek için, soğurma spektrumlarından Judd-Ofelt şiddet parametrelerinin, Ω_t lerin belirlenmesi gerekir. Judd-Ofelt teorisinde, $J-J'$ seviyeleri arasındaki bir elektrik dipol geçişi için soğurma şiddeti,

$$S(J,J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle SLJ \| U^{(t)} \| S'L'J' \rangle \right|^2 \quad (72)$$

ile verilmektedir. Deneysel olarak elde edilen soğurma bantlarının spektral şiddeti aşağıdaki denk.73 ile verilir:

$$f_{den} = \int_{band} \mu(\lambda) d\lambda \quad (73)$$

Buradaki $\mu(\lambda)$ soğurma katsayısı olup,

$$\mu(\lambda) = \frac{2.303 \log_{10}(I/I_o)}{l} \quad (74)$$

denklemleriyle verilir. Bir dipol geçişinin soğurma şiddeti ile soğurma bandının spektral şiddeti arasındaki ilişki;

$$\int_{band} \mu(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi^3 e^2}{3ch} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \frac{\bar{\lambda}}{(2J+1)} c_N \times \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle SLJ \| U^{(t)} \| S'L'J' \rangle \right|^2 \quad (75)$$

ile verilir. Temel durumdan uyarılmış bir seviyeye elektrik dipol geçişin toplam salınım şiddeti,

$$f_{cal}(J, J') = \frac{8\pi^3 e^2}{3ch} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \frac{\bar{\lambda}}{(2J+1)} \times \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle SLJ \| U^{(t)} \| S'L'J' \rangle \right|^2 \quad (76)$$

ile verilir.

Bir $SLJ-S'L'J'$ elektrik dipol salınımı için, kendiliğinden ışımalı geçiş olasılığı denk.77 ile verilir:

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2 + 2)^2 \bar{\nu}^3}{9} \times \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle SLJ \| U^{(t)} \| S'L'J' \rangle \right|^2 \quad (77)$$

i . uyarılmış bir seviye için toplam kendiliğinden ışımalı geçiş olasılığı W_R , ışımalı yaşam süresi, τ_R , ve dallanma oranları, β ile ilgili tüm seviyelerin üzerinden hesaplanan $A(J, J')$ terimlerinin toplamı olarak verilir [5-51]:

$$\frac{1}{\tau_R(i)} = \sum_j A(i, j) = W_R \quad (78)$$

ve

$$\beta = \frac{A(J, J')}{W_R} \quad (79)$$

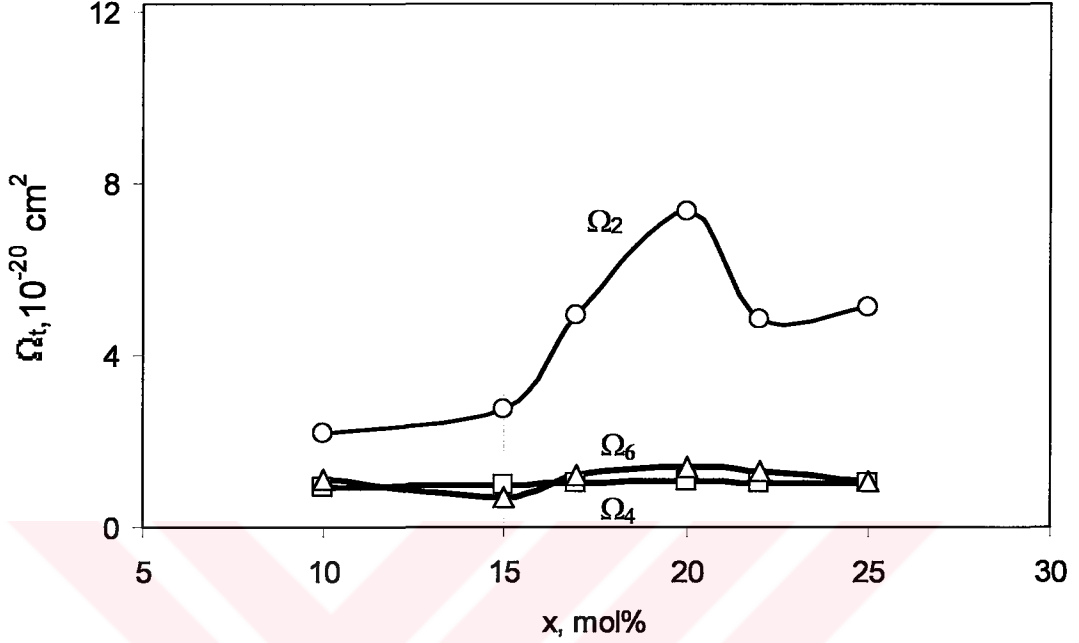
Tablo 4.10: Tm³⁺ 'un temel seviye soğurma bandlarının, integrali alınmış, soğurma tesir kesitlerinin kompozisyona bağımlılığı.

Cam kompozisyonu (mol%)			$\int \sigma(\lambda) d\lambda = \int_{band} \frac{2.303 \log(I(\lambda)/I_0)}{cl} d\lambda (x10^{-27} cm^3)$			
TeO ₂	PbF ₂	Tm ₂ O ₃	³ F _{2,3}	³ F ₄	³ H ₅	³ H ₄
90	10	1	16,65	17,86	20,92	57,15
85	15	1	11,32	13,07	22,27	65,18
83	17	1	19,73	23,65	31,19	101,64
80	20	1	23,53	31,83	37,63	138,27
78	22	1	20,14	25,70	29,97	100,57
75	25	1	18,13	22,52	41,13	102,89

Tablo 4.11: Judd-Ofelt şiddet parametrelerinin kompozisyona bağımlılığı ve ışımali yaşam süreleri (τ_R) [31].

Cam Kompozisyonu (mol)	$\tau_R = (1/W_R)$ (ms)				
	Ω_2 ($10^{-20} cm^2$)	Ω_4 ($10^{-20} cm^2$)	Ω_6 ($10^{-20} cm^2$)	³ F ₄	³ H ₄
x					
0.10	2.18	0.95	1.14	0.472	3.342
0.15	2.77	0.98	0.70	0.519	3.310
0.17	4.93	1.03	1.19	0.313	2.181
0.20	7.38	1.06	1.38	0.230	1.523
0.22	4.85	1.02	1.29	0.294	2.210
0.25	5.14	1.03	1.09	0.308	2.042

Tablo 4.2 den görüldüğü gibi kompozisyon miktarı arttıkça, 3F_4 ve 3H_4 seviyelerindeki iyonların ışımalı yaşam sürelerinde azalma görülmektedir [31].



Şekil 4.18: Judd-Ofelt şiddet parametrelerinin PbF_2 kompozisyonuna bağlı değişimi [32].

Şekil 4.18 de Judd-Ofelt şiddet parametrelerinin artan kompozisyona göre değişimi görülmektedir. Ω_2 şiddet parametresi 0.10, 0.15, 0.17 ve 0.20 mol PbF_2 değerine kadar artmakta, sonraki değerler içinse azalma göstermektedir. Ω_2 şiddet parametresindeki bu artış, Ω_4 ve Ω_6 ya göre daha büyük değerlerde olmaktadır. Ω_2 şiddet parametresinin cam matrisindeki kompozisyondan kolaylıkla etkilendiğini söyleyebiliriz. PbO-GeO_2 cam malzemesi için benzer bir çalışma Wachtler ve ark. tarafından yapılmış, Ω_2 şiddet parametresi aynı eğilimi göstermiştir. Wachtler Ω_2 şiddet parametresindeki artış ve azalmanın nedenini ise nadir toprak iyonlarının yerel simetri ve yaptıkları kovalant bağ etkisiyle olabileceğini vurgulamaktadır [8].

Denk.39 göz önüne alınarak yapılan hesaplamalar sonucu, $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$ camındaki Tm^{3+} iyonlarının, kompozisyona bağlı uyarılmış salınım tesir kesitleri Tablo 4.12 de verilmektedir. 785-nm lazer ışığı ile uyarılma sonucu gözlenen ışımaya bantlarının dalga boyu tepelerindeki uyarılmış ışımalı tesir kesitleri, $\sigma(\lambda_p)$, kendiliğinden ışımalı geçiş olasılıkları ve bant genişlikleri arasındaki ilişki aşağıda denk.80 ile verilmektedir [3]:

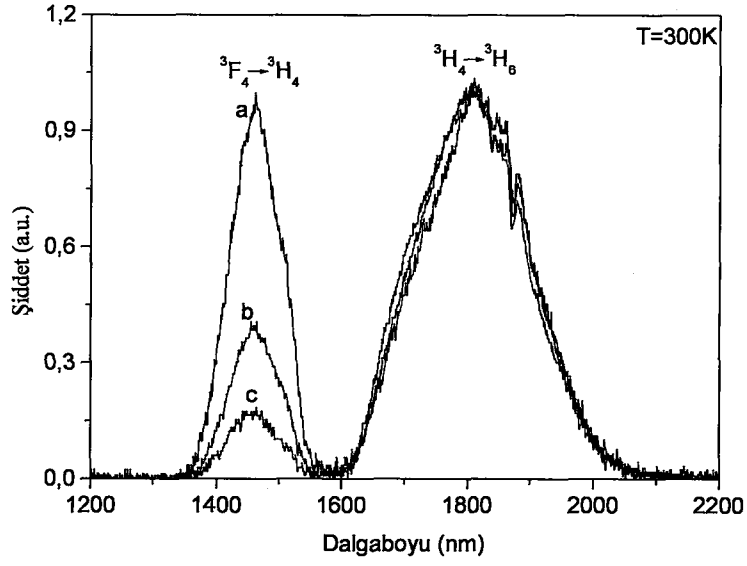
$$\sigma(\lambda_p) = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} W_R \quad (80)$$

Tablo 4.12: Tm³⁺ iyonunun uyarılmış salınım tesir kesiti [32].

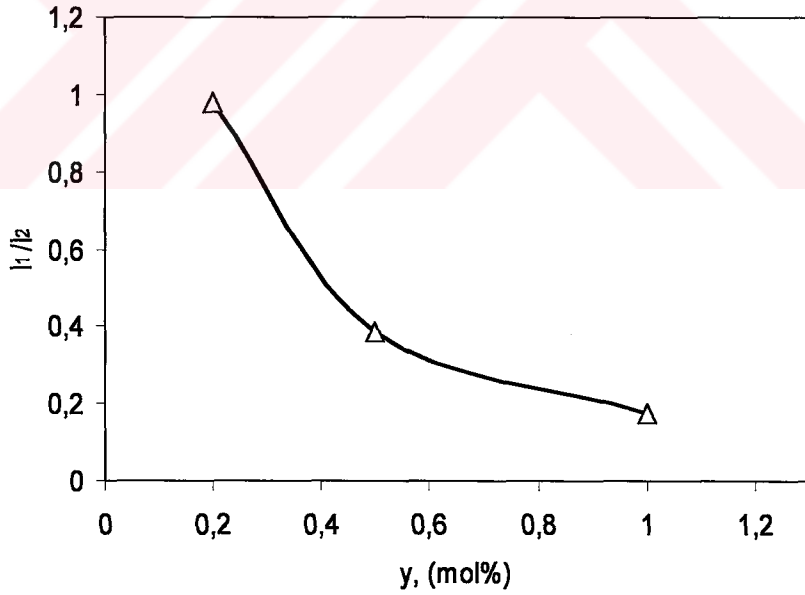
Cam Kompozisyonu (mol)	$\sigma (\times 10^{-21} \text{ cm}^2)$	
	${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$	${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$
x		
0.10	2.3	4.5
0.15	2.3	4.9
0.17	3.7	7.1
0.20	5.5	10.0
0.22	4.4	7.2
0.25	4.2	7.4

4.2.2 Floresans spektrumum verileri

Lüminesans ölçümlerinde, sabit kompozisyonda x=0.10 mol için, Tm³⁺ iyonu oranları %1.0, 0.5 ve 0.2 mol için, 25-mW gücünde sürekli özellikte bir lazer diyot ile cam malzeme uyarıldı. Uyarılan malzemeden meydana gelen floresans ışıması, 0.5-m Czerny özellikli bir monokromatör'den geçirildi ve PbS detektörde kaydedildi. Şekil 4.18 den ve Ek-C den anlaşıldığı üzere, Tm³⁺ iyonlarının 1470 ve 1800-nm de iki tane ışıma bandı görülmektedir. 1470-nm dalga boyundaki ışıma bandı Tm³⁺ iyonu konsantrasyonuna sıkı bir bağlılık göstermektedir. Tm³⁺ iyonu değeri artırıldıkça 1470-nm deki ışıma bandı küçülmektedir. Diğer yandan 1800-nm deki ışıma bandı ise Tm³⁺ iyonu konsantrasyonuna pek bir bağlılık göstermektedir. 1470-nm deki ışıma bandının çapraz sönüm nedeniyle azalmak gösterdiği açığa çıkmaktadır.



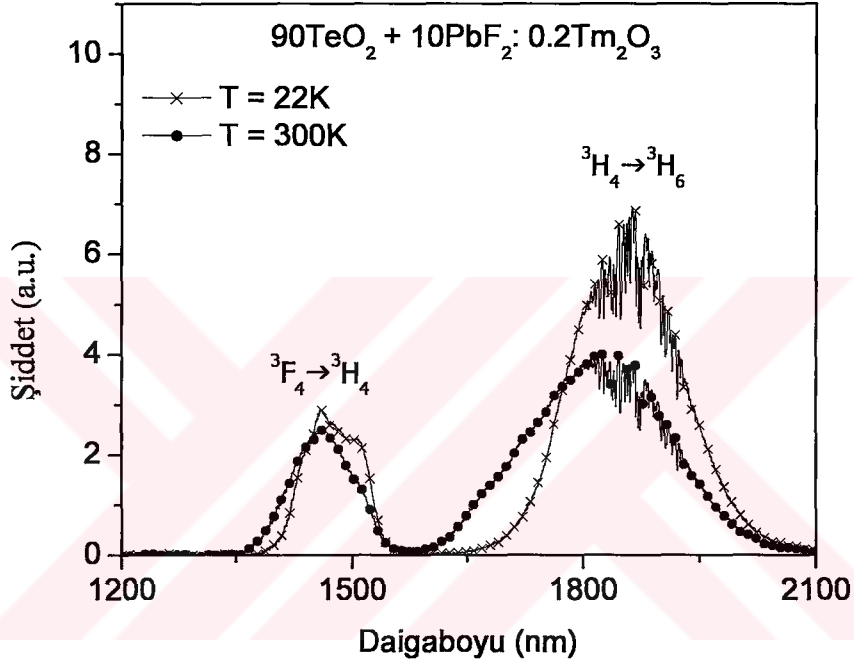
Şekil 4.19: Dalgaboyuna bağlı olarak $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$ camı için $a=0.2$, $b=0.5$ ve $c=1.0$ mol Tm^{3+} iyonunun ölçülen salınım şiddeti [32].



Şekil 4.20: $x = 0.10$ mol PbF_2 , $y=1.0$ mol Tm^{3+} iyonu için, 1470 nm deki ışımaya şiddetinin 1800 nm deki ışımaya şiddetine oranı [24].

Şekil 4.20 da tulyum iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak 1470 nm deki ışımaya şiddeti (I_1) 1800 nm deki ışımaya şiddetine (I_2) bağlı olarak azalma göstermektedir. Bu şiddetteki azalma iyonlar arası çapraz sönmü'den kaynaklandığı açığa çıkmaktadır.

Şekil 4.20 Floresans spektrumunun sıcaklığa bağlı değişimin göstermektedir. 798 nm diyot lazeri kullanılarak, tulyum iyonları 3F_4 enerji seviyesine uyarıldı. Sıcaklık arttıkça, 1470 ve 1800-nm dalga boylarındaki ışınım bandları sağ tarafa doğru genişleme göstermektedir. Tanabe'nin $0.1Tm^{3+}: 72TeO_2-20ZnO-5Na_2O-2.9Y_2O_3$ cam malzemesi için 15 ile 300°K arasındaki elde ettiği floresans ölçüm sonucu, 1470 nm deki ışınım bandı şiddeti sıcaklık azaldıkça artış göstermektedir, diğer yandan 1800 nm deki ışınım bandı daha keskin bir hale dönüşmektedir [108-109].



Şekil 4.21: Floresans spektrumunun sıcaklığa bağlı değişimi.

Bununla birlikte, artan sıcaklıkla 1460-nm deki ışınım bandı alanı fazla bir değişim göstermemekte, 1800-nm deki değişim ise ilk önce 250°K sıcaklığına kadar artmakta, sonra ise azalmaktadır. Bu 1470-nm deki ışınımın nedeni, 3H_4 enerji seviyesinin bir sonraki enerji seviyesi arasındaki enerji aralığının küçük olması sonucu oluşan ışımsız geçişlerin sıcaklığa bağlı olmasındandır. 1800-nm deki artışın nedeni ise, ışımsız geçişler sonucu üst enerji seviyesindeki nüfus terslenmesinin etkisidir. Böylece, düşük sıcaklığın nüfus terslenmesini tetiklediği söylenebilir.

4.2.3 Yaşam süreleri spektrum verileri

Tm^{3+} iyonunun 1470-nm ve 1800-nm deki enerji seviyelerindeki iyonların yaşam süreleri, oda sıcaklığında, 60 nsn atmalı, 1kHz ve 500 KHz frekanslarında, 795-nm

Ti³⁺:safir laseri kullanılarak ölçüldü. Ölçülen yaşam süreleri kullanılarak cam malzemenin kuvantum verimi hesaplandı. Kompozisyon değeri arttırıldıkça ³F₄ ve ³H₄ seviyesindeki ölçülen yaşam süreleri, τ_m , Tablo. 4.13 de görülmektedir. 0.20 mol PbF₂ katkılı cam malzemenin kuvantum verimi ³F₄ seviyesi için % 61, ³H₄ için ise 0.22 mol PbF₂ içeren cam malzemenin, % 66 ile en yüksek kuvantum verimi içerdiği görülmektedir. Tm³⁺ iyonunun ³F₄ ve ³H₄ seviyelerindeki kuvantum verimi, η , cam konak malzemesinin bir fonksiyonu olarak denk.81 ile hesaplanır [35]:

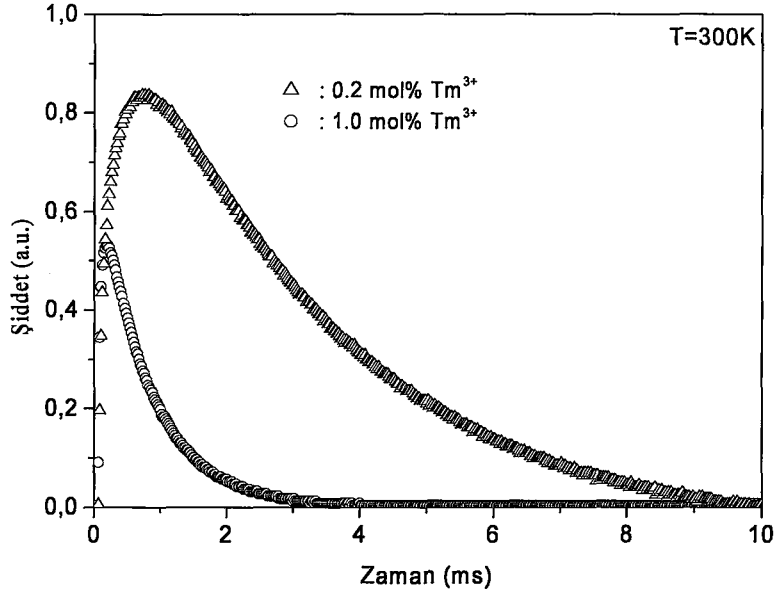
$$\eta = \frac{\tau_F}{\tau_R} \quad (81)$$

Burada, τ_F deneysel olarak ölçülen floresans yaşam üsresi, τ_R ise Judd-Ofelt teorisinden hesaplanan ışımalı yaşam süresini göstermektedir.

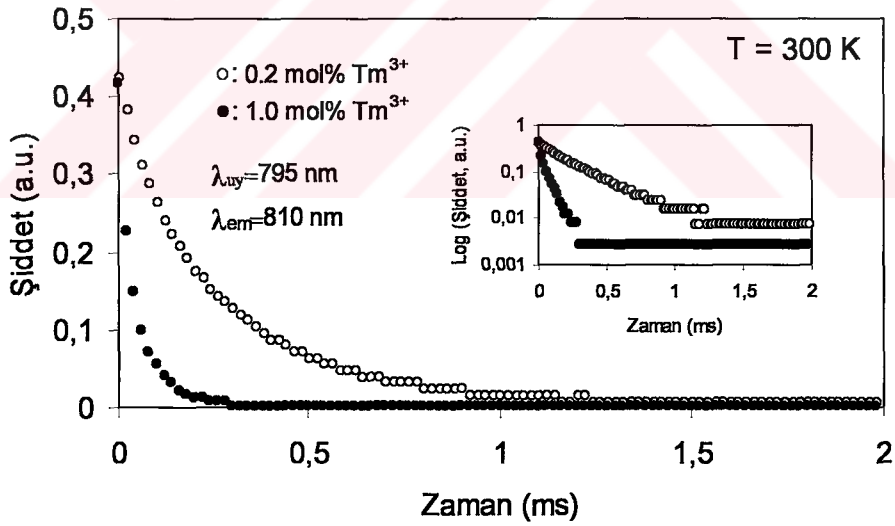
Tablo 4.13: Floresans yaşam süreleri ve kuvantum verimleri.

Cam Kompozisyonu (mol)	τ_F (ms)		η	
	³ F ₄	³ H ₄	³ F ₄	³ H ₄
x				
0.10	0.117	0.460	0.24	0.13
0.15	0.126	0.473	0.24	0.14
0.17	0.108	0.948	0.35	0.43
0.20	0.110	0.413	0.48	0.27
0.22	0.124	1.110	0.42	0.50
0.25	0.088	0.485	0.29	0.24

Şekil 4.22 ve 4.23'de sabit kompozisyona bağlı olarak, Tm³⁺ iyonu konsantrasyonlarının %0.2 ve 1.0 mol için 1470 ve 1800-nm deki ³F₄→³H₄ ve ³H₄→³H₆ geçişlerine ait lüminesans verileri görülmektedir. Buradan anlaşıldığı üzere konsantrasyon miktarı arttırıldıkça hem 1470 hemde 1800-nm deki ışımalı geçişlerin yaşam sürelerinde azalma görülmektedir. 1800-nm deki ³H₄→³H₆ geçişi sonucu oluşan lüminesans Şekil 4.22'de görüldüğü üzere, ³F₄ seviyesindeki yaşam süresinin ihmal edilmemesinden dolayı önce artmakta sonra ise üstel olarak azalmaktadır. Her iki seviyedeki yaşam süreleri eğrileri üstel olarak fit edilerek hesaplandı.



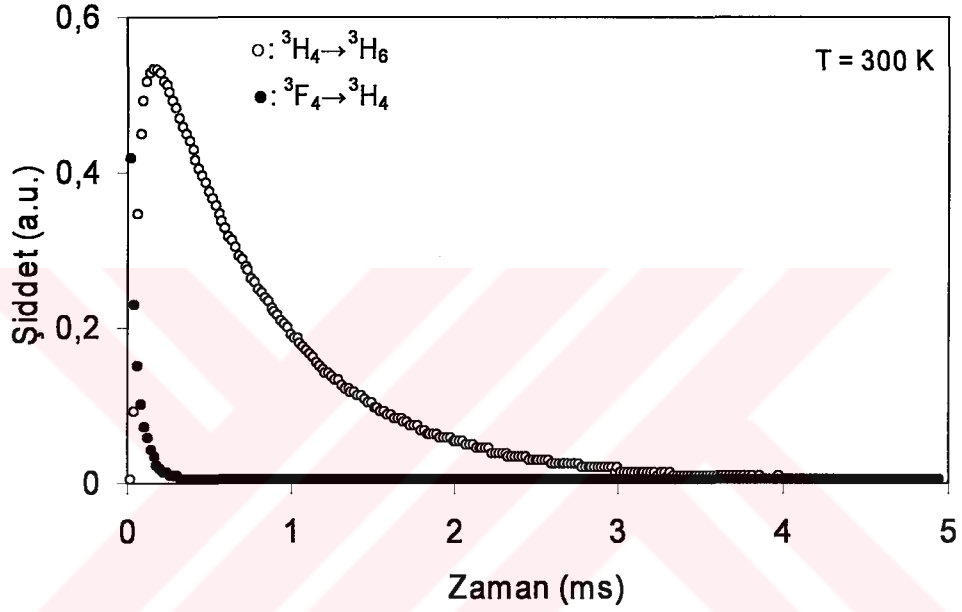
Şekil 4.22: $x = 0.10$ mol ve $y = 0.2$ ve 1.0 mol Tm^{3+} iyonu için, zamana bağlı 1800-nm deki lüminesans eğrisi.



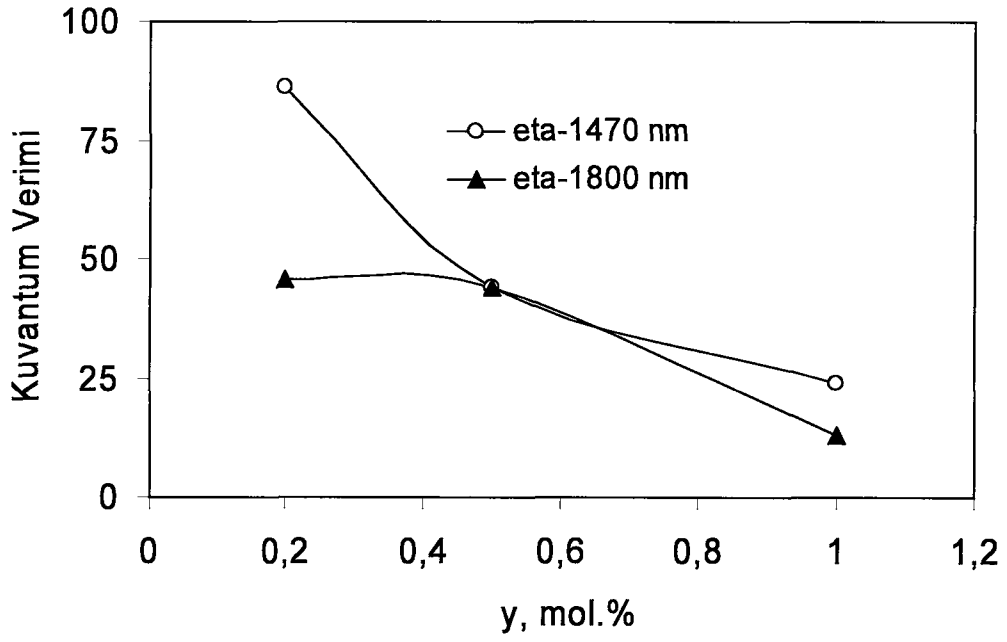
Şekil 4.23: $x = 0.10$ mol ve $y = 0.2$ ve 1.0 mol Tm^{3+} iyonu için, zamana bağlı 1470-nm deki lüminesans eğrisi [32, 57].

Şekil 4.24 de deneysel olarak Ti:safir lazeri kullanılarak ölçülen lüminesans sonuçları görülmektedir. Şekilden de farkedildiği üzere, konsantrasyon miktarı arttırıldıkça 1470 ve 1800-nm deki iyonların yaşam sürelerinde azalma görülmektedir. Şekil 4.25 ve 4.26'de konsantrasyona ve kompozisyona bağlı

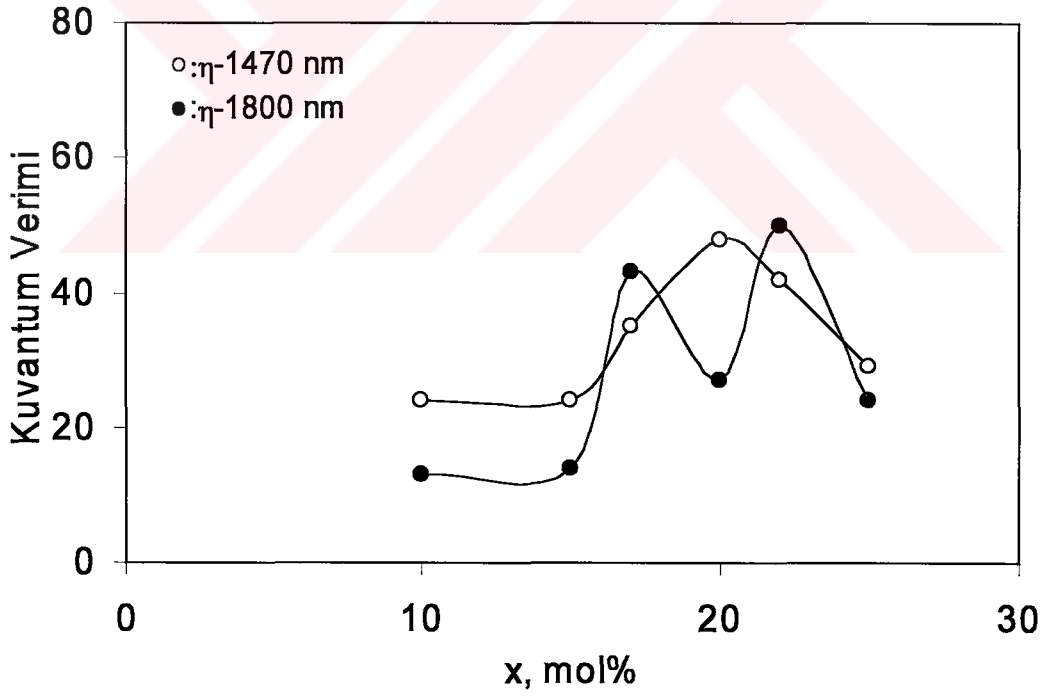
kuvantum verileri görülmektedir. Yine konsantrasyon miktarının artışı, kuvantum verimlerini azalmaktadır. Ancak kompozisyona bağılı olarak kuvantum verimleri, 1470-nm dalga boyunda 0.10, 0.15, 0.17 ve 0.20 mol PbF_2 için artmakta, 0.22 ve 0.25 mol PbF_2 için ise azalma göstermektedir. 1800-nm deki kuvantum verimi ise, 0.10 0.15, 0.17 ve 0.22 mol PbF_2 değerlerinde artış göstermekte, 0.20 ve 0.25 mol PbF_2 değerleri için ise azalma göstermektedir. Böylesi azalmaların cam yapısında oluşan yerel (cluster) alanlarından kaynaklandığı varsayılmaktadır.



Şekil 4.24: x = 0.10 mol ve y=%0.2 ve %1.0 mol Tm^{3+} iyonu için, zamana bağlı 1470-nm deki ölçülen yaşam süresi eğrisi.



Şekil 4.25: Konsantrasyona bağlı olarak ışınım kuantum verimi değişimi.



Şekil 4.26: Kompozisyona bağlı olarak ışınım kuantum verimi değişimi [32].

Tm³⁺ iyonunun (1-x)TeO₂-xPbF₂ (x=0.10, 0.15, 0.17, 0.20, 0.22, ve 0.25 mol) camlarındaki yarı kararlı seviyelerindeki ışımali geçiş olasılıkları (A_{ed}), ışımali yaşam süreleri (τ_R), ve dallanma oranları , β , (branching ratio) denk. 73, 74 ve 75 kullanılarak hesaplandı ve Tablo 4.14 ile Ek D’de gösterilmektedir.



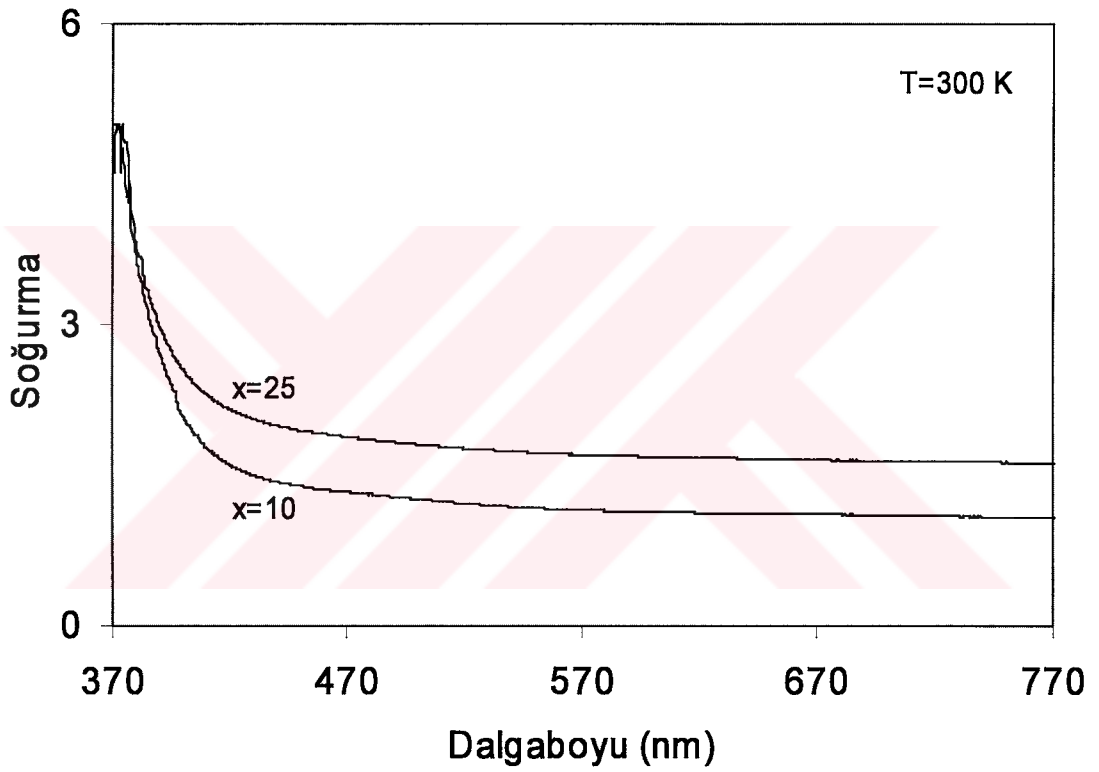
Tablo 4.14: Tm³⁺ iyonunun 0.90TeO₂-0.10PbF₂ camındaki ışımali geçiş olasılıkları, A_{ed} , ışımali yaşam süreleri, τ_R (ms), ve dallanma oranları, β değerleri.

Geçişler	Ortalama frekans (cm ⁻¹)	$A_{ed}(s^{-1})$	τ_R (ms)	β
(a) 0.90TeO ₂ -0.10PbF ₂				
¹ G ₄ → ³ H ₆	21598.3	1388.54	0.378	0.525
³ H ₄	15774.8	305.503		0.115
³ H ₅	9018.07	412.772		0.156
³ F ₄	8935.24	398.515		0.151
³ F ₃	7126.49	115.275		0.043
³ F ₂	6428.37	25.056		0.009
³ F ₂ → ³ H ₆	15169.9	1329.49	0.457	0.607
³ H ₄	9346.47	821.444		0.375
³ H ₅	2589.7	21.3523		0.009
³ F ₄	2506.87	17.6414		0.008
³ F ₃ → ³ H ₆	14471.8	2382.7	0.410	0.976
³ H ₄	8648.35	57.6674		0.024
³ H ₅	1891.58	0.000894128		0
³ F ₄ → ³ H ₆	12663	0.000205122	0.472	0.814
³ H ₄	6839.6	150.107		0.061
³ H ₅	82.8378	1966.24		0
³ H ₄ → ³ H ₆	5823.43	299.143	3.342	0.124

Tablo 4.15 de optik bant genişliği, E_{opt} ve ΔE değerleri görülmektedir. Optik bant genişliği kompozisyona bağılı olarak azalmakta, ancak Urbach enerjileri ise artış göstermektedir. Görünür bölgedeki TeO₂-PbF₂ cam malzemelerinin 0.10 ve 0.25 mol PbF₂ için elde edilen soğurma spektrumlarına göre, artan kompozisyona bağılı olarak malzemelerin soğurma bandı kıvılcıltı bölgeye doğru kaymaktadır [93].

Tablo 4.15: $0.90\text{TeO}_2-0.10\text{PbF}_2$ ve $0.75\text{TeO}_2-0.25\text{PbF}_2$ cam malzemeleri için optik band genişliği E_{opt} , eV, ve ΔE Urbach enerjisi (eV) nin gösterimi [110].

Cam Kompozisyonu (mol)		E_{opt} (eV)	ΔE (eV)
TeO_2	PbF_2		
0.90	0.10	2.02	0.34
0.75	0.25	1.90	0.36



Şekil 4.27: $0.90\text{TeO}_2-0.10\text{PbF}_2$ ve $0.75\text{TeO}_2-0.25\text{PbF}_2$ camları için 370-770 nm dalga boyunda soğurma bandı.

5. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, UV/VIS/NIR soğurma, floresans yaşam süreleri ölçüm tekniği ile diferansiyel termal analiz, DTA, x-ışınları kırınımı, XRD, Optik mikroskop, OM ve taramalı elektron mikroskop, SEM, teknikleri kullanılarak, sentezi gerçekleştirilen Tm^{3+} katkılı $(1-x)TeO_2-xPbF_2$ yeni telürit fotonik malzemelerinin içerdiği tulyum iyonlarına PbF_2 'nin etkisiyle meydana gelen elektronik enerji seviyelerindeki iyonların geçiş olasılıkları, yaşam süreleri, kuvantum verimlerinin yanısıra; malzemenin termal, kinetik ve mikroskopik parametrelerinin incelenmesi araştırılmıştır.

Oksitli camlar arasında düşük fonon enerjili ve kızılaltı 7 μm optik spektrum bölgesine kadar iyi bir geçirgenliğe sahip telürit esaslı fotonik malzemeler, günümüzde fiber optik ve fiber lazer malzemeleri olarak üretilebilme potansiyellerine sahiptir. Telürit esaslı fotonik malzemeler mevcut oksitli camlar arasında, SiO_2 camlarına göre daha iyi fiziksel özellikler ve kristallere göre de daha kolay üretilebilme ve endüstriyel işlemlere uygun özellikler göstermektedir. Silika cam malzemelerinin dezavantajı ise, nadir toprak iyonlarıyla katkılандığında, konak malzeme içinde klastırlar (cluster) meydana getirmesindedir. Ayrıca telürit esaslı cam malzemeler, yüksek kırınım indisi, düşük erime sıcaklığı, düşük cam geçiş sıcaklığı, yüksek dielektrik sabiti, nadir toprak iyonlarıyla geniş oranda katkılanabilme özellikleri nedeniyle, son zamanlarda bilimsel ve teknolojik açıdan önem kazanmış ve üzerinde çalışılmaya başlanmıştır. Lazer cam malzemelerinin gelişmesinde, nadir toprak iyonları içindeki $4f-4f$ seviyeleri arasındaki elektronik geçiş olasılıkları, kuvantum verimi ve uyarmalı ışımaların tesir kesitleriyle yakından ilgilidir. Bu nedenle Tm^{3+} iyonu katkılı fotonik malzemeler, kızılaltı uygulamalarda büyük bir öneme sahiptir. Aynı zamanda, TeO_2 -esaslı fotonik malzemelerde meydana gelen çekirdeklenme ve kristallenmeler hakkında bilgi sahibi olmak, cam malzemelerde çekirdeklenme ve kristallenmenin istenmediği pratik uygulamalarda (optik fiberler, lazer camları) malzemenin kararlılığını belirlemek ve istenilen mikroyapıya sahip cam malzemelerin elde edilmesi açısından önemlidir.

Yapılan çalışmada, telürit fotonik malzemelerinin sentezi dört kısımda gerçekleştirilmiştir: Birinci kısımda, sabit %1.0 mol Tm^{3+} iyonu katkı, $x=0.10, 0.15, 0.17, 0.20, 0.22,$ ve 0.25 mol PbF_2 malzemelerin sentezi gerçekleştirilmiştir. İkinci kısımda, sabit kompozisyon için, $x=0.10$ mol değerinde, $y=0.2, 0.5,$ ve 1.0 mol Tm^{3+} katkı cam malzemelerin sentezi yapılmıştır. Üçüncü kısımda, Tm^{3+} katkısız durumda, $x=0.5, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ve 0.50 için cam malzemeler sentezlenmiştir.

1. $0.10, 0.15, 0.20,$ ve 0.25 mol PbF_2 içeren, %1.0 mol Tm^{3+} katkı cam malzemelerin termal özellikleri, DTA tekniği ile $10^\circ C/dak$ ısıtma hızında çalışılmış, elde edilen DTA grafiğinde, 0.10 ve 0.15 mol PbF_2 için, iki farklı kristallenme fazının birincisi $364^\circ C,$ ikincisi ise $432^\circ C$ sıcaklıklarında gözlenmiştir. 0.20 ve 0.25 mol PbF_2 için birinci kristallenme faz sıcaklıkları 338 ve $336^\circ C$ değerlerinde iken, ikinci kristallenme faz tepeleri görülmemektedir. Malzemenin erime sıcaklık değerleri, kompozisyon miktarı arttıkça azalma göstermektedir. Elde edilen cam malzemenin kararlılığının anlaşılması için, cam geçiş sıcaklığı (T_g) ile kristallenme tepesinin ilk başlangıç sıcaklığı (T_c) arasındaki farkın bilinmesi gerekmektedir. %1.0 mol katkı cam malzemelerdeki cam kararlılığı kompozisyon miktarının artışına bağlı olarak azalma göstermektedir.

2. Tulyum iyonu katkı olmayan sentezlerde, katkısız cam malzemelerde, $0.10, 0.15,$ ve 0.25 mol PbF_2 değerlerinde cam malzemelerin termal ve mikroskopik özellikleri DTA, XRD ve SEM teknikleri kullanılarak çalışılmıştır. Elde edilen DTA eğrilerinde, sadece 0.15 mol PbF_2 içeren cam malzemenin iki farklı kristallenme safhasını gösteren tepe sıcaklıkları $355^\circ C$ ve $395^\circ C$ iken, 0.10 ve 0.25 mol PbF_2 içeren cam malzemelerin birinci kristallenme safhasını gösteren tepe sıcaklıkları ise 343 ve $322^\circ C$ olarak gözlenmiştir.

3. Her üç cam malzemelerin DTA eğrileri T_g cam geçiş sıcaklığına karşılık gelen küçük bir endotermik tepe değeri göstermektedir. PbF_2 miktarı arttıkça, T_g değeri daha düşük sıcaklıklara doğru kaymaktadır. T_g ile birinci ekzotermik tepe değeri'nin başlangıçtaki kristallenme sıcaklığı T_c arasındaki fark $\Delta T=T_c-T_g$ camın kimyasal kararlılığının bir göstergesidir.

4. Elde edilen her üç kompozisyon için DTA eğrilerindeki tepe alan değerleri kullanılarak, cam malzemeyle ilgili, n ve m çekirdeklenme sayısı ve kristallenme

boyutunu belirleyen parametreler Ozawa yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Buna göre, $x=0.10$, 0.15 ve 0.25 mol PbF_2 katkılı malzemenin mikroyapısında bir boyutlu ($m=1$) bir kristal büyümesi görülürken, 0.15 mol cam malzemenin ikinci ekzotermik pik değeri ($m=2$) için 2 boyutta kristal büyümesi tespit edilmiştir.

5. Kissinger yöntemi kullanılarak, kristal yapının oluşması için gerekli kristallenme aktivasyon enerjisi $x=0.10$, 0.15 ve 0.25 mol PbF_2 kompozisyonlarının artmasına bağlı olarak 814 kJ/mol den 387 kJ/mol değerine azalma göstermiştir.

6. Cam malzemelerin mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelendi. Cam malzemeler belirli bir tepe sıcaklığının üzerinde (T_{c1}) kristallendirildi ve %5 HF ile 1 sn süreyle dağlandı. Cam malzemeler iletken hale gelmesi için yüzeyleri karbon kaplama ile kaplandı. Farklı büyütme değerlerinde alınan SEM sonuçlarında bütün malzemelerin yüzey kristallenmelerinin olduğu gözlemlendi.

7. Kristallendirilen cam malzemeler toz haline getirildikten sonra kristal fazlarının belirlenmesi için x-ışınları kırınımı ile analiz edildi. 0.10 mol katkılı cam malzemede ortorombik, γ - TeO_2 ve kübik- $PbTe_3O_7$ fazı, 0.15 mol katkılı cam malzemede birinci tepe için, $PbTe_3O_7$, α - TeO_2 ve δ - TeO_2 fazı, ikinci tepe için, kristal fazları aynı kalmakla birlikte şiddetleri değişim göstermektedir. 0.25 mol PbF_2 için elde edilen kristal fazı ise kübik $PbTe_3O_7$ ve δ - TeO_2 dir.

8. %1.0 mol Tm^{3+} katkılı cam malzemelerin $x=0.10$, 0.15 , 0.17 , 0.20 , 0.22 , ve 0.25 mol kompozisyon değerlerinde alınan soğurma spektrumlarında farklı dalga boylarında soğurma bandları gözlemlendi. Bu soğurma bandları, 3H_6 temel seviyesinden itibaren, 3H_4 , 3H_4 , 3F_3 , 3F_2 , 1G_4 bandlarıdır. Gözlenen band spektrumlarının tepe alanları, kompozisyon miktarı artmasına bağlı olarak artış göstermektedir.

9. Sabit kompozisyon değerinde $x=0.10$ mol PbF_2 için, farklı konsantrasyonlarda $y=\%$ 1.0, 0.5 ve 0.2 mol Tm^{3+} için 795-nm dalga boyunda lazer diyot ile uyarılan cam malzemelerin floresans spektrumlarının, konsantrasyona bağlı olarak değişim gösterdiği gözlemlenmiştir. Cam malzemelerin floresans spektrumlarında 1470 nm, $^3F_4 \rightarrow ^3H_4$ geçişi ve 1800-nm, $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ geçişi, dalga boylarında iki farklı ışımaya bandı gözlemlenmiştir. 1800 ve 1470-nm deki ışımalara ait elektrik dipol geçişleri şu şekilde verilir [111]:

$$S^{ed}[^3H_4 \rightarrow ^3H_6] = 0.527\Omega_2 + 0.718\Omega_4 + 0.228\Omega_6$$

ve

$$S^{cd}[^3F_4 \rightarrow ^3H_4] = 0.129\Omega_2 + 0.133\Omega_4 + 0.213\Omega_6$$

10. Sabit kompozisyon için, konsantrasyon değeri %0.2 mol den %1.0 mol değerine arttıkça, 1470-nm deki ışımının 1800-nm deki ışıma ya göre değişimi, çapraz sönüm nedeniyle azalma göstermektedir. Çapraz sönüm olayında tulyum iyonlarının birbirlerine olan mesafelerinin kısa olması nedeniyle enerji transferi gerçekleşmektedir. 1800-nm dalga boyundaki ışıma ise konsantrasyon miktarından bağımsız görünmektedir. %0.2 mol Tm^{3+} iyonu içeren malzemenin 1470-nm de fiber optik yükseltici olarak kullanılması daha uygun görülmektedir.

11. Elektrik dipol geçiş olasılıklarıyla ilgili olarak hesaplanan Judd-Ofelt şiddet parametreleri içinde Ω_2 değeri cam kompozisyonuna güçlü bir bağlılık göstermektedir ve PbF_2 miktarı arttıkça artmaktadır. Konak malzemedeki modifiye edici olarak kullanılan elemente Ω_2 değeri kuvvetli bir bağlılık göstermektedir. Ω_4 , Ω_6 değerleri ise Ω_2 değerlerine göre daha az bir değişim göstermektedir [112].

12. Cam malzemedeki modifiye edici kompozisyon miktarı arttıkça, 1470 ve 1800-nm daki iyonların yaşam süreleri azalma göstermektedir. 0.10 mol PbF_2 için 1470-nm deki ışımali yaşam süresi 0.413 ms iken 0.25 mol PbF_2 için 0.225 ms olmaktadır [113].

Sonuç olarak, 0.2 mol Tm^{3+} katkılı 0.9 TeO_2 -0.1 PbF_2 cam malzemesinin 1470 nm dalga boyunda en yüksek ışınım kuvantum verimine sahip olması nedeniyle fiber optik yükseltici olarak kullanılması elverişli görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Snitzer, E. 1961. Optical maser action of Nd³⁺ in a barium crown glass, *Physical Review Letters*, 7(12) 445-446.
- [2] Yamane, M. and Asahara, Y., 2000. *Glasses for Photonics*, Cambridge.
- [3] Özen, G., Aydınli A., , Cenk S., Sennaroğlu, A., 2003. Effect of composition on the spontaneous emission probabilities, stimulated emission cross-section and local environment of Tm³⁺ in TeO₂-WO₃, *Journal of Luminescence*, 101, 293-306.
- [4] Gun, F., 1995. *Laser Materials*, 13-16, Singapore.
- [5] Marjanovic, S., Toulouse, J., Jain H., Sandmann, C., Dierolf, V., Kortan, A.R., Kopylov, N., Ahrens, R.G., 2003. Characterization of new erbium-doped tellurite glasses and fibres, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 322, 311-318.
- [6] Yamauchi, H., Murugan, G.S., Ohishi, Y., 2005. Optical properties of Er³⁺ and Tm³⁺ ions in a tellurite glass, *Journal of Applied Physics*, 97,043505-1
- [7] Watts, R.K., Richter, H.J., 1972. Diffusion and transfer of optical excitation in YF₃:Yb,Ho, *Physical Review B*, 6, 1584-1589.
- [8] Wachtler, M., Speghini, A., Gatterer, K., Fritzer, H.P., Ajo, D., Betinelli, M., 1998. Optical properties of rare-earth ions in lead germanate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81(8), 2045-52.
- [9] Xu S., Wang G., Zhang J., Dai S., Hu L., Jiang Z., 2004. Composition dependent upconversion of Er³⁺-doped PbF₂-TeO₂ glasses, *Journal of Non Cryst-Solids*, 336, 230-233.
- [10] Özen, G., Demirata, B., Öveçoğlu, M.L., 2001. Effect of composition on the thermal properties and spontaneous emission probabilities of Tm³⁺ -doped TeO₂-LiCl glass, *Journal of Mater. Res.* 16, 1381-1388.
- [11] Layne, C.B., Londermilk, W.H., Weber, M.J., 1977. Multiphonon relaxation of rare earth ions in oxide glasses, *Physical Review B*, 16(1), 10-20.
- [12] Stanworth, J.E., 1952. Tellurite glasses., *Nature*, 169, 581-582.

- [13] Ulrich, D.R., 1964. *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 595.
- [14] Wang, J.S., Snitzer, E., Vogel, E.M., Sigel, G.H., 1994. 1.47 1.88 and 2.8 μm emissions of Tm^{3+} and Tm^{3+} - Ho^{3+} -codoped tellurite glasses, *Journal of Luminescence*, **60-61**, 145-149.
- [15] Wang, J.S., Vogel, E.M., Snitzer, E., 1994. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices, *Optical Materials*, **3**, 187-203.
- [16] Kim, S.H., Yoko, T., 1995. Nonlinear optical properties of TeO_2 -based glasses: MO_x - TeO_2 (M=Sc, Ti, V, Nb, Mo, Ta, and W) binary glasses., *J. Am. Ceram. Soc.*, **78(4)**, 1061-1065.
- [17] Li, J., Sun, Z., Zhu, X., Zeng, H., Xu, Z., Wang, Z., Lin, J., Huang, W., Armstrong, R.S., Lay, P.A., 2004, Optical bistability for ZnO - Nb_2O_5 - TeO_2 glasses, *Optical Materials*, **25**, 401-405.
- [18] Charton P., Armand P., 2004, X-ray absorption and Raman characterization of TeO_2 - Ga_2O_3 Glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **333**, 307-315.
- [19] Wang, G., Zhang, J., Dai, S., Wen, L., Yang, J., Jiang, Z., 2005, Structural investigation on TeO_2 - BiCl_3 glassy system, *Journal of Molecular Structure*, **750**, 1-6.
- [20] Wang, G., Zhang, J., Dai, S., Wen, L., Yang, J., Jiang, Z., 2005, Thermal analyses, spectral characterization and structural interpretation of Yb^{3+} doped TeO_2 - ZnO - ZnCl_2 glasses, *Physics Letters A*, **341**, 285-290.
- [21] Sekiya, T., Mochida, N., Ogawa, S., 1994, Structural study of WO_3 - TeO_2 glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **176**, 105-115.
- [22] Mattarelli, M., Chiappini, A., Montagna, M., Martucci, A., Ribaud, A., Guglielmi, M., Ferrari, M., Chiasera, A., 2005, Optical spectroscopy of TeO_2 - GeO_2 glasses activated with Er^{3+} and Tm^{3+} ions, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **351**, 1759-1763.
- [23] Takabe, H., Nageno, Y., Morinaga, K., 1994. Effect network modifier on spontaneous emission probabilities of Er^{3+} in oxide glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, **77(8)**, 2132.
- [24] Kabalci I., Özen G., Öveçoğlu M.L., Kurt A., Demirbaş U., Sennaroğlu A., 2005. Luminescence properties and thermal analysis of Tm^{3+} : TeO_2 - PbF_2 glasses, *NATO ASI, Scottish University Summer School in Physics St Andrews*, (Poster), St Andrews, England, August 14-26.

- [25] **Jackson, S.D.**, 2004. Cross relaxation and energy transfer upconversion processes relevant to the functioning of 2 μm Tm^{3+} -doped silica fibre lasers, *Optics Communications*, **230**, 197-203.
- [26] **Kadono, K., Yazawa, T., Shojiya, M., Kawamoto, Y.**, 2000. Judd-Ofelt analysis and luminescence property of Tm^{3+} in $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-La}_2\text{S}_3$ glasses, *Journal Of Non-Crystalline Solids*, **274**, 75-80.
- [27] **Yamauchi, H., Murugan, G.S., Ohishi, Y.**, 2005. Optical properties of Er^{3+} and Tm^{3+} ions in a tellurite glass, *Journal of Applied Physics*, **97**, 043505.
- [28] **Balda, R., Lacha, L.M., Fernandez, J., Fernandez-Navarro, J.M.**, 2005. Optical spectroscopy of Tm^{3+} ions in $\text{GeO}_2\text{-PbO-Nb}_2\text{O}_5$ glasses, *Optical Materials*, (In press).
- [29] **Atkins, P.W.**, 1998. *Physical Chemistry*, University of Oxford, Oxford.
- [30] **Cotton, S.**, 1991. Lanthanides and actinides, Oxford University press, New York.
- [31] **Kabalci, I., Özen, G., Kurt, A., Demirbaş, U., Sennaroğlu, A.**, 2004. Spectroscopic properties of Tm^{3+} : $\text{TeO}_2\text{-PbF}_2$ glasses in the near infrared., *Proc. SPIE*, Vol. **5460**, September 24, 195-203.
- [32] **Sennaroğlu, A., Kabalci, I., Kurt, A., Demirbaş, U., Özen, G.**, 2006. Spectroscopic properties of Tm^{3+} : $\text{TeO}_2\text{-PbF}_2$ glasses in the near infrared, *Journal of Luminescence*, **116**, 79-86.
- [33] **Taylor, E., Ng, L.N., Sessions, N.P.**, 2002. Spectroscopic of Tm^{3+} -doped tellurite glasses for 1470 nm fiber amplifier, *Journal of Applied Physics*, **92-I**, 112-117.
- [34] **Kim, S.H., Yoko, T.**, 1995. Nonlinear optical properties of TeO_2 -based glasses: $\text{MO}_x\text{-TeO}_2$ ($\text{M}=\text{Sc, Ti, V, Nb, Mo, Ta, and W}$) binary glasses., *J. Am. Ceram. Soc.*, **78(4)**, 1061-1065.
- [35] **Weber, M.J.**, 1971. Luminescence decay by energy migration and transfer: Observation of diffusion-limited relaxation, *Physical Review B*, **4(9)**, 2932-2939.
- [36] **Spector, N., Reisfeld, R., Boehm, L.**, 1977. Eigenstates and radiative transition probabilities for Tm^{3+} ($4f^{12}$) in phosphate and tellurite glasses, *Chemical Physics Letter*, **1**, 49-53.
- [37] **Blanchandin, S., Marchet, P., Thomas, P., Champarnaud-Mesjard, J.C., Frit, B.**, 1999. New investigations within the $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ system:

phase equilibrium diagram and glass crystallization, *Journal of Materials Science*, **34**, 4285-4292.

- [38] **El-Damrawi, G.**, 2000. Transport behaviour of PbO-PbF₂-TeO₂ glasses, *Phys. Stat. Sol.*, **177**, 385-392.
- [39] **Sekiya T., Mochida, N., Ohsushi, A., Tonokawa, M.**, 1992, Raman spectra of MO_{1/2}-TeO₂ (M=Li,Na, K, Rb, Cs, and Tl) glasses, *Journal of the Non-Crystalline Solids*, **144**,128, 128-144.
- [40] **Silva, M.A.P., Briois V., Poulain, M., Messaddeq, Y., Ribeiro, S.J.L.**, 2003. SiO₂-PbF₂-CdF₂ glasses and glass ceramics, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **64**, 95-105.
- [41] **Silva, M.A.P., Messaddeq, Y., Briois, V., Poulain, M., Villain, F., Ribeiro, S.J:L.**, 2002. Synthesis and structural investigations on TeO₂-PbF₂-CdF₂ glasses and transparent glass-ceramics, *Journal of Physics Chemistry of Solids*, **63**, 605-612.
- [42] **El-Mallawany, R.**, 2002. Tellurite glasses handbook, CRC Press., Boca Raton.
- [43] **Weber, M.J.**,1961. Probabilities for radiative and nonradiative decay Er³⁺ in LaF₃, *Physical Review*, **157(2)**, 262-272.
- [44] **Özsoy, S.**, 2001. *Fiber Optik*, İstanbul.
- [45] **Silva, M.A.P., Briois, V., Poulain, M., Messaddeq, Y., Ribeiro, S.J.L.**, 2003. SiO₂-PbF₂-CdF₂ glasses and glass ceramics, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **64**, 95-105
- [46] **Brock, W.H.**, 1993. The Norton History of chemistry, 1st ed. W.W. Norton and Company.
- [47] **Digonaet, M.J.F.**, 1993. Rare-Earth Doped fiber lasers and amplifiers, New York, 25.
- [48] **Xu, S., Wang, G., Zhang, J., Dai, S., Hu, L., Jiang, Z.**, 2004. Composition dependent upconversion of Er³⁺-doped PbF₂-TeO₂ glasses, *Journal of Non Cryst-Solids*, **336**, 230-233.
- [49] **Malta, O.L., Carlos, L.D.**, 2003. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials, *Quim. Nova*. Vol. **26**, 889-895.
- [50] **Saleh, B.E.A., Teich, M.C.**, 1991. Fundamental of Photonics A Wiley-Interscience Publication, NewYork.
- [51] **Judd, B.R.**, 1962. Optical absorption intensities of rare-earth ions, *Physical Review.*, **127**, pp.750-761.

- [52] **Ofelt, G.S.**, 1962. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, *The Journal of Chemical Physics.*, **37**, pp.511-520.
- [53] **Kaminskii, A.A.**, 1990. *Laser Crystals*, Chapter 4, Springer-Verlag, Berlin.
- [54] **Bowlby, B.E., Di Bartolo, B.**, 2002. Applications of the Judd-Ofelt theory to the praseodymium ion in laser solids, *Journal of Luminescence*, **100**, 131-139.
- [55] **Han, Y.S., Heo, J., Shin, Y.B.**, 2003. Cross relaxation mechanism among Tm^{3+} ions in $Ge_{30}Ga_2As_6S_{62}$ glass, *Journal of Non Cryst-Solids*, **316**, 302-308.
- [56] **Yokota, M., Tanimoto, O.**, 1967. Effects of diffusion on energy transfer by resonance, *Journal of the Physical Society of Japan*, **22**(3), 779-784.
- [57] **Sennaroğlu, A., Kurt, A., Özen, G.**, 2004. Effects of cross relaxation on the 1470 and 1800 nm emissions in $Tm^{3+}:TeO_2-CdCl_2$ glass, *J.Phys.:Condens. Matter* **16**, 2471-2478.
- [58] **Yeh, D.C., Petrin, R.R., Sibley, W.A., Madigou, V., Adam, J.L., Suscavage, M.J.**, 1989. Energy transfer between Er^{3+} and Tm^{3+} ions in a barium fluoride-thorium fluoride glass, *Physical Rev. B*, **39**, 80-90.
- [59] **Walsh, B.M., Barnes, N.P., Di Bartolo, B.**, 1997. On the distribution of energy between Tm^3F_4 and Ho^5I_7 manifolds in Tm-sensitized Ho luminescence, *Journal of Luminescence*, **75**, 89-98.
- [60] **Richardson, L.J., Bonner, C.E., Lewis, J., Loutss, G.B., Rodriguez, W.J., Walsh, B.M.**, 2004. Temperature dependence on the cross-relaxation rates in Tm^{3+} doped strontium fluorapatite, *Journal of Luminescence*, **109**, 129-133.
- [61] **Camargo, A.S.S. de., Oliveira, S.L., Sousa, D.F., Nunes, L.A.O., Hewak, D.W.**, 2002. Spectroscopic properties and energy transfer parameters of Tm^{3+} ions in gallium lanthanum sulfide glass, *J.Phys.: Cond. Matt.*, **14**, 9495-9505.
- [62] **Streekanth-Chakradhar, R.P., Ramwsh, K.P., Rao, J.L., Ramakrishna, R.J.**, 2003. Mixed alkali effect in borate glasses-EPR and optical absorption studies in $xNa_2O-(3-x)K_2O-70B_2O_3$ glasses doped with Mn^{2+} , *J. Physics and Chemistry of Solids*, **64**, 641-650.
- [63] **Prakash, G.V., Narayana-Rao, D., Bhatnagar, A.K.**, 2001. Linear optical properties of niobium-based tellurite glasses, *Solid State Communication*, **119**, 39-44.

- [64] **Davis E., Mott N.**, 1970. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors., *Philos. Mag.*, **22**, 903.
- [65] **Matusita, K., Komatsu, T., Yokota, R.**, 1984. Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials, *Journal of Materials Science*, **19**, 291-296.
- [66] **Matusita, K., Sakka, S.**, 1980. Kinetics study on crystallization of glass by differential thermal analysis-criterion on application of Kissinger plot, *Journal of Non-Cryst. Solids*, **38-39**, 741-746.
- [67] **Öveçoğlu, M.L. Özen, G. Demirata, B. Genç, A.**, 2001. Microstructural characterization and crystallization kinetics of (1-x)TeO₂-xLiCl (x=0.6-0.4 mol) glasses, *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 177-183.
- [68] **Cenk, S., Demirata, B., Öveçoğlu, M.L., Özen, G.**, 2001. Thermal properties and optical transition probabilities of Tm³⁺ doped TeO₂-WO₃ glass, *Spectrochimica Acta Part A*, **57**, 2367-2372.
- [69] **Erol, M., Küçükbayrak, S., Meriçboyu, A.E., Öveçoğlu, M.L.**, 2001. Crystallization behaviour of glasses produced from fly ash, *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 2835-2841.
- [70] **Jain, R., Saxena, N.S., Bhandari, D., Sharna, S.K., Rao, K.V.R.**, 2001. Crystallization kinetics of Cu_xTi_{100-x}(x=43, 40 and 53) glasses, *Physica B*, **301**, 241-348.
- [71] **Kabalci, I., Özen, G., Öveçoğlu, M.L.**, 2004. Structural properties and crystallization kinetics of TeO₂-PbF₂ glass, *VIII. ULUSAL SIVİHAL FİZİĞİ SEMPOZYUMU*, İstanbul, Eylül 24-26.
- [72] **Hatakeyama, T., Quinn, F.X.**, 1995, Thermal Analysis, JOHN WILEY&SONS, Chichester.
- [73] **Dood, J.W. Tonge, K.H. Currel B.R.**, 1987. Thermal Methods, JOHN WILEY&SONS, Chichester.
- [74] **Cenk, S.**, 2002. Tulum iyonu ile katkılanmış telüryüm tungsten oksit camların optik özellikleri, termal analizi ve mikroyapı karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [75] **Donald, I.W.**, 1995. The crystallization kinetics of a glass based on the cordierite composition studied by DTA and DSC, *Journal of Materials Science*, **30**, 904-915.
- [76] **Byrne, J. G.**, 1965. Recovery, Recrystallization and Grain Growth, The Macmillan Co., New York.
- [77] **Reed-Hill, R. E.**, 1973. Physical Metallurgy Principles, pp. 267-325, Litton Educational Publishing, New York.
- [78] **Askeland, D. R.**, 1990. The Science and Engineering of Materials, pp. 186-217, Chapman and Hall, London.
- [79] **Avner, S. H.**, 1974. Introduction to Physical Metallurgy, pp. 129-147, McGraw-Hill Book Company, New York.
- [80] **Cheng, K., Wan, J., Liang, K.**, 1999. Differential thermal analysis on the crystallization kinetics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82(5)** 1212-1216.
- [81] **Jain, R., Saxena, N.S., Bhandari, D., Sharma, S.K., Rao, K.V.R.**, 2001. Crystallization kinetics of $\text{Cu}_x\text{Ti}_{100-x}$ ($x=43, 50$, and 53) glasses, *Physica B*, **301**, 341-348.
- [82] **Kowada, Y., Morimoto, K., Adachi, H., Tatsumisago, M., Minami, T.**, 1996. Electronic states of binary tellurite glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **196**, 1204-209.
- [83] **Avramov, I., Guinev, G., Rodrigues, A.C.M.**, 2000. Thermal analysis of $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **271**, 12-17.
- [84] **Dimitriev, Y.B., Bursukova, M.A., Kashchieva, E.P.**, 1997. Short range order in $\text{TeO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses, *Journal of Materials Science Letters*, **16**, 1622-1624.
- [85] **Cheng, K.**, 1999. Determining crystallization kinetic parameters of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass from derivative differential thermal analysis curves, *Materials Science and Engineering*, **B60**, 194-199.
- [86] **Omar, M.A.**, 1993, Elementary Solid State Physics, Addison Wesley Longman, Reading.
- [87] **Pan, A., Ghosh, A.**, 1999-II. Activation energy and conductivity relaxation of sodium tellurite glasses, *Physical Review B*, **59(2)**, 899-904.
- [88] **Wilson, J., Hawkes, J.F.B.**, 2000. Optoelektronik, Çev.İ.Okur, Adapazarı.

- [89] **Powder Diffraction File**, Card no. 42-1365, 1992. Database Edition, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Swathmore, PA, U. S. A.
- [90] **Powder Diffraction File**, Card no. 37-1392, 1992. Database Edition, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Swathmore, PA, U. S. A.
- [91] **Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin P., Joy D.C., Romig A.D., Lyman C.E., Fiori C., Lifshin E.**, 1992. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, NewYork, **69**,115.
- [92] **Holt, D.B., Muir, M.D., Grant, P.R., Boswara, I.M.**, 1974, Quantitative Scanning Electron Microscopy, Academic Press, London.
- [93] **Hearle, J.W.S., Sparrow, J.T., Cross, P.M.**, 1972, The use of the Scanning Electron Microscopy, Pergamen Press Ltd., Oxford.
- [94] **Speyer, R.F.**, 1994. Thermal analysis of materials, New York.
- [95] **Kabalci, I., Özen, G., Öveçoğlu, M.L.**, 2005. Thermal analysis and microstructural characterization of $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$ glasses, *23th International Physics Congress*, Turkish Physical Society, Mugla, Turkiye, September 13-16.
- [96] **Öveçoğlu, M.L., Kabalci, I., Öz, B., Özen, G.**, 2005. Crystallization kinetics of $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$ ($x=0.15$, and 0.25 mol%) glasses, *Proceedings, IX Conference of the European Ceramic Society*, Portoroz, Slovenia, June 19-23.
- [97] **Kashchieva, E.P., Dimitriev, Y.B.**, 1997. Unusual immiscibility in tellurite glasses, *J.Am. Ceram. Soc.* **80(6)** 1588-1590.
- [98] **Ozawa, T.**, 1971. Kinetics of non-isothermal crystallization., *Polymer*, **12**, 150-158.
- [99] **Kissinger, H.E.**, 1957. Reaction kinetics in different thermal analysis., *Anal. Chem.*, **29**, 1702-1706.
- [100] **Komatsu, T., Noguchi, T., Benino, Y.**, 1997. Heat capacity changes and structural relaxation at glass transition in mixed-alkali tellurite glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **222**, 206-211.
- [101] **Kabalci, I., Özen, G., and Sennaroğlu, A.**, 2006. Radiative lifetime and Quantum efficiency of Tm^{3+} -doped $\text{TeO}_2\text{-PbF}_2$ glasses, *IX. ULUSAL SIVIHAL FİZİĞİ SEMPOZYUMU*, İstanbul, Eylül 24-26.

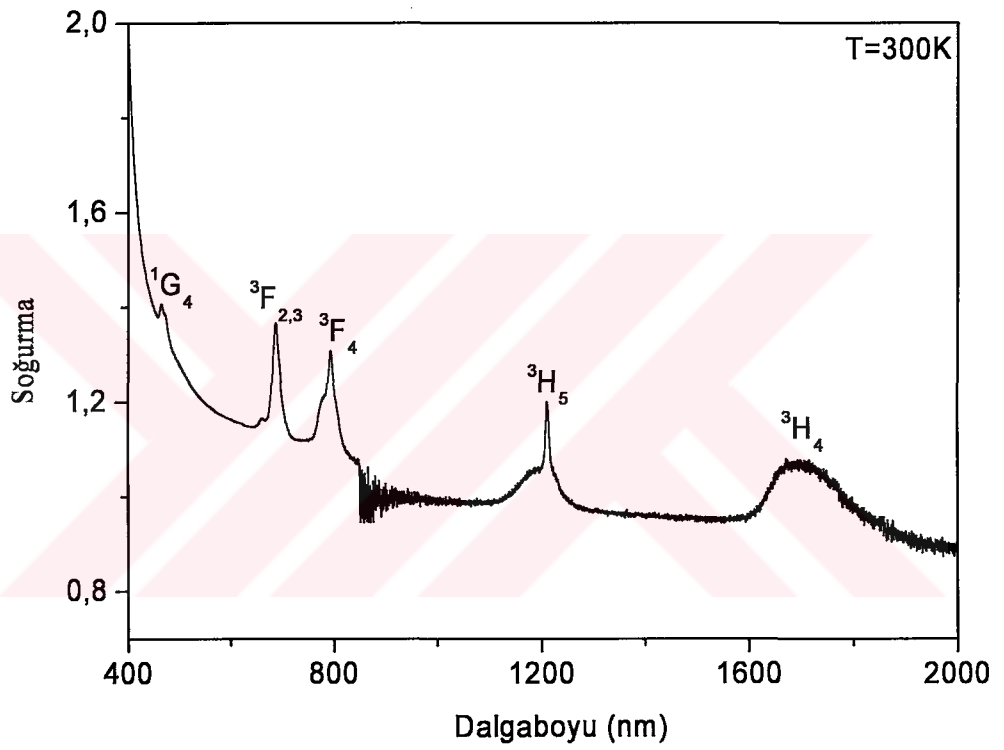
- [102] **Zhao, H., Zhou, W., Li, Y., Wu, J.**, 2002. Nucleation and Crystallization of a Lead Halide Phosphate Glass by Differential thermal Analysis, *Journal of Am. Ceram. Soc.*, **85(4)**, 903-908.
- [103] **Li, W., Mitchell, B.S.**, 1999. Nucleation and crystallization in calcium aluminate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **255**, 199-207.
- [104] **Xu, X., Ray, C.S., Day, D.E.**, 1991. Nucleation and Crystallization of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.2\text{CaO} \cdot 0.3\text{SiO}_2$ Glass by Differential Thermal Analysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74(5)**, 909-914.
- [105] **Karamanov, A., Pelino, M.**, 2001. Influence of the nucleation time-lag on the activation energy in non-isothermal crystallization, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **290**, 173-179.
- [106] **Tanebe, S., Ohyagi, T., Todoroki, S., Hanada, T., Soga, N.**, 1993. Relation between the Ω_6 intensity parameter of Er^{3+} ions and the ^{151}Eu isomer shift in oxide glasses, *Journal of Applied Phys.*, **73(12)**, 8451-8454.
- [107] **Tanaka, K., Hirao, K., Kashima, K., Benino, Y., Soga, N.**, 1997, *Phys. Chem. Glasses*, **38**, p.87.
- [108] **Tanebe, S.**, 1999. Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **259**, 1-9.
- [109] **Tanabe, S.**, 2002. Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication, *C.R. Chimie*, vol. **5**, 815-824.
- [110] **Kabalci, I., Özen G., Öveçoğlu, M.L., Sennaroğlu, A.**, 2005. Thermal study and linear optical properties of $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$ ($x=0.10, 0.15$ and 0.25 mol) glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, (Baskıda).
- [111] **Kabalci, I., Özen, G., Kurt A., Sennaroğlu, A.**, 2004. Composition dependence of the intensity parameters in $\text{TeO}_2\text{-PbF}_2\text{:Tm}^{3+}$ glasses, *MRS (Material Research Society)*, Proc. Volume 829, Boston, USA, December 3.
- [112] **Özen G., Kabalci I., Sennaroğlu A., Kurt A., John M. J.M., Chen X., Forte F., and DiBartolo B.**, 2004. Effect of the local structure on the spontaneous and stimulated emission probabilities of Tm^{3+} in $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ glass, *MRS (Material Research Society)*, Proc. Volume 848, Boston, USA, December 3.

- [113] **Kabalci, I., Özen, G., Kurt A., Demirbas, U., Sennaroğlu, A., 2003.** Tm⁺³ Katkili (1-x) TeO₂-(x)PbF₂ Camlarının Yakın-Kızılaltı Bölgesindeki Spektroskopik Özellikleri, (Poster presentation at *5th Turkish Workshop on Electro-Optics and Photonics*, Middle East Technical University (METU), Ankara, Turkey, Aralık12.



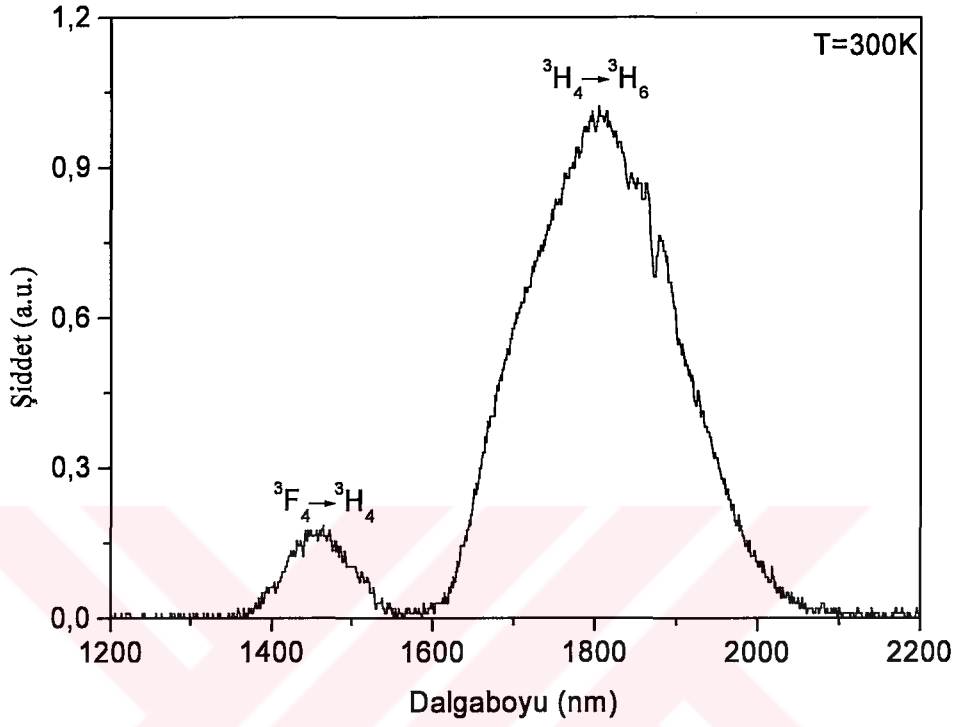
EKLER

EK-A : SOĞURMA SPEKTRUMLARI



Şekil A.1 : 0.85TeO₂-0.15PbF₂ camı için 400-2000 nm dalga boyunda %1.0 mol Tm³⁺ iyonunun soğurma bandının kompozisyona bağımlılığı.

EK-B : FLORESANS SPEKTRUMLARI



Şekil B.1 : Dalgaboyuna bağlı olarak 0.90TeO₂-0.10PbF₂ camı için %1.0 mol Tm³⁺ iyonunun ölçülen salınım şiddeti.

EK-C: OPTİK SPEKTRUM ÖLÇÜMÜ SONUÇLARI

Tablo C.1: Tm^{3+} iyonunun $0.9TeO_2-0.1PbF_2$ camındaki ışımali geçiş olasılıkları, A_{ed} , ışımali yaşam süreleri, $\tau_R(ms)$, ve dallanma oranları, β değerleri.

Geçişler	Ortalama frekans (cm^{-1})	$A_{ed}(s^{-1})$	$\tau_R(ms)$	β
(a) $0.9TeO_2-$ $0.1PbF_2$				
$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	21598.3	1388.54	0.378	0.525
3H_4	15774.8	305.503		0.115
3H_5	9018.07	412.772		0.156
3F_4	8935.24	398.515		0.151
3F_3	7126.49	115.275		0.043
3F_2	6428.37	25.056		0.009
$^3F_2 \rightarrow ^3H_6$	15169.9	1329.49	0.457	0.607
3H_4	9346.47	821.444		0.375
3H_5	2589.7	21.3523		0.009
3F_4	2506.87	17.6414		0.008
$^3F_3 \rightarrow ^3H_6$	14471.8	2382.7	0.410	0.976
3H_4	8648.35	57.6674		0.024
3H_5	1891.58	0.000894128		0
$^3F_4 \rightarrow ^3H_6$	12663	0.000205122	0.472	0.814
3H_4	6839.6	150.107		0.061
3H_5	82.8378	1966.24		0
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	5823.43	299.143	3.342	0.124

Tablo C.2: Tm³⁺ iyonunun 0.85TeO₂-0.15PbF₂ camındaki ışıklı geçiş olasılıkları, A_{ed}, ışıklı yaşam süreleri, τ_R(ms), ve dallanma oranları, β değerleri.

Geçişler	Ortalama frekans (cm ⁻¹)	A _{ed} (s ⁻¹)	τ _R (ms)	β
(b) 0.85TeO ₂ - 0.15PbF ₂				
¹ G ₄ → ³ H ₆	21565.7	1544.6	0.306	0.472021
³ H ₄	15901.2	227.306		0.0694636
³ H ₅	13441.5	1027.61		0.314031
³ F ₄	9009.16	370.275		0.113154
³ F ₃	7093.89	80.7696		0.0246827
³ F ₂	6391.16	21.754		0.00664789
³ F ₂ → ³ H ₆	15174.5	819.417	0.471	0.386727
³ H ₄	9510.07	1047.06		0.494163
³ H ₅	7050.37	229.143		0.108145
³ F ₄	2618	23.2322	0.541	0.0109646
³ F ₃ → ³ H ₆	14471.8	1644.22		0.889742
³ H ₄	8807.34	37.2121		0.0201367
³ H ₅	6347.64	166.543		0.0901216
³ F ₄ → ³ H ₆	12556.5	31.4896	0.519	0.783291
³ H ₄	6892.07	149.242		0.0669912
³ H ₅	4432.37	1745.01		0.0141349
³ H ₄ → ³ H ₆	5664.44	302.049	3.310	0.135582

Tablo C.3: Tm^{3+} iyonunun $0.83TeO_2-0.17PbF_2$ camındaki ışıklı geçiş olasılıkları, A_{ed} , ışıklı yaşam süreleri, $\tau_R(ms)$, ve dallanma oranları, β değerleri.

Geçişler	Ortalama frekans (cm^{-1})	$A_{ed}(s^{-1})$	$\tau_R(ms)$	β
(b)0.83TeO ₂ - 0.17PbF ₂				
$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	21528.5	2342.16	0.195	0.455853
3H_4	15904.9	352.229		0.068554
3H_5	13113.9	1638.72		0.318942
3F_4	8994.06	642.039		0.12496
3F_3	7248.93	134.01		0.0260823
3F_2	6406.8	28.8186		0.00560894
$^3F_2 \rightarrow ^3H_6$	15121.7	1372.82	0.288	0.394915
3H_4	9498.07	1807.87		0.520065
3H_5	6707.05	258.381		0.0743277
3F_4	2587.26	37.1703		0.0106927
$^3F_3 \rightarrow ^3H_6$	14279.6	2407.74	0.371	0.894016
3H_4	8655.93	63.6237		0.0236241
3H_5	5864.92	221.81		0.0823601
$^3F_4 \rightarrow ^3H_6$	12534.5	27.7068	0.314	0.800265
3H_4	6910.81	242.066		0.0664051
3H_5	4119.79	2917.2		0.00760071
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	5623.66	458.321	2.182	0.12573

Tablo C.4: Tm³⁺ iyonunun 0.80TeO₂-0.20PbF₂ camındaki ışıklı geçiş olasılıkları, A_{ed}, ışıklı yaşam süreleri, τ_R(ms), ve dallanma oranları, β değerleri.

Geçişler	Ortalama frekans (cm ⁻¹)	A _{ed} (s ⁻¹)	τ _R (ms)	β
(b)0.80TeO ₂ - 0.20PbF ₂				
¹ G ₄ → ³ H ₆	21450	3176.17	0.151	0.478596
³ H ₄	15748	403.17		0.060751
³ H ₅	13004	2037.25		0.306979
³ F ₄	8866	842.448		0.126943
³ F ₃	7084	146.275		0.0220412
³ F ₂	6259	31.1215		0.0046895
³ F ₂ → ³ H ₆	15190	1603.87	0.217	0.348378
³ H ₄	9489	2649.3		0.57546
³ H ₅	6744	296.179		0.0643336
³ F ₄	2607	54.4537		0.011828
³ F ₃ → ³ H ₆	14365	2732.51	0.319	0.872636
³ H ₄	8664	73.4134		0.0234448
³ H ₅	5919	325.404		0.103919
³ F ₄ → ³ H ₆	12583.4	30.1241	0.231	0.7978
³ H ₄	6881.79	322.41		0.0646094
³ H ₅	4137.42	3981.13		0.00603672
³ H ₄ → ³ H ₆	5701.58	656.473	1.523	0.131554

Tablo C.5: Tm³⁺ iyonunun 0.78TeO₂-0.22PbF₂ camındaki ışımalı geçiş olasılıkları, A_{ed}, ışımalı yaşam süreleri, τ_R(ms), ve dallanma oranları, β değerleri.

Geçişler	Ortalama frekans (cm ⁻¹)	A _{ed} (s ⁻¹)	τ _R (ms)	β
(b)0.78TeO ₂ - 0.22PbF ₂				
¹ G ₄ → ³ H ₆	21514	2311.04	0.192	0.443936
³ H ₄	15899	370.125		0.0710985
³ H ₅	13206	1748.66		0.335906
³ F ₄	8801	612.885		0.117731
³ F ₃	7132	134.775		0.0258893
³ F ₂	6333	28.3198		0.00544003
³ F ₂ → ³ H ₆	15181	1500.09	0.273	0.410304
³ H ₄	9566	1821.94		0.498337
³ H ₅	6873	302.09		0.0826278
³ F ₄	2468	31.9201		0.0087308
³ F ₃ → ³ H ₆	14382	2656.91	0.333	0.886331
³ H ₄	8767	74.1162		0.0247247
³ H ₅	6073	266.625		0.0889447
³ F ₄ → ³ H ₆	12712	33.4877	0.294	0.804973
³ H ₄	7097	264.316		0.0687134
³ H ₅	4404	3096.45		0.00870568
³ H ₄ → ³ H ₆	5615	452.396	2.210	0.117608

Tablo C.6: Tm^{3+} iyonunun $0.75TeO_2-0.25PbF_2$ camındaki ışımalı geçiş olasılıkları, A_{ed} , ışımalı yaşam süreleri, $\tau_R(ms)$, ve dallanma oranları, β değerleri.

Geçişler	Ortalama frekans (cm^{-1})	$A_{ed}(s^{-1})$	$\tau_R(ms)$	β
(b)0.75TeO ₂ - 0.25PbF ₂				
$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	21470	2384.94	0.195	0.465834
3H_4	15765	323.656		0.0632175
3H_5	13364	1662.9		0.324802
3F_4	8842	606.806		0.118523
3F_3	7029	114.695		0.0224027
3F_2	6293	26.7274		0.00522048
$^3F_2 \rightarrow ^3H_6$	15176	1264.94	0.288	0.364911
3H_4	9472	1859.72		0.536492
3H_5	7070	305.122		0.0880217
3F_4	2548	36.6593		0.0105755
$^3F_3 \rightarrow ^3H_6$	14440	2295.83	0.376	0.863411
3H_4	8735	58.7036		0.0220772
3H_5	6334	304.488		0.114512
$^3F_4 \rightarrow ^3H_6$	12627	36.6914	0.308	0.793689
3H_4	6923	244.422		0.065419
3H_5	4521	2965.42		0.00982037
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	5704	489.715	2.042	0.131071

Ek-D

Tablo D.1: Deneysel Malzemelerin özellikleri

	TeO ₂	PbF ₂	Tm ₂ O ₃					
	X=10	X=15	X=17	X=20	X=22	X=25	X=10, y=0.5	X=10, y=0.2
Cam Bileşeni	90TeO ₂ - 10PbF ₂	85TeO ₂ - 15PbF ₂	83TeO ₂ - 17PbF ₂	80TeO ₂ - 20PbF ₂	78TeO ₂ - 22PbF ₂	75TeO ₂ - 25PbF ₂	90TeO ₂ - 10PbF ₂	90TeO ₂ - 10PbF ₂
Kodu	TPF2- Tm4	TPF6- Tm4	TPF7- Tm4	TPF5- Tm4	TPF8- Tm4	TPF3- Tm4	TPF2- Tm5	TPF2- Tm2
Tm ₂ O ₃ , mol%	1	1	1	1	1	1	0,5	0,2
Hesaplanan TeO ₂ , g	3,3401	3,0778	5,2093	2,8283	4,7806	2,5901	3,3781	3,401
Ölçülen TeO ₂ , g	3,3402	3,0774	5,2086	2,829	4,7807	2,591	3,3792	3,4018
Hesaplanan PbF ₂ , g	0,57	0,8344	1,6391	1,0863	2,0713	1,3264	0,5765	0,5804
Ölçülen PbF ₂ , g	0,5702	0,8406	1,6484	1,0882	2,0704	1,3275	0,5766	0,5802
Hesaplanan Tm ₂ O ₃ , g	0,0897	0,0875	0,1514	0,0854	0,1479	0,0834	0,0453	0,0183
Ölçülen Tm ₂ O ₃ , g	0,0896	0,082	0,1512	0,0826	0,1478	0,0815	0,045	0,018
Total, g	4	4	7	4	7	4	4	4
Pt, Kroze, g	25,004	24,9974	24,9404	24,9985	24,9307	25,0046	24,9827	25,0223
Erieme sıcaklığı, °C	800	800	800	800	800	800	800	800
Bekleme süresi, dak	60	60	60	60	60	60	60	60
n, mol	2,0928	1,9285	3,264	1,7721	2,9954	1,6229	2,1166	2,131
Eritme sayısı	2	2	2	2	2	2	2	2
Tavlama sıcaklığı, °C	285	285	250	285	250	275	250	250
Tavlama süresi, dak	40	40	60	40	60	40	120	120
Kalınlık, mm	1,53	1,036	0,71	0,55	0,82	0,8	1,65	0,72
T _g , °C	310	305		297		288	281	302
T _m , °C	485	528		499		499	522	518
Kırılma indisi	2,057	2,057	2,057	2,057	2,057	2,057	2,057	2,057
TeO ₂ Aldrich	99.999%, pure	99.999%, pure	99.999%, pure	99.999%, pure	99.999%, pure	99.999%, pure	99.999%, pure	99.999%, pure
PbF ₂ Aldrich	99+%, pure	99+%, pure	99+%, pure	99+%, pure	99+%, pure	99+%, pure	99+%, pure	99+%, pure
Tm ₂ O ₃ Sigma	99.9%, pure	99.9%, pure	99.9%, pure	99.9%, pure	99.9%, pure	99.9%, pure	99.9%, pure	99.9%, pure

EKE: Enerji Seviyeleri



S. Häfner, in S. P. Sinha (ed.), *Symmetry and Properties of the Lanthanides*, Reidel, Dordrecht, 1983.

ÖZGEÇMİŞ

1972 Kahramanmaraş-Andırın doğumlu. İlk, orta ve lise eğitimini Kahramanmaraş'ta tamamladı. 1987 yılında Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi – Fizik Bölümüne girdi. 1991 yılında Fizik Bölümünden başarıyla mezun oldu. 1991–93 yıllarında Adıyaman - Kahta Lisesi'nde Fizik öğretmeni olarak görev yaptı. 1994–1997 yılları arasında Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim dalında Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 1997–1998 yıllarında Gebze-Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü'nde Doktora eğitimine devam etti. 1999 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim dalında Doktora eğitimine başladı. Halen, çalışmaları, FT-IR ve Raman spektroskopisi, yeni-lazer-malzemelerinin sentezi ve spektroskopik olarak araştırılması üzerine devam etmektedir.

