

## NaCl ve KCl Alkali Halojen Tuzlarının Isısal Uyarımlı Depolarizasyon Akım Eğrilerinden Aktivasyon Enerjilerinin Tayini

Haziret DURMUŞ<sup>1</sup>, Haldun KARABIYIK<sup>1</sup>

**Özet:**Bu çalışmada, NaCl ve KCl Alkali halojenür tuzlarının basınç altında oluşturulan polikristal pelet numunelerin Isısal Uyarımlı Depolarizasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Isısal uyarılma ile numune uçlarında oluşan depolarizasyon akım eğrilerinden E aktivasyon enerjileri değişik araştırmacılar tarafından pik şekli yöntemi için verilen bağıntılar yardımıyla hesaplanmıştır. Bu E değerlerine bağlı olarak da frekans faktörü  $s$  belirlenmiştir. Bulunan bu E ve  $s$  değerleri, literatürde verilen değerleri ile karşılaştırıldığında görülen farkın, deneyde kullanılan numunelerin kristal yapılarının karşılaştırma yapılan numunelerin kristal yapılarından farklı olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler :** TSP, TSD, Aktivasyon enerjisi, Alkali Halojenürler

### Determination of Activation Energies of Alkali Halogene Salts NaCl and KCl From The Curves of Thermally Stimulated Depolarization Currents

**Abstract:** In this study, the thermally stimulated depolarization measurements of polycrystal pellets of NaCl and KCl alkali halogen salts prepared by applying pressures to the powder of these materials have been performed. Firstly, the activation energies have been calculated from the curves of depolarization currents produced across the sample by thermal excitation, by means of the relations given by various authors for the peak shape method. Next, from these E energy values,  $s$  frequency factors have been determined. Finally, these obtained E and  $s$  values are compared with the literature, and the difference from the literature is interpreted as due to the crystal structure differences between the samples used in this study and those found in the literature.

**Key Words:** TSP, TSD, Activation energy, Alkali halogene

### Giriş

Isısal Uyarımlı Süreçler (Thermally Stimulated Process, TSP), numunenin kontrollü bir şekilde ısıtıldığı ve belirli bir fiziksel özelliğin sürekli biçimde gözlenerek numuneye ait bazı parametreler ile ısınma sırasında oluşan süreçler hakkında önemli bilgilerin sağlandığı olaylardır. Bu süreçlere, uyarılma biçimlerine, ısıtma şekillerine, sürecin nasıl gerçekleştiğine ve bunun sonucunda elde edilen bilgilerin türüne göre farklı isimler verilmektedir (Thermoluminescence (TL), Thermally Stimulated Current (TSC), Thermally Stimulated Polarization (TSP) veya Thermally Stimulated Depolarization (TSD) v.b.)[1]. Bununla birlikte yöntemlerden elde edilen ısınma eğrileri ilginç bir şekilde birbirine benzerdir. Bunun için, herhangi bir yöntemde numuneye ait parametreleri hesaplamak amacı ile geliştirilen teknik diğer yöntemlere kolayca uyarlanabilmektedir.

Isısal Uyarımlı Süreçlerde numuneye özgü parametreleri hesaplamak amacı ile, Eğri Uydurma yöntemi, Pik Şekli yöntemi, Başlangıç Yükselmesi yöntemi, Farklı Isıtma Hızları yöntemi gibi çok sayıda değişik yöntemler geliştirilmiştir [1]. Bu yöntemlerden biri olan pik şekli yöntemi, genellikle maksimum sıcaklığa ( $T_m$ ) ve iki yarı şiddet sıcaklığına ( $T_1$  ve  $T_2$ ) veya alternatif olarak büküm noktalarına dayanır. Isınma eğrilerinde görülen her bir pik ısısal uyarılmaya uğrayan elektronik bir süreçle ilgilidir ve bu süreçler hakkındaki bilgiler pikin biçimi ve konumundan elde edilir.

<sup>1</sup> S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü 42031, Kampüs/KONYA

TSD yöntemi, katılardaki düşük frekans dielektrik durulmasının incelenmesi ve atomik ölçekteki süreçler ile dielektrik davranış arasındaki ilişkinin araştırılması için güvenilir, hassas bir yöntemdir. Dielektrik malzemedeki dipollerin kutuplanmasına olan küçük katkıların algılanmasında ve herbiri üzerine binen durulma süreçlerinin ayrıştırılmasında diğer yöntemlerden daha duyarlı ve doğrudur [2,3].

### Materyal ve Metot

Sabit bir  $\square$  ısıtma hızı ile bir  $T_0$  sıcaklığından itibaren ısıtılan numunenin uçlarında oluşan depolarizasyon akımı,

$$I(T) = A J(T) = A \frac{N\mu^2\alpha E_p}{3kT_0} s \exp\left[-\frac{E}{kT} - \frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (1)$$

ile verilir [4]. Burada, A numune yüzey alanı, N birim hacimdeki dipol sayısı,  $\square$  kristal yapıya özgü bir sabit,  $E_p$  kutuplanmayı sağlayan elektrik alanı, k Boltzman sabiti ve s frekans faktörüdür. Denklem(1) ile verilen akım ifadesinin ekstremum noktasından

$$kT_m^2 = \frac{\beta E}{s} \exp(E/kT_m) \quad (2)$$

bulunur.

Pik şekli ile aktivasyon enerjilerini bulmak için geliştirilen yöntemlerde, Denklem (1)' de bulunan üstel integralin asimtotik serisinin ilk bir, iki veya daha fazla terimi alınarak yapılan

$$\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' = T \exp(-E/kT) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{kT}{E}\right)^n (-1)^{n-1} n! \quad (3)$$

yaklaşımlar kullanılmaktadır [5]. Burada n alınacak terim sayısıdır.

Bu seri açılım yaklaşımı ve maksimumluk şartının kullanılması ile Aktivasyon enerjisi E nin bulunması için pik şeklinin dönüm noktalarına bağlı olan çok sayıda bağıntı geliştirilmiştir [6]. Bu yöntemlerin çoğunda kullanılan noktalar, maksimumun sıcaklığı ve sırasıyla maksimumun alt ve üst bölgelerindeki yarı şiddet sıcaklıkları olup bunlar Şekil 1 de gösterilmiştir.

Şekil 1. Tipik bir Isısal Uyarımlı Depolarizasyon sürecinde elde edilen pikin şematik gösterimi.

Birinci mertebeden bir pik göz önüne alınarak yukarıdaki yaklaşımlar yardımıyla ilk defa, 1953 yılında Grossweiner tarafından E aktivasyon enerjisi için,

$$E = 1.51 \frac{k T_m T_1}{T_m - T_1} \quad (4)$$

şeklinde bir ifade önerildi [7]. Daha sonra aynı denklem, 1967 yılında Dussel ve Bube tarafından seri açılımda daha fazla terim alınarak,

$$E = 1.41 \frac{k T_m T_1}{T_m - T_1} \quad (5)$$

şeklinde değiştirilmiştir [8].

1955 yılında Lushchik ise, deneysel olarak elde edilen pikin maksimum sıcaklığın üstündeki alanın, aynı yüksekliğe ve aynı genişliğe sahip bir üçgenin alanıyla aynı olduğunu varsaymış ve E için,

$$E = \frac{k T_m^2}{T_2 - T_m} \quad (6)$$

şeklinde bir bağıntı önermiştir [9].

1960 yılında Halperin ve ark. bazı diğer yaklaşımlarla birlikte Lushchik'in varsayımını da kullanarak E için,

$$E = 1.72 \frac{k T_m^2}{T_m - T_1} \left(1 - 1.58 \frac{k T_m}{E}\right) \quad (7)$$

şeklinde, iterasyon gerektiren ve pratik olmayan bir bağıntı önermişlerdir [10].

1961 yılında diğer taraftan Keating, s frekans faktörünün sıcaklığa bağımlılığının  $T^{-a}$  şeklinde olduğunu varsayarak ( $-2 \leq a \leq 2$ ) E için,

$$E = k T_m \left[ \frac{T_2 - T_1}{T_m} \left(1.2 \frac{T_2 - T_m}{T_m - T_1} - 0.54\right) + 0.0055 - \frac{1}{4} \left(\frac{T_2 - T_m}{T_m - T_1} - 0.75\right)^2 \right]^{-1} \quad (8)$$

bir ifade vermiştir [11].

Tüm ifadeleri gözden geçiren 1969 yılında Chen yukarıdaki tüm bağıntılardan ayrı olarak E için

$$E = 2 k T_m \left(1.26 \frac{T_m}{T_2 - T_1} - 1\right) \quad (9)$$

şeklinde bir bağıntı türetmiştir [5]. Chen tarafından ayrıca, bundan daha az hassas olan

$$E = 2.29 \frac{k T_m^2}{T_2 - T_1} \quad (10)$$

şeklinde benzer bir bağıntı verilmiştir. Daha sonra Chen, Lushchik'in denklemindeki katsayısı düzelterek

$$E = 0.976 \frac{k T_m^2}{T_2 - T_m} \quad (11)$$

biçiminde bir ifade etmiştir. Ayrıca Halperin ve arkadaşlarının denklemindeki katsayıları da düzelterek,

$$E = 1.52 \frac{k T_m^2}{T_m - T_1} - 3.16 k T_m \quad (12)$$

biçiminde bir ifade önermiştir.

## Metot

Bir Isısal Uyarılmış Depolarizasyon, (Thermally Stimulated Depolarization, TSD) ölçümünde, bir  $E_p$  elektrik alanı yardımıyla kutuplanmış numune uygulanan alan altında bir  $T_0$  sıcaklığına kadar soğutulur. Daha sonra  $E_p$  alanı kaldırılır ve numune bir ısıtma hızı ile kontrollü bir şekilde ısıtılır. Aynı zamanda numunenin akım tepkisi, hassas bir elektrometre (Milivac MV-953A) yardımıyla ölçülerek kaydedilir. Depolarizasyon olayı, durulma zamanı yeterince kısaldığında, önce sıcaklıkla artan bir maksimuma ulaşır ve dipollerin denge dağılımına gelmesiyle sıfıra düşen bir akım üreterek gözlenebilir hale gelir.

TSD ölçümleri için kullanılan NaCl ve KCl alkali halojenür polikristal tuzları, Merc firmasından ticari olarak temin edilmiştir. Bu numuneler için ilgili firmanın belirtmiş olduğu safsızlık oranları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. TSD süreçlerine incelenen NaCl ve KCl Halojenürlerinin safsızlık oranları.

	Safılık (%)	Safsızlıklar (%)							
		SO <sub>4</sub>	PbO <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>	N	Pb	Fe	Mg	Ca
NaCl	99.5	0.01	0.005	-	0.005	0.005	0.001	-	0.002
KCl	99	0.01	-	0.002	0.001	0.005	0.001	0.005	0.002

NaCl ve KCl toz kristaller, içerdikleri nemin alınması amacıyla 160 °C sıcaklığındaki etüvde 2 saat süreyle beklemeye bırakılmıştır. Sonra bu numuneler, soğuması için yarım saat süreyle desikatöre alınmıştır. Soğumuş bu toz kristallerine vakum ortamında 15 atmosferik bir basınç uygulanarak, değişik kalınlıkta (0.5-1.7 mm) ve 13 mm çaplı diskler haline getirilmiştir. Ölçüm yapılmadan önce numuneye, polarizasyonu sağlayan bir elektrik alanı uygulayabilmek ve numunede oluşacak elektriksel tepkiyi algılayabilmek için bu disklerin her iki yüzeyi altın bir film ile kaplanmıştır. Bu kaplama işlemi, 10<sup>-5</sup> torr vakum altında Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Bu altın yüzeylere elektriksel bağlantılar gümüş pasta ile sağlanmıştır. Daha sonra bu şekilde oluşturulan numuneler, TSD ölçümleri için vakumlu bir desikatöre alınmıştır.

Numunelerin TSD ölçümleri, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler,  $\square=6$  K/dakikasıtma hızı ve  $E_p=600$  kV/m büyüklüğündeki bir elektrik alan altında yapılmıştır.

## Sonuçlar ve Tartışma

NaCl ve KCl numuneleri için (150-300) K sıcaklık aralığında ölçülen Isısal Uyarımlı Depolarizasyon Akım değişimleri Şekil 2 ve Şekil 3 de verilmiştir. Elde edilen TSD eğrilerinden de görüldüğü gibi, tepki maksimumlarının sıcaklık değerleri ( $T_m$ ), NaCl için 262 K, KCl içinse 267 K dir.

Aynı numunelerin tek kristalleri ile ilgili olarak, literatürde değişik araştırmacılar tarafından farklı  $T_m$  değerleri belirtilmiştir [10-12]. Her iki numune için de 220 K'in altındaki sıcaklıklarda hiçbir belirgin pik gözlenmemiştir.

NaCl ve KCl numunelerinin her ikisi de yaklaşık aynı sıcaklıkta depolarize olmaya başlamıştır. NaCl için elde edilen pikin yarı şiddet genişliği KCl den oldukça büyüktür. Bununla birlikte, Halperin ve ark.(1960) nın birinci ve ikinci mertebeye piklerinin ayırt edilmesi için vermiş oldukları "simetri faktörü" kriteri göz önüne alınırsa her iki numune için elde edilen pikin de ikinci dereceden olduğu bulunmuştur.

TSD ölçümü yapılan numunelerin, Kesim 2 'de değişik araştırmacılar tarafından verilen bağıntılara göre hesaplanan aktivasyon enerjileri E ile Denklem (2) den hesaplanan frekans faktörü s değerleri, sırasıyla Tablo 2 ve Tablo 3 de verilmiştir.

E değerleri aralığında görülen farklılık temelde bu değerlerin hesaplandığı teorik modellerin dayalı olduğu bir takım yaklaşımlara bağlıdır. Pik şekli yöntemleri üç temel büyüklüğe dayalı olarak geliştirilmiştir (Şekil 1). Bunlar, yarı şiddet başlangıç ve bitiş sıcaklık değerleri  $T_1$  ve  $T_2$  ile pik maksimumun sıcaklık değeri  $T_m$  dir. Kesim 2'de verilen bağıntılardan da görüleceği gibi, her bir ifadenin bu belirtilen sıcaklık parametrelerine bağlılık şekli birbirinden az çok farklılık göstermektedir. Pik şekli yöntemlerinden bir kısmı, sadece  $T_1-T_m$  sıcaklık farkına, diğer bir kısmı ise  $T_2-T_m$  sıcaklık farkına bağlıdır. Ayrıca üç sıcaklık parametresine de bağlı olan ifadeler de vardır. Dolayısıyla aynı depolarizasyon piki için bu farklı teorik modellerin kullanılmasıyla, farklı E değerleri elde edilmesi şaşırtıcı değildir.

Tablolardaki E değerlerinin incelenmesi ile görülen bir diğer önemli sonuç,  $T_2-T_m$  farkını içeren

ifadelerden hesaplanan E değerlerinin,  $T_1-T_m$  farkını içeren ifadelerden elde edilen E değerlerinden daha küçük olduğudur. Numunelere ait yukarıda verilen TSD eğrilerinden de görüldüğü gibi,  $T_2-T_m$  farkı her zaman için  $T_1-T_m$  farkından daha büyüktür. Bunun önemli bir nedeni, pikin ikinci yarısına, daha yüksek sıcaklıklarda oluŐması muhtemel baŐka TSD piklerinin katkılarının söz konusu olmasıdır. Diğer taraftan,  $T_2-T_1$  sıcaklık farkını içeren ifadelerin verdiği E değerleri, diğer iki sıcaklık farkını içeren ifadelerden elde edilenlerin arasında bir değere sahiptir.

Şekil 2. NaCl numunesinin TSD eęrisi.

Şekil 3. KCl numunesinin TSD eęrisi.

Tablo 2. NaCl numunesi için çeşitli pik şekli yöntemleri ile hesaplanan E ve s değerleri.

Yıl	Bağintıyı Öneren Araştırmacı	Kullanılan bağintı	E(eV)	S (10 <sup>10</sup> Hz)
1953	Grosswiener	(4)	0.531	1.15
1967	Dussel ve Bube	(5)	0.496	0.063
1955	Lushchik	(6)	0.360	0.00037
1960	Halperin ve Braner	(7)	0.560	4.45
1961	Keating	(8)	0.322	0.00006
1969	Chen	(9)	0.412	0.0043
1969	Chen	(10)	0.415	0.005
1969	Chen	(11)	0.344	0.00017
1969	Chen	(12)	0.498	0.246

Tablo 3. KCl numunesi için çeşitli pik şekli yöntemleri ile hesaplanan E ve s değerleri.

Yıl	Bağintıyı Öneren Araştırmacı	Kullanılan bağintı	E(eV)	S (10 <sup>10</sup> Hz)
1953	Grosswiener	(4)	0.607	22.6
1967	Dussel ve Bube	(5)	0.567	0.111
1955	Lushchik	(6)	0.371	0.00043
1960	Halperin ve Braner	(7)	0.650	160
1961	Keating	(8)	0.369	0.00039
1969	Chen	(9)	0.454	0.0204
1969	Chen	(10)	0.453	0.0195
1969	Chen	(11)	0.362	0.00028
1969	Chen	(12)	0.575	5.26

Tablolarda verilen E değerlerinin NaCl ve KCl için Literatürde McKeever ve arkadaşları tarafından sırasıyla verilen 0.75 eV ve 0.9 eV değerlerinden küçük olduğu görülmektedir [12]. Basınç altında oluşturulan polikristal numunelerde lokal kristal yönelimleri oluşmaktadır. Bu farklı yönelimler, yapının toplam dipol alanını zayıflatacağından gözlenen farkın polikristallerdeki iç dipol alanının tek kristallere göre daha zayıf olmasından kaynaklandığı düşünülebilir.

### Teşekkür

Bu çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan, Fizik Bölümü Öğretim Üyelerinden Yrd.Doç.Dr. Haluk ŞAFAK ve Arş.Grv.Mehmet ŞAHİN'e teşekkür ederim.

## Kaynaklar

1. Chen, R., Kirsh, Y., **Analysis of thermally stimulated processes**, Pergamon Press, Inc., Elmsford, New York (1981).
2. Bucci, C., Fieschi, R., Guidi, G., **Ionic thermocurrents in dielectrics**, Phys. Rev., 148, 816 (1966).
3. Unger, S., Perlman, M.M., **Dipole relaxation aggregation and x-ray effects in KCl doped with Eu<sup>++</sup>, Yb<sup>++</sup> or Sm<sup>++</sup>**, Phys. Rev. B. 6, 3973 (1972).
4. Christodoulides, L., Apekis and P. Pissis, **Peak parameters from peak area to heght ratio in thermally stimulated depolarization and thermoluminescence**, J. App. Phys. 64, 1367 (1988).
5. Chen, R., **On the calculation activation energies and frequency factors from glow curves**, J. Appl. Phys. 40, 570 (1969).
6. Christodoulides, C., **Determination of activation energies by using the widths of peaks of thermoluminescence and thermally stimulated depolarization currents**, J. Phys. D; App. Phys. 18,1501-1510 (1985).
7. Grosswenier, L. I., **A note of the analysis of first order glow curves**, J. Apply. Phys. 24, 1306 (1953).
8. Dussel, G. A., Bube, R. H., **Theory of TSC in a previously photoexcidet crystal**, Phys. Rev. 155, 764 (1967).
9. Lushchik, C. B., **The investigation of trapping centers in crystals by the method of thermal bleaching**, Soviet Physics JETP 3, 390 (1955).
10. Halperin, A., Braner, A. A., Ben-Zvi, A., Kristianpoller, N., **Thermal activation energies in NaCl an KCl crystals**, Phys. Rev. 117, 416 (1960).
11. Keating, P.N., **Thermally stimulated emission and conductivity peaks in the case of temperature dependent trapping cross sections**, Proc. Phys. Soc. 78, 1408 (1961).
12. McKeever, S.W.S., Hughes, D.M., **Low temperature space charge polarization in alkali halide crystals**, J. Phys. Chem. Solids. 39,211-219 (1977).