

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALKALİ VE KURŞUN ALKALİ SIRLARIN YAPISININ
RAMAN SPEKTROSKOPİSİ İLE KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ
Gülsu ŞİMŞEK**

Anabilim Dalı : İleri Teknolojiler

Programı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALKALİ VE KURŞUN ALKALİ SIRLARIN YAPISININ
RAMAN SPEKTROSKOPİSİ İLE KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ
Gülsu ŞİMŞEK
(521052004)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 31 Ocak 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 21 Haziran 2011

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. A. Emel GEÇKİNLİ (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İTÜ)
Prof. Dr. Hadi ÖZBAL (BÜ)
Prof. Dr. Gültekin GÖLLER (İTÜ)
Prof. Dr. Sevim AKYÜZ (Kültür Ü.)**

HAZİRAN 2011

Kimya Yüksek Mühendisi Nuri dedeme,

ÖNSÖZ

Geçmiş aydınlatmak geleceğe ışık tutmaktır. Kültürel miras, teknolojisi ve sanatıyla toplumları yarınlar taşıyacak olan bir araçtır. Tarihte ihtişamı ve zenginliğiyle yer edinmiş Osmanlı Dönemi çini ve seramikleri, üretildiği dönemin teknolojisinin aydınlatılmasını bekleyen kültürel mirasın bir parçasıdır.

Bu çerçevede, arkeolojik seramiklerin “sırlı” dünyasında bana öncülük eden, bu konudaki tüm bilgi birikimini benimle paylaşan tez danışmanım *Prof. Dr. A. Emel Geçkinli*'ye çok teşekkür ederim. Bu çalışmanın başlamasına izin veren *T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı*'na ve kurumlarında çalışmamıza olanak sağlayan *Topkapı Sarayı Müzesi Müdürlüğü*'ne, numune seçimiyle ilgili *Prof. Dr. Filiz Yenişehirlioğlu* na teşekkürlerimi sunarım. FE-SEM ve EDS analizleri için *Prof. Dr. Gültekin Göller*, *Hüseyin Sezer* ve *Talat Tamer Alpak*'a, Raman analizleri için *Prof. Dr. Mustafa Ürgen*'e, acemilik dönemimde yardımlarını esirgemeyen *Yrd Doç. Dr. Vefa Ezirmik*, *Dr. Ebru Devrim Şam* ve *Esmâ Şenel*'e (Raman kardeşim) çok teşekkür ederim. İTÜ dışındaki Raman analizleri için *Prof. Dr. Sevim Akyüz*'e, İstanbul Üniversitesi Fizik Bölümü'nden *Prof. Dr. Ayşen E. Özel*'e, *Yrd. Doç. Dr. Kubilay Balcı*'ya, Yeditepe Üniversitesi Genetik ve Biyomühendislik Bölümü'nden *Doç. Dr. Mustafa Çulha*'ya teşekkürlerimi bildiririm. İTÜ Merkez Kütüphane'de görevli uzman danışman *Özlem Gürkan*'a, *Sema Çelikbaş*'a ve *Faik Keskin*'e öğrenim hayatım boyunca gösterdikleri destek ve yardımlar için sonsuz teşekkürler. Salı sohbetleriyle tez yazım döneminde nefes almamı sağlayan hocalarım *Prof. Dr. Melek Tüter* ve *Prof. Dr. Cüneyt Arslan*'a ne kadar teşekkür etsem azdır.

Philippe Colombar, tez çalışmamın Raman ayağındaki manevi danışmanım... 8 aylık ve 15 günlük iki dönemde, LADIR' de bulunan Raman spektrometreleri ile çalışabilmemi sağladığı için kendisine sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Sevgili *Céline*, *Ludovic* ve *François*'ya Raman cihazlarının kullanımıyla ilgili teknik desteklerinden dolayı; sevgili *Oumaya* ve *Aneta*' ya Fransa'da geçirdiğim süre boyunca bana her konuda yardımcı oldukları için çok teşekkürler. Fransa'daki çalışmalarımın incelediğim seramik eserlerin izni için *Sèvres Müzesi Müdürlüğü*' ne ve numune seçiminde *Veronique Milande*'a teşekkürlerimi sunarım.

Fransa'da yaptığım çalışmalar için gerekli maddi destek, *Tübitak*'ın *2214 Yurt Dışı Araştırma Burs* programı ve LADIR'in bağlı olduğu CNRS kurumu tarafından karşılanmıştır. Her iki kuruma ayrı ayrı teşekkür ederim.

İlerlediğim bu akademik yolda, engin bilgi birikimiyle beni her zaman ileriye taşımış olan değerli hocam, danışmanım *Prof. Dr. Ali Fuat Çakır*'a en derin teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamımın “mimarları” *annem* ve *babama* doktora eğitimim boyunca gösterdikleri sonsuz destek için çok teşekkür ederim.

Ocak 2011

Gülsü Şimşek

(Yüksek Mühendis)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Sır Çeşitleri ve Tarihçesi	1
1.2 Osmanlı Dönemi Seramik ve Çini Üretim Teknolojisi	5
1.2.1 İznik seramik teknolojisi	6
1.2.1.1 Kırmızı bünyeli İznik seramikleri	6
1.2.1.2 Beyaz bünyeli İznik seramikleri	7
1.2.2 Kütahya imalatı	9
1.2.3 Tekfur Sarayı imalatı	9
1.3 Eski Eserlerin Karakterizasyonu	10
1.3.1 Eski eserlerin Raman spektroskopisi ile karakterizasyonu	12
1.4 Çalışmanın Amacı	14
2. RAMAN SPEKTROSKOPİSİNİN TEORİSİ	17
3. SERAMİK SIRLARININ RAMAN SPEKTROSKOPİSİ	23
3.1 Sırın Tanımlanması	23
3.2 SiO ₄ Tetrahedrasının Tanımlanması	24
3.2.1 Adasilikatlar (Nezosilikatlar)	26
3.2.2 Pirosilikatlar (Sorosilikatlar)	26
3.2.3 Halka silikatlar (Siklosilikatlar)	26
3.2.4 Metasilikatlar (İnosilikatlar)	26
3.2.5 Levha yapıllılar (Filosilikatlar)	26
3.2.6 Kafes yapıllılar (Tektosilikatlar)	27
3.3 Silikatların Raman Spektroskopisi	28
3.4 Sırların Raman İle Analizlerinde Karşılaşılan Zorluklar	31
3.4.1 Flüoresan sorunu	31
3.4.2 Filtre sorunu	33
3.5 Sırların Raman Spektrumlarına Göre Sınıflandırılması	33
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
4.1 İncelenen Örnekler	37
4.2 İnceleme Yöntemleri	37
4.2.1 Mikro analiz	37
4.2.2 Mikro Raman analizi	38
5. İNCELEME SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ	41

5.1 Makro İnceleme.....	41
5.2 EDS ile Yapılan Kimyasal Analizler.....	44
5.3 Raman Analiz Sonuçları.....	44
5.3.1 Sırda kalay oksit içeren çini ve seramikler.....	44
5.3.1.1 TOP 04-3.....	44
5.3.1.2 TOP 05-3.....	46
5.3.1.3 TOP 450D7.....	47
5.3.1.4 TOP 471A7.....	48
5.3.1.5 TOP 902.....	49
5.3.1.6 TOP 905A.....	51
5.3.1.7 TOP 906A.....	51
5.3.1.8 TOP F18A1.....	53
5.3.1.9 TOP J1N1.....	54
5.3.1.10 IZKM-3.....	55
5.3.1.11 IZKM-4.....	56
5.3.2 Tekfur üretimi TOP 303B çinisi.....	57
5.3.2.1 TOP K.....	58
5.3.3 Sırında düşük, vasat ve yüksek PbO içeren çini ve seramikler.....	59
5.3.3.1 Düşük kurşunlu sıra sahip çini ve seramikler.....	59
5.3.3.2 Vasat kurşunlu sıra sahip çini ve seramikler.....	66
5.3.3.3 Yüksek kurşunlu sıra sahip çini ve seramikler.....	71
5.3.4 Surp Krikor Lusavoriç Kilise çinileri.....	81
5.3.4.1 KÇ-6 çinisi.....	81
5.3.4.2 KÇ-7 çinisi.....	81
5.3.5 Monokrom sıra sahip çini ve seramikler.....	82
5.3.5.1 TOP I.....	82
5.3.5.2 TOP G118.....	83
5.3.5.3 TOP G46.....	84
5.3.5.4 TOP G52A5.....	84
5.3.5.5 TOP 69A116.....	85
5.3.6 Kırmızı bünyeli çiniler.....	86
5.3.6.1 TOP E316B2.....	86
5.3.6.2 TOP F317A1.....	87
5.3.7 Sèvres Müzesi deposundaki çini ve seramikler.....	89
5.3.7.1 S MNC 23415 T12 çinisi.....	89
5.3.7.2 S MNC 23415 T15 çinisi.....	90
5.3.7.3 S MNC 23415 T16 çinisi.....	91
5.3.7.4 S MNC 23415 T17 çinisi.....	92
5.3.7.5 S MNC 23415 T18 çinisi.....	93
5.3.7.6 S 9045 hegzagonal çini.....	94
5.3.7.7 S 16577 maşrapa kapağı.....	95
5.3.7.8 S MNC 23415 U4 çinisi.....	96
5.3.7.9 S2-Big çinisi.....	97
5.3.7.10 S2-Small çinisi.....	98
5.3.7.11 S Rectangle bordür çinisi.....	98
5.3.7.12 S Triangle çinisi.....	99
5.3.7.13 S Gold çinisi.....	100
6. İNCELEME SONUÇLARININ TARTIŞILMASI.....	103
6.1 Farklı Bileşime Sahip Sır Spektrumlarının Sınıflandırılması.....	103
6.2 Sırda Kalay Oksidin Raman Spektrumlarına Etkisi.....	109

6.3 I_p değerleri	111
6.4 Dekor Boyalarının Raman Spektrumları	112
6.4.1 Sarı dekorda kullanılan pigmentler	113
6.4.2 Kırmızı dekorda kullanılan pigmentler	116
6.4.3 Konturlarda kullanılan pigmentler	117
7. SONUÇLAR	121
KAYNAKLAR	123
EKLER.....	129
EK A	131
EK B	137
EK C	144
ÖZGEÇMİŞ.....	145

KISALTMALAR

AAS	: Atomik absorpsiyon spektroskopisi
AES	: Auger elektron spektroskopisi
CCD	: Çiftleşmiş şarj cihazı
EDS	: Enerji saçılımlı X- ışınları spektrometresi
EPMA	: Elektron mikro prob analizi
FE-SEM	: Alan emisyonlu-Taramalı elektron mikroskobu
FT-RS	: Fourier dönüşüm Raman spektroskopisi
ICP-AES	: İndüktif eşleşmiş plazma-Atomik emisyon spektrometresi
LADIR	: Dinamik, etkileşim ve reaktivite laboratuvarı
LA-ICP-MS	: Lazer ablasyon indükleyici-çift plazma kütle spektrometresi
NA	: Nümerik açıklık
NAA	: Nötron aktivasyon analizi
NBO	: Köprü yapmayan oksijen
NIR	: Yakın kızıl ötesi
OES	: Optik emisyon spektroskopisi
PIXE	: Parçacık indirgemeli X- ışınları emisyon spektrometresi
TRXRF	: Toplam yansımali X- ışınları flüoresansı
XPS	: X- ışınları foto elektron spektroskopisi
XRD	: X- ışınları difraksiyonu
XRF	: X- ışınları flüoresansı

SEMBOLLER

v	: Gerilme titreşimi
δ	: Bükülme titreşimi
I_p	: Polimerizasyon indisi
Q_n	: Bir silikat ağı içerisinde köprü yapıcı oksijen sayısı
Q_0	: Bir silikat ağı içerisinde hiç köprü yapmayan oksijen
Q_1	: Bir silikat ağı içerisinde köprü yapan bir oksijen
Q_2	: Bir silikat ağı içerisinde köprü yapan iki oksijen
Q_3	: Bir silikat ağı içerisinde köprü yapan üç oksijen
Q_4	: Bir silikat ağı içerisinde köprü yapan dört oksijen
$h\nu$: Foton enerjisi
ΔE	: Titreşim seviyeleri arasındaki enerji farkı
T_d	: Tetrahedra döngü simetrisi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Modern Raman spektrometresinde kullanılan lazer kaynakları [24]. ..	20
Çizelge 3.1 : T_d simetrisine sahip SiO_4 tetrahedrasının titreşim modlarının tanımlanması [51].	28
Çizelge 3.2 : Q_n parametrelerinin bulunduğu frekans değerleri [50].	29
Çizelge 3.3 : Kimyasal bileşimlerine göre sırların I_p değerleri [61].	34
Çizelge 4.1 : Sevr Müzesi çini ve seramiklerinin Raman spektroskopisi ile incelenmesi.	39
Çizelge 4.2 : Tez çalışmasında kullanılan Raman cihazları ve özellikleri.	40
Çizelge C.1 : Topkapı Sarayı depolarındaki çini ve seramiklerin ve referans çinilerinin (IZKM-3, IZKM-4, KÇ-6, KÇ-7) Raman parametreleri.	144

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Beyaz bünye, kuvars astar, sır altı dekor ve sır tabakalarını içeren çini kesiti (TOP 450D7).	7
Şekil 2.1 : Stokes, anti-Stokes saçılımlarını gösteren saf CHCl ₃ e ait Raman spektrumu [35].	18
Şekil 2.2 : (a) Rayleigh, (b) Stokes ve (c) anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının enerji seviyesi diyagramı ile açıklanması [36].	19
Şekil 2.3 : Konfokal Raman spektroskopisi sisteminin temsili gösterimi [37].	20
Şekil 3.1 : Silikat ağı içerisinde köprü yapan ve yapmayan oksijen atomlarının şematik gösterimi [49].	25
Şekil 3.2 : Hiç köprü yapmayan (Q ₀) ve köprü yapan (Q ₁ , Q ₂ , Q ₃ , Q ₄) oksijen atomlarını gösteren tetrahedral silikat ağı [49].	25
Şekil 3.3 : Farklı silikat gruplarına ait kristallerin Raman spektrumları [41].	27
Şekil 3.4 : Adasal SiO ₄ tetrahedrasının titreşim modları.	29
Şekil 3.5 : Q _n bileşenlerini, δ _{SiO₄} bükülme ve ν _{SiO₄} gerilme masif bölgelerini gösteren amorf silikata ait Raman spektrumu [55].	30
Şekil 3.6 : α- kuvars kristallerini içeren saydam sıra ait Raman spektrumu (işlenmemiş spektrum).	31
Şekil 3.7 : Farklı kimyasal bileşimdeki sırların Raman spektrumlarının ayrıştırılması sonucu bulunan I _p ve ν _{max} değerleri [62].	35
Şekil 3.8 : Farklı kimyasal bileşime sahip porselen, seramik sırtı ve camların Raman spektrumları [57].	36
Şekil 3.9 : Flaks içeren amorf silikat yapıların I _p ve ν _{max} parametrelerine göre sınıflandırılması [51].	36
Şekil 5.1 : TOP 05-3 çinisinin kesit makro yapısı.	41
Şekil 5.2 : TOP 303B Tekfur çinisinin kesit makro yapısı.	42
Şekil 5.3 : Astarsız, ince bünyeli TOP C696 çinisinin kesit makro yapısı.	42
Şekil 5.4 : Kalın astarlı, kil+kuvars bünyeli TOP A1 çinisinin kesit makro yapısı.	43
Şekil 5.5 : İnce astarlı, kil+kuvars bünyeli TOP N606 çinisinin kesit makro yapısı.	43
Şekil 5.6 : TOP G46 kırmızı bünyeli çininin kesit makro yapısı.	43
Şekil 5.7 : TOP 04-3 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{LADIR}).	45
Şekil 5.8 : TOP 04-3 çinisinin kırmızı dekor Raman spektrumu (HR800 ^{LADIR}) ve referanslar ile karşılaştırılması.	46
Şekil 5.9 : TOP 05-3 çinisinin sır ve dekor Raman spektrumları (HR800 ^{LADIR}).	47
Şekil 5.10 : TOP 450D7 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{İTÜ}).	48
Şekil 5.11 : TOP 471A7 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{İTÜ}).	49
Şekil 5.12 : TOP 902 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{İTÜ} , Renishaw-Yeditepe).	50
Şekil 5.13 : TOP 905A çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{İTÜ}).	51
Şekil 5.14 : TOP 906A çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{İTÜ} , HR800 ^{LADIR} , Infinity-LADIR).	52

Şekil 5.15 : TOP F18A1 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{İTÜ} , Infinity, Senterra-LADIR).	54
Şekil 5.16 : TOP J1N1 çinisinin Raman spektrumları (Jasco-İÜ, Renishaw-Yeditepe).	55
Şekil 5.17 : IZKM-3 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{İTÜ}).....	56
Şekil 5.18 : IZKM-4 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{LADIR} , Infinity-LADIR).	57
Şekil 5.19 : TOP 303B çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{İTÜ}).....	58
Şekil 5.20 : TOP K çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{İTÜ}).....	59
Şekil 5.21 : TOP B133 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{LADIR} , Infinity).	60
Şekil 5.22 : TOP B180 çinisinin mavi dekor Raman spektrumu (Jasco-İÜ).	60
Şekil 5.23 : TOP C759 çinisinin mavi dekor Raman spektrumu (Jasco-İÜ).	61
Şekil 5.24 : TOP D620 çinisinin Raman spektrumları (Jasco-İÜ).	62
Şekil 5.25 : TOP F65 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{İTÜ}).....	63
Şekil 5.26 : TOP J1F12 çinisinin mavi dekor Raman spektrumu (Jasco-İÜ).....	63
Şekil 5.27 : TOP J1M1 çinisinin mavi dekor Raman spektrumu (Jasco-İÜ).	64
Şekil 5.28 : TOP J1V3 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{İTÜ} , Infinity-LADIR).	65
Şekil 5.29 : TOP JE59 çinisinin Raman spektrumları (Infinity-LADIR).....	65
Şekil 5.30 : TOP LB3-349 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{İTÜ} , Renishaw-Yeditepe).	66
Şekil 5.31 : TOP B1 çinisinin Raman spektrumları (Infinity-LADIR).	67
Şekil 5.32 : TOP C696 çinisinin Raman spektrumları (Senterra-LADIR).....	67
Şekil 5.33 : TOP D378 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{LADIR} , Infinity-LADIR)	68
Şekil 5.34 : TOP D539 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{LADIR} , Infinity-LADIR)	69
Şekil 5.35 : TOP 879A1 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{İTÜ} , Renishaw-Yeditepe).	70
Şekil 5.36 : TOP 62F2 çinisinin Raman spektrumları (Jasco-İÜ).	71
Şekil 5.37 : TOP A1 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{İTÜ} , Renishaw-Yeditepe, Infinity-LADIR).	72
Şekil 5.38 : TOP B464 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{LADIR} , Infinity-LADIR)	73
Şekil 5.39 : TOP CUM1 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{İTÜ}).....	74
Şekil 5.40 : TOP CUM2 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{İTÜ} , Renishaw-Yeditepe).	75
Şekil 5.41 : TOP J165 çinisinin Raman spektrumları (Infinity-LADIR).	76
Şekil 5.42 : TOP J1P1 çinisinin mavi dekor Raman spektrumu (HR800 ^{İTÜ}).....	76
Şekil 5.43 : TOP J1R1 çinisinin saydam sır Raman spektrumu (Infinity-LADIR)..	77
Şekil 5.44 : TOP J1T2 çinisinin Raman spektrumları (Infinity-LADIR).....	77
Şekil 5.45 : TOP J2 çinisinin Raman spektrumları (Infinity-LADIR).	78
Şekil 5.46 : TOP LA2-318 çinisinin Raman spektrumları (Infinity, Senterra-LADIR).	79
Şekil 5.47 : TOP M çinisinin saydam sır Raman spektrumu (Renishaw-Yeditepe)..	80
Şekil 5.48 : TOP N606 çinisinin mavi dekor Raman spektrumu (Jasco-İÜ).....	80
Şekil 5.49 : KÇ-6 çinisinin Raman spektrumları (Infinity-LADIR).....	81
Şekil 5.50 : KÇ-7 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{LADIR} , Infinity).....	82
Şekil 5.51 : TOP I çinisinin Raman spektrumları (Infinity-LADIR).....	83

Şekil 5.52 : TOP G118 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{LADIR} , Infinity-LADIR)	83
Şekil 5.53 : TOP G46 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{LADIR} , Infinity)	84
Şekil 5.54 : TOP G52A5 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{LADIR} , Infinity)	85
Şekil 5.55 : TOP 69A116 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{İTÜ} , Infinity)	86
Şekil 5.56 : TOP E316B2 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{LADIR} , Infinity, Senterra-LADIR)	87
Şekil 5.57 : TOP F317A1 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{İTÜ} , HR800 ^{LADIR} , Infinity)	88
Şekil 5.58 : T12 çinisinin Raman spektrumları (XY1, Mobil-LADIR)	90
Şekil 5.59 : T15 çinisinin Raman spektrumları (HR800 ^{LADIR} , XY1, Mobil-LADIR)	91
Şekil 5.60 : T16 çinisinin Raman spektrumları (XY1, Mobil-LADIR)	92
Şekil 5.61 : T17 çinisinin Raman spektrumları (XY1, XY2, Mobil-LADIR)	93
Şekil 5.62 : T18 çinisinin Raman spektrumları (XY1, Mobil-LADIR)	94
Şekil 5.63 : S 9045 çinisinin Raman spektrumları (XY1, Mobil-LADIR, * koyu tondaki beyaz dekor)	95
Şekil 5.64 : S 16577 seramiğinin Raman spektrumları (XY1, Mobil-LADIR)	96
Şekil 5.65 : U4 çinisinin Raman spektrumları (XY1-LADIR)	96
Şekil 5.66 : S2-Big çinisinin Raman spektrumları (XY1, Mobil-LADIR)	97
Şekil 5.67 : S2-Small çinisinin Raman spektrumları (XY1, Mobil-LADIR)	98
Şekil 5.68 : S Rectangle çinisinin Raman spektrumları (XY1, XY2, Mobil-LADIR)	99
Şekil 5.69 : S Triangle çinisinin Raman spektrumları (XY1-LADIR)	100
Şekil 5.70 : S Gold çinisinin Raman spektrumları (XY1-LADIR)	101
Şekil 6.1 : Çini ve seramik örneklerinin sırlarındaki PbO miktarı	104
Şekil 6.2 : Astarsız ve ince bünyeli çinilerin sırlarında ortalama PbO miktarının Raman spektrumlarına etkisi	105
Şekil 6.3 : Kil-kuvars bünyeli, kalın astarlı çinilerin sırlarındaki PbO miktarının Raman spektrumlarına etkisi	106
Şekil 6.4 : Kil-kuvars bünyeli, ince astarlı çinilerin sırlarında PbO miktarının Raman spektrumlarına etkisi	107
Şekil 6.5 : Sırlarında SnO ₂ saptanan çinilerin Raman spektrumlarına PbO'nun etkisi	108
Şekil 6.6 : Sırdaki PbO konsantrasyonu ile Q ₃ bileşeni arasındaki ilişki	109
Şekil 6.7 : Sırında SnO ₂ içeren çinilerin Raman spektrumları	110
Şekil 6.8 : TOP F18A1 çinisinin yeşil dekor ve saydam sır Raman spektrumu	111
Şekil 6.9 : Sırı SnO ₂ li, ince bünyeli, kalın ve ince astarlı kil+kuvars bünyeli çinilerin ve Tekfur numunelerinin I _p değerleri	112
Şekil 6.10 : TOP B464 çinisinin sarı dekor Raman spektrumu (<i>Massicot</i> sarısı)	114
Şekil 6.11 : Dekorunda <i>Napoli sarısı</i> saptanan çiniler	115
Şekil 6.12 : Dekorunda <i>Kurşun-Kalay</i> sarısı saptanan çiniler	115
Şekil 6.13 : Kırmızı dekor tozu (<i>hematit ve kuvars karışımı</i>) Raman spektrumları	116
Şekil 6.14 : Kırmızı dekor tozu ve <i>Jasper red</i> Raman spektrumları	117
Şekil 6.15 : Konturunda <i>kromit</i> esaslı pigment saptanan numuneler	118
Şekil 6.16 : Konturunda <i>spinel kromit</i> esaslı pigment saptanan numuneler	119
Şekil 6.17 : Konturunda <i>spinel kromit</i> ve <i>kromit</i> esaslı pigment karışımı saptanan numuneler	119
Şekil A.1 : <i>Baseline</i> işlemi yapılacak olan ham Raman spektrumu	132
Şekil A.2 : <i>Baseline</i> işleminden sonra Raman spektrumu	132

Şekil A.3 : <i>Peak fitting</i> işlemi öncesi Raman spektrumunun Microcal Origin Versiyon 6 programına taşınması.....	133
Şekil A.4 : Sıra ait Raman spektrumunun ayrıştırılması.	135
Şekil A.5 : Q_n bileşenlerine ve masif bölgelerine ayrıştırılmış Raman spektrumu.	135
Şekil A.6 : İşlenmiş Raman spektrumunun <i>dekompozisyonuna</i> ait <i>peak fitting</i> raporu.	136
Şekil B.1 : Topkapı Sarayı Müzesi depo çinileri ve seramikleri.	137
Şekil B.2 : Sèvres Müzesi Koleksiyonuna ait Raman spektroskopisi ile analiz edilen numuneler.	143
Şekil B.3 : Surp Krikor Lusavoriç kilisesine ait etütlük Kütahya çinileri (KÇ-6 ve KÇ-7).	143
Şekil B.4 : Etütlük İznik çinileri (IZKM-3 ve IZKM-4).	143

ALKALİ VE KURŞUN ALKALİ SIRLARIN YAPISININ RAMAN SPEKTROSKOPİSİ İLE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Sır esas olarak SiO₄ tetrahedralarının birbirine kısmen (polimerize) veya tamamen bağlı olduğu cam yapısına sahiptir. Sır içerisine ilave edilen demir, alüminyum, kalsiyum, magnezyum v.b. metaller ile alkali / toprak alkali metal iyonları SiO₄ tetrahedralarının birbirine bağlanmalarını ve buna bağlı olarak sırların fiziksel özelliklerini değiştirir. Ağ yapıcı elementlerin silikat camlara ilavesi Si-O bağlarını kopararak polimerizasyon derecesine ve dolayısıyla Si-O gerilme ve bükülme vibrasyon modlarının şiddetine etki eder. SiO₄ polimerik birimlerinin sırasıyla 1000 ve 500 cm⁻¹ de yer alan Si-O gerilme ve bükülme modlarının nispi şiddetleri vasıtasıyla çeşitli sırları birbirinden ayırt etmek mümkündür. Polimerizasyon indisi I_p, Si-O bükülme modundaki alanın gerilme modu alanına oranı olarak tanımlanmıştır (I_p=A₅₀₀/A₁₀₀₀). Gerilme vibrasyon modu kimyasal bileşimi karakterize ettiğinden, kimyasal bileşimin saptanmasını sağlar. Bükülme vibrasyon modu, SiO₄ tetrahedralarının düzenine karşı duyarlıdır.

Farklı SiO₄ tetrahedra düzenlerinin karakteristik Raman spektrumuna sahip olduğu kanıtlanmıştır. Bu düzenler; Q₀ olarak tanımlanan izole tetrahedronlar, oksijen atomuna bağlı tetrahedral (Si₂O₇ veya Q₁), iki oksijen atomu ile bağlı tetrahedral (Q₂), üç oksijen atomu ile bağlı terahedral (Q₃) ve Q₄ (SiO₂ gibi) içerir. Farklı Q bileşenleri doğrudan sır nano yapısı ile ilişkilidir. Q_n (n = 0, 1, 2, 3 ve 4) bileşenlerinin oranı ve ağırlık merkezi göz önüne alındığında farklı sırları tasnif etmek mümkündür. Si-O gerilme ve bükülme modlarının Raman şiddeti, bileşim, nano yapı ve proses sıcaklığına bağlı olarak değişir. Sırların Raman spektrumları, SiO₄ tetrahedra vibrasyon birimlerindeki değişimi, pik şiddeti, pozisyonu ve bant genişliğinde meydana gelen değişim olarak gösterir. Raman pik pozisyonları, analiz edilen fazın kimyasal özelliğini, bant genişliği ise düzeni gösterir. Örneğin; α-kuvars gibi tamamen bağlı SiO₄ tetrahedra ağlarının Raman bükülme vibrasyonundan kaynaklanan 464 cm⁻¹ deki Raman piki çok şiddetli ve sivridir. Oysa, amorf siliste, bu moda ait pik kuvvetli olmakla beraber, daha geniş ve çeşitli bileşenlerden oluşur.

Eski eserlerin ve seramiklerin karakterizasyonunda bir çok yöntem kullanılmakla beraber bu yöntemler için eserden numune alınması gerektiğinden eserin tahrip edilmesi söz konusudur. Raman spektroskopisi tekniğinin ise, numune alınması ve hazırlanmasına gerek kalmaksızın objelerin yerinde hasarsız incelenmesine imkan vermesi nedeniyle son yıllarda antika seramik ve sanat eserlerinin karakterizasyonunda tercih edilmeye başlanmıştır.

Raman spektroskopisinin her objeye ait parmak izi niteliğini taşıyan karakteristik bir spektrum ve dekorlarda kullanılan pigmentler hakkında doğrudan bilgi vermesi nedeniyle, eski seramiklerin tasnifinde, menşeyini tespit ve objenin orijinal olup olmadığı konusunda bilgi edinmek de mümkündür.

Raman spektroskopisi tekniği ile sır yapısında meydana gelen nano düzeydeki karakteristik değişimi saptamak mümkündür. Antika seramiklerin sırları, başlıca değişik oranda *alkali* ve *kurşun oksit-alkali* içeren sırlardır. Kireçli ve kalay oksit katkılı sırlar da farklı kültür ve dönemlerde kullanılmıştır.

Son yıllarda, Osmanlı seramik teknolojisinin aydınlatılmasına yönelik çalışmalar, sanat tarihçilerinin başlıca stil ve dekor özelliklerine dayanarak “İznik”, “Tekfur” ve “Kütahya” olarak tanımladıkları, İznik Çini Fırınları, İstanbul Tekfur Sarayı ve Kütahya’daki kazılardan çıkarılan ve ayrıca yurt dışındaki müzelerdeki sınırlı sayıdaki seramikler üzerine yapılmış ve analizlerde başlıca SEM-EDS yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmaların sonuçlarına göre; İznik seramiklerinin bünyesinin; kuvars, beyaz kil ve kurşunlu frit karışımından ibaret olduğu ve astar olarak da ince kuvars kullanıldığı görölmüştür. Sırların, *kurşun-alkali* tipte ve %20-40 arasında değişen miktarda PbO ve aynı zamanda % 8.5 e varan kalay oksit içerdiiği saptanmıştır. Tekfur Sarayı kazısından elde edilen seramiklerin bünye ve astarlarının İznik seramiklerine benzer olduğu fakat sırlarının kalay oksit içermediği görölmüştür. Kütahya seramik ve çinileri ise bu güne kadar sistematik ve ayrıntılı olarak araştırılmamıştır.

”İznik seramikleri” ifadesi, Osmanlı döneminde 15. yüzyıl sonundan 17. yüzyıla kadar üretilen seramiklere kullanılır. Osmanlı belgelerine göre İznik seramiği üretildeği yere bağlı olmaksızın, marka olarak kullanıldığı anlaşılmıştır. İznik, Kütahya ve İstanbul’daki kazılardan çok sayıda *Kütahyalı İbrahim*, *Haliç işi*, *şam işi* ve *Rodos işi* olarak bilinen sır altı dekorlu İznik seramikleri ele geçmiştir. Bu nedenle, halen İznik seramiklerinin nerede (İznik, İstanbul, Kütahya veya başka bir yerde ?) üretildeği konusu tartışmalıdır.

Raman spektroskopisi yönteminin eski seramiklere ve çok sınırlı sayıda Osmanlı seramiklerine uygulanması ilk defa 2000’li yılların başında Fransa, LADIR¹ laboratuvarında P. Colomban ve grubu tarafından Sevr Müzesi koleksiyonunda bulunan farklı eserlerin sırlarına yapılmıştır. Ancak, bu çalışmalardaki eserlerin mikro yapısı ve kimyasal analizi mümkün olamadığından çalışmalar bir kıyaslamamanın ötesine geçememiş ve Raman spektrumları ile sırların kimyasal bileşimi ve proses parametreleri arasında ilişki kurulamamıştır.

Bu çalışmada, Kültür Bakanlığının izni ile Topkapı Sarayı Müzesi deposunda bulunan, menşei bilinmeyen (İznik, Tekfur, Kütahya, Tunus ve Avrupa?) 46 adet çini ve seramik parçasının sır ve dekor analizleri, SEM-EDS mikro analiz yöntemine paralel olarak mikro-Raman spektroskopisi yöntemi ile analiz edilmiştir. Raman spektrumları, ilk defa mikro analiz sonuçları ile birlikte değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalara, yıkılan İstanbul, Surp Krikor Lusavoriç kilisesinden iki Kütahya çinisi ve iki İznik çinisi referans olarak ilave edilmiştir. Ayrıca, kimyasal analizi bilinmeyen Sevres müzesi koleksiyonundan 13 eserin de sırları Raman spektrometresi ile incelenmiştir. Bu eserlerden ikisinin, 19. yüzyılda Fransız Theodore Deck tarafından üretilen imitasyon İznik olduğu bilinmektedir. İmitasyon eserler, Raman spektrometre tekniğinin, orijinal eserle kopya eseri ayırt edebilme yeteneğindeki gücünü bulmak amacıyla incelenmiştir.

¹ LADIR: Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité

Topkapı Sarayı Müzesi etütlük eserlerden kesilen küçük numunelerin kesitleri parlatıldıktan sonra, önce stereo mikroskopta numunelerin makro yapıları saptanmış ve bir sonraki SEM'deki (JEOL JSM 7000 F Field Emission) inceleme için analiz edilecek bölgeler seçilmiştir. Sır, bünye ve astar analizleri SEM'e bağlı EDS ünitesi ile yarı kantitatif olarak saptanmıştır.

Deneysel çalışmalarda tüm numuneler, İ.T.Ü, İstanbul Üniversitesi, Yeditepe Üniversitesi ve LADIR gibi farklı kurumların laboratuvarlarında bulunan toplam dokuz adet sabit ve taşınabilir Raman spektrometreleri kullanılarak analiz edilmiştir. İ.T.Ü deki Raman analizlerinde, HR800 (Horiba Jobin Yvon) spektrometre kırmızı lazerle (633 nm) ve LADIR'deki analizlerde, HR 800 spektrometre yeşil lazerle (514 nm) kullanılmıştır. Sır altı dekordaki pigmentlerin (özellikle kırmızı dekor) saptanmasında, daha duyarlı olan LADIR' deki taşınabilir HE 532 (Jobin Yvon) spektrometre yeşil lazerle (532 nm) kullanılmıştır. Farklı cihazlarda kullanılan lazerlerin güçleri, 3-80 mW arasındadır. Saçılan ışık, mikroskobun 50x büyütme uzun mesafeli objektifi ile toplanmıştır. Raman spektrometrede kayıt süresi farklı olup en kısa bir dakika olarak taşınabilir spektrometrede kullanılmış ve laboratuvar tipi spektrometrelerde süre bir saate kadar uzatılmıştır.

Bu çalışmanın amacı; farklı bileşimdeki alkali ve kurşun alkali sırların Raman spektrumlarından yola çıkarak sırları tasnif etmek, kalaylı ve kireçli sırların Raman spektrumlarına etkisini ve sır altında kullanılan pigmentleri saptamaktır.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- a) Kurşun oksit-alkali sırlarda gerilme masif bölgesinde çift Raman bandı (Q_2 ve Q_3) buna karşılık alkali sırlarda, tek ve dar olarak daha yüksek dalga boylarında ($>1080 \text{ cm}^{-1}$) elde edilmiştir. Sırda kalay olması halinde, gerilme modu daha düşük dalga boyuna, sırda kireç bulunması halinde ise bükülme modu daha yüksek dalga boylarına ($535-580 \text{ cm}^{-1}$) kaymaktadır.
- b) Sırdaki kurşun oksit miktarı arttıkça gerilme modunun düşük frekanslara, alkali miktarı arttıkça yüksek frekanslara doğru kaydığı saptanmıştır.
- c) Yüksek ve düşük PbO'lu sırlarda gerilme bandının $970-1096 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında yer değiştirdiği tespit edilmiştir.
- d) Gerilme modu bileşeni Q_3 ile sırdaki PbO miktarı arasındaki ilişki lineerdir.
- e) Polimerizasyon indisi I_p , sırlama teknolojisini yansıtmaktadır.
- f) Kalaylı sırlarda SnO_2 piki, kasiterit partiküllerinin sırda çözünmemiş olması halinde saptanabilmektedir.
- g) Bazı Osmanlı çinilerinin EDS ve/veya Raman analizlerinde, daha önceki çalışmalarda rastlanılmayan az miktarda Barit saptanmıştır.
- h) Sarı, kırmızı sır altı dekorda ve konturlarda kullanılan pigmentlerin sabit olmadığı tespit edilmiştir.

CHARACTERIZATION OF STRUCTURE OF ALKALI AND LEAD-ALKALI GLAZES BY RAMAN SPECTROMETRY

SUMMARY

Glaze has a glass networks structure consisting of more or less connected (polymerized) SiO_4 tetrahedra. These SiO_4 tetrahedral connections are modified by the incorporation of iron, aluminum, calcium, magnesium and alkali/alkali earth metallic ions which changes the physical properties of glazes. The addition of network modifiers to any silicate glasses breaks the Si-O linkages and modifies the degree of polymerization and hence the relative intensity of the Si-O bending and stretching modes. The Raman spectrum of glass shows roughly two large bands; the first one at about 500 cm^{-1} due to bending modes and another one centered at 1000 cm^{-1} , due to stretching modes of SiO_4 tetrahedral. A clear differentiation between the various glazes is possible because the connectivity of the SiO_4 polymeric unit can be determined through the relative intensities of Si-O stretching and bending modes at 1000 and 500 cm^{-1} respectively. A new concept, the polymerization index I_p is calculated as the ratio of the Si-O bending envelope area divided by that of the stretching envelope ($I_p=A_{500}/A_{1000}$) The stretching vibration modes are highly characteristic of the chemical bond and allow for composition identification. Bending vibration modes are more sensitive to short-range order.

It is well established that the different tetrahedral arrangements have characteristic Raman signatures. These arrangements include an isolated tetrahedron referred to as Q_0 , tetrahedron linked by a common oxygen atom (Si_2O_7 or Q_1), tetrahedron linked by sharing two oxygen atoms (Q_2), tetrahedron linked by sharing three oxygen atoms (Q_3) and Q_4 (as in pure SiO_2).

The different Q components are directly related to the glaze nanostructure. Considering the center of gravity and the ratios of Q_n ($n = 0, 1, 2, 3$ and 4) components allow for the classification of the different glazes. The Raman intensity of Si-O bending and stretching modes varies with composition, nanostructure and processing temperature. Raman spectra obtained from the glaze could reveal these modifications of the SiO_4 tetrahedral vibration units, mostly through the intensity, line-width and spectral positions of the associated bands. The Raman peak position indicates the chemical nature of the analyzed phase, the band-width is related to the short-range order of the phase area. For example, in well connected SiO_4 tetrahedral network, such as α -quartz, the Raman line at 464 cm^{-1} originating from the bending vibration is very sharp and strong. However in fused silica, this mode remains the strongest but is much broader and has various components.

Raman spectroscopy is used in condensed matter physics and chemistry to study vibrational, rotational and other low frequency modes in a system. In the early 2000's, a method to obtain technological information on the glaze of antique ceramics, using micro-Raman data was proposed. Since then Raman spectroscopy as a non-destructive technique for the characterization of archaeological and historical

artifacts has been applied. Raman spectroscopy is also the best single technique for analyzing pigments and other materials of interest *in situ* for art and archaeological objects. Different Raman signatures are obtained if different technologies were applied. Ancient glazes are essentially *alkali* and *lead-alkali* type in various composition. Glazes contain lime and tin oxide were also used by different cultures at different times.

In recent years a limited number of researchers used SEM-EDS technique on Iznik ceramics from Iznik Kiln, Istanbul Tekfur Palace, and Kütahya excavations in order to obtain information on the technology employed in their production. According to results of those studies it was found that bodies of the ceramics were made from the mixture of ground quartz, a small amount of white clay and a soda-lead frit which is known as *silica* or *stone-paste* body. The slips are also of the fine quartz-frit type. The glazes are of the lead-soda type with medium PbO contents of between 20-40 %. The glazes contain also tin oxide up to 8.5%. Results on the Tekfur production yielded similar body and slip. However it was found that glaze of Tekfur production is also lead-soda type but it does not contain tin oxide. On the other hand, Kütahya ceramics and tiles have not been studied in detail so far.

The term Iznik ceramics refers to that ceramics produced during Ottoman Period from the end of the 15th century and continued through to 17th century. In the Ottoman sources, Iznik pottery was used more as a trade name than a provenance. From the excavations at Iznik, Kütahya and Istanbul, number of Iznik ceramics and tiles were recovered, under glaze decorated in different style such as “*Abraham of Kütahya*”, “*Golden Horn*” “*Damascus*”, and “*Rhodes*”. Currently, the exact origin of “Iznik” product (Iznik, Istanbul, Kütahya or elsewhere?) still is an open question.

In this study, 46 fragments of tiles of unknown origin (Iznik, Tekfur, Kütahya, North Africa, Tunisia and European ?) were supplied from Topkapı Palace Museum with the permission of Ministry of Culture, 13 pieces with unknown composition from the Sevres, National Ceramic Museum, and two tile fragments from demolished Surp Krikor Lusavoriç church in Istanbul which are known to be Kütahya product. Two imitation Iznik ceramics which were made by French Theodore Deck in 19th century from the Sevres Museum were also studied in order to determine the power of method to differentiate between the original and imitation products.

Small samples from the shards were cut and polished sections through the glazes and into the bodies were examined first by stereo microscope to identify the macro characteristics of the samples and selection of locations for further detailed study using SEM (JEOL JSM 7000F Field Emission) back-scatter mode. The bulk semi-quantitative chemical compositions of the glaze, slip, body and pigments were determined using EDS Spectrometer attached to the SEM.

All samples were analyzed with both mobile and laboratory micro-Raman instruments at different institutes; including Istanbul Technical, Istanbul, Yeditepe Universities and LADIR laboratory. HR800 (Horiba Jobin Yvon) spectrometer at ITU with red laser (633nm) while the HR800 in LADIR is optimized for green (514 nm) excitation. The portable Raman in LADIR is an HE 532 (Jobin Yvon) is equipped with a green laser of 532 nm excitation which is more sensible to colored pigments (especially red color) used under glazed decoration. The power of lasers from different instruments differs from 3 to 80 mW. The collection of the scattered light in the backscattering geometry is made through a confocal microscope with a long-distance objective (50x). The recording time of spectrums also varies with

different Raman spectrometers; the shortest manipulation time with mobile Raman spectrometer is one minute extending to one hour with laboratory Raman instruments.

The aim of this study is to determine the effect of chemical composition on the Raman spectrum and parameters of ancient alkali and lead-alkali glazes and to interpret the Raman spectra with the SEM-EDS data in order to validate the method of the classification of glazes.

The conclusions of this work can be summarized as;

- In the case of *lead-alkali* glaze, the stretching massif has a doublet band (Q_2 and Q_3 component). If the glaze composition is only of *alkali* the stretching massif has a single, narrow peak at higher wave numbers ($> 1080 \text{ cm}^{-1}$). The cassiterite content in the glaze also affects the wave number of stretching maxima which is shifted to the lower values. In the case when lime is present in *lead-alkali* glaze the bending band shifts to higher wave number ($535\text{-}580 \text{ cm}^{-1}$).
- When the lead content in the glaze increases, the stretching maxima is shifted to a lower wave-number. If the alkali content increases, the stretching maxima are shifted to higher wave-number values.
- The stretching envelope with maxima varies in the wave-number range of 970 and 1096 cm^{-1} from high lead to lower lead content.
- A linear correlation was found between the positions of the intense stretching peak Q_3 and lead oxide content of lead-alkali glazes.
- The values of I_p (polymerization index) can reflect the technology of glaze firing.
- Cassiterite in the glaze can be deducted if it is not in solution.
- A small amount of Barite was detected in both EDS and Raman analyses of some Ottoman tiles which are not observed in the previous studies.
- Different pigments and pigment mixture were found for under glaze red, yellow decoration and for black contours.

1. GİRİŞ

Bu bölümde, sır çeşitleri ve tarihçesi hakkında bilgi verilerek arkeometrik çalışmalarda uygulanan yöntemler ve son yıllarda arkeometri alanında önem kazanan Raman spektroskopisinin diğer yöntemlerden üstünlüğü tartışılacaktır. Akabinde, Osmanlı çini ve seramikleri üretim yerlerine ve özelliklerine göre tasnif edilerek, önceki araştırmalardan elde edilen sır analiz sonuçları kısaca özetlenecektir.

1.1 Sır Çeşitleri ve Tarihçesi

Çömleklere uygulanan sırlama tekniği, ilk olarak M.Ö. 5000 yıllarında Mısırlılar tarafından geliştirilmiştir. Literatürde *Mısır hamuru* olarak bilinen hamur karışımından üretilmiş olan turkuvaz sırlı boncuklar, süslemeler ve küçük heykelcikler sırlama tekniğinin uygulandığı ilk objelerdir. Mısırlılar, sır malzemesi olarak Yakın Doğu çöllerinde bulunan sodalı bileşikler kullanmışlardır. Mısır hamuru üzerine uygulanan sır, çözünebilen sodyum tuzlarının seramik hamuru ile karıştırılarak kurutulması ve pişirilmesi sonucu oluşur. Kurutma işlemi sırasında, bünyenin gözenekli olması nedeniyle tuzlar seramik hamurunun yüzeyinde birikir ve pişme sırasında sır yapısı oluşur [1]. Mısır hamuru, % 60 kuvars, feldispat gibi hammaddeler, % 20 kil ve en az % 10 u suda çözünebilen sodyum bikarbonat içerir [2]. Bu sırlar, tamamen rastlantısal olarak üretilmiştir. Mısırlılar, parlak görünüşünden dolayı sıra *thenet* adını vermişlerdir [3]. Sır karışımına bakır mineralleri ilave ederek, parlak mavi ve turkuvaz renkli sırlar elde etmişlerdir.

Sırlama teknolojisi, yine Mısırlılar tarafından sır malzemesinin hamur karışımına katılarak değil, hamur yüzeyine uygulanmasıyla geliştirilmiştir. Böylelikle sır kalınlığını ve rengini kontrol edebilmişlerdir. Mısırlıların uyguladığı sırların bileşimi soda külü, kum ve bağlayıcı olarak kullanılan kil karışımından oluşmaktaydı. Yakın Doğu'da sır hammaddesinin kolaylıkla temin edilebilmesi ve kullanılan hammaddelerin düşük sıcaklıkta ergimesinden dolayı sırlama tekniği uygulanmaya devam etmiş ve böylece günümüze kadar gelmiştir.

Antik sırlar, kimyasal bileşimlerine göre alkali, kurşun oksit-alkali, kurşun oksit-kalay oksit gibi gruplara ayrılmaktadır. Bunun dışında literatürde teknik olmayan, sadece görünümlerine göre bir sınıflandırma daha yapılmıştır. Başlıca renkli, opak ve lüsterli² sırlar bu grupta bulunmaktadır. Opaklaştırıcı olarak kullanılan kalay oksit kurşun-alkali, alkali ve yüksek kurşunlu sırlarda bulunabilir [4]. Kül ve tuz sırları da seramik hamurları üzerine uygulanan diğer sır çeşitleridir.

Alkali sırları, M.Ö. 4000 yıllarında, Mısır ve Yakın Doğu'da seramik objeler üzerine uygulanan ilk sır grubudur. Alkali sırlama, M.Ö. 4000 yıllarında, Mısır ve Yakın Doğu'da öğütülmüş kuvars ile *steatit* mineralinin karışımından oluşan hamur üzerine uygulanmıştır [4,5]. Steatit, magnezyumca zengin, önemli miktarda talk ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) içeren yumuşak bir mineraldir. Yapılan araştırmalar, Mısır üretimi *Badarian* boncuklarının, alkali-malakit karışımı ile semente edilerek sırlandığını göstermektedir [5]. Alkali sırlarda en fazla % 15 sodyum, potasyum veya lityum oksit bulunur. Renkli sırlar, alkali karışıma CoO, CuO, Fe₂O₃; MnO gibi renk verici oksitler katılarak elde edilmiştir. Örneğin; bakır oksit, sırdaki miktarına bağlı olarak mavi-yeşil, turkuvaz veya mavi renk verir. Literatürde *Mısır mavisini* olarak bilinen renk, alkali sıra bakır oksit ilavesiyle elde edilmiştir. Demir oksit ile saman sarısı ve kahverengi tonları, mangan oksit ile erguvan, mor arası tonlar elde edilir. Alkali sırlarda kullanılan renklendirici oksitler seramik objeye parlak bir görünüm kazandırırken, pişme esnasında alkali sırların genleşmesi, hamur karışımının genleşme miktarından farklı olduğu için sır yüzeyinde çatlaklara ve sıyrılmalara neden olur. Bu nedenle, alkali sırlar yerini kurşun oksitli sırlara (kısaca *kurşunlu sır*) bırakmıştır [2].

Kurşunlu sır teknolojisinin, ilk olarak M.Ö. 1000 yıllarında Suriye veya Babil İmparatorluğunda keşfedildiği tahmin edilmektedir. Kurşun sülfür içeren galen (PbS) cevheri, toz haline öğütülerek, hamur yüzeyine sürülmüştür. Pişme esnasında ergiyerek pürüzsüz, parlak bir sır yüzeyi oluşturur. Alkali sırların aksine kurşunlu sırlar, bünye bileşiminin genleşmesi ile daha uyumlu olduğundan pişme esnasında sırda çatlama sorunu olmamaktadır. Yakın Doğu'daki seramik ustaları, alkali sırlarda olduğu gibi kurşunlu sırlara da renklendirici metal oksitler (CuO, Fe₂O₃, MnO gibi) katmışlardır. Sonraki dönemlerde, kurşunlu sır teknolojisi Çin'e doğru yayılmış ve

² Lüster; Nano boyutta metal partikülleri içeren pırlıtlı sır

M.Ö. 500 tarihinde Çin’de ilk kurşunlu sır üretilmiştir. Renkli sır üstü emaye olarak üretilen kurşunlu sır, ilk önce yüksek sıcaklıkta pişen sert hamura (*stonepaste*) ve ardından beyaz porselenlere uygulanmıştır.

Aynı dönemde, Roma imparatorluğunda da kurşunlu sırlar kullanılmaya başlamıştır. Batıda kullanılan ilk kurşunlu sırlar , esas olarak % 45-60 oranında PbO, % 2 alkali ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) ve % 2-7 alümina (Al_2O_3) içermektedir [4]. Kurşunlu sırlar, Roma döneminin ardından Orta çağ Avrupası’nda, Bizans ve İslam medeniyetlerinde hem çömlekçilikte hem de çinilerde kullanılmaya devam etmiş ve kurşunlu sır teknolojisi günümüze kadar gelmiştir. Eski çağlarda kullanılan sırlardaki PbO miktarı % 10-60 arasında değişmekteydi. %15 ‘den daha az PbO içeren sırlar az kurşunlu, %15-30 arasındakiler vasat kurşunlu ve %30’dan fazla olanlar yüksek kurşunlu olarak sınıflandırılabilirler [2]. Kurşunlu sırlar, saydam veya opak olabilir. Opaklık sıra kalay oksit katılmasıyla elde edilir. Kalay oksitli opak sıra ait ilk örnekler *mayolika* olarak adlandırılan seramik grubunu oluşturur.

Kalay oksidin kullanıldığı opak sırlar kurşunlu-kalaylı sırlar grubuna girer. Yüksek kırılma indisine sahip kalay oksit partikülleri sırda çözünmeden dağılık olarak kalarak dışarıdan gelen ışığın saçılmasını ve böylece sırların opak bir görünüm kazanmasını sağlar. Kalay oksidin tamamı sırda çözündüğünde, sır saydam bir görünüm kazanır. İslam öncesi ve erken dönem İslam seramiklerinde, kalay oksit dışında, sırda opaklaştırıcı olarak hava kabarcıkları, çözünmemiş kuvars ve feldspat inklüzyonları ve pişme sırasında oluşan vollastonit (kalsiyum silikat), diopsit (kalsiyum magnezyum silikat) gibi silikatlar kullanılmıştır [6].

Kalay oksit içeren sırlı seramikler, ilk olarak 700-975 yılları arasında Abbasiler tarafından Irak’ta üretilmiştir. Bu dönemde, daha çok Sasani-İslami olarak bilinen turkuvaz sırlı seramikler üretilmekteydi. İslam öncesi seramik grubunun devamı niteliğindeki Erken dönem seramikleri % 3 kadar PbO içerir. Basra üretimi opak sırlarda ise kurşun oksit miktarı % 1-11 arasında, kalay oksit miktarı ise % 3-8 arasında değişmektedir [6]. Analiz edilen bu örneklerin sır veya sır üstü dekorlarında kobalt mavisi, bakır yeşili ve turkuvazı, mangan-demir moru ve lüster tekniği kullanılmıştır. Basra sırları, alkali-kurşun-kireçli bir bileşime sahipken, Bağdat sırları % 30-45 PbO içerdiğinden kurşun-alkali tipteki sır grubuna girer. Alkali miktarı % 5

civarındadır. İlk kez, Bağdat seramik üretimi teknolojisinde bünyede bağlayıcı olarak *frit*³ (*sırça*) kullanılmıştır. Bu nedenle, Bağdat üretimi Basra grubundan ayrılmaktadır [6]. 10-12. yüzyıllar arasında Mısır'da üretilen kalay oksitle opaklaştırılmış seramik sırları % 25-35 PbO içerdiğinden Bağdat seramikleri gibi kurşunlu-alkali sırlar grubuna girer. Alkali miktarı ise % 11-13 arasında değişmektedir. Yapılan incelemelerde sır ile kırmızı bünye arasında beyaz bir astar tabakasının yer aldığı görülmüştür. EDS (Enerji saçılımlı X-ışınları spektrometresi) analizlerinde astarda vollastonit ile birlikte yüksek miktarda alümina (% 5-6 Al₂O₃) ve demir oksit (% 1-1.5 FeO) bulunmuştur [6]. Volastonit tabakasının, yüksek kireçli (% 35 CaO) sırlarda, sır ile bünyenin etkileşimi sonucu oluştuğu düşünülmüştür. Bünyedeki kalsiyum, alüminyum ve demir sıra doğru yayınırken sırdaki kurşun, alkali ve mangan bünyeye doğru yayınmıştır.

Yüksek kurşunlu sır bileşimleri, Yakın Doğu'da ve Avrupa'da özellikle kalaylı sırlar için kullanılmaktaydı. Abu'l-Qasim' in tarifinde [2], İranlı çömlek ustalarının kurşun ve kalayı karıştırdıktan sonra ergittikleri açıklanmıştır. Genel olarak, Irak'taki kalaylı sır teknolojisine bakıldığında, kalay oksit miktarının arttıkça kurşun oksit miktarının da arttığı saptanmıştır [2]. Irak'ı takip eden İran üretiminden sonra, İspanya'da ve İtalya'da da kalaylı sırlarda önemli gelişmeler olmuş ve yüksek kurşun oksit (en fazla %55), düşük miktarda alkali (Na₂O+K₂O, ~ %3) ve % 4-25 SnO₂ içeren Mayolika seramiklerinin üretimi başlamıştır [1,2].

Sırda kalay kullanımının nedeni kesin olarak bilinmemektedir. Bir görüşe göre, Çin'den Irak'a ithal edilen beyaz porselenleri taklit ederek benzer seramikler üretmek için kalaylı sır teknolojisi geliştirilmiştir. Sır üstü mavi, yeşil renkli dekor ve lüster çalışması yapabilmek için beyaz bir zemine ihtiyaç vardır. Bu da sıra kalay oksit katılmasıyla elde edilmiştir [6]. Lüster, sır üstü dekor süslemesi, % 1-5 oranında gümüş, bakır, bizmut, vanadyum, molibden gibi metal tuzlarının öğütülerek ince bir kil ve *ochre*⁴ ile karıştırılması ve sırlanmış yüzeye tatbik edilerek seramiğin 720-790 °C lerde redükleyici ortamda yeniden fırınlanmasıyla elde edilir. Lüster tekniği, oksitleyici atmosferde redükleyici maddelerin ilavesiyle veya redükleyici atmosferde uygulanır. Oksitleyici atmosferde elde edilen lüster, redükleyici olarak kullanılan yağ içerisindeki reçine ile karıştırılırken, redükleyici atmosferde herhangi

³ Frit: Granüle sodyum silikat camı

⁴ Ochre: Demirli kil

bir malzeme ile karıştırılmadan doğrudan seramik yüzeyine sürülür. Pişme sonunda, redüklenen metal tuzları, nano boyutta metal partiküllerine dönüşerek yüzeyde pırıltılı bir görünüme neden olur. İlk kez Abbasiler döneminde Orta Doğu'da görülen bu teknik, Büyük Selçuklu ve Fatimi dönemlerinde daha çok gelişmiştir. Lüster tekniği, batıda güney İspanya'ya kadar yayılır. İspanya'da geliştirilen *Hispano-Moresque*⁵ stili, İslami ve Hıristiyan üslup ve motiflerinden etkilenmiştir. 711 yılında Fas'ın İspanya'yı fethetmesiyle İspanya'da da kalaylı sır teknolojisi üretimine başlanmış ve ardından İtalya'da Mayolika seramik teknolojisi geliştirilmiştir [3]. Kalay mineralinin, batıda İberik yarımadasındaki kalay ve kurşun madenlerinden, doğuda ise Volga bölgesinden ve Çin'den temin edildiği ileri sürülmüştür [2,6].

Geçmiş dönemlere bakıldığında, seramik üretim teknolojisinde tüm medeniyetlerin birbirlerinden etkilendiği görülmektedir.

1.2 Osmanlı Dönemi Seramik ve Çini Üretim Teknolojisi

Türk çini ve seramik teknolojisinin Orta Asya'da yapılan kazılardan M.Ö. 200 yıllarında yaşamış Hun, Kırgız Türklerine kadar uzandığı bilinmektedir. Türklerde ilk sırlama tekniği 7. ve 8. yüzyıllarda Göktürkler tarafından uygulanmıştır. Tapınaklarının zemin ve duvarlarını mavi renkte sırlı plaka ve tuğlalarla kaplamışlardır [7]. Bezemelerde, sır altı, sır içi ve sır üstü boyama teknikleri uygulanmıştır. Sır içi boyama tekniğinde, desen kuru sır üzerine pişirilmeden önce uygulanır. Pişme esnasında desendeki boyalar sır içinde gömülü kalır. Sır üstü boyama tekniği, *minai*, *lajvardina* ve *lüster* olarak uygulanıyordu [8]. *Minai* tekniği, 12. yüzyılın sonunda, İran Selçukluları tarafından geliştirilen sır üstü süsleme tekniğidir. *Lajvardina* ise İran seramiklerinde, genellikle kobalt mavisi ve sınırlı olarak turkuvaz sır üzerine yapılan çok renkli süsleme tekniğidir. İlk mozaik çinili eserler, Anadolu Selçuklularının merkezi olan Konya'da, 13. yüzyıl sonunda üretilmiştir. Mozaik tekniğinde motifler, turkuvaz yeşil, siyah gibi tek renkte sırlanarak mozaik üslubuyla belirli bir kompozisyonda sıvaya gömülerek yerleştiriliyordu [8]. Aynı dönemde, Moğol istilası sonucu durgunluk dönemine giren İran çini sanatı ise yeniden faaliyete geçerek Safavi devrinin çini sanatını başlatmıştır [9].

⁵ Hispano Moresque: İslamiyetin yayılması sonucu İspanya'da üretilen seramikler

Günümüze kadar gelmiş olan eserlerden görüleceği üzere, İran'da hüküm süren Büyük Selçuklu Devleti çini tekniğini Anadolu topraklarına taşımıştır. Anadolu'daki mimari süsleme gelişimi, sırasıyla tuğladan sırlı tuğlaya ve ardından çiniye geçiş şeklinde gerçekleşmiştir. Anadolu Selçuklu devrinde çini süslemeleri hem dini mekânlarda (cami, medrese, türbe gibi) hem de saraylarda kullanılıyordu. Mozaik çini tekniği 14. ve 15. yüzyıllarda Beylikler devrinde de uygulanmış ve Osmanlı çini sanatına geçişi sağlamıştır. Anadolu Selçukluları döneminde çini merkezi Konya iken, Osmanlı İmparatorluğu ile merkez İznik'e taşınmıştır. İznik üretimi 1480-1650 yılları arasında sürerken, 15. yüzyılda Kütahya'da da çini ve seramik üretimi başlamıştır.

1.2.1 İznik seramik teknolojisi

İznik'de çini ve seramik üretimi, Osmanlı İmparatorluğunun kuruluşundan öncesine dayanır. Roma, Bizans, Anadolu Selçuklu ve Beylikler dönemlerinde de sırlı ve sırsız seramik ve çini üretiminin olduğu, yapılan kazı araştırmaları ile saptanmıştır [10]. Osmanlı İmparatorluğu döneminde İznik'te üretilen seramikler kırmızı ve beyaz bünyeli olmak üzere başlıca iki gruba ayrılır. Kırmızı bünye kilce zengin iken, beyaz bünye ise kuvarsça zengindir.

1.2.1.1 Kırmızı bünyeli İznik seramikleri

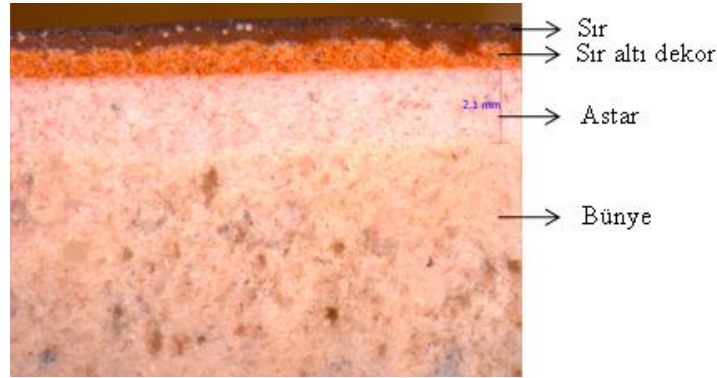
İznik kazılarından elde edilen bilgilerde, İznik'te üretilen ilk Osmanlı seramiklerinin kırmızı bünyeli olduğu görülmüştür. İznik'te önceleri çömlek tipi (*earthenware*) gözenekli kırmızı bünyeli seramikler üretilmiş ardından üç farklı teknik kullanılarak seramik üretimine devam edilmiştir [10].

Kırmızı bünyeli seramik üretiminde kullanılan yöntemler kazıma (*sgraffitto*), astarlı bezeme (*slip*) ve *Milet işi* teknikleridir. Kazıma tekniğin uygulandığı seramikler, sırlı veya sırsız olabilirler. Sırsız grupta, dekor süslemesi astar üzerine çizilmiştir. Diğer grupta ise, akıtma tekniğiyle, farklı renklerde sırlanmış seramikler bulunur [11]. Akıtma yönteminde, pişirilmiş ve astarlanmış seramiklere saydam veya opak kalaylı sırlar sürülüp kurutulur. Üzerine bakır, mangan veya kobalt oksit içeren toz karışımı serpilir. İkinci pişirmede metal tozları sırda çözünerek renkli bölgeler oluşturur [8]. *Slip* tekniğinde, kırmızı bünyeli seramik üzerine ince beyaz astar dekor uygulanır. 14. yüzyılda beyaz astarlı, mavi-beyaz dekorlu "Milet işi" seramik üretimine

geçilmiştir [8,10]. Sonrasında, kobalt mavi-mor, kobalt mavi-turkuvaz, kobalt mavi-yeşil, kobalt mavi-kırmızı ve kobalt mavi-siyah kombinasyonundaki diğer çift renkli dekor süslemeleri uygulanmıştır. Çok renkli (polikrom) uygulama çift renkli dekoru izlemiştir. Ancak, tek renkli (monokrom) sirlara da rastlamak mümkündür. [11].

1.2.1.2 Beyaz bünyeli İznik seramikleri

Çin porselenlerinin Osmanlı Saray mutfaklarında kullanılmaya başlamasıyla, benzer nitelikte seramikler yapma ihtiyacı doğmuştur. 15. yüzyıl sonundan itibaren çini ve seramik üretiminde kırmızı hamur kullanımı yerini beyaz hamura bırakmış, şeffaf sır ve sır altı dekor tekniği kullanılmaya başlamıştır. Sert ve beyaz renkteki hamur (*stonepaste*) yaklaşık % 80 kuvars, % 10 kil ve % 10 fritten oluşuyordu [10,12]. Pürüzsüz beyaz bir zemin elde etmek için hamur üzerine hamurdakinden daha ince öğütülmüş kuvarstan oluşan bir astar tabakası uygulanıyordu. Ve dekorlama işleminden sonra obje sirlanıyordu. Şekil 1.1' de, şeffaf sır altı kırmızı dekorlu, kuvars astarlı ve beyaz bünyeli bir çininin kesit fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 1.1: Beyaz bünye, kuvars astar, sır altı dekor ve sır tabakalarını içeren çini kesiti (TOP 450D7).

Sır altı dekorda kullanılan kobalt oksit mavi, bakır oksit turkuvaz ve yeşil, mangan oksit ise mor rengi verir. Konturlarda ise koyu mavi, grimsi yeşil ve siyah renk kullanılmıştır. İznik'te çini ve seramik üretimi 17. yüzyılda gerilemiş ve sona ermiştir.

İznik seramik sirları üzerine yapılan analizler sonucunda kaydedilen EDS sonuçları Çizelge 1.1' de özetlenmiştir. Buna göre, İznik seramiklerinin sirlarında % 2.7-8.5 arası kalay oksit (SnO_2) tespit edilmiştir. PbO miktarı % 20-40 arasında ve toplam alkali miktarı % 10-15 arasında değişmektedir. İznik sirları, tipik İslam seramiklerinin kurşun-alkali sirlarından bileşim olarak farklıdır. İslami sirlarda,

magnezyum oksit ve potasyum oksit miktarı daha fazladır [13]. Muhtemelen, sırda çöl veya deniz bitkilerinin küllerinin kullanılmasından ileri gelmektedir. İznik sırları ise aksine son derece saf olup en fazla % 1.5 CaO ve K₂O içermektedir. Alümina miktarı ise en fazla % 1 dir. Sırda bulunan kalay oksit ise çözelti halinde bulunduğundan sır son derece saydamdır [13].

İznik seramikleri ifadesi, Osmanlı döneminde 15. yüzyıldan 17. yüzyıla kadar üretilen seramiklere kullanılır. Kütahya ve İstanbul'da yapılan kazılarda da İznik seramiklerinin bulunması nedeniyle İznik seramiklerinin gerçek üretim yeri konusu halen tartışmalıdır.

Çizelge 1.1 : Farklı üsluptaki İznik seramiklerinin sır bileşimleri (EDS) [13]

Üslup	SiO ₂	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	SnO ₂
Kütahyalı İbrahim işi	56.9	25.7	11.4	1.2	2.7	0.7	0.9	0.3	-
	54.4	22	12.7	1.4	0.6	-	0.4	-	8.2
	57.9	19.1	11.6	1	1.1	-	0.4	0.3	8.5
	49.8	30.5	8.8	1.7	1	0.2	0.4	1.9	8
	54.2	24.1	10	1	1	-	0.8	-	6.3
	53.4	28.2	9.2	1.1	0.7	-	0.5	0.5	7
Mavi-Beyaz	55.7	26.8	8.9	1	1	0.4	0.4	-	5.2
	58.4	22.0	10.2	1.1	0.7	0.2	0.4	0.3	4.3
	47.1	28.9	8.5	0.8	1.0	0.2	0.3	0.7	4.6
Mavi-Turkuvaz	48.6	31.8	8.6	0.9	1.1	0.2	0.9	0.6	6.4
	53.5	28.3	9.2	1	0.7	-	0.5	-	7.1
Haliç işi ⁶	53.9	27.9	8.7	0.9	1	-	0.3	0.5	7.2
	48.2	35.6	9.1	0.8	0.5	0.3	-	0.4	4.8
	51.9	27.5	13.9	1.0	1.1	0.1	0.5	0.3	3.4
Şam işi	49.4	33.3	9.2	0.8	1	-	0.5	-	5.4
	50.7	36.2	5.7	0.9	0.9	0.1	0.4	0.6	4.2
	55.1	28.5	8.0	1.0	1.0	0.2	0.5	0.4	4.7
Polikrom	45.8	38.9	8.3	0.8	0.7	-	0.2	0.4	4.9
	51.6	34.2	6.0	0.9	1.6	0.1	0.4	0.5	4.0
	39.9	34.5	10.9	0.7	1.0	0.4	0.6	0.7	5.7
Rodos işi	46.1	37	9.3	1	1.3	0.4	0.7	0.4	4.4
	54.3	29.2	10.9	1	0.4	-	0.3	-	3.5
	37.7	42.6	12.3	1	0.9	-	0.4	0.4	4.4
	48.6	37.0	9.4	0.7	0.9	-	0.4	0.3	2.7
	49.9	31.1	11.4	0.8	0.7	0.2	0.3	0.3	5.2
	50.2	30.5	11.6	0.8	0.5	0.1	0.4	0.5	4.9

⁶ Haliç işi: Mavi-beyaz helezon dekorlu İznik seramikleri

1.2.2 Kütahya imalatı

İngiltere'deki Godman koleksiyonunda bulunan Ermenice kitabeli İbrik'e "*Kütahyalı Abraham hatırasına bu yılın 959 (1510), mart 11inde*" şeklinde not düşülmüştür. Aynı koleksiyonda, Ermenice kitabeli mavi-beyaz dekorun uygulandığı Haliç işi kırık bir sürahi de bulunmaktadır. Aynı sürahinin altında ise "*Kütahya işi*" olarak not düşülmüştür [14]. Buna göre, Kütahya üretiminin 16. yüzyılda başladığı söylenebilir. Daha önceki dönemler hakkında herhangi yazılı bir kaynak yoktur. Kütahya imalatında kullanılmaya başlanan sarı dekor ile İznik üretimi ayrılmaktadır. İznik çini ve seramiklerinin mercan kırmızısı, Kütahya imalatında yerini daha soluk, kiremit kırmızısına bırakmıştır. Yeşil, turkuvaz, kobalt mavisi ve mor Kütahya üretiminin renk skalasında yer alan diğer renklerdir. Kütahya çiniciliği 19. yüzyılın sonlarında duraklamış ve Cumhuriyet dönemiyle birlikte yeniden canlanarak faaliyete geçmiştir [14].

İznik çini ve seramikleri üzerine araştırmalar yapılmasına rağmen Kütahya imalatıyla ilgili kimyasal analiz sonuçları literatürde bulunmamaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada incelenen Kütahya çinilerinin EDS ile saptanan sırt bileşimleri önemli bir kaynak olacaktır.

1.2.3 Tekfur Sarayı imalatı

Osmanlı arşivlerinden elde edilen bilgilerden, İstanbul, Edirnekapı'daki Tekfur Sarayı'nın içerisinde Nevşehirli Damat İbrahim Paşa tarafından bir Çini imalathanesi kurduulduğu bilinmektedir. İznik ve Kütahya'daki çini üretiminin durma noktasına gelmesiyle yeni bir çini atölyesi ihtiyacı doğmuştur. 1718 yılında İznik'ten iki çini ustası getirilerek İznik benzeri çiniler üretilmek istenmişse de Tekfur üretimi İznik çinilerinin başarısına ulaşamamış ve üretim 1750'lerde sona ermiştir [14].

Tekfur Sarayı imalatı çinilerinin genel özellikleri şöyledir: Hamurları İznik hamurlarına benzemekte ve içerisinde frit bulundurmaktadır. İznik imalatına göre bünyeleri kabadır [15]. Çinilerin saydam olan sırları grimsi, gri-yeşil bir tona sahiptir. Tekfur üretimi çinilerinin sırlarında kalay oksit bulunmamaktadır. Kahverengiye çalan soluk kırmızı, kobalt mavisi, lacivert, turkuvaz, yeşil ve siyah kontur kullanılan renkler arasındadır.

1.3 Eski Eserlerin Karakterizasyonu

Fen ve doğa bilimlerinin, sanat tarihi ve arkeoloji alanlarında uygulanmaya başlaması 18. yüzyılda İtalya'da yapılan çalışmalara dayanır. İlk araştırmalar Kral 3. George'un hizmetinde çalışan ayar memuru Alchorn tarafından yapılmıştır. Araştırma konusu Bronz Çağı'na ait İrlanda kılıçlarıdır [16]. Ünlü kimyager Martin Klaproth ise Roma camları ve bronz aynaları üzerinde kimyasal analizler yapmış ve sonuçlarını 1798 yılında basılan kitabında yayınlamıştır [16]. Akabinde, Michael Faraday (1791-1867) ve Humphrey Davy (1778-1829) arkeolojik malzemelerin incelenmesinde çeşitli teknik yöntemler kullanmışlar ve *Mısır mavisini* ile kırmızı boyalar üzerinde kimyasal analizler yapmışlardır [17]. Bu alanda araştırma yapmak üzere ilk kez 1888 yılında Berlin'de kurulan laboratuvar *Königliche Laboratuvarı*'dır. İngiliz Ulusal Müzesi *British Museum* ilk bilim adamını, 1920 yılında, savaş zamanı yeraltında bulunan objelerin bozunması konusunda araştırma yapmak üzere işe almıştır. Arkeometri alanındaki bilimsel araştırmalar, bir malzemenin korozyona uğrama mekanizmasını anlamının yanı sıra, üretim yerini ve yöntemini tespit etmek açısından da son derece önemlidir [18].

Eski eserlerin karakterizasyonunda genel olarak mikroskopik ve spektrometrik yöntemler kullanılır. Spektrometri tekniğinde, katı veya sıvı fazdaki bir numune yüzeyine uyarıcı ışınlar (X-ışınları veya gama ışınları gibi) gönderilerek numunedeki atomlarla etkileşime uğraması sağlanır ve bunun sonucunda ortaya çıkan enerji dalga boyları incelenen numunenin karakteristiğini gösterir. Eğer, uyarıcı ışınlar X-ışınları veya Gama ışınları gibi yeterli enerji seviyelerinde iseler malzemedeki atomların iyonlaşma özelliği ortaya çıkar. Bu da o malzemenin parçacık karakteristiğini gösterir. İncelemeler sırasında spektrometrik bir yöntem uygulandığı takdirde, karakteristik parçacıkların (her birinin kendi karakteristik enerjisi vardır) enerji spektrumu oluşur. Uyarıcı olarak ışık, kızıl ötesi veya mor ötesi ışınlar kullanıldığı zaman, numune ile etkileşim uyarıcı radyasyona ait spektrumun bir kısmının absorplanması ve bir kısım dalga boyunun da yansması ile gerçekleşir. Dalga boylarının absorpsiyon ve yansımaya oranları da her numuneye özgü karakteristik değerler verir [16].

Eski eserlerin incelenmesinde dikkat edilecek en önemli husus uygulanacak yöntemin hasarsız olmasıdır. Arkeometrik çalışmalar, atomik spektroskopi, XRF (X-ışınları flüoresansı) ve XRD (X-ışınları difraksiyonu) gibi temel yöntemlerle

başlayıp, NAA (nötron aktivasyon analizi), XPS (X ışınları foto elektron spektroskopisi), AES (Auger elektron spektroskopisi), elektron mikroskobu gibi daha gelişmiş tekniklerle devam eder. İlk olarak izlenecek yöntem elementer analizdir. Böylelikle, analiz edilen numunenin kimyasal bileşimi belirlenmiş olur. Elementer analiz için uygulanan analitik uygulamalar iki gruba ayrılır: Yüzey veya yüzeye yakın elementer analiz teknikleri ve kitlesel elementer analiz teknikleri. TRXRF (Toplam yansımali X- ışınları flüoresansı), PIXE (Parçacık indirgemeli X-ışınları emisyon spektrometresi), EPMA (Elektron mikro prob analizi) gibi yöntemlerle homojen malzemelerde iç yapı, pigmentler, korozyon ürünleri karakterize edilebilir. Kitlesel analiz ise yaş veya kuru olarak yapılır. Çözeltiye alınmış numuneler, AAS (Atomik absorpsiyon spektroskopisi), OES (Optik emisyon spektroskopisi), ICP-AES (İndüktif eşleşmiş plazma-Atomik emisyon spektrometresi yöntemleriyle analiz edilir. Çözeltiye alınmamış katı haldeki numuneler ise XRF (X-ışınları flüoresansı), LA-ICP-MS (Lazer ablasyon indükleyici-çift plazma kütle spektrometresi) ve enstrümantal NAA (Nötron aktivasyon analizi) gibi tekniklerle incelenir [19].

1980 yılına kadar, seramik, obsidyen, fayans ve metallerin analizinde OES kullanılıyordu. Daha sonra OES' in yerini AAS aldı ancak numunelerin çözelti halinde analiz edilme zorunluluğu ve numune hazırlama zorluğu nedenleriyle yeni yöntemlerin kullanılmasına ihtiyaç duyuldu. Eski teknikler revize edilirken, yeni modern yüzey analiz cihazları da araştırmalarda yerini almaya başladı. ICP-AES yönteminde daha kolay çözelti numunesi hazırlanabildiği için AAS'e göre tercih edilmeye başladı. AAS ile 20'ye yakın element incelenebilirken, ICP-AES ile çok daha hassas daha fazla element tespit edilebilmektedir. LA-ICP-MS ile kimyasal analizin yanı sıra, izotop konsantrasyonları ve oranları da hesaplanabilir. AAS, OES, ICP-AES ve LA-ICP-MS gibi yöntemlerde, moleküllerden kopan atomların hareketine bağlı olarak inceleme yapılır. Atomların moleküllerden ayrışması, gazları veya sıvıları uçurarak ya da katı cisimlerin yüzeylerini aşındırarak gerçekleşir [19].

XRF metodunda ise periyodik tabloda yer alan neredeyse tüm elementlerin tespiti mümkündür. Bu yöntemde numune çözeltiye alınmadan, katı halde incelenebilir. XRF analizleri normal atmosferik koşullarda veya helyumlu ortamda yapılır. Taşınabilir XRF cihazları ile taşınamayacak büyüklükteki objelerin yerinde ve hasar vermeden analizlerini yapmak mümkündür. Maliyetin az ve analiz süresinin kısa olması nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir. XRF tekniği ile metal objelerden

yazıtlara, taşlardan cama, seramiğe kadar çok çeşitli sanat eserlerini incelemek mümkündür. İncelenecek numune iletken veya yalıtkan, toz veya sıvı olabilir. Nadiren, bazı numuneler X ışınlarının oluşturduğu radyasyondan etkilenmekte örneğin rengi veya mekanik özelliği değişebilmektedir. Ama genel olarak tüm numuneler analizden sonra eski halini alır [20].

Elementer yöntemlerden farklı olarak zamanla moleküler analiz metotları geliştirilmeye başlanmıştır. Moleküler teknikler, moleküllerin tanımlanması ve karakterizasyonuna dayanır. Örneğin, SiO₂ (silis) moleküler yöntemlerle tespit edilebilirken, yapısındaki Si (silisyum) ve O (oksijen) elementer yöntemlerle bulunur. Bunun yanı sıra, yapısal metotlarla da, bir molekülün geometrisi, molekül, iyon veya atomların kristalin yapı içerisindeki geometrik dizilimi hakkında bilgi alınır. Yapısal analizlere göre, SiO₂ gruplarının, polimorfik formdaki kuvars, kristobalit, tridimit kristal yapılarını oluşturmak üzere farklı şekillerde düzene girdiği gözlemlenebilir. Auger elektron spektroskopisi elementer bir yöntem olmasına rağmen, sınırlı olarak moleküler bilgi de vermektedir [21].

1.3.1 Eski eserlerin Raman spektroskopisi ile karakterizasyonu

Arkeometri alanında yapılan çalışmalarda objelerin moleküler ve yapısal özellikleri hakkında bilgi almak son derece önemlidir. Bu sayede, geçmişin aydınlanması ve günümüze kadar gelmiş bu eserlerin korunmaya devam edebilmesi ve bunların restorasyonu sağlanabilmektedir. En önemli husus, uygulanan yöntemin yerinde analize imkân vermesidir. Bu yöntemlerden biri olan Raman Spektroskopi tekniği, tamamen hasarsız olup, inorganik veya organik çok küçük numunelerin incelenmesine izin verir. Birçok analiz tekniğinden farklı olarak, Raman spektrometresindeki incelemelerde herhangi bir kimyasal ya da mekanik ön işleme ihtiyaç duyulmamaktadır. Numuneyi parlatmaya, yüzeyini düzleştirmeye veya iletken malzemelerle kaplamaya gerek yoktur. Hidroksil ve silika gruplarının zayıf Raman saçılımları, sulu ortamdan ve cam yüzeyinden alınan Raman spektrumunu etkilemediğini göstermektedir. Suyun Raman spektrumu zayıf olduğu için, numunelerde nem problemi de olmamaktadır. Bu durum özellikle, sualtından çıkarılan arkeolojik eserlerin incelenmesinde önem taşır.

Raman spektroskopisi, cihaza ilave edilen fiber optik problarla yerinde (*in situ*) analizlere de olanak tanımaktadır. Böylelikle müzede sergilenen eserlerin yerinde

analizi mümkündür. Moleküler spektroskopik yöntem olması nedeniyle, hem organik hem inorganik malzemeler inceleyebilir. Yine bozunma nedeniyle, moleküler bileşimde gerçekleşen değişimler gözlemlenebilir [22].

Raman spektrometresinin en önemli dezavantajı, biyo malzemelerin analizinde ortaya çıkar. Elektromanyetik spektrum içerisinde, yoğun flüoresans saçılımı nedeniyle zayıf Raman titreşimleri kaybolmaktadır. Flüoresans saçılma, Raman spektrum bantlarından daha kuvvetli olup, görünür bölgedeki düşük dalga boyu uyarımlarında (400 – 520 nm) meydana gelir. Yüksek enerjili lazer, moleküllerin düşük enerjili elektronik seviyelerine uyarımı için uygundur. Moleküllerin bu seviyeden temel duruma dönmesiyle geniş bant flüoresansı meydana gelir. Arkeolojik kazılardan çıkarılan eserlerin yüzeyindeki kirlilikler veya sanat eserlerinin yüzeyindeki kaplama, cila, reçine gibi yüzey malzemeleri spektrumun mavi ve yeşil bölgelerinde flüoresans saçılımına neden olmaktadır [23]. Yüksek enerjili lazer ışınına uzunca bir süre maruz kalan malzemede flüoresans etkisi azaltılabilir. Örneğin 1064 nm Nd: YAG lazere sahip Fourier Dönüşüm Raman Spektroskopisi (FT-RS), organik malzemelerdeki flüoresans etkiyi kaldırır [22].

Arkeometri alanında Raman spektrometresi ile yapılan çalışmalar çok çeşitli malzemeleri kapsar: Kaya ve lahit yazıtları, seramik ve sıra, cam, fayans, taş, metal, pigment, tekstil ve bitki lifleri, reçine, balmumu gibi organik kalıntılar, deri, saç teli, diş, fildişi, kemik gibi biyomalzemeler. Biyologlardan paleontolojistlere, jeologlardan seramik bilimcilere kadar tüm disiplin alanlarını ilgilendiren bir yöntemdir [24]. Bunun en büyük nedeni, Raman ile her türlü fiziksel haldeki maddenin incelenebilmesidir. Ayrıca yöntemin hasarsız olması, numune hazırlamaya ihtiyaç duyulmaması ve laboratuvar ortamına taşınamayacak örneklerin yerinde incelenebilmesi bu tekniğin en önemli tercih nedenlerindedir. Ancak, Raman spektrometresi ile kantitatif analiz yapılamadığından, incelenen örneklerin fiziksel durumuna ve hazırlanabilirliğine göre AAS, OES, ICP-MS, XRF, NAA, EPMA ve PIXE gibi tamamlayıcı metotlar uygulayarak kimyasal analizleri de yapılmalıdır. Kantitatif ve kalitatif analiz teknikleri birbirlerini tamamlayıcı ve doğrulayıcı yöntemlerdir.

Tarihi binalar, anıtlar ve yapıtlarda duvar süslemesi olarak kullanılan Osmanlı çinilerinin kimyasal analizlerini yapmak genellikle mümkün olmamaktadır. Ancak etütlük çini örnekleri üzerinden EDS analizleri yapılabilmektedir. Bu nedenle, *in situ*

incelemeye olanak tanıyan ve hasarsız bir yöntem olan Raman spektroskopisi çinilerin karakterizasyonunda önemli bir rol oynar. Böylelikle sır ve sır altı dekor boya analizi mümkün olabilmektedir. Raman cihazı ile kaydedilen sır sinyali öncelikle çininin sır türü hakkında bilgi verirken aynı zamanda verdiği bilgiyle sırnın bileşimi arasındaki ilişkinin de kurulmasını sağlar. Raman spektroskopi tekniğiyle sırnın kimyasal bileşimi hakkında bilgi sahibi olunabilir.

Seramiklerin Raman spektroskopisi ile karakterizasyonuna yönelik çalışmalar 1997 yılından itibaren başlamış ve analizlerin önemli bir bölümü mobil ve laboratuvar tipi Raman spektrometrelerine sahip LADIR (Dinamik, Etkileşim ve Reaktivite Laboratuvarı, Fransa) laboratuvarında Dr. Philippe Colomban ve ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir [25-33]. P. Colomban, seramik sırlarına ait Raman spektrumlarını çözümlenerek farklı sıcaklıkta fırınlanmış farklı kimyasal bileşime sahip sırları Raman sonuçları üzerinden tasnif etmiştir. Cam ve seramik malzemelerin Raman analizinde dikkat edilecek husus, incelenen örnekler için uygun dalga boyuna sahip lazerlerin seçilmesidir.

Sır, cam gibi silikat ağından meydana gelir. SiO_4 tetrahedraları, köşelerdeki oksijen atomlarına bağlanmıştır. Bu SiO_4 tetrahedralarının düzeni, yapıya alüminyum (Al), magnezyum (Mg), demir (Fe) gibi metaller ve/veya alkali/toprak alkali metal iyonları katarak değiştirilebilir. Bu ilave katkılarla renk, viskozite, kimyasal direnç gibi sırnın fiziksel ve kimyasal özelliklerinde farklılıklar yaratılabilir. Raman spektrumları, SiO_4 tetrahedralarının her bir titreşim birimindeki değişiklikler, pik şiddet miktarı, bantların konumu ve genişliğinden yola çıkılarak gösterilmektedir. Sırlara ilave edilen katkı maddeleri, Si-O atomları arasındaki kuvvetli kovalan bağları parçalayarak polimerizasyon derecesini (*index of polymerization*) değiştirmekte ve dolayısıyla Raman spektrumunda görülen Si-O bükülme (*bending*) ve gerilme (*stretching*) modlarının şiddetine etki etmektedir. Bu karakteristik etki, Raman spektroskopisi ile tespit edilebilmekte ve böylelikle sırnın nano yapısının karakterizasyonu mümkün olabilmektedir.

1.4 Çalışmanın Amacı

Osmanlı döneminde İznik ve Tekfur imalatı olan bir grup seramik ve çinilerin sır bileşimleri daha önce SEM-EDS kullanılarak yapılan çalışmalardan bilinmektedir. Bu çalışmalardan sır bileşimlerinin sabit olmadığı, üretim yeri ve dönemine bağlı

olarak değiştiği saptanmıştır. Sır altı dekorda kullanılan pigmentler ve sıra opaklık, renk ve canlı görünüm kazandıran katkı maddeleri, çinilerin menşeinin ve üretim atölyelerinin ayırt edilmesinde önemli bir rol oynar. Raman spektroskopisi ile kaydedilen spektrumlar ise, sıranın bileşimi ve pişme sıcaklığına bağlı olarak, her bir numunenin, sır nano-yapısına özgü karakteristiği taşır.

Osmanlı dönemi seramiklerinin sır, bünye analizlerine rağmen son yıllarda uygulanmaya başlayan Raman spektroskopisi yöntemi, Osmanlı seramiklerinin karakterizasyonunda yer almamıştır. 1980'lerden itibaren, araştırmacıların talepleri doğrultusunda, üretici firmalar daha ufak lazer kaynakları ve dedektörler tasarlayarak kompakt, mobil Raman spektrometreler imal etmişlerdir. 2004 ve 2005 yılında, Fransa, LADIR laboratuvarında, P. Colombar ve ekibi, Sevres Müzesi koleksiyonuna ait sınırlı sayıda İznik ve Kütahya orijinli çini ve seramikleri mobil Raman cihazı ile yerinde (in situ) analiz etmiştir. [30,31] Ancak, bu çalışmada incelenen eserlerin kimyasal bileşimi ve mikro yapısını tespit etmek mümkün olamadığından, çalışmalar bir kıyaslamayın ötesine geçememiş ve Raman spektrumları ile sıraların kimyasal bileşimi arasında ilişki kurulamamıştır.

Bu çalışmada ise kimyasal bileşimi ve mikro yapısı belli olan çinilere Raman spektroskopisi tekniği uygulanmıştır. Böylece, elde edilen Raman spektrumları kimyasal bileşim ve mikro yapı karakteristikleri ile birlikte değerlendirilmiştir. Bu nedenle, bu tez çalışması arkeometrist ve sanat tarihçileri için önemli bir veri tabanı ve referans kaynak olacaktır.

Tez çalışmasının amacı;

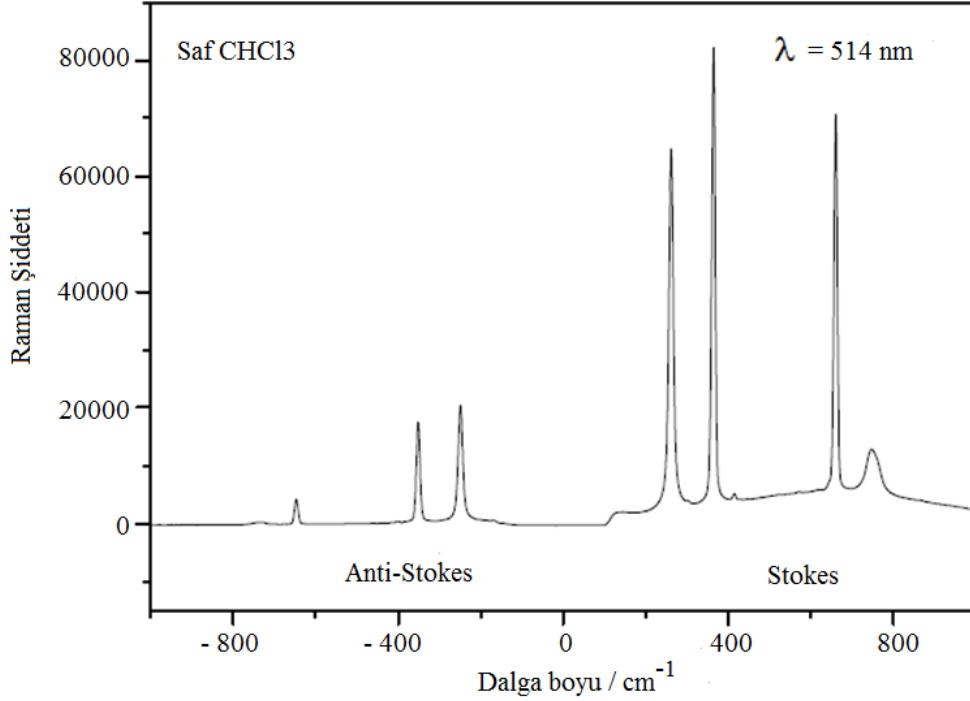
- a) Alkali-kurşunlu sıraların Raman spektrumlarına bileşimin etkisini tespit etmek,
- b) Alkali- kurşunlu sıralara ilave edilen başlıca kalay oksidin Raman spektrumuna etkisini saptamak,
- c) Sır altı dekorda kullanılan pigmentlerin cinsini belirlemek
- d) İmitasyon seramik eserlerin tespitinde, Raman spektrometri tekniğinin başarı derecesini ölçmek,
- e) Elde edilen sonuçlara göre seramik sıralarını tasnif etmektir.

2. RAMAN SPEKTROSKOPİSİNİN TEORİSİ

Raman spektroskopisi, kristal latisi ve molekül titreşimlerini incelemektedir. Bu nedenle, incelenen numunenin bileşimine, bağ yapısına, faz ve kristal yapısına ve kimyasal ortamına karşı son derece hassastır [24]. Raman spektroskopisi ile tüm fiziksel haldeki - gaz, sıvı, çözelti, kristal veya amorf - maddeleri incelemek mümkündür [24].

Yöntem, görünür alan veya yakın kızıl ötesi (NIR) bölgesindeki monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla numunenin ışınlanması sonucu numuneden saçılan ışının belirli bir açıdan ölçülmesine dayanır. Buradaki etkileşim, numunenin yüzeyine gelen fotonların elektriksel alan titreşimleri aracılığıyla gerçekleşir. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Saçılan ışınlar, *Stokes* saçılımı, *anti-Stokes* saçılımı ve *Rayleigh* saçılımı olmak üzere üç çeşittir. Şekil 2.1'de *Stokes* ve *anti-Stokes* saçılımlarını gösteren bir Raman spektrumu verilmiştir. Yüzeye gelen fotonların çoğu elastik olarak saçılmaktadır. Saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi numune ile etkileşen ışığın enerjisine eşit ise buna *Rayleigh* (elastik) saçılımı denir. *Rayleigh* saçılımının dalga boyu, uyarıcı kaynağıyla tamamen aynı olup bu saçılım *Stokes* ve *anti-Stokes* saçılımlarından $10^4 - 10^5$ kadar daha şiddetlidir. *Stokes* çizgileri, *Rayleigh* pikinden daha küçük dalga boylarında bulunurken, *anti-Stokes* çizgileri daha büyük dalga boylarında yer alır. Genellikle, *anti-Stokes* çizgileri bunlara gelen *Stokes* çizgilerinden çok daha az şiddetlidir. Bu nedenle spektrumun sadece *Stokes* kısmı kullanılır. *Stokes* saçılımına Raman saçılımı da denilebilir. *Rayleigh* saçılması tek bir pik meydana getirir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisi ile molekül ile etkileşime uğrayan ışığın enerjisi arasındaki fark, ışıkla etkileşim halindeki molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle, Raman saçılımının spektroskopik incelenmesi ile moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Raman spektrometresi grafiğinde yatay eksen dalga boyu (cm^{-1}) cinsinden dikey eksen ise Raman şiddeti (I) cinsinden ölçülür [34]. Dikkat edilmesi gereken diğer bir konu, flüoresan probleminin, sadece

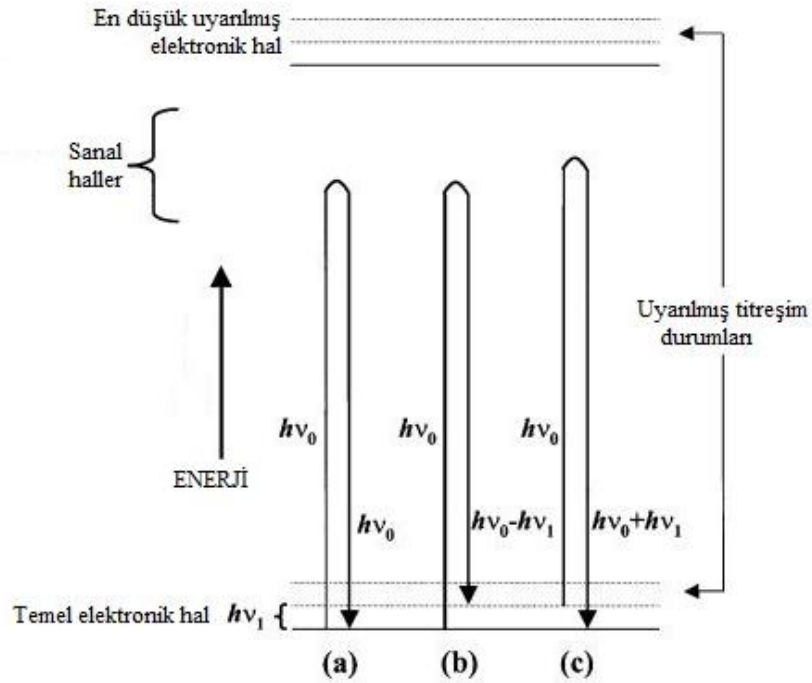
Stokes kaymaları sırasında önemli miktarda girişim göstermesidir. Bu yüzden, flüoresan özellik gösteren malzemelerde, daha düşük şiddetteki *anti-Stokes* sinyallerinden yararlanılır.



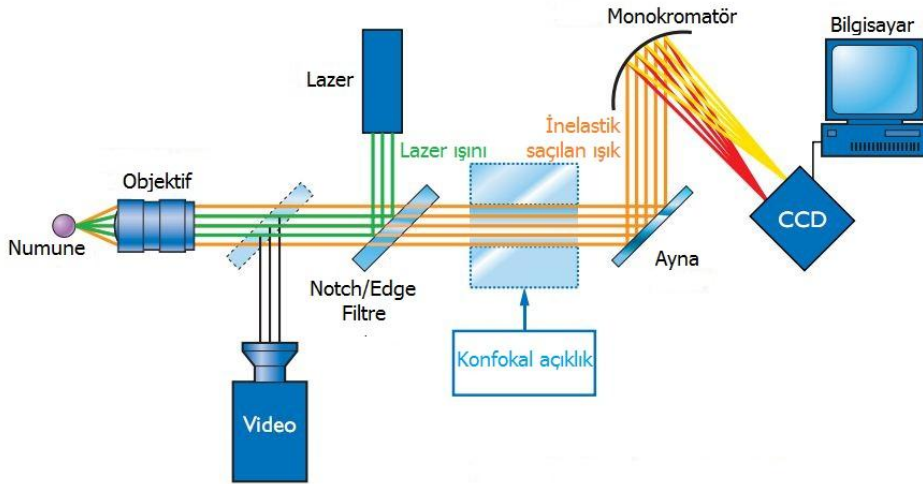
Şekil 2.1 : *Stokes*, *anti-Stokes* saçılımlarını gösteren saf CHCl_3 e ait Raman spektrumu [35].

Şekil 2.2’de Raman saçılmasının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi görülmektedir. Molekül kaynaktan gelen bir fotonla etkileştiğinde enerji değişimi meydana gelir. Enerjideki artış, foton enerjisine ($h\nu$) eşittir. Şekil 2.2 (a)’da *Rayleigh* saçılımında bir enerji kaybı söz konusu değildir. Foton ve molekül arasındaki çarpışmalar elastiktir. Bu tip bir saçılmada incelenen numunenin titreşim enerji seviyeleri hakkında bir bilgi edinilemez. İnelastik özellikteki *Stokes* ve *anti-Stokes* saçılımlarına sahip fotonların emisyonunu oluşturan enerji değişimleri ise Şekil 2.2 (b) ve (c)’de verilmektedir. *Stokes* ve *anti-Stokes* saçılımlarına ait enerji değişimleri, *Rayleigh* ışını ile temel haldeki birinci titreşim düzeyinin enerjisi olan $\pm \Delta E (\pm h\nu_1)$ ’ye karşılık gelen frekans farkı kadardır [24, 36]. *Rayleigh* ve *Stokes* saçılımlarından farklı olarak, *anti-Stokes* Raman saçılımında moleküller, temel elektronik seviyesinde değil, uyarılmış titreşim seviyesinde bulunurlar. *Anti-Stokes* Raman bantlarının şiddeti çok az olup sıcaklığa bağlıdır (*Boltzmann kanunu*). Bu nedenle, literatürde Raman spektrumu olarak sadece *Stokes* saçılım pikleri alınır.

Şekil 2.3’de konfokal Raman spektrometre sisteminin şematik bir grafiği yer almaktadır. Uyarma işlemi, lazer ışınının Raman Spektroskopisi için özel olarak tasarlanmış *notch* veya *edge* adı verilen özel filtrelerden yansıtılmasıyla gerçekleşir. Bu filtreler sadece lazer ışını yansıtmakta, diğer dalga boyları ise iletilmektedir. Raman cihazına bağlı bir optik mikroskopun objektifi üzerinden numune yüzeyine lazer ışın demeti düşürülür. Yine aynı objektif ile yansıyan ve saçılan ışık toplanır ve bu sefer yansıyan ışın demeti *notch/edge* filtre içerisinden geçer. Filtreler, inelastik olarak saçılan ışığı geçirdiği gibi, lazer ışını için söndürme filtresi olarak da kullanılmaktadır. Raman saçılımı, monokromatöre ulaşır ve kaydedilen sinyal dalga boyuna ayrıştırılarak CCD (*charge coupled device*) kamera üzerinden ilgili Raman spektrumu görüntülenir. Raman cihazında motorize X-Y tablası kullanarak uzamsal çözünürlüğü (*spatial resolution*) mikron altı değerlere yükseltmek mümkündür. Yüksek derinlik çözünürlüğüne ulaşmak için sisteme konfokal açıklık yerleştirilir ve objektiften toplanmış olan inelastik saçılım konfokal açıklıktan geçirilir. Daha yüksek derinlik çözünürlükleri için ise, (örneğin saydam malzemelerde 1-2 μm ölçeğinde) Z- eksenini yönünde hareket edebilen *piezo* kontrol tablası kullanılır [37].



Şekil 2.2 : (a) *Rayleigh*, (b) *Stokes* ve (c) *anti-Stokes* türü Raman saçılması olaylarının enerji seviyesi diyagramı ile açıklanması [36].



Şekil 2.3 : Konfokal Raman spektroskopisi sisteminin temsili gösterimi [37].

Raman Spektroskopisi için farklı dalga boylarında çeşitli lazerler kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan bazı lazer kaynakları Çizelge 2.1’ de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 : Modern Raman spektrometresinde kullanılan lazer kaynakları [24].

Kaynak Tipi	Dalga boyu, nm
Argon iyonu	488,0 veya 514,5
Kripton iyonu	530,9 veya 647,1
Helyum/Neon	632,8
Diyod Lazeri	782 veya 830
Nd/YAG	1064

Raman saçılımının şiddeti frekansın dördüncü kuvvetiyle orantılı olduğundan, spektrumun mavi ve yeşil bölgesinde yayılım yapan argon ve kripton iyon kaynakları diğer kaynaklara göre daha avantajlıdır. Örneğin; 488 nm’deki argon çizgisi, aynı giriş gücündeki helyum/neon kaynakları ile uyarılan Raman çizgilerinden neredeyse üç kat daha şiddetli çizgiler verir. Kullanılacak olan lazerin dalga boyu arttırıldığında, saçılma verimliliği düşer, bu nedenle de daha uzun sürelerde ve daha yüksek lazer güçlerinde Raman spektrumlarının kaydedilmesi gerekir. Diyod ve Nd/YAG lazerleri, yakın kızıl ötesi (NIR) ışın yayan kaynaklardır. Bu tip kaynakların, daha kısa dalga boylu lazerlere göre iki önemli üstünlüğü vardır. Birincisi, numunenin foto parçalanmasına yol açmaksızın çok daha yüksek güçlerde (maksimum 50 W) çalıştırılabilmesidir. İkincisi, çoğu molekülde yeterli sayıda bulunan flüoresan oluşturucunun, uyarılmış elektronik enerji hallerini doldurmaya yetecek kadar enerjili olmamalarıdır. Bu nedenle, bu tipteki lazerlerin kullanılması

halinde oluşacak flüoresan çok daha düşük şiddetli olacaktır veya hiç flüoresan sorunu gerçekleşmeyecektir. 1064 nm'deki Nd/YAG çizgisi, flüoresansın giderilmesinde özellikle etkilidir. Diyod serili lazerin 782 ve 830 nm' lerdeki iki çizgisi de çoğu durumda flüoresansı önemli ölçüde düşürür [24, 38].

Uluslararası araştırma kurumları ve üniversite laboratuvarları, bugüne kadar yapılan Raman analiz sonuçlarını kullanarak organik ve inorganik malzemeleri, mineralleri, pigmentleri içeren Raman spektrumlarına ait veritabanları oluşturmuşlar ve bunları gerek yazılı (kitap, makale v.b.) kaynaklarda gerekse internet üzerinden ortak kullanıma açmışlardır [39-47].

3. SERAMİK SIRLARININ RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

Bu bölümde seramik sırları teknik açıdan tanımlanarak, sırnın temel yapı taşı olan silikat yapısı üzerinden Raman spektrumları tasnif edilecektir. Sır, amorf silikat yapıda olduğu için farklı masif bölgelerini içeren Raman spektrumunun çözümlenmesi gerekir.

3.1 Sırın Tanımlanması

Sır, seramiklerin yüzeyine uygulanan ergimiş silikatların hızlı soğutulması sonucunda oluşan bir çeşit cam katmanıdır. Kristal hale dönüşmeden soğuyup katılaştığı için amorf yapıdadır. Sırlar çeşitli özelliklerde olabilir: parlak veya mat, opak veya şeffaf, renkli veya renksiz. Camlarda olduğu gibi, sır belli başlı üç bileşenden meydana gelir. Bunlar ağ yapıcılar (*network formers*), ağ yapı düzenleyiciler (*network modifiers*) ve aradakilerdir (*intermediates*).

Ağ yapıcılar, oksijen atomlarının katyonlarla bir araya gelerek tetrahedron oluşturmalarını sağlar ve düzensiz cam yapısını meydana getirirler. Cam ve sır malzemelerinde en önemli ağ yapıcı silistir (SiO_2). Bunun yanı sıra, B_2O_5 ve P_2O_5 de ağ yapıcı özelliğe sahiptir.

Ağ yapı düzenleyicileri, SiO_4 tetrahedraları arasındaki boşluklara giren oksitlerdir. Silisyumdan daha büyük iyonik yarıçapa sahip olan düzenleyiciler, ağ içindeki bağı kopararak, silisin yüksek ergime sıcaklığını (yaklaşık $1710\text{ }^\circ\text{C}$) düşürür. Ergitici (*flaks*) olarak kullanılan düzenleyiciler arasında sodyum oksit (Na_2O), potasyum oksit (K_2O), kurşun oksit (PbO), kalsiyum oksit (CaO) ve magnezyum oksit (MgO) bulunur.

Aradakiler, sırnın bazı özelliklerini değiştirmek için silise katılan metal oksitlerdir. Sıra ilave edildiğinde viskozitesini artırırlar. Örneğin; alümina (genellikle kaolin olarak) ilavesiyle yeterli viskozite sağlanabilmektedir. Aradakilerin diğer bir görevi ise, fırınlama sırasında sırnın mukavemetini artırmak ve çatlak oluşumunu azaltmaktır. Alümina (Al_2O_3), kurşun oksit (PbO), çinko oksit (ZnO), zirkonyum oksit (ZrO_2) ve

kadmium oksit (CdO) bu amaçla kullanılan oksitlerdir. Demir (Fe), bakır (Cu), mangan (Mn), kobalt (Co) ve krom (Cr) oksitleri ise sıra renklendirici olarak katılır.

Sır tabakası, fırınlanmamış seramik üzerine tek veya çift pişirim yöntemiyle uygulanır. Sırlanmamış seramik bünyesinin ilk pişirimine bisküvi denir. Bisküvi üzerine genellikle dekorlamadan sonra uygulanan sır tekrar pişirilir. Buna çift pişirim denir. Tek pişirim ise, fırınlanmamış seramik üzerine uygulanan sırların pişirilmesidir.

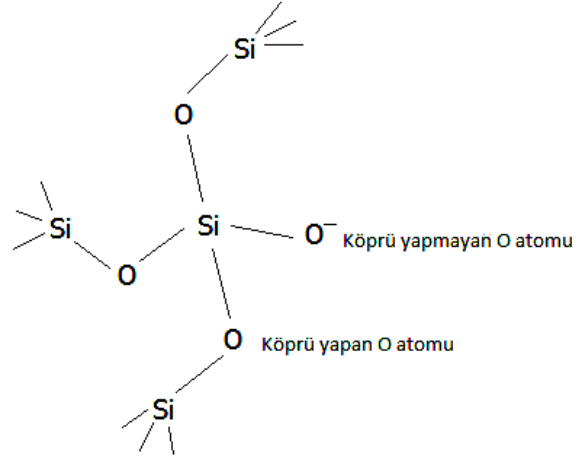
Sırlar, kimyasal bileşimlerine ve olgunlaşma (maturing) sıcaklıklarına göre sınıflandırılır. 1150 – 1200 °C sıcaklığın altında pişirildiyse düşük sıcaklık (veya yumuşak) sırları, 1200 – 1250 °C nin üzerinde pişirildiyse yüksek sıcaklık (veya sert) sırları olarak iki ana gruba ayrılır. Yüksek sıcaklık sırlarında, feldspat ve/veya kalsiyum karbonat, dolomit, baryum karbonat gibi alkali toprak mineralleri mevcuttur. Düşük sıcaklık sırları ise, bileşime bağlı olarak değişen alkali ve kurşun oksitli sırları içerir.

Alkali sırlarda, başlıca sodyum, potasyum veya lityum oksit bulunur. Sır yapısındaki toplam alkali miktarı en fazla % 15 mertebelerindedir. Ergime sıcaklıkları düşük olup, kolayca aşınabilen, yumuşak sırlardır. Kurşun oksitli sırlar ise, içerisindeki kurşun oksit miktarına göre, az (% 15 ve daha az), orta (% 15-30) ve yüksek (%30-60) olmak üzere üç gruba ayrılır. Alkali sırlarının pişirilmesinden sonra oluşan yüzey çatlakları, sıyrılmalar gibi sorunlar nedeniyle kurşun oksitli sırlar kullanılmaya başlamıştır. Kurşun oksitli sırlara kalay oksit katıldığında sır opak bir görünüm kazanır. Alkali sırlarda ise, opaklaştırıcı olarak antimuan ve çinko oksit bulunur. Bu tür sırlar düşük sıcaklıkta pişirilir. Eğer yüksek sıcaklık uygulanırsa, opaklaşmayı sağlayan oksitler sırda çözünerek saydam bir sır elde edilir [48].

3.2 SiO₄ Tetrahedrasının Tanımlanması

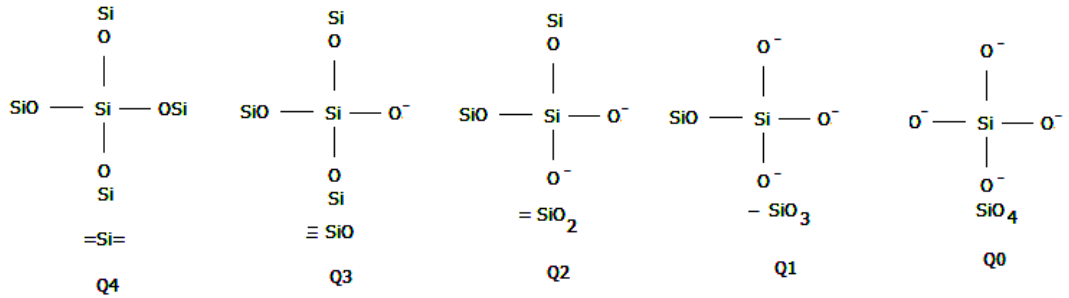
Silikatların temel birimi, dört Oksijen (O) atomu (1,2 Å yarıçapında) ile bir Silisyum (Si) atomunun (0.56 Å yarıçapında) kovalan bağ yaptığı (SiO₄)⁴⁻ tetrahedrasıdır. Silisyumun serbest haldeki dört valans elektronu, başka tetrahedralar ile polimerizasyon yapabilir veya yakınında yer alan kanyonlarla doymuş kararlı hale gelir. Silikat yapısı 1950li yıllarda camlar üzerine yapılan araştırmalar sonucunda, tetrahedrada bulunan birim Si atomu başına köprü yapmayan O atomu (NBO/Si = 4, 3, 2, 1 ve 0, NBO: *non bridging-oxygens per silicon*) cinsinden tanımlanmıştır [49-

51]. Şekil 3.1’de Si atomu ile köprü yapan ve yapmayan O atomlarını içeren bir silikat yapı birimi görülmektedir.



Şekil 3.1 : Silikat ağı içerisinde köprü yapan ve yapmayan oksijen atomlarının şematik gösterimi [49].

1980’lerden itibaren, NBO/Si terimi yerine köprü yapıcı oksijen sayısını tanımlamak üzere Q_n ifadesi kullanılmaya başlanmıştır [51]. Tetrahedra içerisindeki oksijen atomlarının tamamı köprü yapıyorsa Q_4 , üç oksijen köprü yapıyorsa Q_3 , iki oksijen köprü yapıyorsa Q_2 , bir oksijen köprü yapıyorsa Q_1 ve hiçbir oksijen köprü yapmıyorsa Q_0 terimleri kullanılır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 : Hiç köprü yapmayan (Q_0) ve köprü yapan (Q_1, Q_2, Q_3, Q_4) oksijen atomlarını gösteren tetrahedral silikat ağı [49].

Silikatlar, köprü yapan ve yapmayan oksijen sayılarına (Q_0, Q_1, Q_2, Q_3, Q_4) göre gruplara ayrılmaktadır.

3.2.1 Adasilikatlar (Nezosilikatlar)

(SiO₄)⁴⁻ formundaki tetrahedraların birbirleri ile birleşmeyip yalnızca kristaldeki kanyonlarla (artı iyon) birleşmesi sonucu meydana gelen kristallere “adasal” silikat denir. Bu sınıftaki koordinasyon Q₀ ile adlandırılır. Örnek olarak zirkon ve alüminosilikatlar (müllit gibi) verilebilir [52, 53].

3.2.2 Piroasilikatlar (Sorosilikatlar)

Bir oksijen atomu tarafından iki SiO₄ tetrahedrasının bağ yaptığı durumdur. Melilit, akermanit gibi yaklaşık 110 çeşit kadar mineral bu gruba girer. Koordinasyon göstergesi Q₁ dir [52,53].

3.2.3 Halka silikatlar (Siklosilikatlar)

Tetrahedrada yer alan oksijen atomlarının ikisi diğer bir tetrahedra tarafından 3lü, 4lü veya 6lı ağ yapısı oluşturmak üzere paylaşılır. Bu grupta da 100e yakın çeşit bulunur. Halka yapısına örnek olarak ise beril minerali (Be₃Al₂(SiO₃)₆) verilebilir. Koordinasyon göstergesi Q₂ dir [52,53].

3.2.4 Metasilikatlar (İnosilikatlar)

Piroksenlerde tek zincir, amfibol yapısında ise çift zincir oluşturan SiO₄ tetrahedralarından oluşurlar. Amfibol grupları (SiO₃)²⁻, (Si₄O₁₂)⁸⁻ ve (Si₄O₁₁)⁶⁻ formülündedir. Enstatit (Mg(SiO₃)), vollastonit (CaSiO₃) gibi mineraller bu gruba girer. Koordinasyon göstergesi Q₂ dir [52,53].

3.2.5 Levha yapıları (Filosilikatlar)

Her bir tetrahedrada dört oksijenden üçünün paylaşıldığı ve silikat kökü (Si₂O₅)²⁻ olan tabaka yapıların meydana geldiği gruptur. En önemlileri kil, kaolen (Al₂(OH)₄(Si₂O₅)), mika (KAl₂(OH)₂(AlSi₃O₁₀)) ve talk (Mg₃(OH)₂(Si₂O₅)₂) olmak üzere 150 çeşidi vardır. Kaolen, Al₂(OH)₆ tabakasının bir tarafında yer alan (OH)⁻ iyonlarının üçte ikisini, silikat tabakasının (Si₂O₅)²⁻ doymamış oksijen atomlarının yerine koyarak (Si₂O₅)²⁻ tabakasını Al₂(OH)₆ tabakası ile birleştirilmesi sonucu oluşur. Elektriksel olarak yüklenen kaolen tabakası yüklü su moleküllerini çift kutup momenti ile kendisine çeker. Tek taraflı davranış gösteren kaolen bu nedenle kolaylıkla su emer.

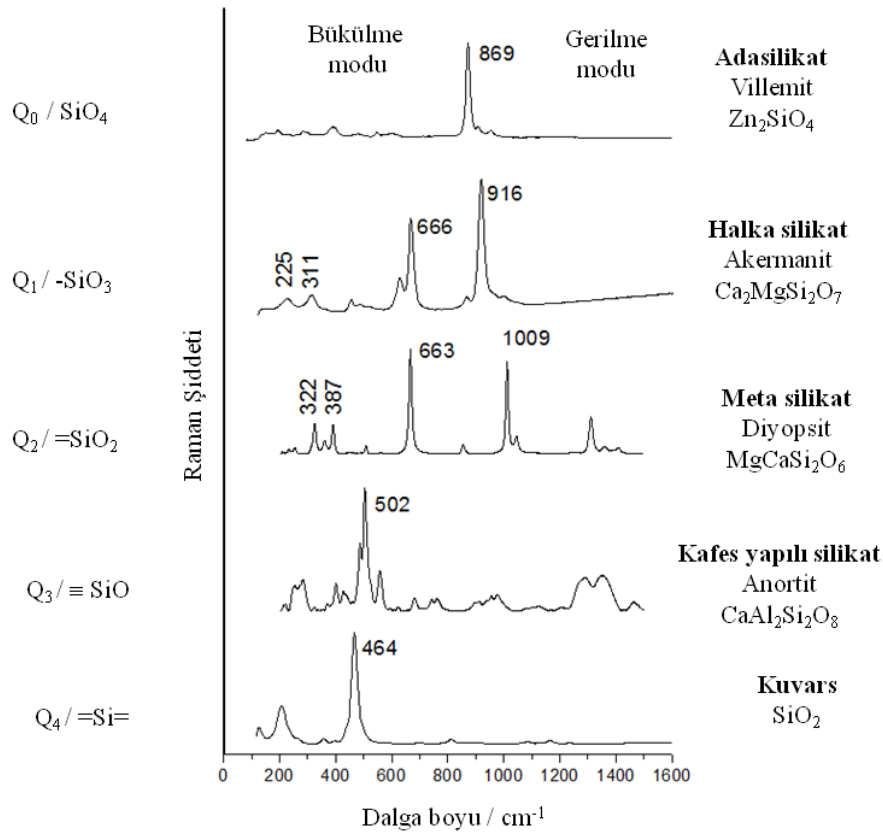
Bu grup için koordinasyon göstergesi yer alma sayısına göre (tek veya çift) Q_2 ve Q_3 tür [52,53].

3.2.6 Kafes yapılar (Tektosilikatlar)

Tetrahedradaki oksijenlerin tamamının paylaşılması durumunda silikat ağı oluşur. Bu yapıdaki tüm valans elektronları doymuştur. Bu nedenle dışarıdan hiçbir katyon iyonu tetrahedraların yapısını bozamaz. Kuvars (SiO_2), albit, anortit, ortoklas gibi feldispatlar bu grupta yer alırlar. Koordinasyon göstergesi Q_4 tür.

Genel olarak, silisyum iyonlarının bir kısmı kendisinden çok daha iyonik iyonlarla (Al^{3+} , $Fe^{2+/3+}$, Mg^{2+} , v.b.) yer değiştirir. Na^{2+} , K^+ veya Ca^{2+} gibi katyonlarla valans değeri eşitlenir. Silisyum atomunun bağlı olduğu oksijen atomu Al, Fe veya Mg atomuna bağlıdır. Bu durumda, koordinasyon göstergesi Q_4 değil Q_3 tür. Si-O-M bağında, M-O baskın bir kutuplaşma sağlayabilmesi için çok fazla iyoniktir. Bu nedenle, oksijen atomu titreşimsel olarak Si-O bağına aittir [52,53].

Farklı gruplardaki kristal silikatların örnek Raman spektrumları Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 : Farklı silikat gruplarına ait kristallerin Raman spektrumları [41].

3.3 Silikatların Raman Spektroskopisi

Titreşim birimi, birbirlerine kuvvetli kovalan bağlarla bağlı süper molekül veya atom kümesidir. Moleküler yaklaşıma göre, her bir küme diğerinden daha zayıf iyonik bağlarla ayrılmıştır. Raman spektrumları, bu birim hücrenin gerilme ve bükülme titreşim modlarını inceler [50].

Alkali ve toprak alkalilerden oluşan ağ düzenleyicileri, ağ yapıcılarına göre birim hücrede daha çok yer kaplar çünkü iyonik yarıçapları daha büyüktür. Oksijen atomları ile yaptıkları bağlar da ağ yapıcılarına göre daha iyoniktir.

Si-O bağları Na_2O , K_2O , PbO gibi düzenleyici oksitlerle modifiye ediliyor ise, titreşim birimi olarak $(\text{SiO}_4)^{4-}$ kullanılması doğal bir durumdur. Saf siliste ise Si-O birimi kullanılmaktadır. Ağ yapıcılar, ağ yapı düzenleyiciler ve aradakiler gibi bileşenlerin sırayına katılıp tetrahedraları bozması nedeniyle, bu çalışmada titreşim birimi olarak $(\text{SiO}_4)^{4-}$ seçilmiştir.

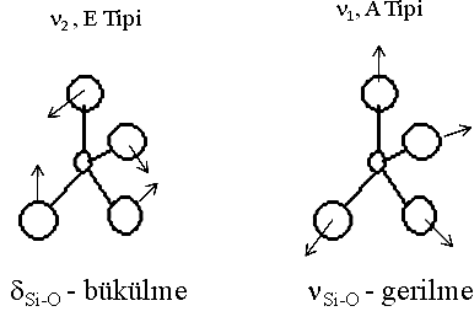
T_d (*Tetrahedral rotational symmetry*, tetrahedra döngü simetrisi) simetrisine sahip SiO_4 tetrahedrasının dört adet iç titreşim modu ve iki adet dış titreşim modu vardır (Çizelge 3.1). İç titreşimler, moleküllerin şeklinin bozulması ile ilgili olup gerilme ve bükülme titreşimlerini içerir. Dış titreşimler ise, molekül veya iyonların dönme ve öteleme gibi karşılıklı yer değiştirmelerini kapsar [54]. Dış titreşim modları, kristal simetrisinden ve bileşimden doğrudan etkilenir ve kristal yapı bozulduğunda kaybolur. Raman spektrumlarında iç titreşim modları $200\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arası yüksek dalga boylarında görülürken, dış titreşim modları $10\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ düşük dalga boylarında görülür [54].

Çizelge 3.1 : T_d simetrisine sahip SiO_4 tetrahedrasının titreşim modlarının tanımlanması [51].

Modlar	Sembol	T_d simetrisi gösterimi	SiO_4 dalga boyu (cm^{-1})
Gerilme simetrisi	ν_1 / ν_s	A_1	800-1000
Gerilme anti simetrisi	ν_3 / ν_{vas}	F_2	900-1200
Bükülme simetrisi	ν_2 / δ_s	E	400-600
Bükülme anti simetrisi	ν_4 / δ_{as}	F_2	500-700
Dönme titreşimi	$R^?$		300
Öteleme titreşimi	$T^?$		100-200

Raman analizinde, dört iç titreşim modu da aktif olup, gerilme simetri modu ν_1 ve bükülme simetri modu ν_2 nin Raman şiddetleri diğerlerine göre daha fazladır. Bu

nedenle, Q_n modelinde bu modlar dikkate alınacak ve genel olarak ν_{SiO_4} ve δ_{SiO_4} ifadeleri kullanılacaktır [51]. Gerilme (ν_{SiO_4}) ve bükülme (δ_{SiO_4}) titreşimler Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4 : Adasal SiO₄ tetrahedrasının titreşim modları.

Kafes yapılı silikatlardaki gibi yüksek derecede polimerize olmuş silikat tetrahedra ağlarının bükülme (δ_{SiO_4}) modları ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$) daha şiddetliken, adasilikatlar gibi tamamen depolimerize olmuş ağlarda gerilme (ν_{SiO_4}) modları ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) daha şiddetlidir. Bükülme modunun gerilme moduna oranının ($\delta_{SiO_4} / \nu_{SiO_4}$) şiddeti, kuvvetli bir bağdan (kafes yapılı silikatlarda) zayıf veya hiç bağ içermeyen bir silikat ağına (adasilikatlar) geçerken artmaktadır. Bükülme modu alanının gerilme modu alanına oranı ($A\delta_{SiO_4}/A\nu_{SiO_4}$) polimerizasyon indisini (I_p) tanımlar [51].

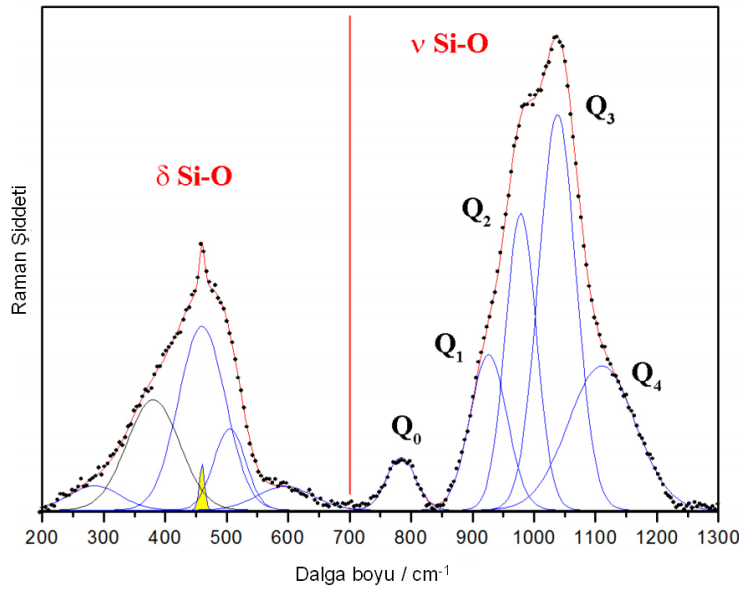
Amorf silikatlarda da, Raman spektrumunda iki “masif” bölge yer almaktadır. Biri 500 cm^{-1} , diğeri 1000 cm^{-1} dalga boyu civarındadır. Birinci masif, SiO₄ tetrahedrasına ait v₂ bükülme titreşim bölgesi, ikinci masif ise v₁ ve v₃ çift gerilme bölgesidir. 1000 cm^{-1} dalga boyunda yer alan ikinci masif, Q_n kriterlerine uygun olarak beş *gaussian*⁷ bileşenine ayrılmıştır. Q_n parametrelerinin bulunduğu dalga boyları Çizelge 3.2 de belirtilmiştir.

Çizelge 3.2 : Q_n parametrelerinin bulunduğu frekans değerleri [50].

Q_n	Dalga boyu / cm^{-1}
Q ₀	800-850
Q ₁	900-950
Q ₂	950-1000
Q ₃	1050-1100
Q ₄	1100-1200

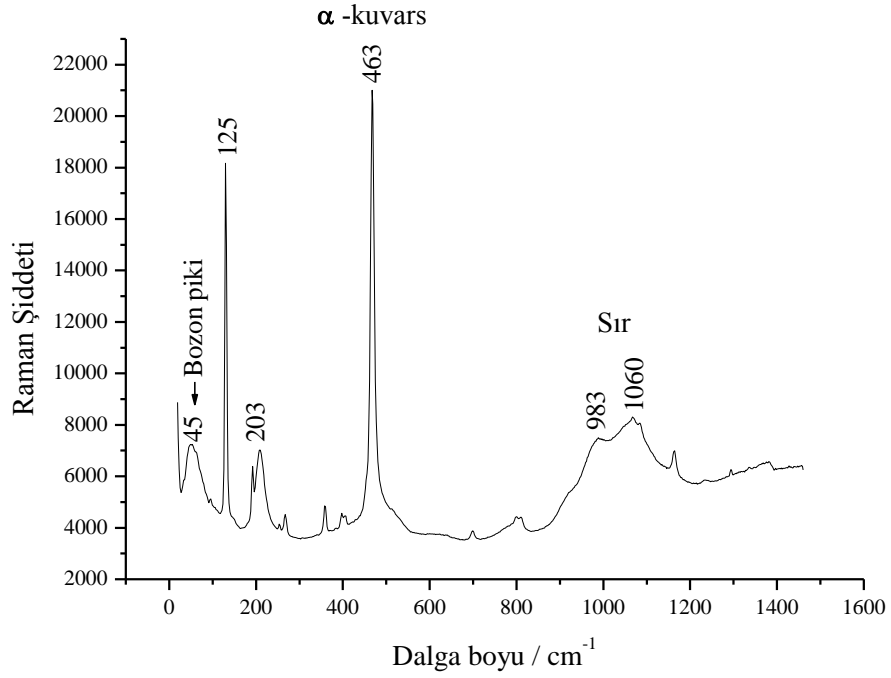
⁷ Gaussian: Amorf yapı için bant dağılımı

Q_n modelinin en önemli avantajı, yapısındaki oksijenin köprü yapıp yapmadığına bakılmaksızın tüm bileşimlerdeki silikatlara uygulanabilmesidir. 500 ve 1000 cm^{-1} dalga boyundaki masif bölgeleri ve Q_n bileşenlerini ayrıştırma (*dekompozisyon*) yöntemi EK A1’ de detaylı olarak açıklanmıştır. Silikat yapısının farklılığı Q_1 ve Q_2 bileşenlerinde önem kazanır. Hem şiddetleri hem de dalga boyu silikat yapısına bağlı olarak değişmektedir. Q_0 bu durumdan etkilenmez. Q_3 ve Q_4 bileşenlerini ayırmak ise bazen zor olabilir. Şekil 3.5’ de amorf silikat yapısına ait Raman spektrumu yer almaktadır. Gaussian bantlarının yanında 464 cm^{-1} de referans piki veren SiO_2 (kuvars) kristalinin piki de görülmektedir.



Şekil 3.5 : Q_n bileşenlerini, δ_{SiO_4} bükülme ve ν_{SiO_4} gerilme masif bölgelerini gösteren amorf silikata ait Raman spektrumu [55].

Cam veya sırların Raman spektrumlarında düşük frekans bölgesinde (0-100 cm^{-1} dalga boyu arasında) *Boson* piki olarak adlandırılan bir pik bulunabilir (Şekil 3.6). Bu pikin varlığı, sırda bulunan nano boyuttaki homojen olmayan yapıyı temsil eder. *Boson* pikinin dalga boyu, SiO_4 tetrahedrasına ağ yapı düzenleyicisi olarak katılan iyonların moleküler ağırlığı arttıkça azalmaktadır. Bu esnada, bükülme simetrisinin de (δ_{SiO_4}) dalga boyu artar. Yapılan çalışmalardan, sıra dop edilen alkali, toprak alkali veya kurşun iyonlarının (en yüksek *Boson* pik şiddetine sahip) lokal olarak titreşimi sonucunda *Boson* pikinin ortaya çıktığı anlaşılmıştır [56]. Düşük frekanslı bölgedeki *Boson* piki genellikle spektrum düzeltme yöntemiyle (*baseline subtraction*) Raman spektrumundan kaldırılır.



Şekil 3.6 : α- kuvars kristallerini içeren saydam sıra ait Raman spektrumu (işlenmemiş spektrum).

3.4 Sırların Raman İle Analizlerinde Karşılaşılan Zorluklar

Sırların Raman Spektroskopisi ile karakterizasyonunda kullanılan cihazın özellikleri son derece önemlidir. Spektrumun kalitesini uyarıcı lazerin dalga boyu ve gücü belirler. Ayrıca, kullanılan objektifin büyütmesi ve nümerik açıklığı (NA) da sır spektrumlarının elde edilebilmesinde önemli rol oynar. 10x büyütme ve 0.25 NA'ya sahip bir objektifin analiz alanı $10 \mu\text{m}^2$ iken, 100x büyütme ve 0.95 NA ile bu değer $1 \mu\text{m}^2$ ye kadar iner. Özellikle pigment incelemelerinde yüksek büyütmeli objektifler tercih edilir. Genel analizlerde ise düşük büyütmelerde daha sağlıklı sonuçlar elde edilir.

Sırların Raman ile analizinde karşılaşılan en önemli sorun flüoresan sorunudur. Diğer bir sorun ise, *notch* veya *edge* tip filtre kullanımından kaynaklanan sınırlı spektral pencere problemidir.

3.4.1 Flüoresan sorunu

Flüoresan, uyarılmış elektronik seviyelerden temel seviyelere dönülmesi sırasında fotonların yaydığı radyasyondur. Eğer uyarıcının enerjisi, incelenen numunenin veya numunenin yüzeyindeki empüritenin veya absorplanmış ya da aşılınmış herhangi bir maddenin elektronik geçişlerinden daha yüksek ise flüoresan sorunu meydana gelir.

Temel seviyeye dönülmesi bu etkiyi yaratmaktadır. Raman etkisinden daha şiddetli olduğu için, spektrum kaybolabilir.

Flüoresan sorunu eski eserlerin incelenmesi sırasında sıkça karşılaşılan bir durumdur. Çünkü eserler yüzyıllar boyunca farklı ortamlara maruz kalmışlardır. Poröz yapıdaki seramiklerin organik veya biyolojik kirlilikleri bünyelerine ve sır yüzeylerine kolaylıkla adsorplaması olağan bir durumdur. Bu nedenle, flüoresan problemi ortaya çıkar. Bu olumsuz etki, incelenen sır yüzeyinin soğurulması veya flüoresan kaynağıyla yüzeydeki maddelerin buharlaştırılması ile (mor renkli lazer ile yüzey temizliği) giderilebilir. Bazı hammaddeler, zayıf flüoresan sinyalleri veren 3d (krom) ve 4f (nadir toprak) elementlerini içerirler.

Flüoresan etkiyi ortadan kaldırmak için çeşitli teknikler uygulanmaktadır. Eğer flüoresan sorunu incelenen malzemeden, o malzemeyi oluşturan bileşenlerden kaynaklanıyorsa, daha uzun sürelerde Raman çekimi yaparak yüzeydeki flüoresan soğurulabilir. Yüzeye adsorbe olmuş organik maddelerin oluşturduğu flüoresan için ise, güçlü ve enerjistik bir lazer (> 5-30 mW lazer çıkış gücü, 10-500 μm^2 analiz bölgesi, mavi veya mor lazer ile) kullanılarak analiz bölgesi yakılıp organik maddelerden temizlenebilir. Diğer bir çözüm ise, uyarıcı ışınını değiştirmek, böylece spektral pencereyi kaydırarak flüoresan bölgenin dışına çıkmaktır.

Mor renkten kırmızı renkli lazere doğru gidildikçe (mor-mavi-yeşil-kırmızı) ışınların şiddetinde bir azalma olur. Çünkü Raman şiddeti $(1/\lambda)^4$ ile orantılıdır. Bu yüzden, sırların analizinde yüksek güce sahip mavi veya yeşil lazer kullanmak gerekir. Ancak unutulmamalıdır ki, yüksek güçte lazerler kullanıldığında lokal ısınma nedeniyle, malzeme faz dönüşümü, oksitlenme ve hatta ergime gibi problemler olabilir. Sırlar için yapılan çalışmalarda, yüksek güce sahip bir lazer kullanıldığında ergime gibi bir sorun oluşmadığı görülmüştür. Ancak hematit içeren pigment (kırmızı veya siyah boyalı dekor) analizlerinde, yüksek güçteki bir lazerin kullanılması halinde yapıda faz dönüşümü olabilir. Gerekirse filtre kullanılarak Raman gücü düşürülmelidir.

İTÜ'deki HR800 Raman cihazında kırmızı lazer (633 nm) ile çalışıldığından, bazı sırların analizinde flüoresan sorunu oluşmuş, bu yüzden de Raman spektrumları kaydedilememiştir. Bu nedenle Fransa'da, İÜ'de ve Yeditepe'de yeşil lazer (514.5 ve 532 nm) ile çalışan Raman cihazlarından yararlanılmıştır.

3.4.2 Filtre sorunu

Raman spektroskopisinde, optik filtrelerin kullanımı son derece önemlidir. Lazer kaynağı ile numune arasında konan lazer geçirim filtresi, spektrometreden gelen tüm istenmeyen ışık ışınlarını ve lazer ile numune arasında oluşan Raman saçılımlarını ve flüoresan etkiyi önler. Spektrometre ve numune arasında konan lazer bloklama filtreleri ise o sırada kullanılan lazer dalga boyunda elastik *Rayleigh* saçılımını önler ve zayıf Raman saçılımlarının ölçülebilmesini sağlar. Lazer bloklama görevi yapan iki tip filtre vardır. Bunlar, ince filminden üretilmiştir: *Notch* ve *edge* filtreleri. *Notch* filtreler, eş zamanlı olarak *Stokes* ve *anti Stokes* saçılımlarını ölçmektedir. *Edge* filtrede ise çok düşük *Stokes* kaymaları incelenebilir. *Notch* filtredeki en büyük sorun filtrenin zamanla yaşlanması ve bu nedenle düşük frekanslara inilememesidir. Böyle durumlarda filtreyi yenilemek gerekir. *Edge* filtrede ise böyle bir sorun yaşanmaz. *Edge* filtrede yaşanabilecek sorun ise düşük frekanslarda Raman spektrumunda görülen dalgalanma problemidir. *Notch* filtre ile farklı dalga boylarındaki lazerler rahatlıkla kullanılabilir. Cihaz üzerinde lazer dalga boyu değişimi sırasında herhangi bir sorun yaşanmamaktadır. *Edge* filtre ile daha yüksek kapasitede lazer engellenebilir.

Genel olarak bakıldığında, düşük frekansların çalışılması sırasında *edge* filtrenin önemi ortaya çıkar. Özellikle PbO içeren sarı renk dekorlarında veya beyaz renkli sırda opaklaştırıcı olarak kullanılan TiO₂ (anastas veya rutil) analizlerinde, en şiddetli pikleri 200 cm⁻¹ dalga boyunun altında bulunduğu için o bölgelerde çalışabilen *edge* filtre kullanılması gerekir. İTÜ'deki Raman cihazında *notch* filtre yaşlanmasından dolayı düşük frekanslara inilememiştir. Bu nedenle, bazı numuneler Fransa'daki cihazlarla analiz edilmişlerdir.

3.5 Sırların Raman Spektrumlarına Göre Sınıflandırılması

Sır spektrumlarının sınıflandırılmasında en temel yöntem grafik üzerinde iki masif bölgenin (δ_{\max} SiO₄ ve ν_{\max} SiO₄) pozisyonunun ve nispi şiddetlerinin (I_{δ} ve I_{ν}) bulunmasıdır.

Polimerizasyon indisi (I_p), Si-O bağına ait bükülme masif bölgesinin alanının (A_{500} , 500 cm⁻¹ dalga boyu) gerilme masif bölgesinin alanına (A_{1000} , 1000 cm⁻¹ dalga boyu) oranından hesaplanır. Bu masif bölgelerin şiddetleri, polimerizasyon olgusunun bir fonksiyonudur. Yani, köprü yapan Si-O-Si bağlarının sayısı ile ilgilidir [34, 57]. Ph.

Colomban, I_p parametresinin sır ve cam yapısında bulunan ağ yapıcı ve ağ yapı düzenleyici miktarlarıyla ilgili olduğunu tespit etmiştir. Bununla birlikte, polimerizasyon indisi (I_p) sırlama sıcaklığı ile de doğrudan ilişkilidir. [57,58].

Yeteri kadar ergitici (flaks) olmadığı takdirde, camsı ağ yapısı yüksek kovalan karakterde, refrakter yapıda ve rijit olur. Böyle bir durumda A_{500} değeri, A_{1000} e göre daha büyüktür. Oksijen iyonunun Si-O ekseninde kolayca hareket edemediği, sadece Si-O bağına dik hareket edebildiği, bunun da δ_{SiO_4} modunda gerçekleşir. Bu koşullar altında, I_p değeri 3-5 arasında, pişme sıcaklığı ise 1200 °C den daha fazladır [57, 59].

Tam tersi durumda, yeterli miktarda ergitici ilave edildiği zaman, kovalan bağlar kopmakta, camsı yapı rijitliğini kaybetmekte ve yumuşamaktadır. Bu durumda, A_{1000} , A_{500} e göre daha büyüktür. Bu da demek oluyor ki; Si-O bağındaki elektron bulutunun gerilme ve bükülme titreşim şiddetleri köprü yapıcıya bağlı değildir. I_p düşük olup 0,2-0,5 değerleri arasındadır. Fırınlama sıcaklığı da düşük olup 600 °C civarındadır. Bu durumda, Oksijen atomu kolayca hareket edebilir [57, 26].

I_p değeri, fırınlama sıcaklığıyla doğrudan ilişkilidir. Örneğin, 1400 °C sırlama sıcaklığı için I_p yaklaşık 7, 1000 °C için yaklaşık 1 ve 600 °C ve daha düşük sıcaklıklar için yaklaşık 0.3 değerindedir [59]. Polimerizasyon indisi ile farklı kimyasal bileşimdeki sırları gruplandırmak mümkündür (Çizelge 3.3 ve Şekil 3.7).

Çizelge 3.3 : Kimyasal bileşimlerine göre sırların I_p değerleri [61].

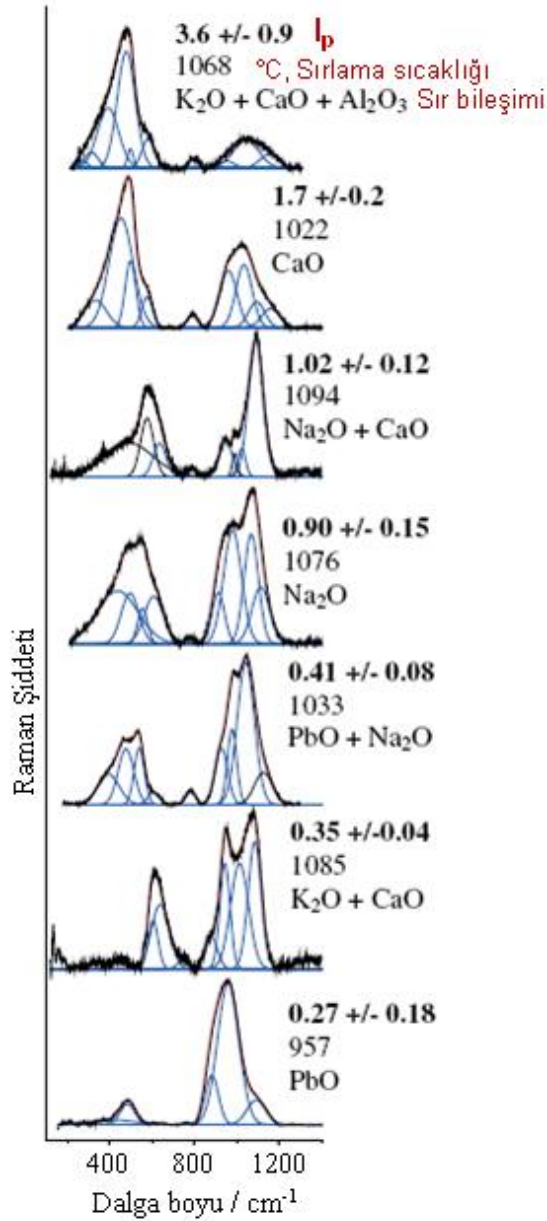
I_p	Sır türü
$I_p < 0.3-0.5$	Kurşun oksitçe zengin
$0.5 < I_p < 0.8$	Kurşun oksit veya sodyum oksit esaslı kurşun oksit-alkali sır
$0.8 < I_p < 1.1$	Yumuşak hamur porselen sırları veya eski Roma dönemi camları
$1.1 < I_p < 2.5$	Kalsiyum oksit esaslı sırlar
$I_p > 2.5$	Potasyum oksit esaslı sert hamur porselen sırları

Q_0 bileşeni, adasal SiO_4 tetrahedrasına bağlı olduğu için, komşu atomlara karşı pek hassas değildir. O yüzden değeri çok fazla değişmez. Q_2 bileşeninin nispi alanı ise, sırların kimyasal bileşimi ve sırlama sıcaklığıyla yakından ilgilidir. Yapıya ilave edilen düzenleyici iyonlar genel ağ bağlarını korurlar. Daha sonra bu ağ yapısı, zincire ayrışır ve Q_3 bileşeninde bir artış gözlemlenir.

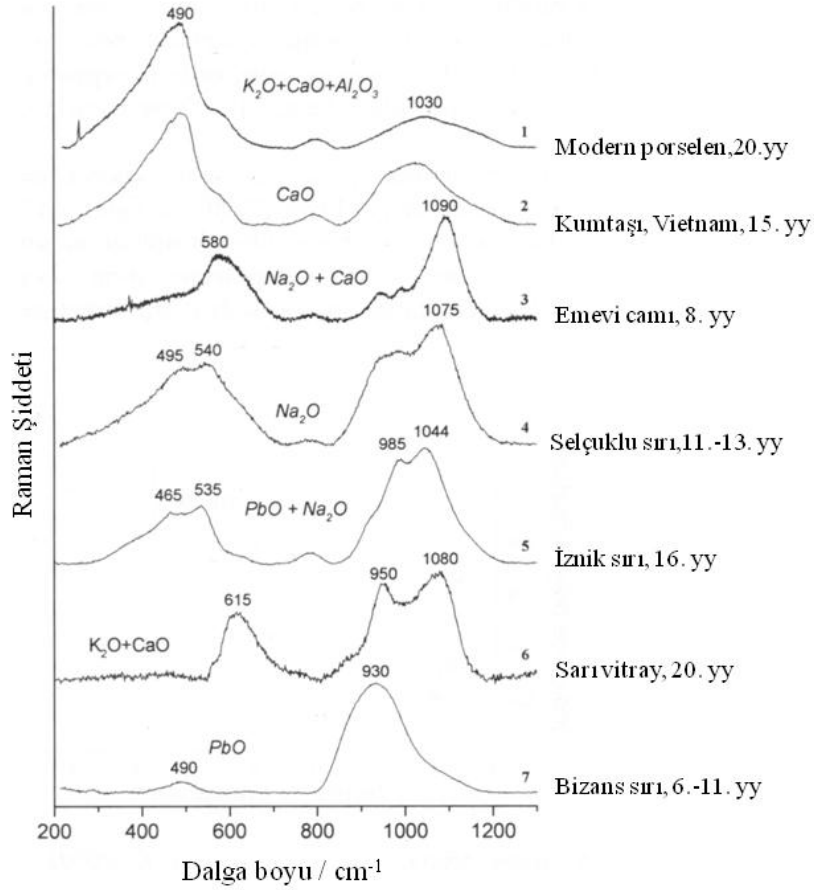
Çeşitli seramik ve cam numuneleri üzerinde yapılan Raman analizleri sonucunda, amorf silikat yapılarının Raman grafikleri çıkarılmış ve farklı kimyasal bileşime

sahip örneklerin farklı Raman spektrumları verdiği görülmüştür (Şekil 3.8). Yine aynı tür örneklerin Raman spektrumlarında *peak fitting* işlemi yapıldıktan sonra ν_{\max} gerilme pozisyonu ile polimerizasyon indisi (I_p) arasındaki ilişki saptanmıştır. ν_{\max} Si-O₄ gerilme - I_p diyagramı üzerinde farklı kimyasal bileşimdeki sıra sahip örneklerin kümeleştiği açıkça görülmektedir (Şekil 3.9).

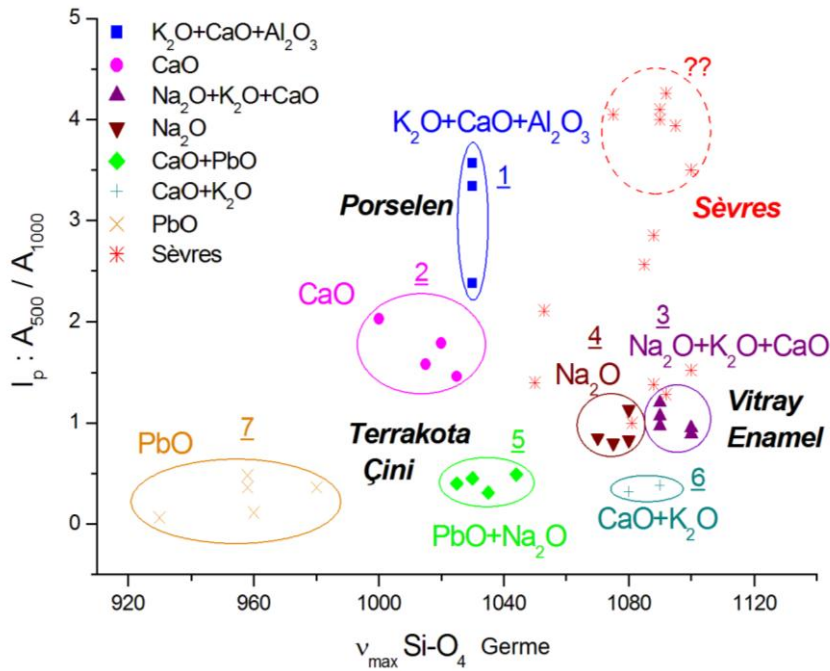
Bu tez çalışmasının kapsamını oluşturan Osmanlı çini ve seramiklerinin sırları, *kurşun oksit-alkali*, kalay oksit ve kireç katkılı *kurşun oksit-alkali* tiptedir.



Şekil 3.7 : Farklı kimyasal bileşimdeki sırların Raman spektrumlarının ayrıştırılması sonucu bulunan I_p ve ν_{\max} değerleri [62].



Şekil 3.8 : Farklı kimyasal bileşime sahip porselen, seramik sırası ve camların Raman spektrumları [57].



Şekil 3.9 : Flaks içeren amorf silikat yapıların I_p ve ν_{max} parametrelerine göre sınıflandırılması [51].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, incelenen örnekler, deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar ve kullanma koşulları hakkında bilgi verilecektir.

4.1 İncelenen Örnekler

Bu çalışmada kullanılan 46 çini ve seramik örneği (Şekil B.1) Topkapı Sarayı Müzesi deposunda, 13 örnek ise Sevr (Sèvres) Fransız Ulusal Seramik Müzesinin deposunda bulunmaktadır. Sevr Müzesi koleksiyonuna ait numuneler Şekil B.2’de gösterilmiş ve Çizelge 4.1’de yapılan çalışmalar özetlenmiştir. Bu numunelerin sırlarına ait kimyasal analiz yapılamadığından, bileşimleri hakkında herhangi bir bilgi yoktur.

Dört çini örneği ise (Şekil B.3, Şekil B.4), tez danışmanı Prof. Dr. Emel Geçkinli’nin önceden SEM ve EDS ile sır, astar ve bünye analizlerini yaptığı ikisi İznik ve ikisi Kütahya üretimine aittir. Kütahya imalatı olan KÇ6 ve KÇ7 çinileri, İstanbul’da yıkılan Surp Krikor Lusavoriç kilisesine aittir . İznik imalatı olan IZKM-3 ve IZKM-4 çinileri ise etütlük müze örneğidir.

Sevr Müzesi’nden Raman analizi için alınan numunelerin ikisi (S9045 ve S16577) İznik kopyasıdır. Her iki eser, Fransız kimyager ve seramikçi Théodore Deck tarafından üretilmiştir.

4.2 İnceleme Yöntemleri

4.2.1 Mikro analiz

Optik ve elektron mikroskobunda analiz edilecek örnekler, etütlük kırık çinilerden, sırdan hamura doğru kesit verecek biçimde el testeresi ile kesilerek çıkarılmışlardır. Tüm çini ve seramik parçalarının kesitleri, 600’ den 1200’e kadar olan zımpara kağıtları ile zımparalanmıştır. Örneklerin genel karakteristiklerini saptamak amacıyla stereo mikroskop ile sır, astar ve hamuru içeren kesit fotoğrafları çekilmiştir. Daha sonra, örnekler SEM’ de incelenmek üzere karbonla kaplanmışlardır.

Örneklerin, sır, astar ve bünye bileşimleri, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobuna (FE-SEM, JEOL JSM 7000F) bağlı, Oxford/Inca marka EDS ünitesi ile tayin edilmiştir. Fazlar, COMPO modu seçilerek atom numarası kontrast farkına dayanarak görüntülenmiştir. EDS için veri toplama süresi 30 sn ve hızlandırma voltajı 15 kV tutulmuştur.

4.2.2 Mikro Raman analizi

Raman spektroskopisi ile analiz için örnekler herhangi bir ön hazırlığa tabi tutulmamıştır. 50x büyütmeye sahip uzun odaklı (*long distance*) objektif kullanılarak, analizler sır yüzeyi üzerinden alınmıştır. Analizlerde hem sır spektrumu hem de sır altı dekor boyada kullanılan pigmentlere ait spektrumlar kaydedilmiştir.

Raman analizleri numunenin yüzeyinden, EDS analizleri ise kesitten alınmaktadır. Raman analizlerinde konfokal özellikten yararlanarak farklı odaklamalar ile farklı derinlikten ölçüm alınabilir. Böylelikle, heterojen yapıdaki sırların karakteristik Raman spektrumları değişmektedir. Özellikle sarı renkli dekorlarda PbO miktarı saydam sıra göre daha yüksektir. Saydam sıranın kimyasal analizi kesitte renk verici pigmentin dışında kalan sır bölgesinden alınır. Raman cihazı ile sır kesitinden analiz almak sıranın çok ince olması nedeniyle mümkün olmamaktadır. Bu nedenle, tüm Raman spektrumları sır üzerinden alınmıştır.

Seramik ve çini örneklerinin Raman analizleri dört farklı laboratuarda biri taşınabilir olmak üzere toplam 9 Raman cihazıyla gerçekleştirilmiştir: İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İÜ Fizik Bölümü, Yeditepe Üniversitesi Nanobiyoteknoloji Merkezi ve Fransa'daki LADIR laboratuvarı. İTÜ'de bulunan Raman spektrometre cihazında kırmızı lazer kullanılmaktadır. Düşük lazer gücü nedeniyle saydam sır analizlerinde flüoresan etki oluşmuş, bu nedenle saydam sır üzerinden sır spektrumu kaydedilememiştir. Ayrıca, düşük frekanslardan veri almak gerektiğinden uygun filtreye sahip Raman cihazları seçilmiştir. Kullanılan Raman cihazları ve spektrum çekim koşulları Çizelge 4.2' de gösterilmiştir. Seramik sırları ve sır altı dekor analizlerinde farklı Raman cihazlarının kullanılması cihazları birbiri arasında kıyaslanmasını sağlamıştır.

Çizelge 4.1 : Sevr Müzesi çini ve seramiklerinin Raman spektroskopisi ile incelenmesi.

Numune	Analizlerde kullanılan Raman spektrometreleri	Raman ile dekor ve kontur analizi	Raman ile saydam sırt analizi	Notlar
S MNC 23415 T12	XY1, Mobil	Mavi, koyu mavi, yeşil, koyu yeşil, kırmızı / Siyah kontur	+	
S MNC 23415 T15	HR800 ^{LADIR} , XY1, Mobil	Koyu mavi, turkuvaz, kırmızı / Siyah kontur	+	
S MNC 23415 T16	XY1, Mobil	Koyu mavi, turkuvaz, yeşil, koyu yeşil, kırmızı / Siyah kontur	+	İznik, 1580-1590 [12]
S MNC 23415 T17	XY1, XY2, Mobil	Mavi, yeşil, kırmızı / Siyah kontur	+	İznik, 1585 [12]
S MNC 23415 T18	XY1, Mobil	Koyu mavi, turkuvaz, yeşil, kırmızı / Siyah kontur	+	
S 9045	XY1, Mobil	Mavi, turkuvaz	+	İznik taklidi altıgen çini, Th. Deck üretimi
S 16577	XY1, Mobil	Mavi, yeşil, gri, kırmızı / Siyah kontur	+	İznik taklidi maşrapa kapağı, Th. Deck üretimi
S MNC 23415 U4	XY1	Koyu mavi / Siyah kontur	+	
S2 Big	XY1, Mobil	Koyu mavi, turkuvaz, kırmızı / Siyah kontur	+	
S2 Small	XY1, Mobil	Mavi, koyu mavi, turkuvaz / Siyah kontur	+	
S Rectangle	XY1, XY2, Mobil	Koyu mavi, turkuvaz / Siyah kontur	+	
S Triangle	XY1	Koyu mavi, turkuvaz	+	
S Gold	XY1	Koyu mavi, turkuvaz, kahverengi / Siyah kontur	+	

Çizelge 4.2 : Tez çalışmasında kullanılan Raman cihazları ve özellikleri.

Raman spektrometresi	Özellik	Bulunduğu laboratuvar	Kullanılan lazer (nm)	Kullanılan objektif	Numune üzerindeki lazer gücü	Ölçüm süresi (sn)
HR800	Sabit	İTÜ	633	x50	3 mW	~300
HR800	Sabit	LADIR	514	x50	10 mW	~50-100
Infinity	Taşınabilir	LADIR	532	x50	5 mW	~500-1000
Senterra	Sabit	LADIR	532	x50	20 mW	~100
HE532	Mobil	LADIR	532	x50, x100	80 mW	~10-100
XY1	Sabit	LADIR	514	x50	8 mW	~3600
XY2	Sabit	LADIR	406	Makro	13 mW	~600
Jasco	Sabit	İÜ	532	x20	42 mW	60
Renishaw InVia	Sabit	YEDİTEPE	514	x20	25 mW	~10-40

5. İNCELEME SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu bölümde, 63 çini ve seramik numunesinin sır ve sır altı dekorlarında kullanılan pigmentlerin Raman spektrumları, mikro yapı ve mikro analiz sonuçları ile birlikte ayrı ayrı değerlendirilecektir.

5.1 Makro İnceleme

Stereo mikroskop ile yapılan incelemelerde, numunelerde farklı tipte bünye yapıları tespit edilmiştir. İncelenen örneklerde *stone-paste*, pekişmiş ince bünyeli, ince ve kalın astarlı *kil+kuvars* bünyeli olmak üzere farklı bünye görünümüne ve bileşimine sahip gruplar vardır. Son bir grup da kırmızı bünyeli çinilere aittir. İncelenen tüm çinilerin makro yapıları “Topkapı Sarayı Deposunda Bulunan Çinilerin Karakterizasyonu” başlıklı nihai raporda yer almaktadır. Tezin bu bölümünde sadece farklı yapılara sahip çinilerden örnekler verilmiştir.

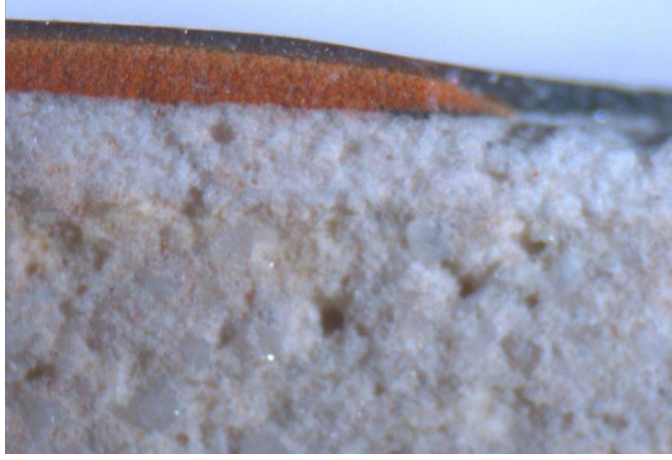
Şekil 5.1’ de, 16. yüzyıla ait rölyef kırmızı dekorlu çininin sır, sır altı dekor, astar, ve bünye katmanlarını kapsayan genel kesit makrografı görülmektedir. Bünyesi *stonepaste* (kuvars+kil+frit) yapısındadır.



Şekil 5.1 : TOP 05-3 çinisinin kesit makro yapısı.

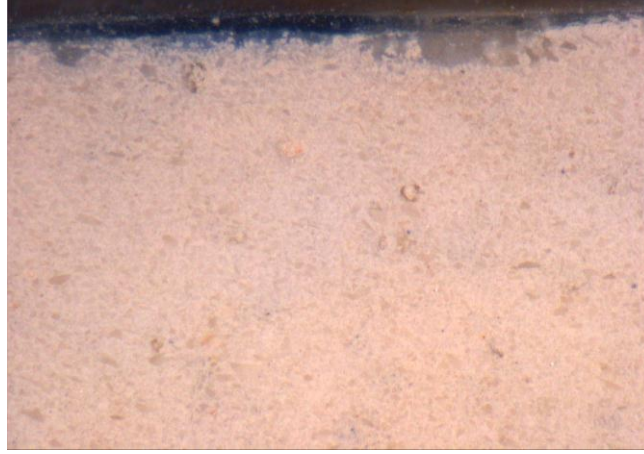
Şekil 5.2’ de 18. yüzyıl İstanbul Cerrahpaşa’daki Hekimoğlu Ali Paşa Camiinde bulunan ve Tekfur imalatı olarak bilinen çinilerin benzeri TOP 303B çinisinin kesiti

görülmektedir. Kuvars astarlı ve *stonepaste* bünyeli bu çini referans çinisi olarak incelenmiştir.



Şekil 5.2 : TOP 303B Tekfur çinisinin kesit makro yapısı.

Şekil 5.3’ te “pekişmiş ince bünyeli” grubundan TOP C696 numunesinin kesit yapısı görülmektedir. Beyaz bünyeli çinide astar tabakası bulunmamaktadır. Çininin bünyesinde kullanılan kilin içerisinde kalıntı olarak mikro kristalin boyutta serbest kuvars gözlenmiştir. Bünyede frit saptanmamıştır.



Şekil 5.3 : Astarsız, ince bünyeli TOP C696 çinisinin kesit makro yapısı.

Şekil 5.4’te “kil-kuvars bünyeli, kalın astarlı” grubunda yer alan TOP A1 örneği verilmiştir. Bünye rengi pembemsidir. Bünyedeki serbest kuvars taneleri iricedir.



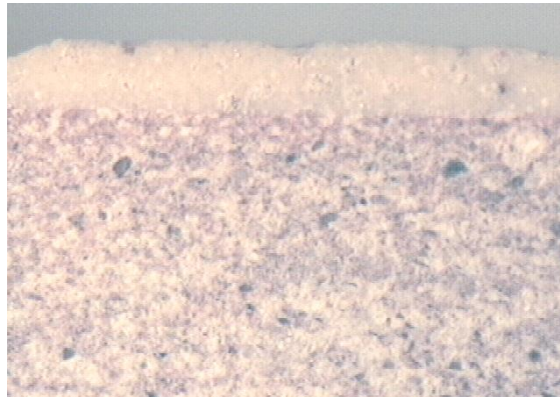
Şekil 5.4 : Kalın astarlı, kil+kuvars bünyeli TOP A1 çinisinin kesit makro yapısı.

Şekil 5.5'te "kil-kuvars bünyeli, ince astarlı" grubunda bulunan TOP N606 çinisinin kesidi yer almaktadır. Bünyede serbest kuvars ve fritin yanı sıra seyrek olarak dağılmış halde demirce zengin kırmızı mineral topakları bulunmaktadır.



Şekil 5.5 : İnce astarlı, kil+kuvars bünyeli TOP N606 çinisinin kesit makro yapısı.

Şekil 5.6'da yer alan TOP G46 çinisi, sarı renkli, monokrom sır grubuna aittir. Çininin bünyesi kırmızı kilden olup porozite içermemektedir.



Şekil 5.6 : TOP G46 kırmızı bünyeli çininin kesit makro yapısı.

5.2 EDS ile Yapılan Kimyasal Analizler

Çinilerin SEM-EDS ünitesi ile sır kesidi analizleri yapılırken hem saydam sırdan hem de sıraltı dekor boyalarından ölçümler alınarak farklı bileşimlerdeki boyar pigmentler saptanmaya çalışılmıştır. Buna göre, sarı, kırmızı, mavi, turkuvaz, kahverengi, siyah gibi dekor ve kontur renklerinin kimyasal bileşimi tespit edilmiş, Raman spektrumları sır bileşimleri ile birlikte yorumlanmıştır.

5.3 Raman Analiz Sonuçları

Bu bölümde, 63 çini numunesinin sır ve sır altı dekor boyada kullanılan pigmentlerine ait Raman spektrumları verilecek, bulgular tanımlanacak, bir sonraki bölümde ise Raman sonuçları üzerinden çinilerin nasıl sınıflandırılabileceği ve EDS sonuçları ile Raman spektrumları arasındaki ilişki tartışılacaktır.

5.3.1 Sırda kalay oksit içeren çini ve seramikler

Bu bölümde, EDS analizleri sonucunda saydam sırlarında SnO₂ tespit edilen çini ve seramik örneklerinin Raman spektrumları verilecektir. SnO₂ içeren monokrom sırlar ayrıca değerlendirilecektir.

5.3.1.1 TOP 04-3

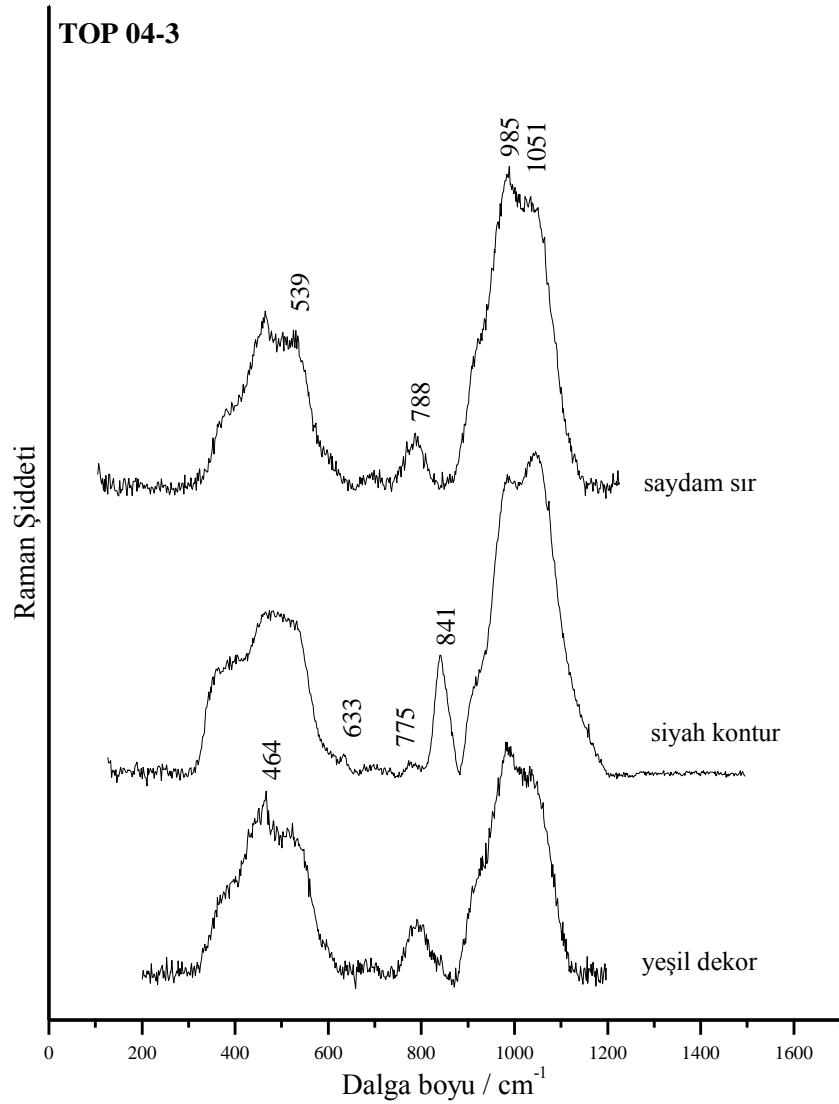
16. yüzyıla tarihlenen *stonepaste* bünyeli TOP 04-3 çinisinin EDS ile kaydedilen sır analizinde % 36.1 PbO, % 9.1 Na₂O ve % 8.5 SnO₂ tespit edilmiştir. Raman analizlerinde ise SnO₂ pikine rastlanmamıştır. Bunun anlamı, incelenen bölgede SnO₂ nin sırda tamamen çözündüğüdür.

TOP 04-3 çinisine ait tüm analizler, sır yüzeyi üzerinden alınmıştır. Bu nedenle, spektrumlarda hem sır, hem de sır altı dekorda kullanılan boyar pigmentlere ait veriler bulunmaktadır (Şekil 5.7). Saydam sır analizinden, sırnın kurşun oksit-alkali tipte olduğu anlaşılmaktadır. Gerilme modu (ν_{\max}) 1051 cm⁻¹ de, bükülme modu (δ_{\max}) 539 cm⁻¹ dalga boyundadır. Spektrum çözümü sonucunda, I_p değeri 0,5 olarak bulunmuştur.

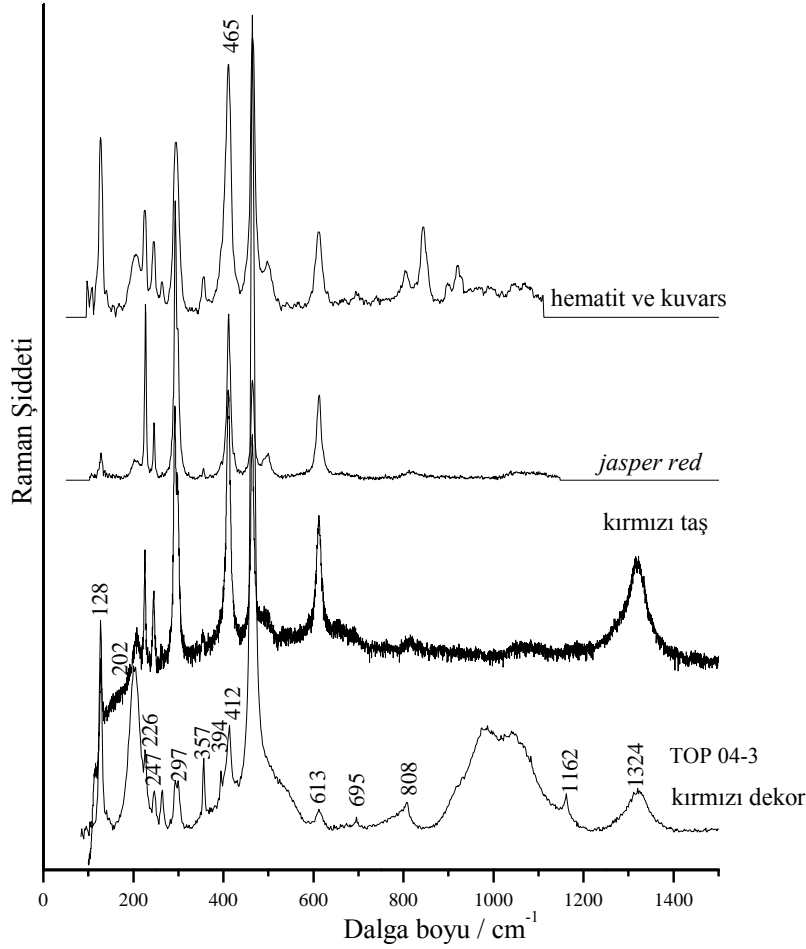
Siyah kontur analizinde 841 cm⁻¹ de yer alan pik kromit esaslı pigmente aittir. Yeşil dekor analizinde ise herhangi bir pike rastlanmamış sadece kurşun oksit-alkali tipteki sır spektrumu elde edilmiştir. Raman ile sır altı boyadaki pigmentleri tespit etmek her

zaman mümkün olamamaktadır. Pigmentlerin sıra yapısında çözünmesi halinde sadece sıra sinyali kaydedilmektedir.

Kırmızı dekor analizinde (Şekil 5.8) hematit ve kuvars pikleri mevcuttur. Kuvarsın referans piki 465 cm^{-1} dalga boyunda yer alır. Hematitin karakteristik piki olan çift magnon bandı ise $\sim 1320 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda yer alırken bant şiddeti de hematitin miktarını göstermektedir. Hematitin diğer pikleri 226, 247, 297, 412 ve 613 cm^{-1} dalga boyundadır. Literatürden alınan spektrum verileri ile numunenin pikleri ve piklerin şiddetleri karşılaştırıldığında, TOP 04-3 çinisinde kullanılan kırmızı pigmentin hematit ve kuvars karışımı olmayıp, hematit içeren kuvars minerali (*jasper red*) olduğu görülmüştür [64]. Referans olarak kırmızı bir taş analiz edilmiş ve *jasper red* e ait Raman spektrumu bulunmuştur (Şekil 5.8).



Şekil 5.7 : TOP 04-3 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{LADIR}).



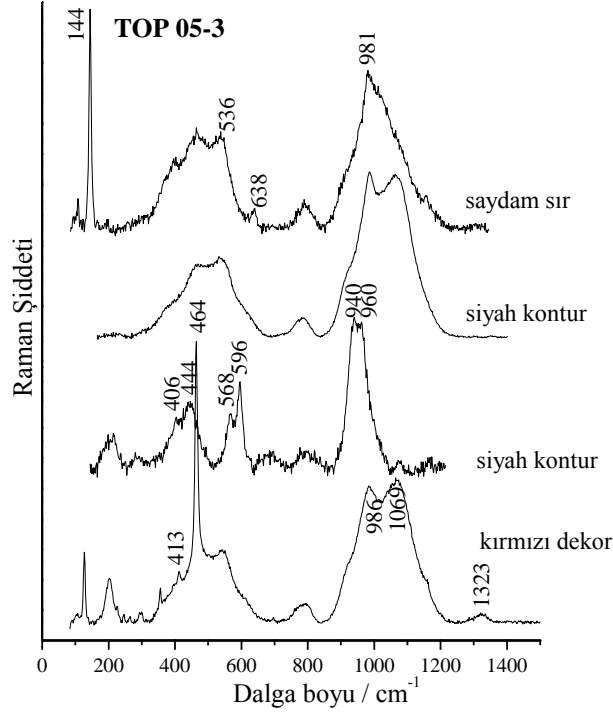
Şekil 5.8 : TOP 04-3 çinisinin kırmızı dekor Raman spektrumu (HR800^{LADIR}) ve referanslar ile karşılaştırılması.

5.3.1.2 TOP 05-3

16. yüzyıla tarihlenen *stonepaste* bünyeli TOP 05-3 çinisinin sırında % 26.7 PbO, % 13.4 Na₂O ve % 3.8 SnO₂ bulunmuştur. Raman analizlerinde ise SnO₂ piki görülmemiştir. Saydam sırda sır sinyali ile birlikte anastas (TiO₂) tespit edilmiştir (Şekil 5.9). 144 cm⁻¹ de yer alan şiddetli pik ve 638 cm⁻¹ deki diğer pik anastasa aittir. 800-1100 °C arasındaki pişme sıcaklıklarında anastas rutile dönüşmektedir. Bu yüzden, sırlamanın düşük sıcaklıklarda yapıldığı söylenebilir. Spektrum çözümlemesi sonucunda, PbO-Na₂O tipteki sırn bükülme modu 536 cm⁻¹ ve maks. gerilme modu 1069 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. I_p değeri 0.4 olarak hesaplanmıştır.

Kırmızı dekora ait Raman spektrumunda (Şekil 5.9), hematit pikleri (referans çift magnon bandı 1323 cm⁻¹) görülmüştür. 464 cm⁻¹ deki kuvars piki oldukça şiddetlidir. Kırmızı dekor analizinde sır sinyali, kırmızı pigmente nazaran daha baskındır. Kontur analizinden, siyah renkte kullanılan pigmentin TOP 04-3 numunesiyle aynı olmadığı görülmüştür. Diğer kontur analizinde ise sadece sır spektrumu elde

edilmiştir. Burada, Raman cihazının konfokal özelliği de ortaya çıkmaktadır. Netlik (fokus) ayarını değiştirerek sır yüzeyi üzerinden mikron mertebesinde daha derine inmek mümkün olabilmektedir. Kontur analizi sonuçları, siyah renkte λ -MnO₂ in kullanıldığını göstermektedir. λ -MnO₂ in referans piki 596 cm⁻¹ dalga boyunda bulunur. Öte yandan, 568 cm⁻¹ dalga boyunda yer alan pik Fe-O₂ nin gerilme modunu temsil eder.



Şekil 5.9 : TOP 05-3 çinisinin sır ve dekor Raman spektrumları (HR800^{LADIR}).

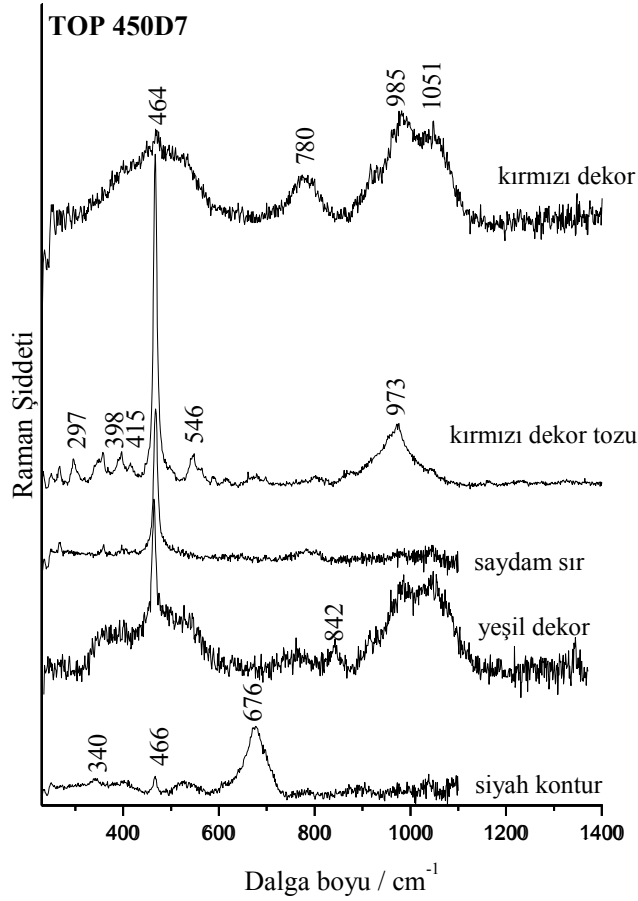
5.3.1.3 TOP 450D7

Kil+kuvars+frit bünyeli ve kuvars astarlı TOP 450D7 numunesi, 17. yüzyıl başına tarihlenen çinilerden biridir [63]. Çininin sırında % 36.4 PbO, % 9 Na₂O ve % 2.7 SnO₂ bulunmaktadır. Sırın Raman çözümlemesi sonucunda, maks. gerilme modu 1051 cm⁻¹, bükülme modu 539 cm⁻¹ ve I_p değeri 0,7 olarak bulunmuştur. Çininin sırı kurşun oksit-alkali tiptedir. Saydam sır analizinde sadece kuvars pikine rastlanmıştır (Şekil 5.10). EDS analizlerinde sırda SnO₂ bulunmasına rağmen Raman spektrumlarında SnO₂ piki görülmemiştir.

Siyah konturda, Fe_{3-x}Cr_xO₄ formülünde demir-spinel kromit cevheri (340, 676 cm⁻¹) kullanılmıştır [31]. Ayrıca kuvars piki de aynı spektrumda daha az şiddette bulunmaktadır. Yeşil dekor analizinde boyar pigment olarak kromit içeren bileşik (842 cm⁻¹) bulunmuştur.

Kırmızı dekor analizleri (Şekil 5.10) hem sır yüzeyinden, hem de sırn sıyrıldığı kırmızı dekorun açığa çıktığı bölgeden alınmıştır. Sır yüzeyinden alınan analizde kırmızı pigmente ait herhangi bir veri alınamamış, sadece sır spektrumu kaydedilmiştir.

Kırmızı dekor analizinde ise, çıkan sonuç son derece şiddetli kuvars pikini, aegirin ($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$) (546 ve 973 cm^{-1}) ve hematit piklerini (297 , 398 , 415 cm^{-1}) göstermektedir. Ancak, spektrumda hematite ait çift magnon bandı (~ 1320 cm^{-1}) görülmemiştir. Bunun nedeni, hematitin çok ince olmasıdır. İri hematit kristalleri, çift magnon bandının şiddetini arttırmaktadır. İnce hematit tanelerinin kullanılması durumunda ise, ~ 297 cm^{-1} deki pik daha şiddetlidir.



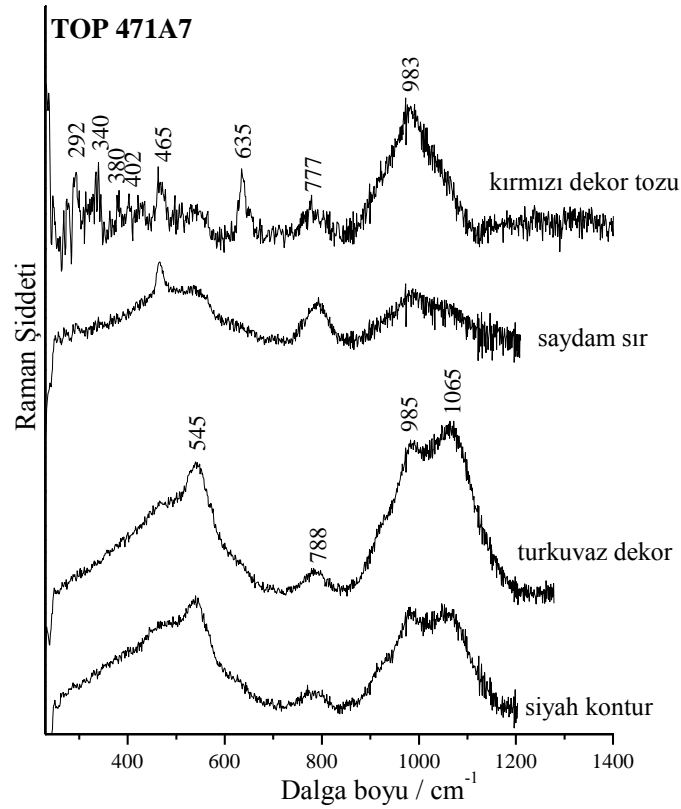
Şekil 5.10 : TOP 450D7 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{İTÜ}).

5.3.1.4 TOP 471A7

Kuvars astarlı ve *stonepaste* bünyeli TOP 471A7 çinisi, 16. yüzyıl ortasına tarihlenmiştir [63]. Çininin sırnında ortalama % 30.3 PbO, % 7.2 Na₂O ve % 7.4 SnO₂ bulunmaktadır. HR800^{İTÜ} ile yapılan analizlerde kaydedilen sır spektrumunun (Şekil

5.11) çözümlenmesi sonucu sıranın kurşun oksit-alkali tipte olduğu, maks. gerilme modunun 1065 cm^{-1} , bükülme modunun 545 cm^{-1} de yer aldığı, I_p değerinin 0,6 olduğu saptanmıştır.

Kırmızı dekor tozuna ait Raman spektrumunda kasiterit pikleri (635 ve 777 cm^{-1}) tespit edilmiştir. Kasiterit pikleriyle birlikte 983 cm^{-1} dalga boyunda kurşunca zengin amorf sıra yapısı görülmektedir. Kırmızı dekor spektrumunda, 340 ve 380 cm^{-1} dalga boyundaki pikler tanımlanamamıştır. Kontur analizinde ise, siyah dekorda kullanılan pigment saptanamamıştır (Şekil 5.11).



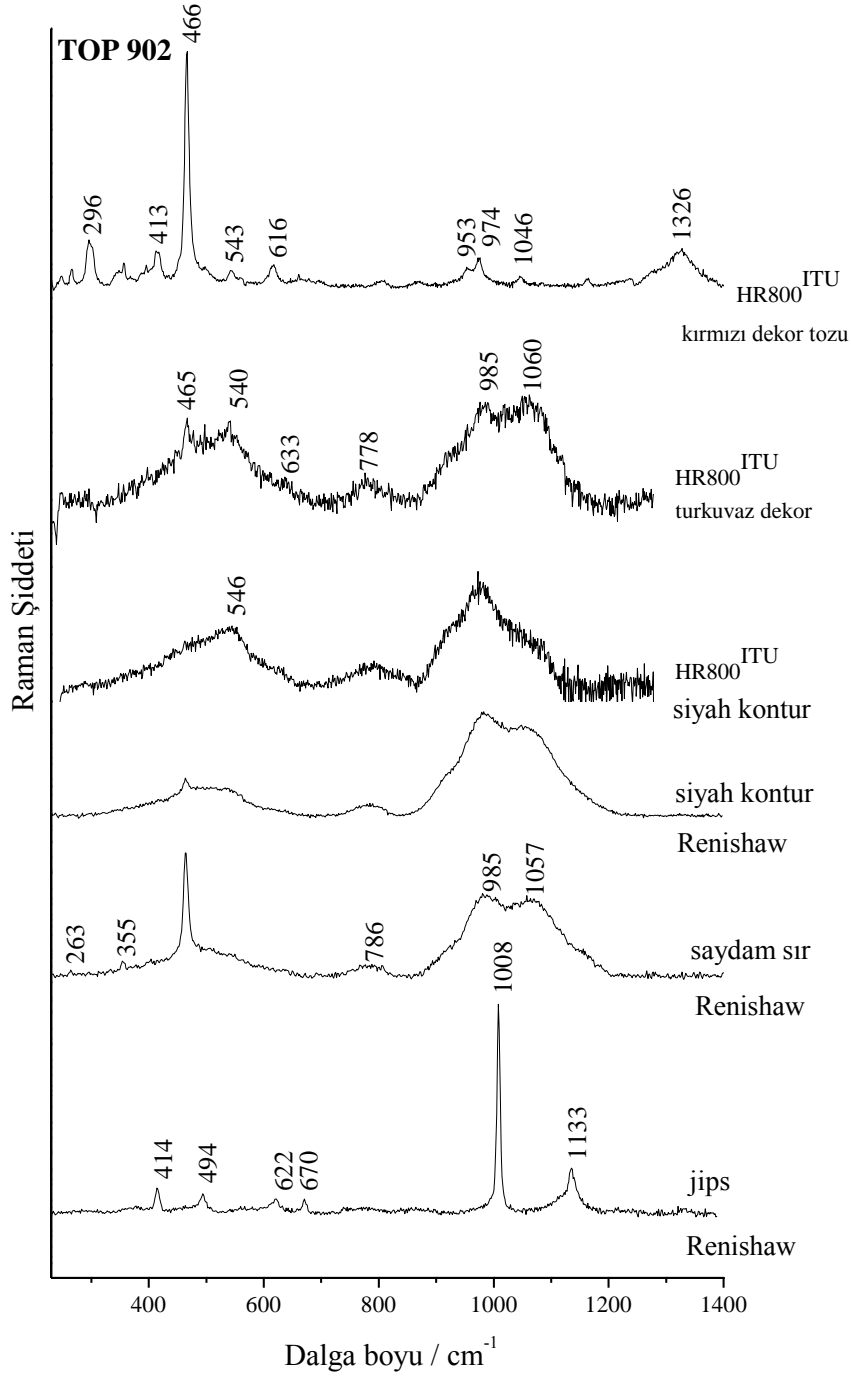
Şekil 5.11 : TOP 471A7 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{İTÜ}).

5.3.1.5 TOP 902

Kuvars astarlı, kuvars+kil+frit bünyeli olan TOP 902 numunesi, 16. yüzyıl üretimi olup, rölyef kırmızı dekora sahiptir [63]. Çininin sır bileşiminde ortalama % 31.5 PbO, % 11 Na₂O ve % 5 SnO₂ bulunmaktadır. Sırın Raman spektrumunda çok düşük şiddette SnO₂ piki görülmüştür. Turkuvaz dekorda (Şekil 5.12) PbO+Na₂O tipteki sır sinyali saptanmıştır. Maks. gerilme modu 1057 cm^{-1} , bükülme modu 544 cm^{-1} , I_p değeri ise 0,4 dür. Yeditepe’de incelenen saydam sır ile İTÜ’de incelenen turkuvaz dekora ait spektrum çözümlenmesi aynı Q_n değerlerini vermiştir.

Siyah kontur analizlerinde pigment bilgisi edinilememiş sadece sır spektrumu kaydedilmiştir (Şekil 5.12).

Kırmızı dekor analizi sır altındaki kırmızı boyadan alınmıştır. Spektrumda hematit, kuvars ve aegirine ait pikler mevcuttur. Yeditepe’de yapılan saydam sır analizlerinin birinde jips (alçı taşı) minerali ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bulunmuştur. Jipsin en şiddetli piki 1008 cm^{-1} dalga boyundadır.

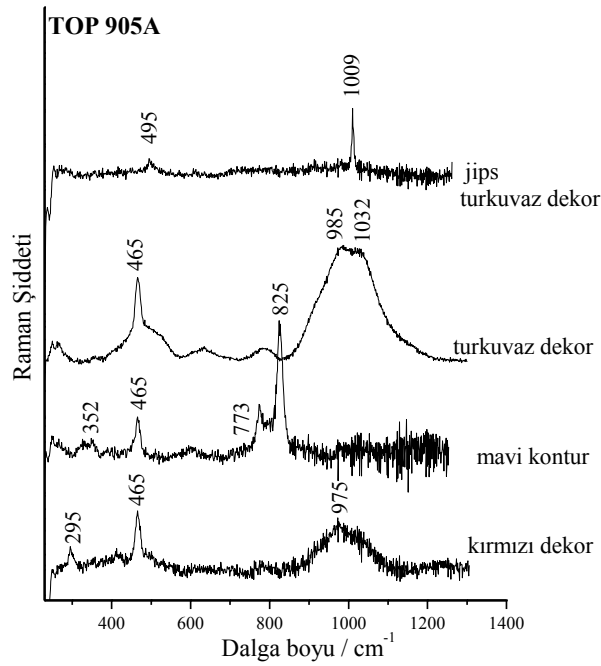


Şekil 5.12 : TOP 902 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{ITU}, Renishaw-Yeditepe).

5.3.1.6 TOP 905A

Kuvars astarlı, kil+kuvars bünyeli TOP 905 numunesi, 17. yüzyıla tarihlenen çinilerden biridir [63]. Sır bileşiminde ortalama % 50 PbO, % 5 Na₂O ve % 2 SnO₂ bulunmaktadır. Turkuvaz dekora ait iki Raman analizi yapılmıştır (Şekil 5.13). İlk spektrumda jips mineraline ait pikler bulunmuştur. İkinci spektrumda ise PbO+Na₂O tipteki sır sinyali kaydedilmiştir. Raman spektrumlarında SnO₂ piki görülmemiştir. Sır çözümlemesi sonucunda, maksimum gerilme modu 1032 cm⁻¹, bükülme modu 511 cm⁻¹, I_p si 0,3 ve sır türü kurşun oksit-alkali olarak bulunmuştur.

TOP 905A çinisinin konturlarında mavi renk kullanılmıştır. Raman analizlerinden (Şekil 5.13), dekorda kobalt kullanıldığı anlaşılmıştır. Kırmızı dekorda ise pigmentle ilgili sadece 295 cm⁻¹ dalga boyunda bir pik yakalanmıştır. Bu pik, hematitin referans piklerinden biridir. Tek bir pikin olması, pigmentteki hematitin az miktarda olduğunu veya hematit tanelerinin ince olduğunu gösterir.



Şekil 5.13 : TOP 905A çinisinin Raman spektrumları (HR800^{İTÜ}).

5.3.1.7 TOP 906A

Kuvars astarlı, kil+kuvars+frit bünyeli TOP 906A çinisi 17. yüzyıl üretimine aittir [63]. Çininin sır bileşimi ortalama % 47 PbO, % 6.4 Na₂O ve % 2 SnO₂ içermektedir. Raman analizleri İTÜ’de ve LADIR laboratuvarında yapılmış, her iki laboratuvarında bulunan HR800 Raman spektrometresi ile spektrumlar kaydedilmiştir. LADIR’ de

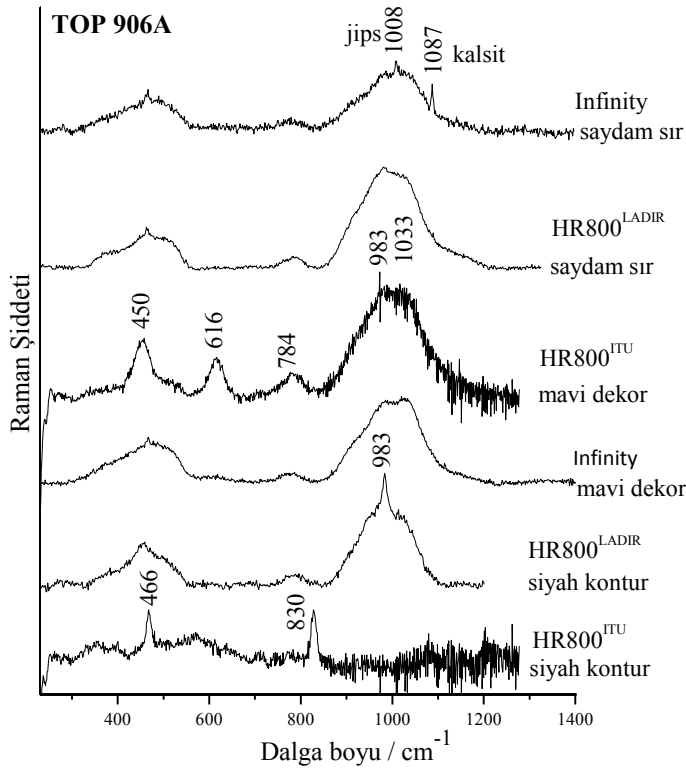
bulunan HR800 Raman cihazında hem kırmızı (633 nm) hem yeşil lazer (514 nm) mevcuttur. Saydam sır analizi için yeşil lazer (514 nm) seçilmiştir.

Siyah renkli kontur analizinden (Şekil 5.14), konturda kromit (CrO_4^{2-}) iyonu içeren bir bileşik kullanıldığı anlaşılmıştır. Aynı spektrumda, düşük şiddette kuvars piki de (466 cm^{-1}) yer almaktadır. Koyu mavi dekor analizinde ise, sır sinyalinin yanı sıra yapıda rutil (TiO_2) saptanmıştır ($450, 616 \text{ cm}^{-1}$).

LADIR'de hem Infinity hem HR800 Raman spektrometreleriyle yapılan saydam sır analizlerinde (Şekil 5.14), sırnın kurşun oksit-alkali tipte olduğu görülmüş, SnO_2 saptanamamıştır. Spektrum çözülmesi sonucu, maks. gerilme modu 998 cm^{-1} , bükülme modu 484 cm^{-1} ve I_p değeri 0,3 olarak hesaplanmıştır.

Infinity cihazıyla yapılan kontur analizinde, 983 cm^{-1} dalga boyunda bir pike rastlanmıştır. Literatür taramasından, bu pikin krom ile doplanmış vollastonite (CaSiO_3) ait olduğu anlaşılmıştır [33].

Infinity cihazıyla yapılan saydam sır analizinde ise (Şekil 5.14), sırnın yanı sıra hem jipse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1008 cm^{-1}) hem de kalsite (CaCO_3 , 1087 cm^{-1}) ait pikler bulunmuştur. Mavi dekorda herhangi bir pigmente rastlanmamıştır.



Şekil 5.14 : TOP 906A çinisinin Raman spektrumları (HR800^{ITU}, HR800^{LADIR}, Infinity-LADIR).

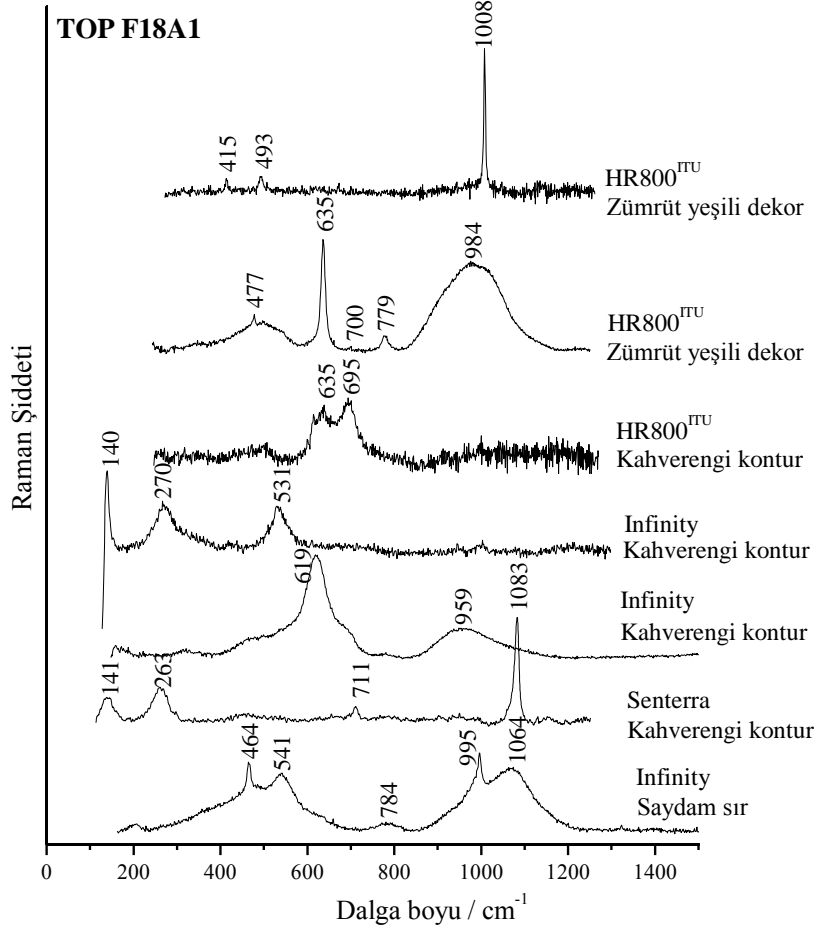
5.3.1.8 TOP F18A1

Kuvars astarlı, *kil+kuvars* bünyeli TOP F18A1 çinisi 16. yüzyılın ilk yarısına tarihlenmiştir. Çininin sır bileşiminde % 20.6 PbO, % 11 Na₂O ve % 8.7 SnO₂ bulunmaktadır. Zümrüt yeşili dekora ait ilk analizde (Şekil 5.15) jips pikleri bulunmuştur. Diğer analizde ise (Şekil 5.15), incelenen bölgede sırın kurşun oksitçe zengin olduğu görülmüştür. 477, 635, 700 ve 779 cm⁻¹ dalga boyunda bulunan pikler, kasiterite (SnO₂) aittir. EDS ile yapılan analizlerde, turkuvaz dekorda % 9, kahverengi konturda % 2 SnO₂ tespit edilmiştir.

LADIR' de yapılan saydam sır analizinde (Şekil 5.15), sırın kurşun oksit – alkali, maksimum maks. gerilme modunun 1064 cm⁻¹, bükülme modunun 541 cm⁻¹ ve I_p değerinin 0,6 olduğu bulunmuştur. Saydam sırda gözlemlenen 995 cm⁻¹ deki pikin Rruff Raman Kütüphanesinde yapılan araştırma sonucunda Barit (BaSO₄) mineraliyle uyumlu olduğu tespit edilmiştir. 995 cm⁻¹ dalga boyu, SO₄ ün v₁ titreşimine tekabül etmektedir. Baritin v₂ titreşimi ise 463 cm⁻¹ dalga boyunda yer aldığından, sırdaki kuvars pikiyle çakışmaktadır.

İTÜ' de yapılan kahverengi kontur analizinde, 695 cm⁻¹ dalga boyunda görülen pik, Mn ve Fe içeren spineli temsil etmektedir (Şekil 5.15). Infinity ile kaydedilen kahverengi kontur Raman spektrumunda ise, jakobsit (*Jacobsite*) mineralinin kullanıldığı tespit edilmiştir. Mineralin bileşimi Mn²⁺Fe³⁺₂O₄ (veya (Mn²⁺,Fe²⁺,Mg)(Fe³⁺,Mn³⁺)₂O₄) şeklindedir. Jakobsit, Türkiye'de Denizli bölgesindeki Ulukent Mangan yataklarından çıkarılmaktadır. Rruff Raman Kütüphanesine göre 619 cm⁻¹ deki pik jakobsiti temsil eder. 959 cm⁻¹ deki bant yapısı ise amorf yapıdaki sırdan kaynaklanmaktadır. İkinci kontur spektrumunda 270 cm⁻¹ dalga boyunda yer alan pik MnO in gerilme titreşimine aittir. Diğer pikler (140 ve 531 cm⁻¹) kesin olarak tanımlanmamıştır.

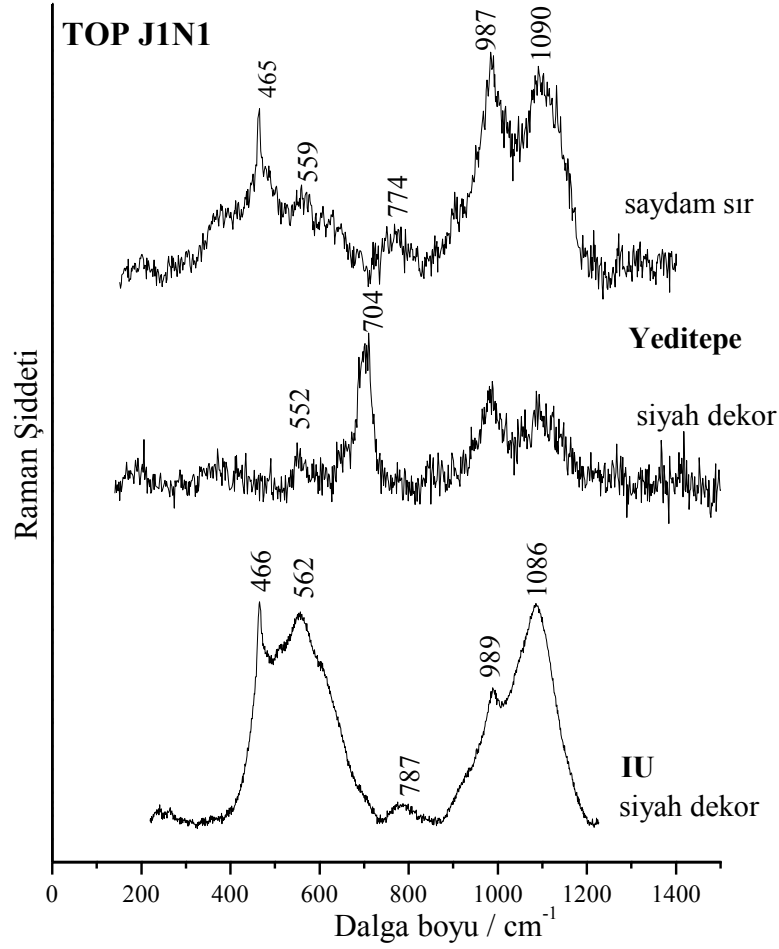
Senterra Raman spektroskopisi ile kaydedilen kahverengi kontur spektrumunda (Şekil 5.15) sadece kalsite ait pikler (141, 263, 711, 1083 cm⁻¹) görülmüştür.



Şekil 5.15 : TOP F18A1 çinisinin Raman spektrumları (HR800[™], Infinity, Senterra-LADIR).

5.3.1.9 TOP J1N1

Astarsız, bünyesinde kil+ ince kuvars+frit yer alan TOP J1N1 çinisinin sır bileşiminde % 14 PbO, % 13.2 Na₂O ve % 1.2 SnO₂ bulunmaktadır. Raman analizleri ilk önce İÜ’de yapılmış ancak siyah konturda sadece sır verisi elde edildiği için Yeditepe’de yeşil lazer ile çalışan Renishaw inVia Raman Spektrometresiyle tekrar analiz edilmiş ve siyah konturda kullanılan pigment tespit edilmiştir (Şekil 5.16). Spektrumda yer alan piklerden (552 ve 704 cm⁻¹) siyah konturda doğal kromit cevheri kullanıldığı anlaşılmıştır. Pigmentin bileşimi MM’₂O₄ şeklindedir. Burada M= Mg, Fe, Mn, Co ve M’= Fe, Al, Cr, V gibi elementlerdir. EDS analizleri de bu sonucu doğrular niteliktedir. Sırın Raman spektrumlarında SnO₂ pikine rastlanmamıştır. Spektrum çözümü sonucunda, maks. gerilme modu 1090 cm⁻¹, bükülme modu 559 cm⁻¹ ve I_p değeri 0,5 olarak bulunmuştur. Çininin sırası *alkali* tiptedir.

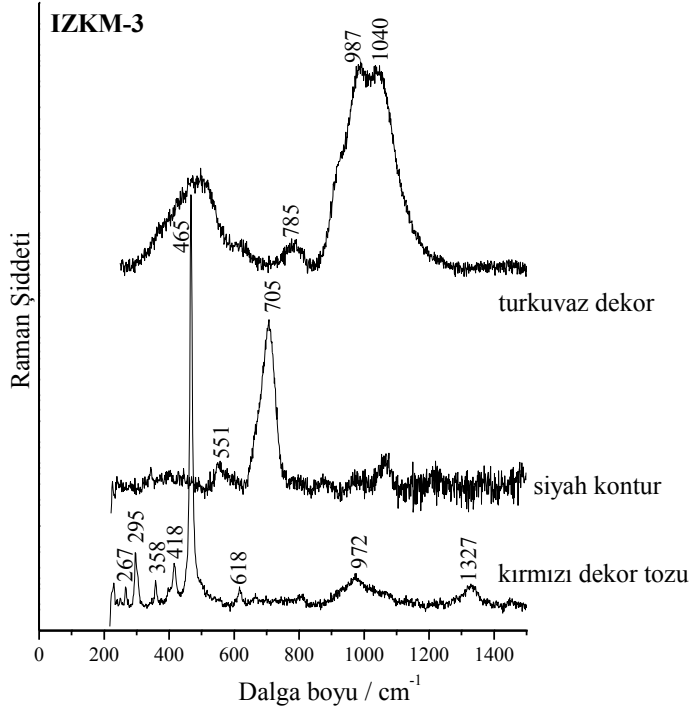


Şekil 5.16 : TOP J1N1 çinisinin Raman spektrumları (Jasco-İÜ, Renishaw-Yeditepe).

5.3.1.10 IZKM-3

Kuars astarlı, *stonepaste* bünyeli IZKM-3 çinisinin sır bileşimi % 36 PbO, % 9 Na₂O ve % 2 SnO₂ içermektedir. IZKM-3 çinisinin sırrının Q_n bileşenlerini hesaplamak için turkuvaz dekor spektrumundan yararlanılmıştır (Şekil 5.17). Çözümleme işlemi sonucunda, maks. gerilme modu 981 cm⁻¹, bükülme modu 473 cm⁻¹ ve I_p değeri 0,4 olarak hesaplanmıştır. Sır, kurşun oksit-alkali grubuna aittir. Raman spektrumlarında SnO₂ pikine rastlanmamıştır. Kırmızı dekorda hematit (295, 418, 618, 1327 cm⁻¹) ve kuvars (267, 358, 465 cm⁻¹) karışımına ait pikler tespit edilmiştir.

Siyah kontur analizine ait spektrumda (Şekil 5.17) bulunan pikler (551 ve 705 cm⁻¹), konturda kromit cevherinin (MgCr₂³⁺O₄) kullanıldığını göstermektedir.



Şekil 5.17 : IZKM-3 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{İTÜ}).

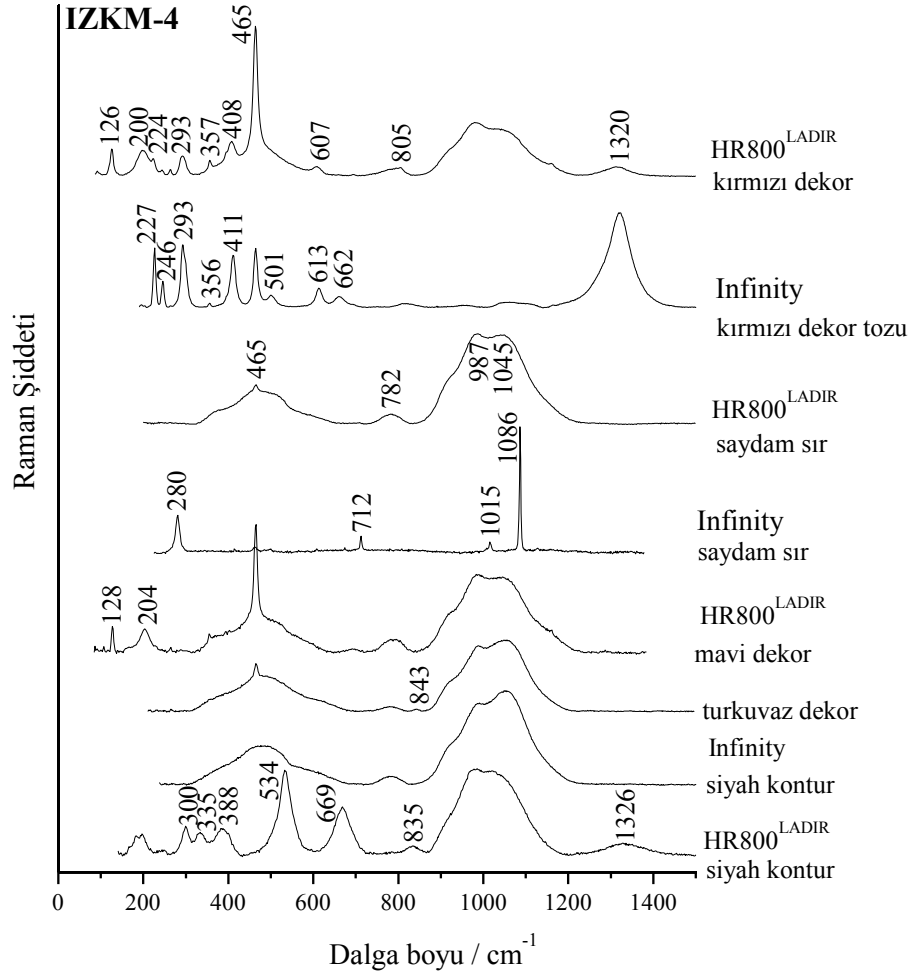
5.3.1.11 IZKM-4

Kuvars astarlı, *stonepaste* bünyeli IZKM-4 çinisinin sır bileşiminde % 33 PbO, % 7 Na₂O ve % 1.2 SnO₂ bulunmaktadır. Infinity ile kaydedilen saydam sır Raman spektrumunda kalsit (CaCO₃) pikleri görülürken, HR800 ile kaydedilen spektrumda düşük şiddette kuvars pikiyle birlikte PbO+Na₂O tip sır sinyali tespit edilmiştir. Saydam sır Raman spektrumundan (Şekil 5.18), maks. gerilme modunun 980 cm⁻¹, bükülme modunun 467 cm⁻¹ ve I_p değerinin 0,4 olduğu saptanmıştır. Sırın Raman spektrumunda SnO₂ piki görülmemiştir.

HR800 ile kaydedilen mavi dekor Raman spektrumunda (Şekil 5.18), sır sinyali ile birlikte kuvars piklerine (128, 204, 465 cm⁻¹) rastlanmıştır. Turkuvaz dekor Raman spektrumunda (Şekil 5.18), kromit esaslı bir bileşik (CrO₄⁻²) gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, dekorun bitişiğinde veya altında konturun yer almasıdır.

HR800 ile kırmızı dekor analizi sır üzerinden, Infinity ile sır altı dekor tozu üzerinden alınmıştır. Kırmızı dekor Raman spektrumu (Şekil 5.18) önceki analizlerle karşılaştırıldığında, piklerin şiddetinden *jasper red* minerali ile uyumlu olduğu görülmüştür. Siyah konturda ise (Şekil 5.18), demir spinel kromit ve kromit esaslı bir başka bileşik kullanılmıştır. 534 ve 669 cm⁻¹ dalga boyundaki referans pikler FeCr₂O₄' i, 835 cm⁻¹ deki düşük şiddetteki pik ise kromit esaslı bir bileşiği

(Cr,Fe₂,Mn)₃O₄ temsil etmektedir. Ayrıca Raman spektrumunda, 1326 cm⁻¹ dalga boyunda hematitin çift magnon bandıyla karşılaşmıştır.

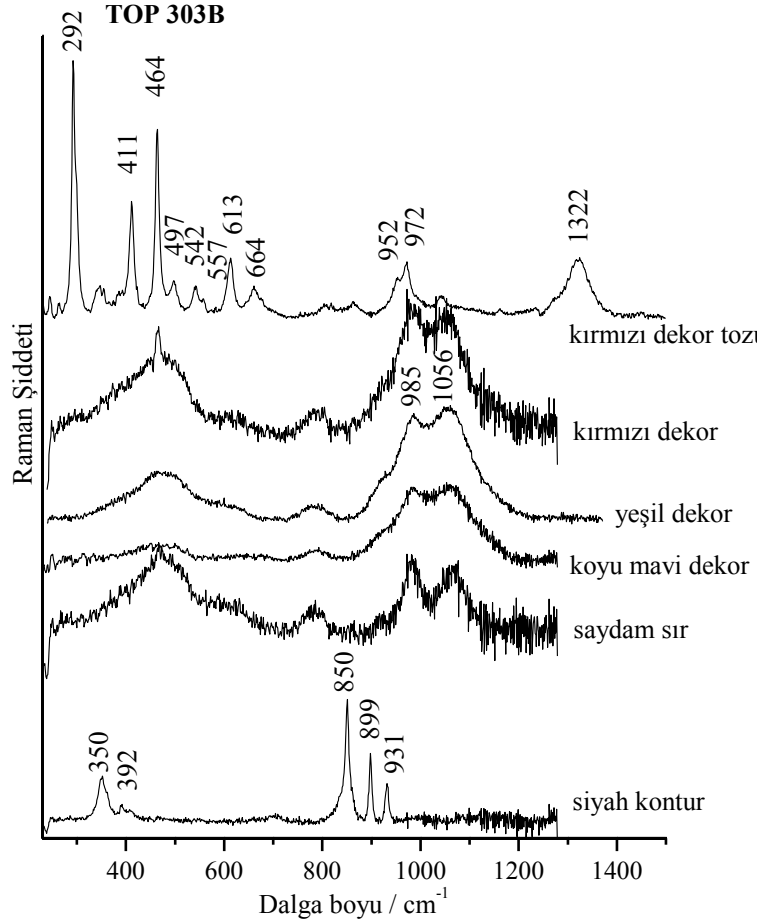


Şekil 5.18 : IZKM-4 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{LADIR}, Infinity-LADIR).

5.3.2 Tekfur üretimi TOP 303B çinisi

Kuvars astarlı ve *stonepaste* bünyeli TOP 303B çinisinin sır bileşimi % 36 PbO, % 7.6 Na₂O içermektedir. TOP 303B çinisi, Hekimoğlu Ali Paşa Camisinin mimari süslemelerinde kullanılan çinilerin bir benzeridir. 18. Yüzyılda üretilmiştir. Orijini bilinmeyen, Tekfur Sarayı üretimi olma ihtimali olan numunelere referans olması amacıyla incelenmiştir. Saydam sır ve koyu mavi dekor analizlerinde (Şekil 5.19) sır sinyali görülmüş ve sırn kurşun oksit-alkali tipte olduğu, maks. gerilme modunun 1054 cm⁻¹ de, bükülme modunun ise 479 cm⁻¹ de yer aldığı saptanmıştır. I_p değeri 0,4 dür. Siyah kontura ait Raman spektrumunda (Şekil 5.19) görülen piklerden kromit esaslı bir bileşik ((Cr,Fe₂,Mn)₃O₄) kullanıldığı anlaşılmıştır.

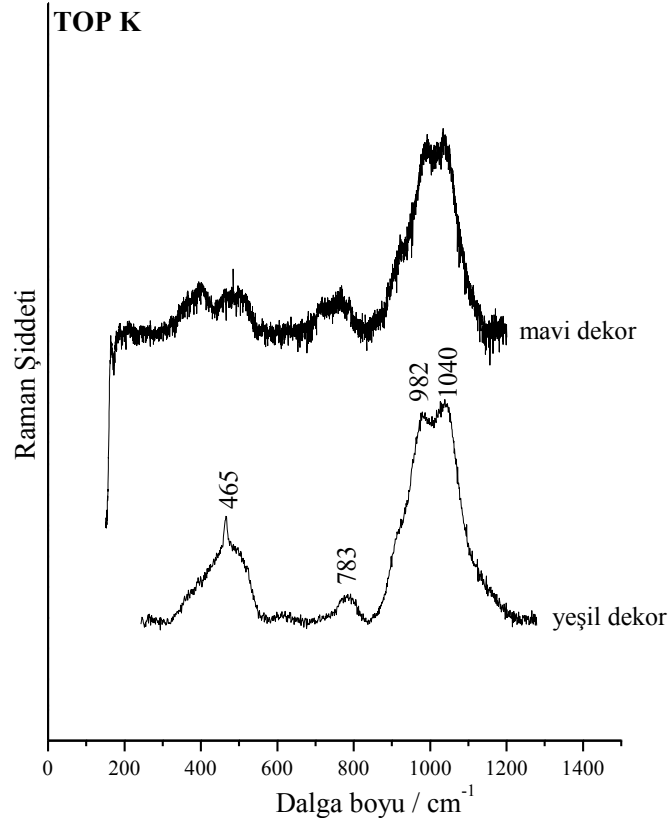
Kırmızı dekorda kullanılan pigmentin analizi ise hem sır yüzeyinden hem de sırın sıyrıldığı, kırmızı dekorun ortaya çıktığı bölgeden alınmıştır. Sır üzerinden alınan analizde sadece sır yapısı, dekor boyası üzerinden alınan analizde ise, hematit ve kuvarsla birlikte manyetit (664 cm^{-1}) ve aegirin ($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$, $542, 557, 952, 972 \text{ cm}^{-1}$ de) tespit edilmiştir (Şekil 5.19). Yeşil dekor analizinde herhangi bir pigmente rastlanamamış, sadece kurşun oksit-alkali türdeki sır spektrumu elde edilmiştir.



Şekil 5.19 : TOP 303B çinisinin Raman spektrumları (HR800^{İTÜ}).

5.3.2.1 TOP K

Kuvars astarlı ve *stonepaste* bünyeli TOP K çinisinin sır bileşimi % 41 PbO, % 5 Na₂O içermektedir. Sıra ait Raman analizlerinde (Şekil 5.20) herhangi bir pigmente rastlanmamış, sadece sır verisi elde edilmiştir. Buna göre, sır kurşun oksit-alkali türde, maks. gerilme modu 1038 cm^{-1} , bükülme modu 470 cm^{-1} dalga boyunda ve I_p değeri 0,3 dür. Kimyasal analizlerden, yeşil rengin bakır oksit (CuO) içerdiği anlaşılmıştır. CuO in sırda çözünmesi nedeniyle, herhangi bir Raman pikine rastlanmamıştır. Aynı nedenle mavi dekora ait Raman piki elde edilememiştir.



Şekil 5.20 : TOP K çinisinin Raman spektrumları (HR800^{İTÜ}).

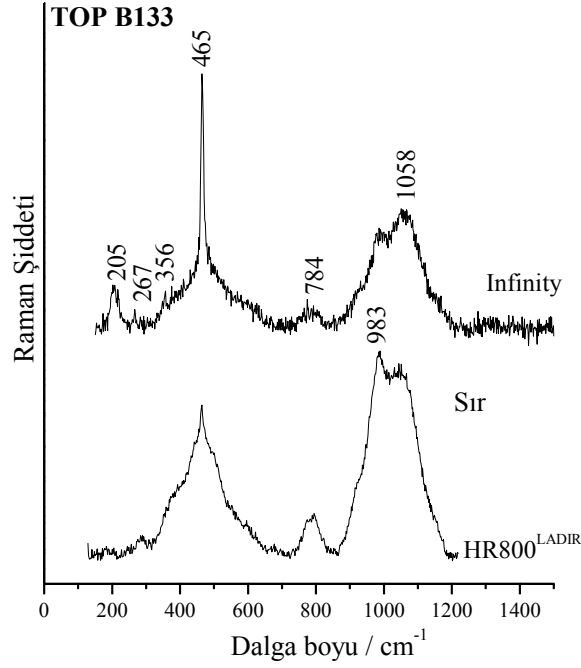
5.3.3 Sırında düşük, vasat ve yüksek PbO içeren çini ve seramikler

Bu bölümdeki çiniler sırlarındaki kurşun oksit miktarlarına göre değerlendirilecektir. % 20 e kadar PbO içeren çinilerin düşük kurşunlu, %20-35 arası vasat kurşunlu ve % 35 üzeri PbO içeren çinilerin yüksek kurşunlu sıra sahip olduğu kabul edilmiştir. Buna göre, sırasıyla düşük, vasat ve yüksek kurşunlu sırların Raman spektrumları incelenecektir.

5.3.3.1 Düşük kurşunlu sıra sahip çini ve seramikler

- TOP B133

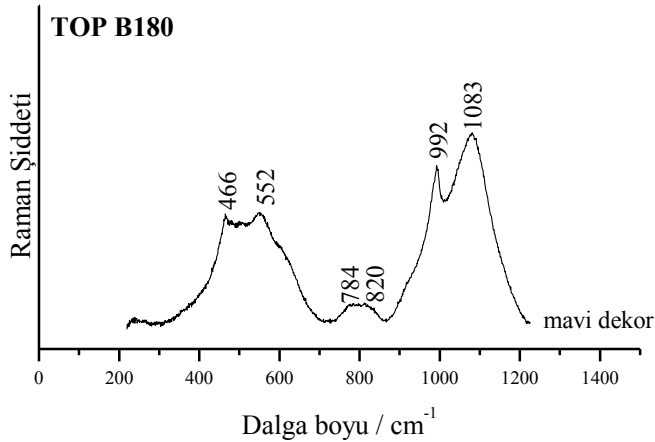
İnce astarlı, kil+kuvars bünyeli TOP B133 çinisinin sır bileşiminde ortalama % 13.7 PbO, % 6.1 Na₂O bulunmaktadır. Infinity Raman spektrometresi ile kaydedilen spektrumda (Şekil 5.21), kuvars kristaline ait pikler bulunmuştur. HR800^{LADIR} den alınan spektrumda Q_n bileşenleri çözümlenmiş ve maks. gerilme modu 983 cm⁻¹, bükülme modu 464 cm⁻¹, I_p değeri 0,5 olarak hesaplanmıştır. Sırda SiO₂ nin fazla miktarda bulunması halinde, bükülme modu masif alanının büyüklüğü artmaktadır.



Şekil 5.21 : TOP B133 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{LADIR}, Infinity).

- TOP B180

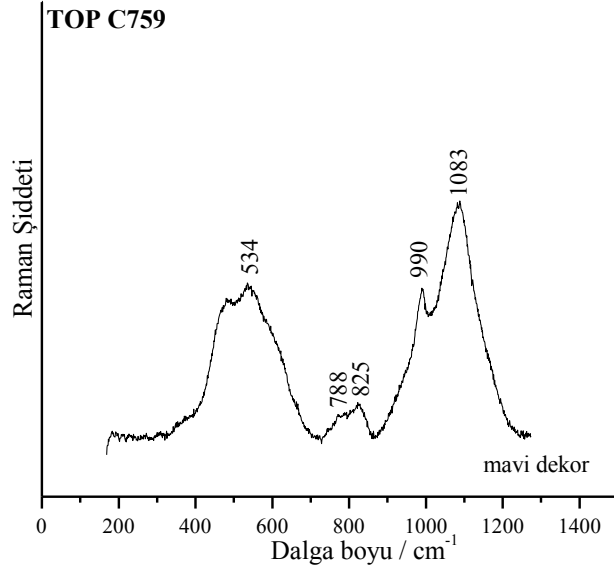
Astarsız TOP B180 numunesinin sır bileşiminde ortalama % 18.2 PbO, % 9.4 Na₂O bulunmaktadır. Mavi dekor ve saydam sır aynı sonuçları verdiği için sadece mavi dekorun Raman spektrumu (Şekil 5.22) kaydedilmiştir. 992 cm⁻¹ dalga boyunda bulunan pik barite aittir. 820 cm⁻¹ deki amorf bant yapısından mavi renkte kobaltın kullanıldığı anlaşılmıştır. Maks. gerilme modu 1083 cm⁻¹ de, bükülme modu ise 552 cm⁻¹ de bulunmaktadır. I_p değeri 0,7 olarak hesaplanmıştır. Gerilme modunun yüksek frekansta yer alması, sırdaki kurşun oksidin az miktarda olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.22 : TOP B180 çinisinin mavi dekor Raman spektrumu (Jasco-İÜ).

- TOP C759

Astarsız TOP C759 çinisinin sır bileşiminde ortalama % 7 PbO, % 13.5 Na₂O ve % 2.7 K₂O bulunmaktadır. Ayrıca çininin sırında ~% 2.2 BaO saptanmıştır. Mavi dekora ait Raman spektrumunda (Şekil 5.23), sırnın alkali tipte olduğu görülmüştür. Maks. gerilme modu 1083 cm⁻¹, bükülme modu 534 cm⁻¹ ve I_p değeri 0,8 dir. Pigment olarak ise, koyu mavi dekorda kobalt kullanıldığı anlaşılmıştır. Ayrıca, mavi dekor Raman spektrumunda da barit (BaSO₄) piki (990 cm⁻¹) saptanmıştır.

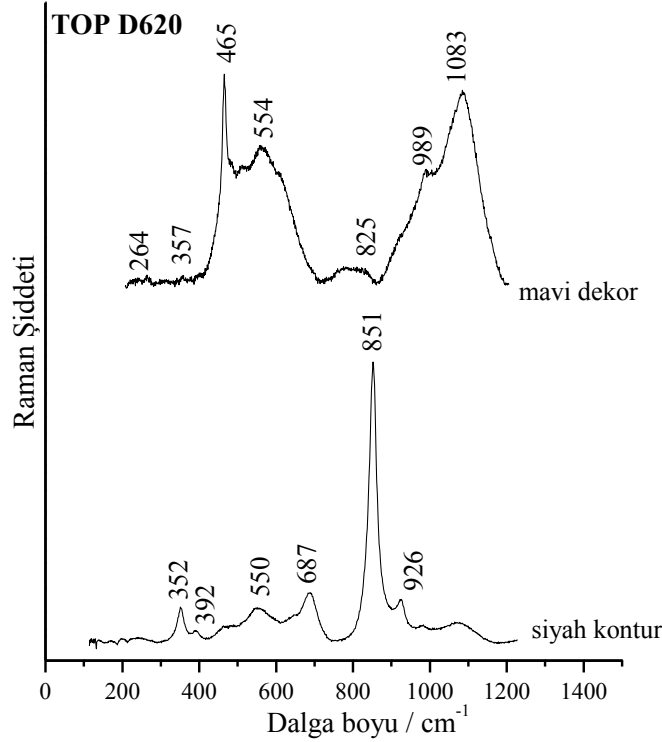


Şekil 5.23 : TOP C759 çinisinin mavi dekor Raman spektrumu (Jasco-İÜ).

- TOP D620

Astarsız TOP D620 çinisinin sır bileşiminde ortalama % 16 PbO, % 10 Na₂O, % 5 K₂O ve % 5.2 CaO bulunmaktadır. Çalışmada, mavi dekor ve siyah kontur incelenmiştir (Şekil 5.24). Mavi dekorda, sır sinyalinin yanı sıra kobalt silikata ait 825 cm⁻¹ dalga boyunda Raman bandı kaydedilmiştir. Referans piki 465 cm⁻¹ dalga boyunda olan kuvarın diğer pikleri de 264 ve 357 cm⁻¹ dalga boyunda yer almaktadır (Şekil 5.24). Sır sinyalinden, maks. gerilme modunun 1083 cm⁻¹ de, bükülme modunun 554 cm⁻¹ de olduğu gözlemlenmiştir. Bükülme moduna ait masif bölgenin alanının gerilme modu masif bölgesine olan oranından hesaplanan I_p değeri 0,9 olarak bulunmuştur. Gerilme modunun 1083 cm⁻¹ de bulunması, sırdaki kurşun oksit miktarının düşük olduğunu işaret eder. Ayrıca, sır sinyalinden sırnın kurşun oksit-alkali tipte olmadığı, alkali-kireçli (Na₂O+CaO) grubuna girdiği görülmüştür. Raman spektrometri sonuçları EDS sonuçları ile uyumludur.

Siyah konturdan alınan Raman spektrumuna göre, siyah renkte kromit içeren bir bileşik (referans pik 851 cm^{-1}) ile birlikte MgCr_2O_4 spineli (referans pik 687 cm^{-1}) kullanıldığı tespit edilmiştir.

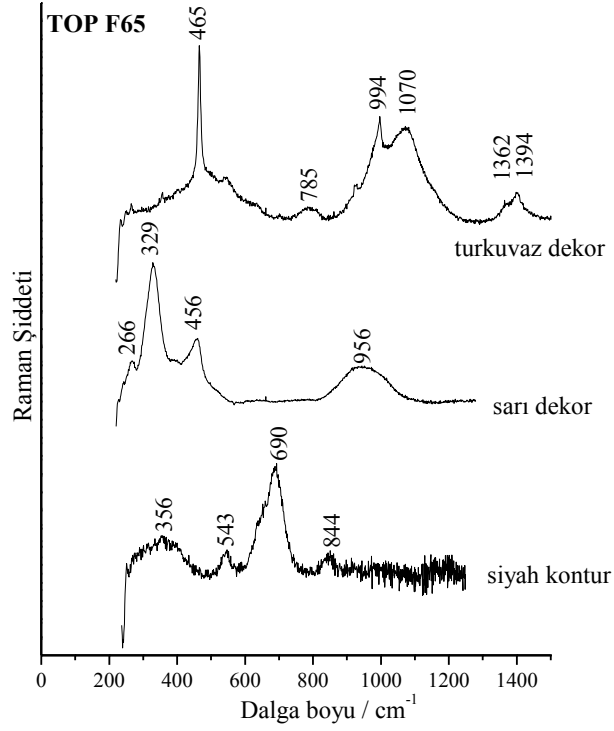


Şekil 5.24 : TOP D620 çinisinin Raman spektrumları (Jasco-İÜ).

- TOP F65

İnce astarlı, kil+kuvars bünyeli TOP F65 çinisinin sır bileşiminde ortalama % 17 PbO , % 10 Na_2O bulunmaktadır. Çininin mavi ve turkuvaz dekor analizlerinden (Şekil 5.25) kurşun oksit-alkali tipte sıra sahip olduğu görülmüştür. Turkuvaz dekorda 994 cm^{-1} dalga boyunda karşılaşılan pik barit mineraline aittir. 464 cm^{-1} deki kuvars piki oldukça şiddetlidir. Alüminat veya silikat içindeki Cr^{3+} iyonları spektrumunda görülen çift pik oluşumuna (1362 ve 1394 cm^{-1}) neden olabilir.

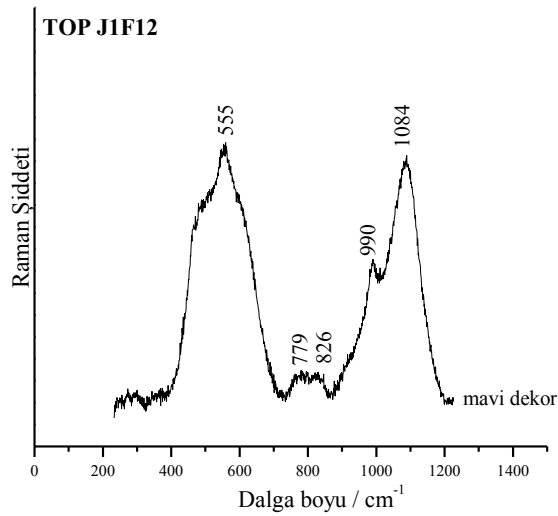
Sırın çözülmesi sonucu, maks. gerilme modu 1070 cm^{-1} , bükülme modu 494 cm^{-1} ve I_p 0,5 olarak bulunmuştur. Sarı dekor analizinde (Şekil 5.25), HR800^{İTÜ} cihazında *notch* filtrenin yaşlanması (*aging*) dolayı düşük frekanslara inilememiştir. Bu nedenle Pb-O değişimi gözlemlenememiş ama diğer piklerden ($266, 329, 456 \text{ cm}^{-1}$) sarı dekorda Pb-Sn sarısının (Tip II, $\text{PbSn}_{(1-x)}\text{Si}_x\text{O}_3$) kullanıldığı saptanmıştır. Siyah konturda ise $\text{MgCr}_2^{3+}\text{O}_4$ ($543, 690 \text{ cm}^{-1}$) ve PbCrO_4 ($356, 844 \text{ cm}^{-1}$) karışımı kullanılmıştır (Şekil 5.25).



Şekil 5.25 : TOP F65 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{İTÜ}).

- TOP J1F12

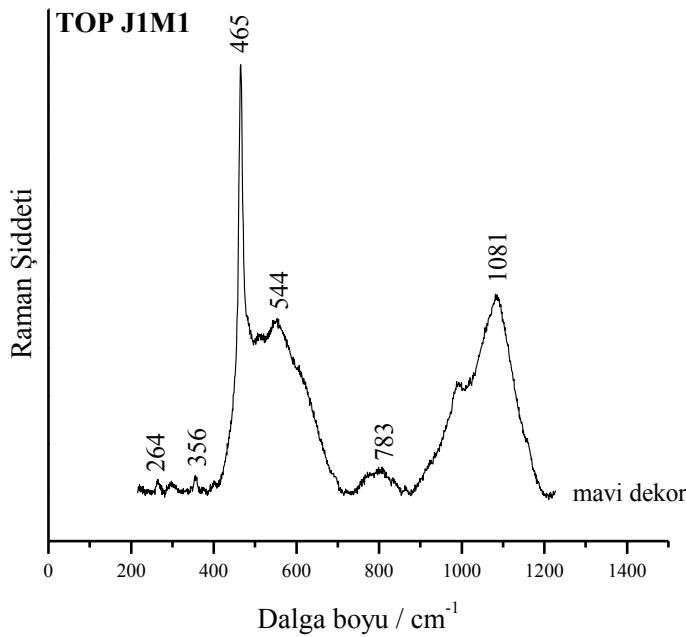
Astarsız, bünyesi ince yapı ve pekişmiş TOP J1F12 çinisinin sır bileşiminde ortalama % 14.4 PbO, % 14.5 Na₂O, % 2.8 K₂O bulunmaktadır. Çininin mavi dekor analizinde (Şekil 5.26) Na₂O+K₂O tür sıra sahip olduğu görülmüştür. Maks. gerilme modu 1084 cm⁻¹, bükülme modu 555 cm⁻¹ ve I_p değeri 1,2 dir. Mavi dekor spektrumunda, 826 cm⁻¹ de görülen bant yapısından dekorda kobalt kullanıldığı anlaşılmıştır. 990 cm⁻¹ dalga boyunda görülen pik ise barite aittir.



Şekil 5.26 : TOP J1F12 çinisinin mavi dekor Raman spektrumu (Jasco-İÜ).

- TOP J1M1

Astarsız, bünyesi pekişmiş çininin sırında ortalama % 14.7 PbO, % 12 Na₂O, % 3 K₂O ve % 4 CaO bulunmaktadır. Mavi dekora ait Raman spektrumu sadece sır sinyalinin (Şekil 5.27) vermiştir. Buna göre, TOP J1M1 çininin sırı Na₂O+K₂O+CaO (*alkali-kireç*) grubuna aittir. Spektrum çözümlemesi sonucunda, maks. gerilme modu 1081 cm⁻¹, bükülme modu 544 cm⁻¹ ve I_p değeri 1,2 olarak bulunmuştur. Mavi dekor spektrumunda çok şiddetli kuvars piki kaydedilmiştir (465 cm⁻¹).

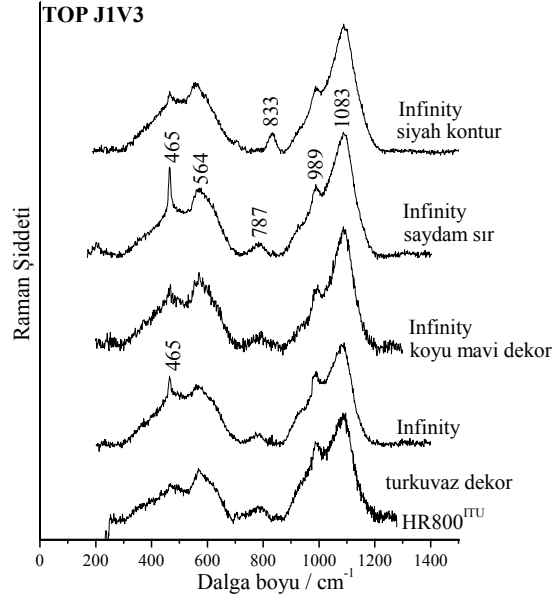


Şekil 5.27 : TOP J1M1 çininin mavi dekor Raman spektrumu (Jasco-İÜ).

- TOP J1V3

Astarsız ve bünyesi pekişmiş çininin sırı ortalama % 16 PbO, % 14 Na₂O, % 2.2 K₂O ve % 3.4 CaO içermektedir. TOP J1V3 çininin HR800^{İTÜ} ve Infinity Raman spektrometreleri ile kaydedilen Raman spektrumlarında alkali+CaO tip sır sinyali tespit edilmiştir (Şekil 5.28). Saydam sır ve Infinity ile kaydedilen turkuvaz dekorda kuvars piki de (465 cm⁻¹) görülmüş diğer analizlerde ise rastlanmamıştır.

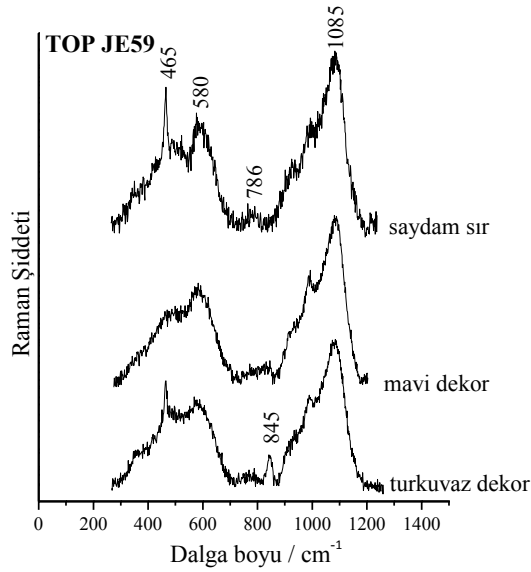
Saydam sıra ait Raman spektrumunun çözümlenmesi sonucunda, maks. gerilme modu 1083 cm⁻¹, bükülme modu 564 cm⁻¹ ve I_p değeri 0,8 olarak bulunmuştur. Siyah kontur spektrumunda (Şekil 5.28) 833 cm⁻¹ de görülen Raman bandı kromit (CrO₄²⁻) içeren bir bileşiğe aittir.



Şekil 5.28 : TOP J1V3 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{İTÜ}, Infinity-LADIR).

- TOP JE59

Astarsız ve bünyesi pekişmiş olan TOP JE59 çinisinin sırında ortalama % 12.5 PbO, % 13 Na₂O, % 3.5 K₂O ve % 3.4 CaO bulunmaktadır. Çininin sırası, *alkali-kireçli* (Na₂O+K₂O+CaO) grubundadır (Şekil 5.29). Spektrum çözümlemesi sonucunda, maks. gerilme modu 1085 cm⁻¹, bükülme modu 580 cm⁻¹ ve I_p değeri 0,8 olarak hesaplanmıştır. Turkuvaz dekorda, 845 cm⁻¹ dalga boyunda kromit esaslı bir bileşiğe ait pik bulunmuştur (Şekil 5.29). Numune görsel olarak incelendiğinde, siyah konturun turkuvaz ve mavi dekor renkleriyle karıştığı görülmüştür.

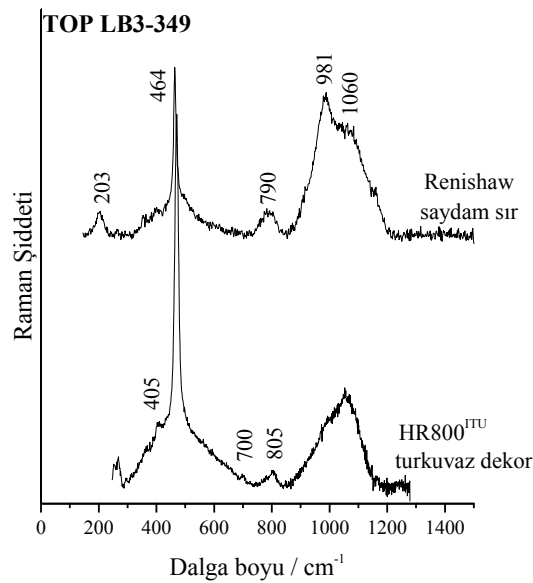


Şekil 5.29 : TOP JE59 çinisinin Raman spektrumları (Infinity-LADIR).

- TOP LB3-349

Kuvars astarlı, kil+kuvars bünyeli TOP LB3-349 çinisinin sırında % 19.6 PbO, % 10.2 Na₂O bulunmaktadır. Turkuvaz dekorda %1.42 CuO ve % 73.5 SiO₂ bulunmaktadır. Saydam sır analizine göre (Şekil 5.30), sır kurşun oksit-alkali tiptedir. Maks. gerilme modu 979 cm⁻¹, bükülme modu 473 cm⁻¹ ve I_p değeri 0,3 dür. 464 cm⁻¹ dalga boyunda bulunan kuvars piki şiddetlidir. Ayrıca, 981 cm⁻¹ de görülen bant yapısı sırda kısmen çözünmüş olan α-vollastoniti temsil eder.

Turkuvaz dekorda kuvars piki oldukça şiddetlidir. Dekorun EDS analizinde de SiO₂ miktarı yüksek olduğundan turkuvaz pigmentin, bakır minerali ve kuvars karışımından ibaret olması muhtemeldir.

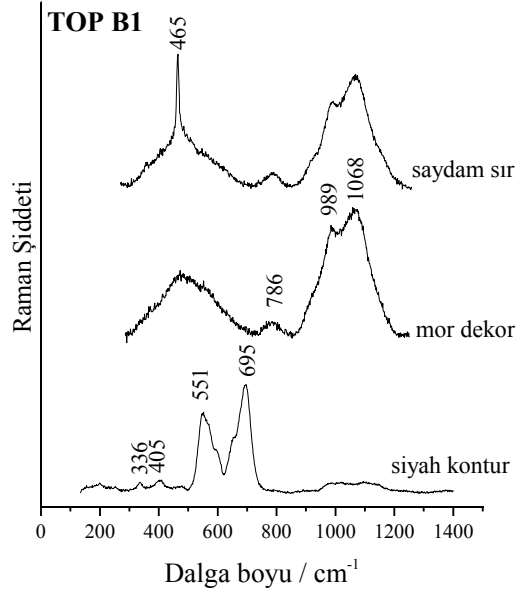


Şekil 5.30 : TOP LB3-349 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{ITU}, Renishaw-Yeditepe).

5.3.3.2 Vasat kurşunlu sıra sahip çini ve seramikler

- TOP B1

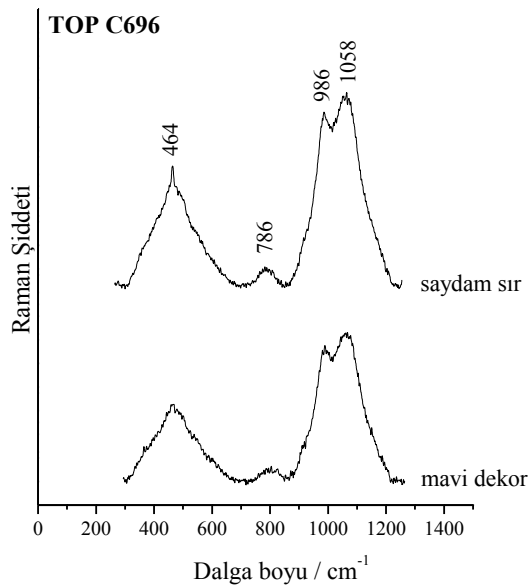
Astarsız ve bünyesi pekişmiş olan TOP B1 seramiğinin sırında % 25 PbO, % 12 Na₂O, % 2.8 K₂O bulunmaktadır. Raman analizleri sonucunda (Şekil 5.31) sırın kurşun oksit-alkali tipte olduğu tespit edilmiştir. Maks. gerilme modu 1067 cm⁻¹ de, bükülme modu ise 471 cm⁻¹ dedir. Gerilme modunun bulunduğu frekans değeri sırdaki kurşun oksit miktarının vasat miktarda olduğunu gösterir. I_p değeri ise 0,6 olarak hesaplanmıştır. TOP B1 çinisinin siyah konturunda MgCr₂³⁺O₄ kromit cevheri (551, 695 cm⁻¹) kullanılmıştır (Şekil 5.31).



Şekil 5.31 : TOP B1 çinisinin Raman spektrumları (Infinity-LADIR).

- TOP C696

Astarsız ve bünyesi pekişmiş olan seramik sırında % 22.8 PbO, % 6.4 Na₂O, % 2.8 K₂O, % 3.8 CaO bulunmaktadır. Mavi dekor ve saydam sır analizlerinde (Şekil 5.32), herhangi bir pigmente rastlanmamış sadece sır sinyali elde edilmiştir. Saydam sırda, 464 cm⁻¹ de düşük şiddette kuvars piki bulunmuştur. Spektrum çözümlemesi sonucunda, maks. gerilme modu 1058 cm⁻¹, bükülme modu 464 cm⁻¹ ve I_p değeri 0,4 olarak hesaplanmıştır. Gerilme modu, sırdaki kurşun oksit miktarının vasat düzeyde olduğunu göstermektedir.



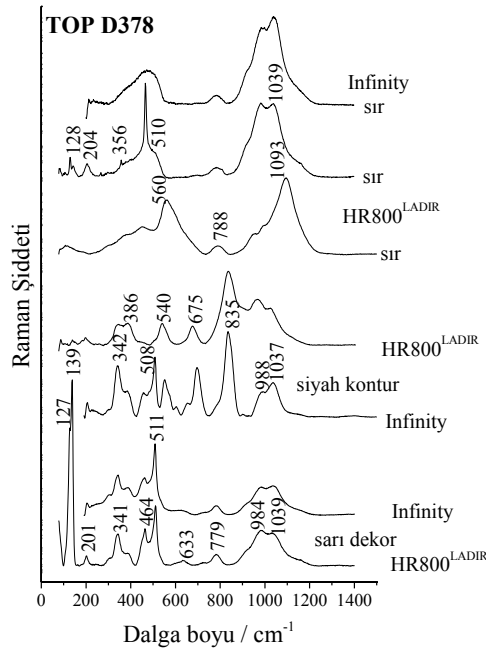
Şekil 5.32 : TOP C696 çinisinin Raman spektrumları (Senterra-LADIR).

- TOP D378

Kuvars astarlı, kil+kuvars bünyeli TOP D378 çinisinin sarı ve siyah sırında yüksek oranda PbO (% 42) bulunmaktadır. Sırda heterojen dağılımlı SnO₂ saptanmıştır. Çininin saydam sır kesit EDS analizi numune elvermediği için yapılamamıştır. Raman incelemeleri, sır, sarı dekor ve siyah kontur üzerinedir. Sır analizinden çininin kurşun oksit-alkali tipte sırda sahip olduğu anlaşılmıştır. Maks. gerilme modu 1039 cm⁻¹, bükülme modu, 510 cm⁻¹ ve I_p değeri 0,3 olarak bulunmuştur.

Infinity ve HR800 ile yapılan sarı dekor Raman analizlerinde (Şekil 5.33), Napoli sarısının (Pb₂Sb₂O₇) kullanıldığı tespit edilmiştir. 127 ve 139 cm⁻¹ dalga boyunda yer alan ikiz pikler, Sn (kalay) katkılı Napoli sarısının içerdiği Pb-O modunu, 201 cm⁻¹ deki pik Pb₄O tetrahedra vibrasyonunu, 341 cm⁻¹ deki pik SbO₆ oktahedrasının simetrik gerilmesine ait E_g modunu, 511 cm⁻¹ deki pik ise A_{1g} modunu temsil etmektedir. HR800 ile yapılan sarı dekor analizinde (Şekil 5.33), 633 cm⁻¹ de düşük şiddette SnO₂ piki tespit edilmiştir.

Siyah kontur Raman spektrumlarından (Şekil 5.33), konturda Fe-spinel kromit cevheri (540, 675 cm⁻¹) ile kromit esaslı bir pigment (835 cm⁻¹) karışımının kullanıldığı tespit edilmiştir. Siyah sıranın EDS analizinde % 7 Cr₂O₃ ve % 3 Fe₂O₃ saptanmıştır.



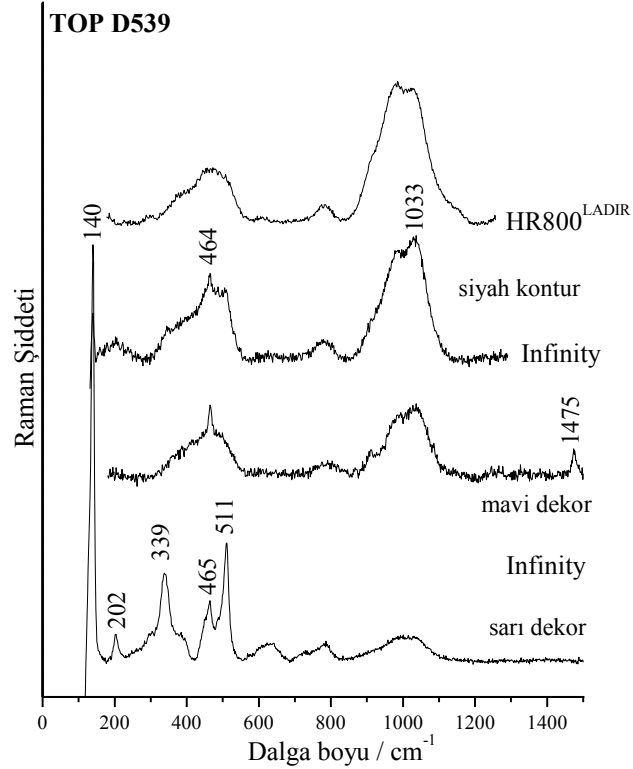
Şekil 5.33 : TOP D378 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{LADIR}, Infinity-LADIR).

- TOP D539

İnce astarlı, kil+kuvars bünyeli TOP D539 çinisinde sır bünyeye yayılmış haldedir. Çininin sarı ve mavi sırlarında ortalama % 42.5 PbO bulunmaktadır. Sarı sırda Sb_2O_3 ve SnO_2 saptanmıştır. HR800 ile yapılan dekor ve kontur analizlerinde sadece sır verisi elde edildiğinden Şekil 5.34’de örnek olarak siyah kontur Raman spektrumu gösterilmiştir. Buna göre sır, kurşun oksit-alkali tiptedir. Spektrum çözümlemesi sonucu, maks. gerilme modu 1033 cm^{-1} , bükülme modu 511 cm^{-1} ve I_p değeri 0.6 olarak hesaplanmıştır.

Infinity ile kaydedilen sarı dekor analizinde (Şekil 5.34), Napoli sarısının ($Pb_2Sb_2O_7$) kullanıldığı anlaşılmıştır. HR800 cihazı ile kaydedilen Raman spektrumunda sadece kurşun oksit-alkali tipteki sır sinyali görülmüştür.

Her iki Raman spektrometresiyle kaydedilen siyah kontura ait Raman spektrumlarında siyah pigmentle ilgili herhangi bir veriye rastlanmamıştır. Mavi dekor analizinde ise yine kuvars pikiyle birlikte sır verisi alınmıştır. 1475 cm^{-1} deki karbon bağlarıyla ilgili pik dekorun çiziminde kullanılan karbon kopya kağıdından kaynaklanabilir.



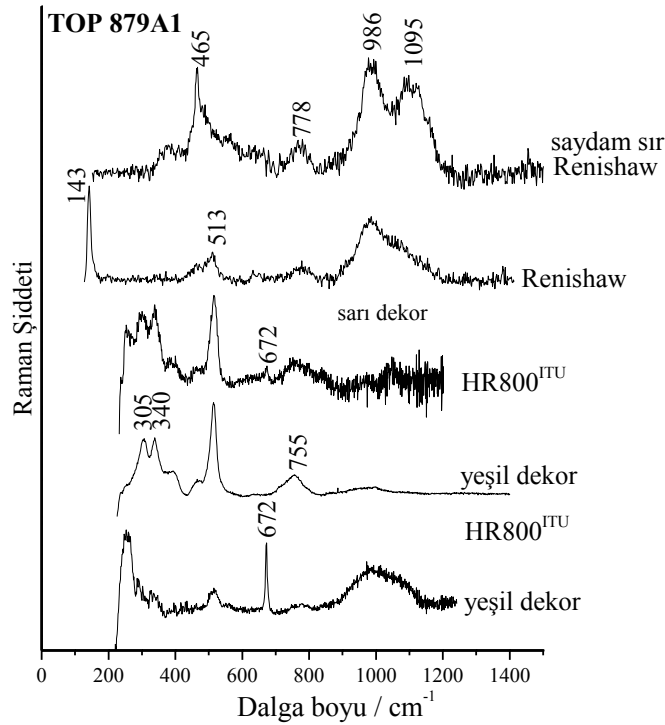
Şekil 5.34 : TOP D539 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{LADIR}, Infinity-LADIR).

- TOP 879A1

Astarsız, kil+kuvars bünyeli TOP 879A1 çinisinin sır bileşiminde % 22 PbO, % 10 Na₂O ve % 2.9 K₂O bulunmaktadır. Saydam sır Raman analizinde (Şekil 5.35), alkalice zengin kurşun oksit-alkali tipteki sır sinyali tespit edilmiştir. Sır spektrumu çözümlendikten sonra, maks. gerilme modu 986 cm⁻¹, bükülme modu 474 cm⁻¹ ve I_p değeri 0,5 olarak bulunmuştur. Saydam sır spektrumunda yüksek şiddette kuvars piki de (466 cm⁻¹) yer almaktadır.

HR800^{ITU} Raman spektrometresiyle kaydedilen sarı dekor spektrumunda yer alan piklerin, Napoli sarısına (305, 340, 513 cm⁻¹ pikleri) ait olduğu anlaşılmıştır (Şekil 5.35). Renishaw ile, 143 cm⁻¹ dalga boyundaki Pb-O titreşimi de gözlemlenmiştir (Şekil 5.35). Gerilme modunun 986 cm⁻¹ dalga boyunda yer alması sarı renkte PbO in yüksek miktarda bulunduğunu gösterir.

İTÜ’de kaydedilen yeşil dekor analizinde, Napoli sarısına ait piklerle birlikte 672 cm⁻¹ de şiddetli bir pik bulunmuştur. Bu pik, Fe_{3-x}Cr_xO₄ demir-spinel kromite aittir. Diğer yeşil dekor analizinde, 755 cm⁻¹ dalga boyunda karşılaşılan pik ise kesin olarak tanımlanamamıştır ancak Napoli sarısı üzerine yapılan bir Raman çalışmasında, aynı pike rastlandığından bu pikin Pb-Sb bileşiğiyle ilgili olduğu düşünülmektedir [67].



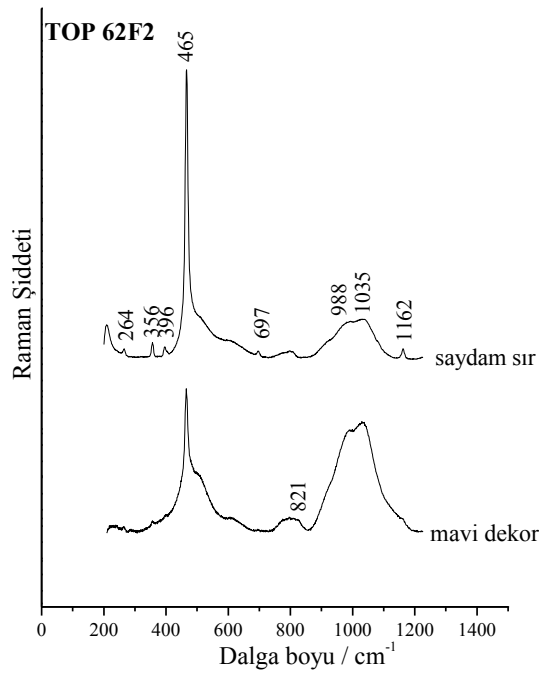
Şekil 5.35 : TOP 879A1 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{ITU}, Renishaw-Yeditepe).

5.3.3.3 Yüksek kurşunlu sıra sahip çini ve seramikler

- TOP 62F2

Kuars astarlı, kil+kuvars+frit bünyeli TOP 62F2 çinisi, 17. yüzyıl ilk yarısına tarihlendirilmiştir [63]. Çininin sırasında % 46.6 PbO, % 4.8 Na₂O bulunmaktadır. Saydam sır ve mavi kontura ait Raman spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 5.36). Saydam sırda görülen 465 cm⁻¹ deki kuvars piki son derece şiddetlidir. Spektrum üzerinde (Şekil 5.36) kuvars kristaline ait diğer pikler de (264, 356, 396, 465, 697 ve 1162 cm⁻¹) görülmektedir. Raman spektrumu, sır astar etkileşim bölgesini yansıtmaktadır. Sır sinyali, kurşun oksit-alkali tipteki sırı temsil etmektedir. Spektrum çözümlemesi sonucunda, gerilme modu 1035 cm⁻¹, bükülme modu 517 cm⁻¹ ve I_p değeri 0,5 olarak hesaplanmıştır.

Mavi dekor analizinde (Şekil 5.36), 820 cm⁻¹ de görülen Raman bandı mavi renk için kobalt kullanıldığını gösterir.



Şekil 5.36 : TOP 62F2 çinisinin Raman spektrumları (Jasco-İÜ).

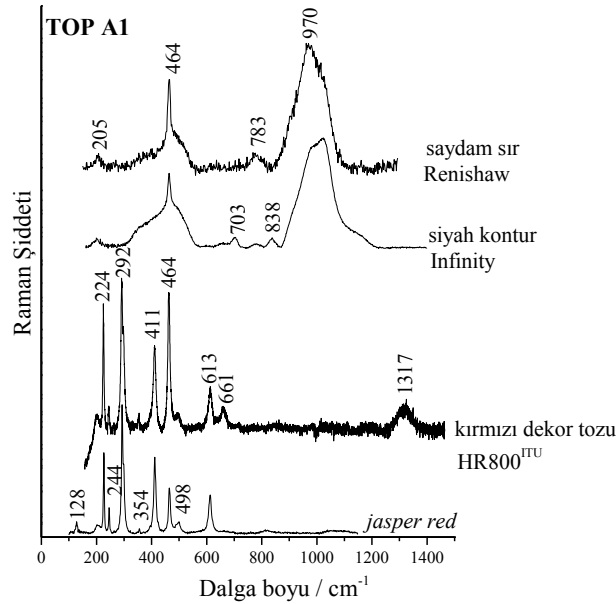
- TOP A1

Kuars astarlı, kil+kuvars+frit bünyeli TOP A1 çinisinin sırasında ortalama % 51 PbO, % 4.9 Na₂O bulunmaktadır. Sıra ait Raman spektrumundan, sıranın kurşun oksitçe zengin olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.37). Q_n bileşenlerinin çözülmesi sonucunda, maks. gerilme modu 970 cm⁻¹, bükülme modu 492 cm⁻¹ olarak

bulunmuştur. I_p değeri 0,3 olarak hesaplanmıştır. Saydam sır spektrumunda, şiddetli kuvars piki (464 cm^{-1}) de tespit edilmiştir. Bu pik kuvars astar tabakası ile ilgilidir.

Konturda kullanılan siyah renk kromit cevherinden gelmektedir. 703 cm^{-1} dalga boyunda bulunan pik $\text{MM}'_2\text{O}_4$ bileşimindeki $\text{MgCr}_2^{3+}\text{O}_4$ ' i temsil eder. Ancak Cr-O moduna ait 838 cm^{-1} dalga boyundaki pik konturda bir başka kromit esaslı bileşiğin (CrO_4^{-2} içeren) daha kullanıldığını gösterir. Buna göre siyah konturda kromit esaslı bir pigment karışımı kullanılmıştır (Şekil 5.37).

TOP A1 çinisinde kullanılan kırmızı dekor tozundan alınan Raman spektrumu ile *Jasper red* (hematit kalıntılı kuvars) mineralinin referans spektrumu karşılaştırıldığında (Şekil 5.37), spektrumların benzer oldukları görülmüştür. Ancak, ilave 661 cm^{-1} deki pik manyetite aittir. Hematit, numune yüzeyine düşen lazer ışınması sonucu (uzun ışınma süresi ve yüksek lazer gücünde) manyetite redüklenebilir. Bunun için 1 mW değerinde lazer çıkış gücü yeterlidir. Kullanılan Raman cihazının lazer çıkış gücü 1 mW dan daha büyük olduğu için manyetit hematitin redüklenmesinden meydana gelmiş olabilir, veya, manyetit kırmızı dekorda az miktarda bulunmaktadır.

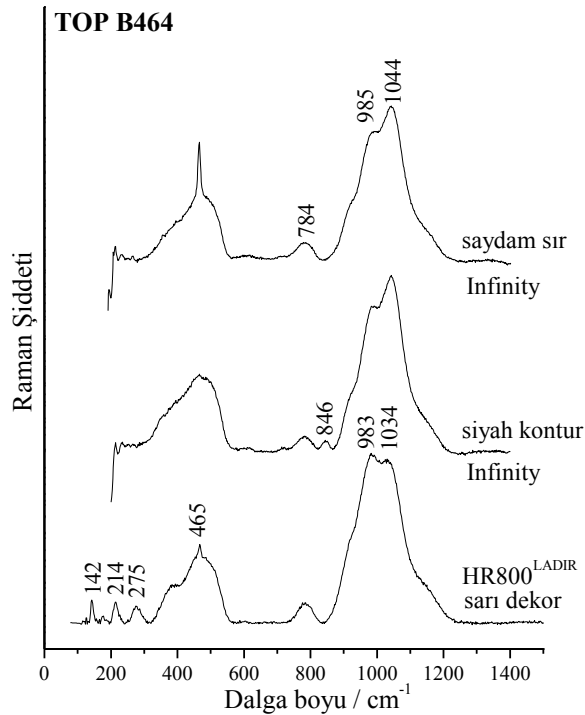


Şekil 5.37 : TOP A1 çinisinin Raman spektrumları ($\text{HR800}^{\text{ITU}}$, Renishaw-Yeditepe, Infinity-LADIR).

- TOP B464

Kuvars astarlı, kil+kuvars+frit bünyeli TOP B464 çinisinin sır bileşiminde % 43.8 PbO ve % 8.2 Na_2O bulunmaktadır. Sırın Raman spektrumlarında (Şekil 5.38),

kurşun oksit-alkali tipteki sır sinyali kaydedilmiştir. Sarı dekor ile saydam sır spektrumları karşılaştırıldığında, sarı dekordaki PbO miktarının daha fazla olduğu görülür. Çünkü, gerilme modu sarı dekorda daha düşük dalga boyundadır (1034 cm^{-1}). Sarı dekor analizinde (Şekil 5.38) 142 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik ortorombik PbO (*massicot*)'e aittir. Genellikle sarı dekor pigmentlerinde kurşun oksit sarısı kullanıldığı bilinmektedir. Kimi zaman kurşun oksit-kalay karışımı (Tip I Pb_2SnO_4 , açık sarı ve Tip II $\text{PbSn}_{(1-x)}\text{Si}_x\text{O}_3$, koyu sarı) kimi zaman da antimuan karışımı (Napoli sarısı) kullanılmıştır. *Massicot*' un diğer şiddetli piki ise 289 cm^{-1} de bulunur. 214 ve 275 cm^{-1} dalga boyunda bulunan pikler kesin olarak tanımlanamamıştır. Ancak literatür taraması yapıldığında, bu piklerin aşı boyası olarak geçen (*red ochre*) mineralin Raman spektrumuyla uyumlu olduğu görülmüştür [66]. Aşı boyası, hematit (Fe_2O_3), kil ve kuvars karışımıdır. Buna göre, TOP B464 çinisinin sarı dekorunda tek bir pigment yerine bir mineral karışımı kullanıldığı düşünülebilir. Sarı boyadan alınan EDS analizi yoktur. Saydam sıra ait spektrum (Şekil 5.38) çözümlemesi sonucu maks. gerilme modu 1044 cm^{-1} , bükülme modu 465 cm^{-1} ve I_p değeri 0.4 olarak bulunmuştur. Siyah kontura ait Raman spektrumunda (Şekil 5.38), kromit esaslı bir pigmentin (846 cm^{-1}) kullanıldığı anlaşılmıştır.

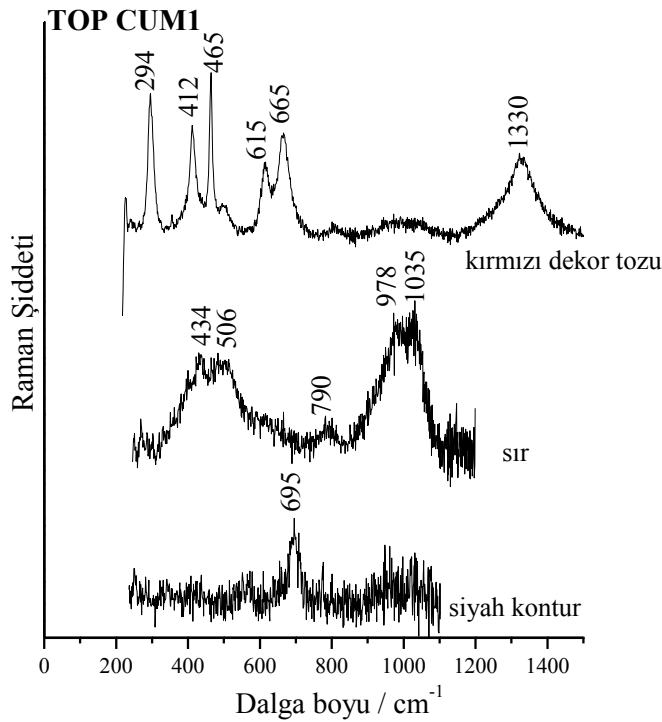


Şekil 5.38 : TOP B464 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{LADIR}, Infinity-LADIR).

- TOP CUM1

Cumhuriyet döneminde üretilen ve Kütahya olarak tanımlanan astarsız, bünyesinde barit katkılı kil bulunan TOP CUM1 numunesinin sırında % 48.1 PbO, % 3.5 Na₂O bulunmaktadır. Çininin siyah konturu üzerinden alınan Raman analizlerinden birinde sadece sır sinyali elde edilmiştir (Şekil 5.39). Buna göre, sır *kurşun oksit-alkali* tiptedir. Maks. gerilme modu 1035 cm⁻¹, bükülme modu 506 cm⁻¹ ve I_p değeri 1 olarak bulunmuştur. Diğer kontur analizinde ise, 695 cm⁻¹ dalga boyunda bulunan pik MgCr₂³⁺O₄' e aittir.

Kırmızı dekor analizi, doğrudan toz boya üzerinden alınmıştır (Şekil 5.39). Buna göre, kırmızı renkte kuvars (465 cm⁻¹), hematit (294, 412, 615 cm⁻¹) ve manyetit (665 cm⁻¹) pikleri tespit edilmiştir. Manyetit piki şiddetli olduğu için kırmızı renkte yüksek miktarda bulunduğu söylenebilir.



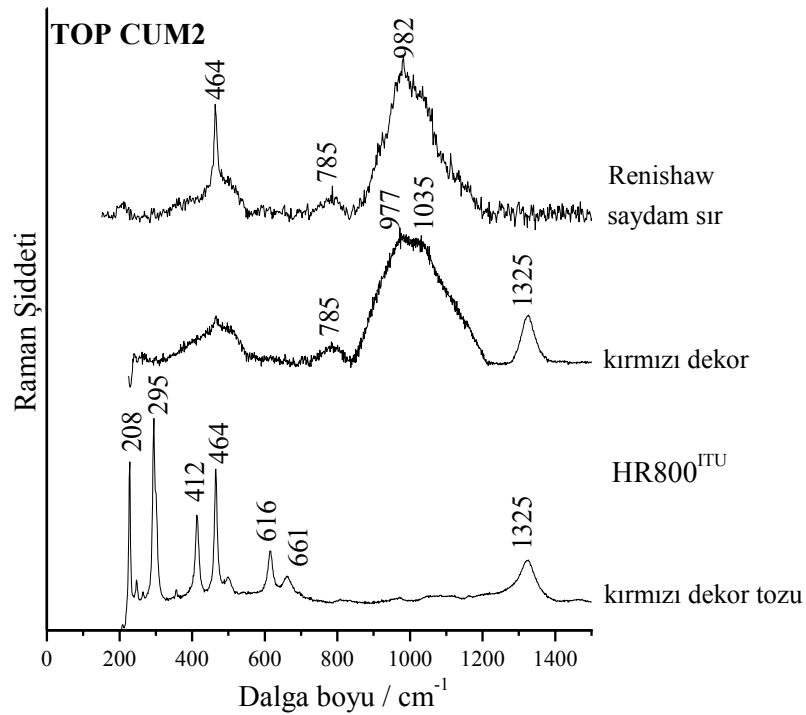
Şekil 5.39 : TOP CUM1 çininin Raman spektrumları (HR800^{İTÜ}).

- TOP CUM2

Kuvars astarlı, kil+kuvars bünyeli TOP CUM2 çininin sırında % 43.1 PbO, % 6.7 Na₂O bulunmaktadır. Saydam sır Raman analizinde (Şekil 5.40), sıranın kurşun oksitçe zengin olduğu gözlemlenmiştir. Maks. gerilme modu 977 cm⁻¹, bükülme modu 503 cm⁻¹ ve I_p değeri 0,2 olarak bulunmuştur. Saydam sıranın Raman spektrumunda

bulunan kuvars piki (464 cm^{-1}) son derece şiddetlidir. 982 cm^{-1} de görülen pik ise α -vollastonite ($\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$) e aittir.

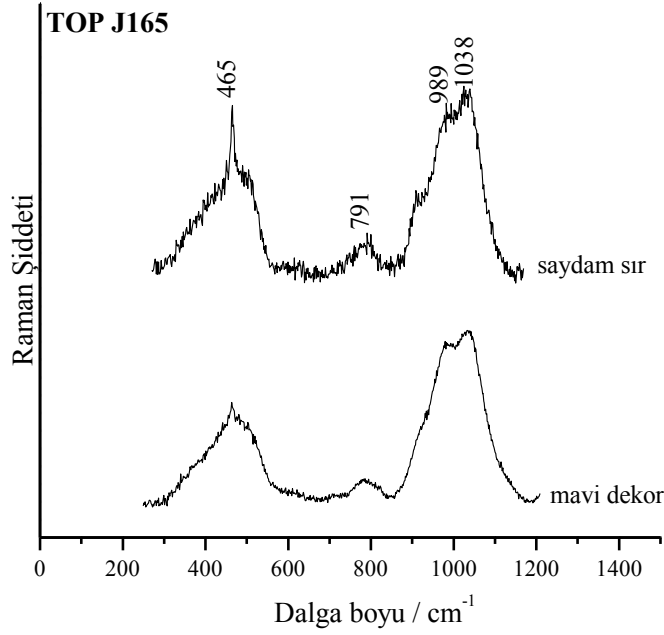
Kırmızı dekor analizleri (Şekil 5.40) hem sır yüzeyinden hem de sır altındaki kırmızı boyadan alınmıştır. Sır üzerinden alınan analizde esas olarak sır yapısı ortaya çıkmış ve hematitin çift magnon bandı (1325 cm^{-1}) görülmüştür. Kırmızı dekor tozuna ait spektrum, *jasper red* e ait Raman spektrumuyla uyumludur. Ayrıca, dekor tozunda 661 cm^{-1} dalga boyunda manyetit piki bulunmuştur. Manyetitin kırmızı boyada impürite olarak mı yoksa lazer ışınması sonucu hematitin redüklenmesiyle mi oluştuğu kesin olarak bilinmemektedir.



Şekil 5.40 : TOP CUM2 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{İTÜ}, Renishaw-Yeditepe).

- TOP J165

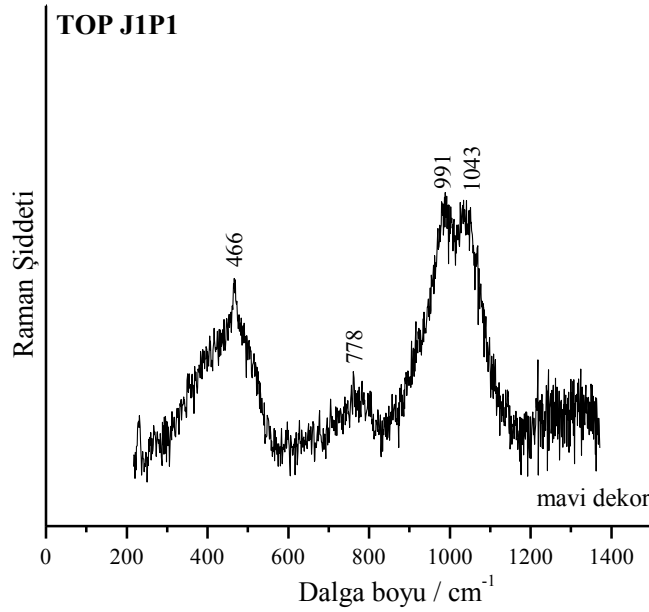
Kuvars astarlı, kil+kuvars+frit bünyeli TOP J165 çinisinin sırında % 45.2 PbO ve % 6 Na₂O bulunmaktadır. LADIR' deki Infinity cihazıyla TOP J165 çinisinin hem saydam sır hem de mavi dekor analizleri yapılmış ve sadece sır sinyali (Şekil 5.41) elde edilmiştir. Buna göre, sır kurşun oksit-alkali tiptedir. Maks. gerilme modu 1038 cm^{-1} , bükülme modu 478 cm^{-1} ve I_p değeri 0,4 dür.



Şekil 5.41 : TOP J165 çinisinin Raman spektrumları (Infinity-LADIR).

- TOP J1P1

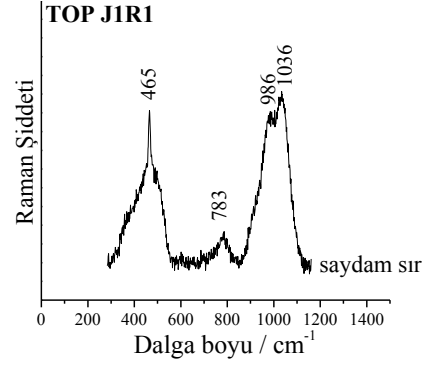
Kuars astarlı TOP J1P1, kil+kuvars+frit bünyeli çinisinin sırında % 39 PbO ve % 11.1 Na₂O bulunmaktadır. Mavi dekorda sadece sır spektrumu (Şekil 5.42) kaydedilmiştir. Buna göre, sır *PbO+Na₂O* tiptedir. Maks. gerilme modu 1043 cm⁻¹, bükülme modu 491 cm⁻¹ ve I_p değeri 0,5 olarak hesaplanmıştır. Mavi dekorda orta şiddette kuvars piki de yer almaktadır. 991 cm⁻¹ deki pik bariti göstermektedir.



Şekil 5.42 : TOP J1P1 çinisinin mavi dekor Raman spektrumu (HR800^{İTÜ}).

- TOP J1R1

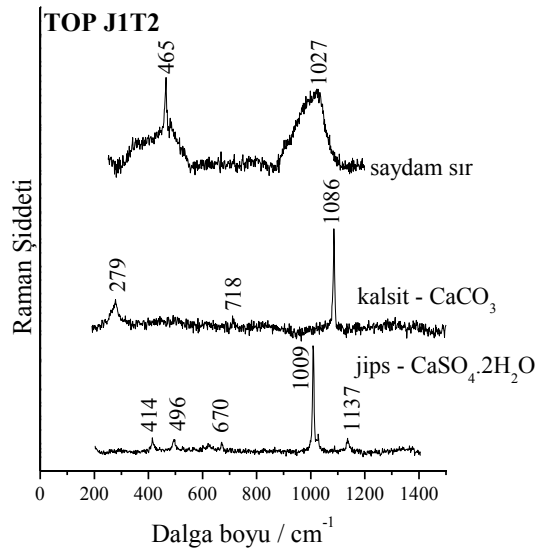
Kuvars astarlı, kil+kuvars+frit bünyeli TOP J1R1 çinisinin sırtında % 41.3 PbO ve % 6 Na₂O bulunmaktadır. TOP J1R1 çinisinin saydam sırtından alınan Raman analizinde (Şekil 5.43) *kurşun oksit-alkali* tipte sır spektrumu kaydedilmiştir. Maks. gerilme modu 1036 cm⁻¹, bükülme modu 502 cm⁻¹ dalga boyunda ve I_p 0,5 değerindedir. Saydam sırda, ayrıca orta şiddette kuvars pikine rastlanmıştır.



Şekil 5.43 : TOP J1R1 çinisinin saydam sır Raman spektrumu (Infinity-LADIR).

- TOP J1T2

Sırın bünyeye yayıldığı kil+kuvars+frit bünyeye sahip TOP J1T2 çinisinin sırtında % 50 PbO ve % 2.9 Na₂O bulunmaktadır. Saydam sır Raman analizinden (Şekil 5.44) sırtın *kurşun oksit-alkali* tipte olduğu görülmüştür. Maks. gerilme modu 1027 cm⁻¹, bükülme modu 473 cm⁻¹ ve I_p değeri 0,7 olarak hesaplanmıştır. Sırda jips ve kalsit mineraline ait pikler bulunmuştur (Şekil 5.44).

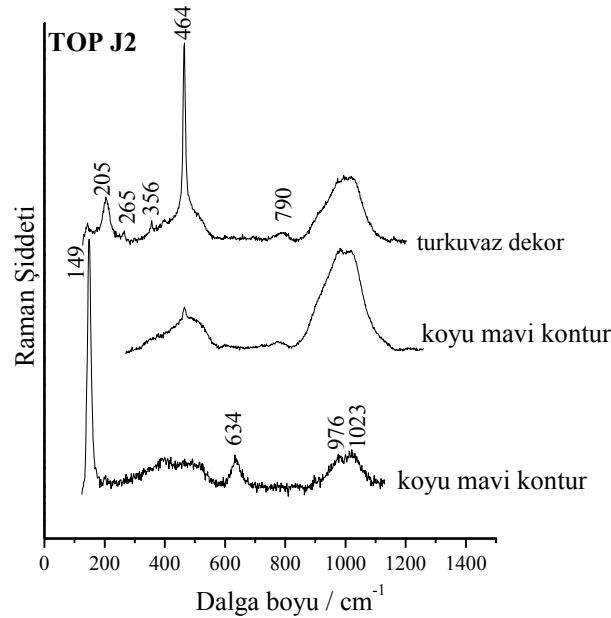


Şekil 5.44 : TOP J1T2 çinisinin Raman spektrumları (Infinity-LADIR).

- TOP J2

Kilce zengin astar içeren kil+kuvars+frit bünyeye sahip TOP J2 çinisinin sır bileşimi ortalama % 43.7 PbO ve % 3.5 Na₂O içermektedir. TOP J2 çinisinin koyu mavi kontur ve turkuvaz dekoruna ait Raman analizleri yapılmıştır (Şekil 5.45). Sıra ait Raman spektrumu çözümlenmesi sonucu, kurşun oksit-alkali tipteki sıranın maks. gerilme modu 976 cm⁻¹, bükülme modu 470 cm⁻¹ ve I_p değeri 0,9 olarak bulunmuştur.

Turkuvaz dekorda, sır sinyali ve kuvars pikleri (205, 265, 356, 464 cm⁻¹) tespit edilmiştir. Koyu mavi kontur spektrumlarından birinde (Şekil 5.45) 149 ve 634 cm⁻¹ de anastas (TiO₂) pikleri görülmüştür.



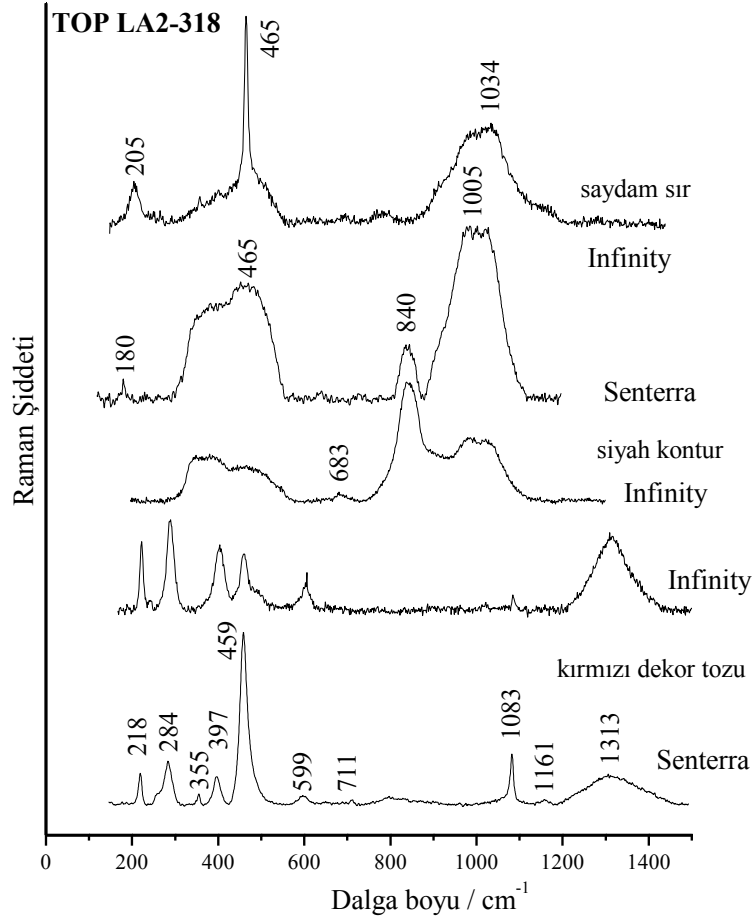
Şekil 5.45 : TOP J2 çinisinin Raman spektrumları (Infinity-LADIR).

- TOP LA2-318

Kuvars astarlı, kil+kuvars+frit bünyeli TOP LA2-318 çinisinin sır bileşiminde ortalama % 39.3 PbO ve % 6 Na₂O bulunmaktadır. Raman analizinde TOP LA2-318 çinisinin sıranın kurşun oksitçe zengin *kurşun oksit-alkali* tipte olduğu görülmüştür. Q_n bileşenleri çözümlendiğinde, maks. gerilme modu 1034 cm⁻¹, bükülme modu 499 cm⁻¹ ve I_p 0,6 olarak bulunmuştur. Saydam sırda ayrıca şiddetli kuvars piki saptanmıştır (Şekil 5.46)

Siyah kontura ait Raman spektrumları (Şekil 5.46), kromit esaslı bir bileşiğin kullanıldığını göstermektedir. 683 cm⁻¹ dalga boyundaki pik Cr₂MnO₄'e, 841 cm⁻¹

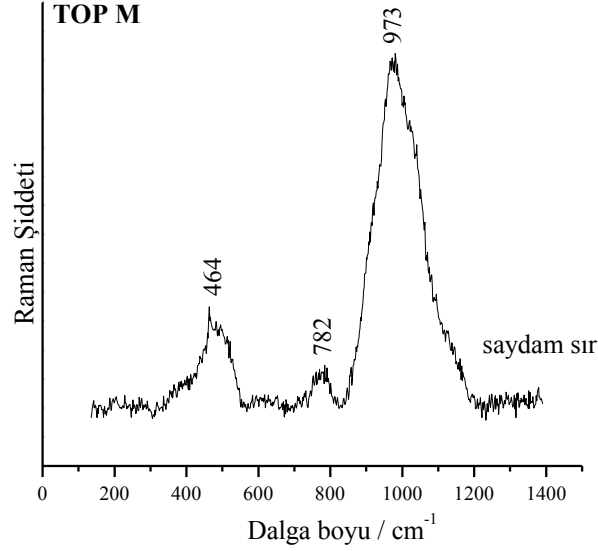
deki pik ise $(Cr,Fe_2,Mn)_3O_4$ bileşiklerine aittir. Kırmızı dekor analizi (Şekil 5.46) ise sır altı kırmızı toz boya üzerinden alınmıştır. Kırmızı renk analizinde, önceki Raman analizlerinden farklı olarak, 1083 cm^{-1} de kalsit ($CaCO_3$) piki bulunmuştur. Diğer pikler ise hematite ve kuvarsa (459 cm^{-1}) aittir. Bu sonuç, kırmızı renkte *jasper red* gibi bir mineralin kullanılmadığını, hematit, kuvars ve kireçli kil karışımıyla kırmızı rengin elde edildiğini gösterir.



Şekil 5.46 : TOP LA2-318 çinisinin Raman spektrumları (Infinity, Senterra-LADIR).

- TOP M

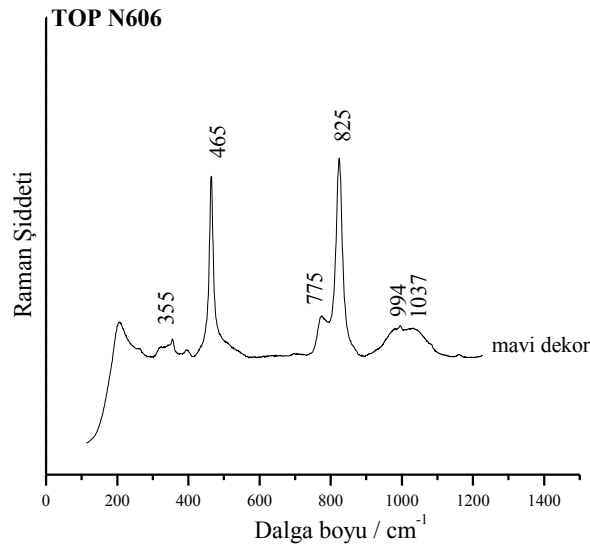
Kilce zengin astarlı, kil+kuvars+frit bünyeli TOP M çinisinin sırında % 48.7 PbO ve % 6 Na_2O bulunmaktadır. TOP M çinisinin Raman ile kaydedilen saydam sır spektrumuna göre (Şekil 5.47) sır kurşun oksit açısından zengindir. Spektrum çözümlenmesine göre maks. gerilme modu 973 cm^{-1} ve bükülme modu 482 cm^{-1} dalga boyunda bulunmaktadır. Masif bölgelerin oranından hesaplanan I_p değeri 0,2 dir. Saydam sır spektrumunda (Şekil 5.47) düşük şiddette kuvars piki (464 cm^{-1}) görülmektedir.



Şekil 5.47 : TOP M çinisinin saydam sır Raman spektrumu (Renishaw-Yeditepe).

- TOP N606 çinisi

İnce astarlı, kil+kuvars+frit bünyeli TOP N606 çinisinin sır bileşiminde % 45.4 PbO, % 6 Na₂O ve % 0.25 SnO₂ bulunmaktadır. Mavi renkte kobalt kullanıldığı ve spektrumdaki piklerin (775, 825 cm⁻¹) kobalt silikata ait olduğu anlaşılmıştır (Şekil 5.48). 994 cm⁻¹ de görülen düşük şiddetteki pik, barit mineralini temsil etmektedir. 465 cm⁻¹ dalga boyundaki kuvars piki de son derece şiddetlidir. Spektrum çözümlemesinde Q₀ bileşeni tespit edilemediğinden I_p değeri hesaplanamamıştır. Maks. gerilme modu 1037 cm⁻¹ ve bükülme modu 464 cm⁻¹, de bulunmaktadır. TOP N606 çinisinin sırası PbO+Na₂O tiptir.



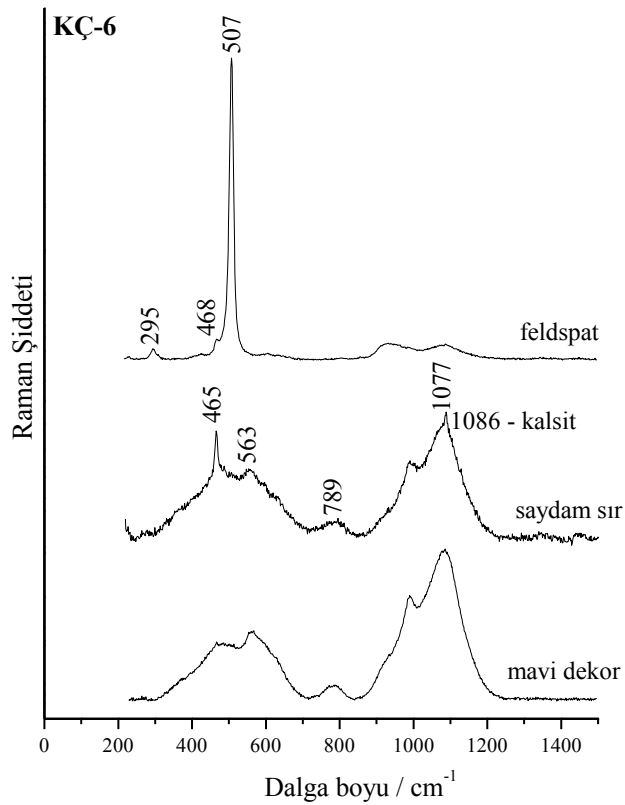
Şekil 5.48 : TOP N606 çinisinin mavi dekor Raman spektrumu (Jasco-İÜ).

5.3.4 Surp Krikor Lusavoriç Kilise çinileri

KÇ-6 ve KÇ-7 çinileri Kütahya grubunda yer almaktadır.

5.3.4.1 KÇ-6 çinisi

KÇ-6 çinisinin sırasında % 13.2 PbO, % 8.3 Na₂O ve % 2.2 CaO bulunmaktadır. Saydam sır Raman analizinde, sırnın Na₂O+CaO tipte olduğu görülmüştür (Şekil 5.49). Maks. gerilme modu 1077 cm⁻¹, bükülme modu 563 cm⁻¹ ve I_p değeri 0,6 dır. Saydam sırda kuvars (465 cm⁻¹) ve kalsit piki (1086 cm⁻¹) saptanmıştır. 468 cm⁻¹ deki düşük ve 507 cm⁻¹ dalga boyundaki yüksek şiddetteki pik sır altı beyaz dekorda bulunan feldspata aittir.

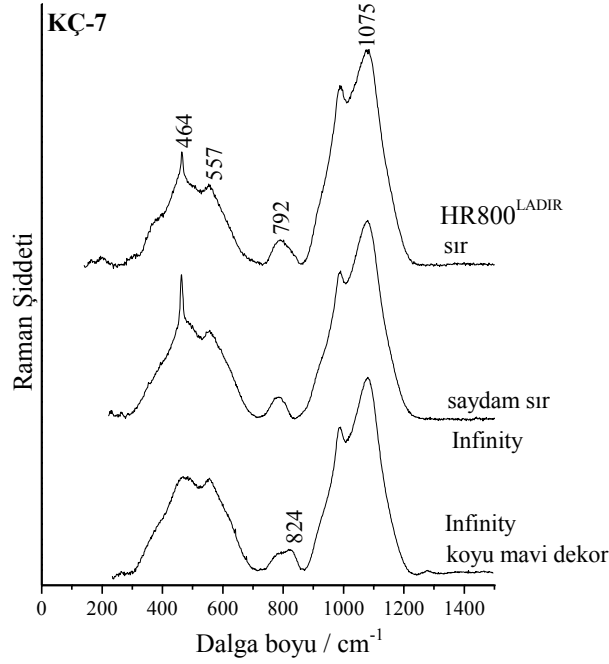


Şekil 5.49 : KÇ-6 çinisinin Raman spektrumları (Infinity-LADIR).

5.3.4.2 KÇ-7 çinisi

KÇ-7 çinisinin sırasında % 17.8 PbO, % 9.4 Na₂O ve % 2.6 CaO bulunmaktadır. Saydam sır Raman analizi sonucunda (Şekil 5.50), çininin sırnın KÇ-6 ile benzerlik gösterdiği görülmüştür. Na₂O+CaO tipteki sıra sahip çininin maks. gerilme modu 1075 cm⁻¹, bükülme modu ise 557 cm⁻¹ dalga boyunda yer almaktadır. A₅₀₀/A₁₀₀₀ oranından I_p değeri 0,4 olarak bulunmuştur.

Koyu mavi dekora ait Raman spektrumundaki bant yapısından (824 cm^{-1}), mavi renkte kobalt kullanıldığı anlaşılmıştır.



Şekil 5.50 : KÇ-7 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{LADIR}, Infinity).

5.3.5 Monokrom sıra sahip çini ve seramikler

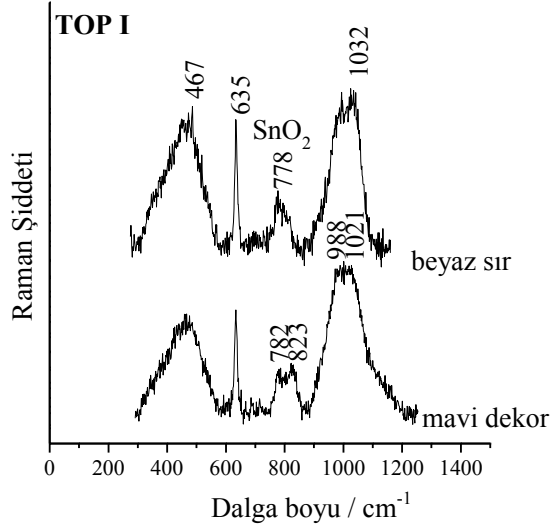
Bu gruptaki çiniler, beyaz, sarı, yeşil, siyah renkte monokrom sıra sahiptir ve Anadolu dışında üretildikleri düşünülmektedir.

5.3.5.1 TOP I

Çinili Köşk'ten geldiği bilinen kırmızı bünyeli beyaz sırlı kırık parçanın sır bileşiminde % 31 PbO, % 5 K₂O ve % 11.3 SnO₂ bulunmaktadır. Buna göre, beyaz sır Mayolika tipi olup eser Avrupa orijinlidir.

Raman analizleri (Şekil 5.51), beyaz sır ve mavi motifler üzerinden alınmıştır. Hem beyaz sır, hem de mavi dekorda sır sinyalinin yanı sıra kasiterit mineraline ait oldukça şiddetli referans piki (635 cm^{-1}) görülmüştür (Şekil 5.51). Bunun yanı sıra, mavi dekorda 823 cm^{-1} dalga boyunda kobalt silikata ait referans piki mevcuttur.

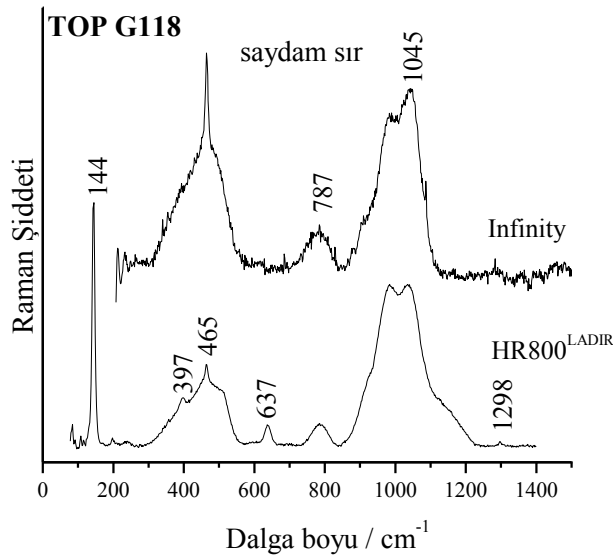
Spektrum çözümü sonucunda, maks. gerilme modu 988 cm^{-1} , bükülme modu 465 cm^{-1} ve I_p değeri 0,8 olarak hesaplanmıştır. Sırda kasiterit pikinin görülmesi halinde gerilme modu düşük dalga boyunda yer almaktadır. Ayrıca, yüksek miktardaki SnO₂, gerilme ve bükülme masif bölgelerinin daralmasına neden olmaktadır.



Şekil 5.51 : TOP I çinisinin Raman spektrumları (Infinity-LADIR).

5.3.5.2 TOP G118

Kil+kuvars+frit bünyeli, beyaz astar ve saydam sırlı TOP G118 çinisinin sırlarında % 37.9 PbO ve % 4.6 Na₂O bulunmaktadır. TOP G118 çinisinin Raman spektrumu (Şekil 5.52), *kurşun oksit-alkali* tipte sır sahiptir. HR800 ile yapılan analizde, 144 ve 637 cm⁻¹ dalga boylarında karşılaşılan iki pik anastasa aittir. Anastas, 800-1100 °C arasında rutile dönüştüğü için sırlama sıcaklığının düşük olduğu söylenebilir. Spektrum çözümü sonucunda, maks. gerilme modu 1045 cm⁻¹, bükülme modu 471 cm⁻¹ ve I_p değeri 0.7 olarak hesaplanmıştır. Saydam sırda çok şiddetli kuvars piki (465 cm⁻¹) saptanmıştır.

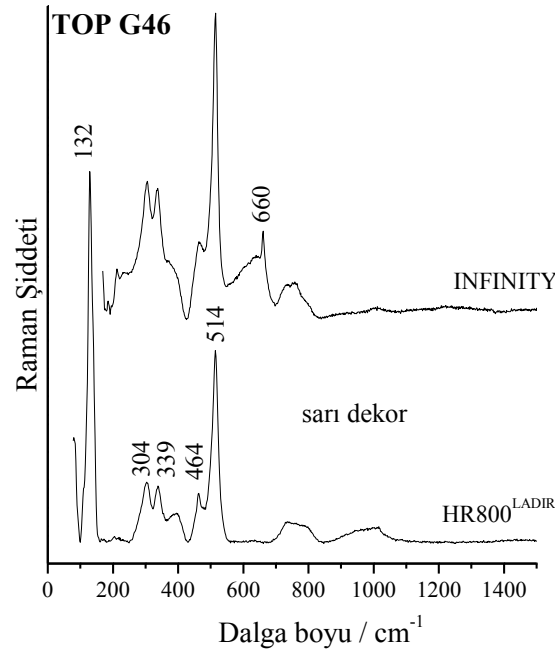


Şekil 5.52 : TOP G118 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{LADIR}, Infinity-LADIR).

5.3.5.3 TOP G46

Astarsız, kırmızı bünyeli TOP G46 çinisi tamamen sarı sırla kaplıdır. Sırın bileşiminde ortalama % 30 PbO, % 3 Na₂O, % 8 Al₂O₃ ve % 0.4 Sb₂O₃ saptanmıştır. Bu nedenle, Raman spektrumlarında sadece sarı rengi veren pigment tespit edilmiş, sır sinyali kaydedilememiştir.

HR800 ve Infinity cihazları ile yapılan Raman analizlerinden (Şekil 5.53) sarı dekorda Napoli sarısı (Pb₂Sb₂O₇) kullanıldığı anlaşılmıştır. Spektrumda yer alan 132 cm⁻¹ deki pik, Pb-O'in latis moduna, 304 cm⁻¹ deki pik, Sb-O ve Pb-O bağlarının vibrasyon modlarına ve 514 cm⁻¹deki pik, SbO₆ oktahedranın simetrik gerilmesine tekabül etmektedir. Infinity ile kaydedilmiş spektrumda 660 cm⁻¹ de görülen pik CaSb₂O₆ e aittir [65].



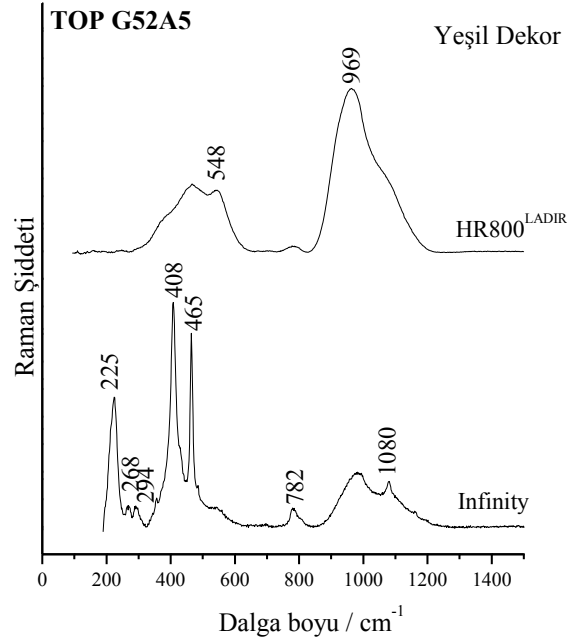
Şekil 5.53 : TOP G46 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{LADIR}, Infinity).

5.3.5.4 TOP G52A5

Astarsız TOP G52A5 çinisi yeşil sırlıdır. Sır bileşiminde ortalama % 14 PbO, % 14 Na₂O, % 1.2 CuO ve % 4 Fe₂O₃ bulunmaktadır. Yeşil sıra ait Raman spektrumu çözümlemesi sonucunda, maks. gerilme modu 969 cm⁻¹, bükülme modu ise 548 cm⁻¹, I_p değeri 0.4 olarak bulunmuştur.

Yeşil sır analizi LADIR laboratuvarında HR800 ve Infinity Raman spektrometreleriyle gerçekleştirilmiştir. HR800^{LADIR} ile sadece sır spektrumu

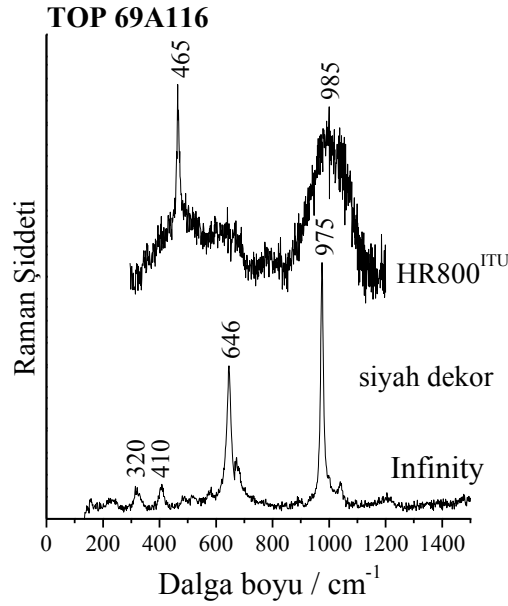
kaydedilirken Infinity Raman spektrometresi ile hematit ($225, 294, 408 \text{ cm}^{-1}$) ve kuvars pikleri (465 cm^{-1}) saptanmıştır (Şekil 5.54). 1320 cm^{-1} dalga boyunda görülen hematitin çift magnon bandı spektrumda yer almamaktadır. EDS analizleri, yeşil sırda kalkopirit, bornit minerali gibi demir içeren bir bakır cevheri kullanıldığını göstermektedir. Raman spektrumları, bu minerallerin muhtemelen sırda çözüldükleri için spektrumlarını yansıtmamakta ancak yeşil renkteki demir içeriğini doğrulamaktadır.



Şekil 5.54 : TOP G52A5 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{LADIR}, Infinity).

5.3.5.5 TOP 69A116

Astarsız, kırmızı bünyeli TOP 69A116 çinisi tamamen siyah sırlıdır. Çininin sırsında ortalama % 35.3 PbO, % 3.7 K₂O ve % 6 MnO saptanmıştır. İTÜ’de yapılan Raman analizlerinde siyah rengi veren pigment bulunamamış sadece sır spektrumu elde edilmiştir (Şekil 5.55). Buna göre, maks. gerilme modu 985 cm^{-1} , bükülme modu 497 cm^{-1} ve I_p değeri 0,8 olarak bulunmuştur. Fransa’da kaydedilen analizlerde de, siyah dekorda kullanılan pigment bulunamamıştır. EDS analiz sonuçlarına göre siyah rengin mangan oksitten kaynaklandığı ancak MnO sırda çözüldüğü için karakteristik spektrum elde edilmediği anlaşılmıştır. Şekil 5.55’deki spektrumda sadece β -volastonitin (CaSiO_3) pikleri ($320, 410, 646, 975 \text{ cm}^{-1}$) bulunmuştur. β -volastonitin, çininin bünyesinde yer alan yüksek miktarda ($\sim\%$ 25.8) CaO’dan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.55 : TOP 69A116 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{ITU}, Infinity).

5.3.6 Kırmızı bünyeli çiniler

Bu gruptaki çiniler, İznik, Tekfur ve Kütahya dışında kalan, İtalya ve Tunus'da üretildiği düşünülen çinilerdir. Bu bölümde yer alan çinilerin sırlarının ortak özelliği yüksek miktarda CaO içermesidir.

5.3.6.1 TOP E316B2

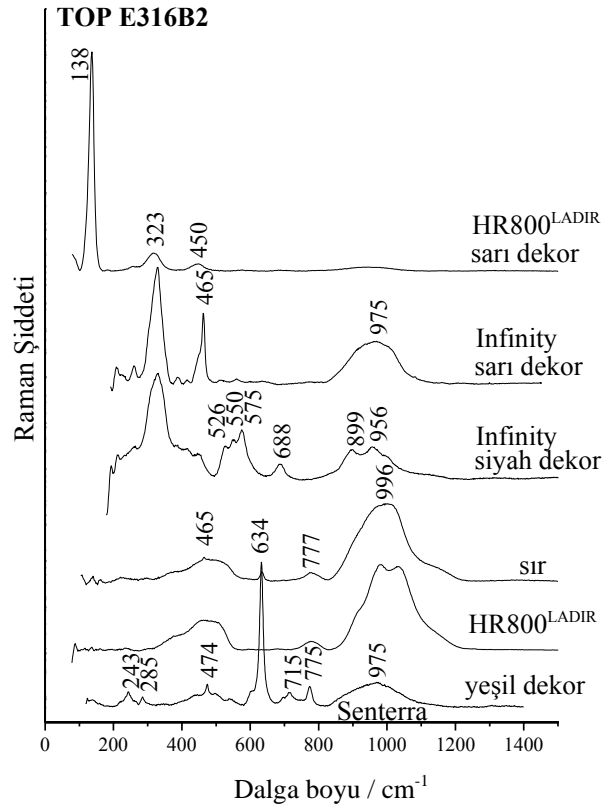
Sarı ve zümrüt yeşili sıra sahip TOP E316B2 çinisinin sır bileşiminde ortalama % 30 PbO, % 4.5 Na₂O ve % 5 CaO bulunmaktadır. Sarı sır bileşimi ise % 61 PbO ve ~% 14 SnO₂ içermektedir. Çininin Raman analizleri, LADIR laboratuvarındaki çeşitli Raman spektrometreleriyle yapılmıştır. HR800 Raman spektrometresi ile sır yapısı ve sarı dekor, Infinity ile sarı ve siyah dekor, Senterra ile yeşil dekor analiz edilmiştir (Şekil 5.56).

Sarı dekorlu sır üzerinden yapılan analizlerde, sırnın heterojen olduğu spektrumların farklılığından anlaşılmaktadır. İlk incelemede, sırnın kurşun oksitçe zengin olduğu görülür. Maks. gerilme modu 996 cm⁻¹ dalga boyundadır. Sır spektrumundaki 634 ve 777 cm⁻¹ dalga boyunda bulunan pikler SnO₂ e aittir. Buradan, SnO₂ nin sırda tamamen çözünmediği anlaşılmaktadır. Kasiteritin bulunduğu bölgede sırdaki kurşun oksit miktarı fazladır. Diğer sır analizinde ise (Şekil 5.56) kurşun oksit-alkali tipte sır verisi elde edilmiştir. Çinide saydam sır bulunmadığından sarı renk üzerinden Q_n bileşenleri hesaplanmış ve maks. gerilme modu 973 cm⁻¹, bükülme modu 463 cm⁻¹ ve I_p değeri 0,3 olarak bulunmuştur.

Sarı dekor analizi HR800^{LADIR} ve Infinity Raman spektrometreleri ile yapılmış ve dekorda kurşun-kalay sarısı (Tip II, $PbSn_{(1-x)}Si_xO_3$) kullanıldığı anlaşılmıştır. Düşük frekanslara inebilen HR800 Raman spektrometresiyle sarı dekorda Pb-O titreşimine ait referans piki (138 cm^{-1}) kaydedilmiştir. 200 cm^{-1} dalga boyunun altına inemeyen Infinity Raman cihazıyla ise, kurşun-kalay sarısına ait 138 cm^{-1} dalga boyunda bulunan pik dışındaki diğer tüm pikler bulunmuştur.

Raman analizinden (Şekil 5.56) siyah konturda Cr_2MnO_4 ($526, 688\text{ cm}^{-1}$) ile mangan oksit ($550, 575, 899, 956\text{ cm}^{-1}$) karışımının kullanıldığı anlaşılmıştır.

Senterra ile yapılan yeşil dekor analizinde SnO_2 pikleri kaydedilmiştir. Sırda çözünmeden kalan SnO_2 kristali üzerinden analiz alındığı için tüm pikleri ($243, 285, 474, 633, 715, 773\text{ cm}^{-1}$) görülmektedir. 975 cm^{-1} de görülen Raman bandı kurşunlu sıra aittir.



Şekil 5.56 : TOP E316B2 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{LADIR}, Infinity, Senterra-LADIR).

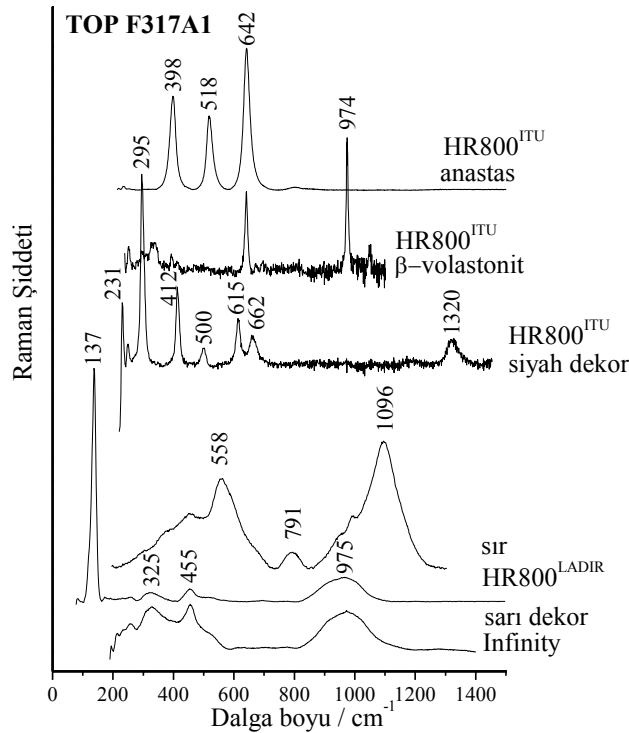
5.3.6.2 TOP F317A1

Astarsız, renkli sır ve dekora sahip TOP F317A1 çinisinin sır bileşiminde ortalama % 3.4 PbO , % 7 Na_2O , % 4.8 K_2O ve % 5.6 CaO bulunmaktadır. HR800 Raman

spektrometresiyle kaydedilen sarı dekorun Raman spektrumunda (Şekil 5.57), 137 cm^{-1} dalga boyundaki Pb-O titreşimi tespit edilmiştir. HR800^{LADIR} ve Infinity ile kaydedilen Raman spektrumlarından dekorda kurşun-kalay (Pb-Sn) sarısının kullanıldığı (Tip II, $\text{PbSn}_{(1-x)}\text{Si}_x\text{O}_3$) belirlenmiştir. Sarı dekor bileşiminde bulunan kurşun oksitten dolayı gerilme modu düşük dalga boylarında oluşmaktadır. F317A1 için sarı dekorlu sırdaki gerilme modu 975 cm^{-1} dalga boyundadır.

Sır spektrumu çözümlenmesi sonucunda, maks. gerilme modu 1096 cm^{-1} , bükülme modu 558 cm^{-1} ve I_p değeri 0.9 olarak bulunmuştur. Bükülme modunun yüksek dalga boyunda (558 cm^{-1}) yer alması sırdaki alkali miktarının ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, %11.8) fazla olduğunu gösterir. Alkali ile birlikte CaO miktarının fazla olması gerilme modunun bant genişliğini daraltarak, daha yüksek dalga boyunda (tek pik >1080 cm^{-1}) görülmesine neden olur.

HR800^{ITU} ile kaydedilen mavi dekor Raman spektrumlarında (Şekil 5.57) anastas (398, 518 ve 642 cm^{-1}) ve beta-volastonit (β - CaSiO_3 , 642 ve 974 cm^{-1}) tespit edilmiştir. Sırda beta-volastonitin bulunma nedeni; sır bileşiminde yüksek miktarda CaO bulunmasıdır. Siyah dekorda ise hematit pikleri mevcuttur. 662 cm^{-1} de görülen pik ise manyetite aittir. Siyah dekorda, hematit ve manyetit karışımı kullanılmıştır.



Şekil 5.57 : TOP F317A1 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{ITU}, HR800^{LADIR}, Infinity).

5.3.7 Sèvres Müzesi deposundaki çini ve seramikler

LADIR'de yapılan ilk çalışmalarda, biri mobil ve diğerleri laboratuvar tipi olmak üzere çeşitli Raman spektrometreleriyle, Sevres Müzesi depolarından alınan çini ve seramik eserler (Şekil B.2) incelenmiştir. "T" kodlu çiniler müze envanterine İznik üretimi olarak kaydedilmiştir. S 9045 çinisi ve S 16577 seramiği Théodore Deck üretimi İznik imitasyonudur. Diğer çinilerin üretim yerleri bilinmediğinden Raman analizleri sonucunda bir gruplandırma çalışması yapılmıştır. Bu grupta incelenen çinilerin sır analizleri bilinmemektedir. Topkapı Sarayı Müzesi depo çinilerinde olduğu gibi, Sevres Müzesi depo çinileri ve seramik eserlerine ait Raman spektrumları her bir numune için ayrı değerlendirilecektir.

5.3.7.1 S MNC 23415 T12 çinisi

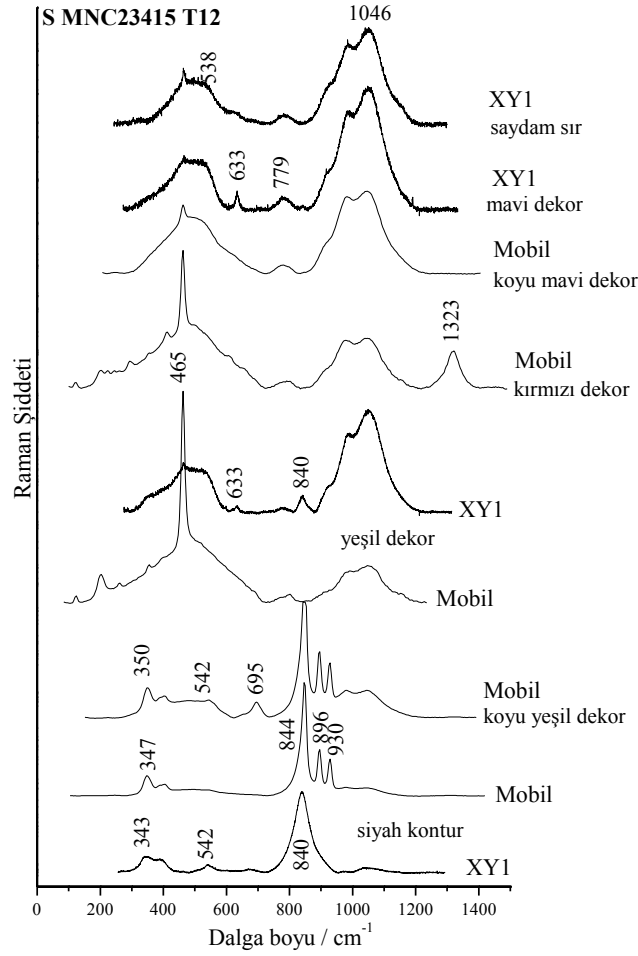
T12 çinisinin Raman analizleri, XY1 ve mobil Raman spektrometreleriyle, yeşil lazer kullanılarak yapılmıştır (Şekil 5.58). Saydam sır analizlerinde 514 nm lazer dalga boyu ile çalışan XY1 cihazı daha hassastır. 532 nm dalga boyunda çalışan Mobil Raman cihazı ise özellikle kırmızı dekor olmak üzere boyar pigmentlerin tespitinde daha başarılıdır.

XY1 Raman spektrometresiyle kaydedilen saydam sır spektrumunun çözümlenmesi sonucu maks. gerilme modu 1046 cm^{-1} , bükülme modu 538 cm^{-1} ve I_p değeri 0.6 olarak bulunmuştur. XY1 ile kaydedilen mavi ve yeşil dekorlarda kasiterit piki (633 cm^{-1}) tespit edilmiştir. Mobil ile tekrarlanan analizlerde sadece kuvars pikleri ve sır sinyali elde edilmiştir.

Kırmızı dekor analizi sır üzerinden alındığı için, Raman spektrumunda kurşun oksit-alkali tipteki sır sinyali, hematit ve kuvars pikleri yer almıştır. Hematitin çift magnon bandı (1323 cm^{-1}) şiddetli olduğundan dekorda iri hematit tanelerinin kullanıldığı söylenebilir.

Yeşil dekorda, kromit esaslı bileşiğe ($(\text{Cr}, \text{Fe}_2, \text{Mn})_3\text{O}_4$) ait pik (840 cm^{-1}) bulunurken, koyu yeşil dekorda kromit ile birlikte $\text{MgCr}_2^{3+}\text{O}_4$ pikleri ($542, 695 \text{ cm}^{-1}$) tespit edilmiştir.

XY1 ile kaydedilen siyah kontur Raman spektrumu ile Mobil ile kaydedilen koyu yeşil dekor spektrumu benzerdir. Siyah konturda da kromit esaslı bileşik kullanılmıştır. Ancak $\text{MgCr}_2^{3+}\text{O}_4$ nin referans pikine (695 cm^{-1}) dair bir veri yoktur.



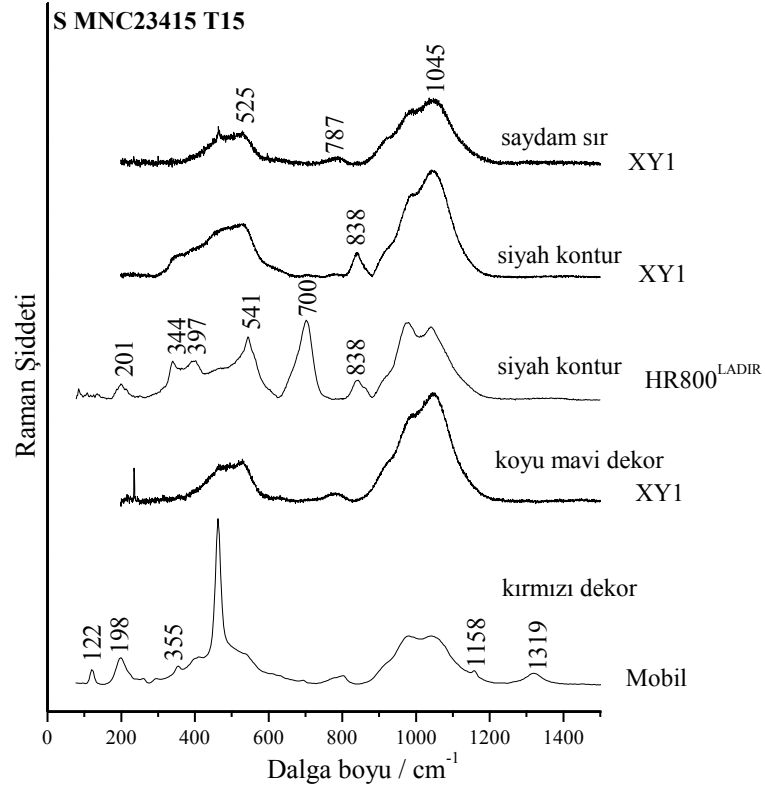
Şekil 5.58 : T12 çinisinin Raman spektrumları (XY1, Mobil-LADIR).

5.3.7.2 S MNC 23415 T15 çinisi

T15 çinisinin analizleri HR800^{LADIR}, XY1 ve Mobil Raman spektrometresiyle yapılmıştır (Şekil 5.59). XY1 ile kaydedilen saydam sır Raman spektrumunun çözümlenmesi sonucunda sıranın kurşun oksit alkali tipte olduğu görülmüş, maks. gerilme modu 1045 cm^{-1} , bükülme modu 525 cm^{-1} ve I_p değeri 0,5 olarak hesaplanmıştır.

Siyah kontur hem XY1 hem de HR800^{LADIR} Raman spektrometresi ile kaydedilmiştir. XY1 ile alınan Raman spektrumunda, 838 cm^{-1} de kromit esaslı pigmente ait pik bulunmuştur. HR800^{LADIR} ile kaydedilen spektrumda ise, hem kromit esaslı pigmente hem de Fe-spinel kromit cevherine ait pikler (referans piki 700 cm^{-1}) saptanmıştır.

Koyu mavi dekor analizinde, sadece kurşun oksit-alkali tipteki sır sinyali kaydedilmiştir. Kırmızı dekor analizi ise sır yüzeyinde alındığından dolayı hem sır sinyali hem de kuvars ve hematit piklerini vermiştir.



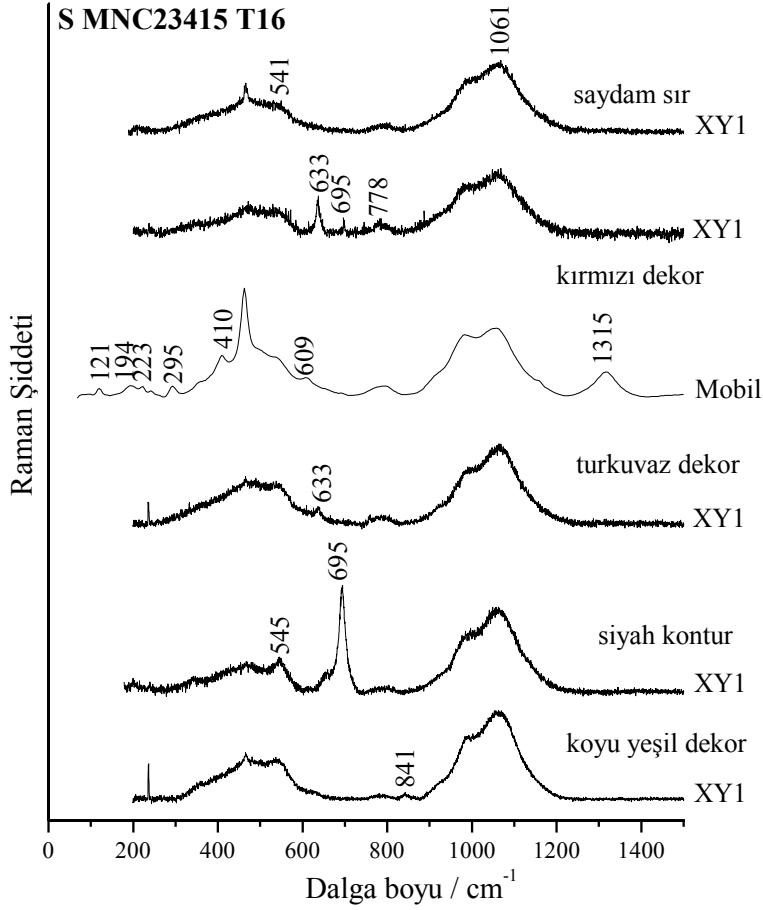
Şekil 5.59 : T15 çinisinin Raman spektrumları (HR800^{LADIR}, XY1, Mobil-LADIR).

5.3.7.3 S MNC 23415 T16 çinisi

T16 çinisi, Sevres Müzesi koleksiyonunda yer alan referanslı bir örnektir. Çini, Walter Denny tarafından yazılan İznik kitabında yayınlanmıştır. Kitaptaki bilgiye göre, 1580-1590 tarihleri arasında üretilmiştir. T16 çinisinin tüm dekor, sır ve kontur analizleri XY1 cihazı ile, kırmızı dekor analizi ise pigment tespiti amacıyla Mobil Raman cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Saydam sır analizi (Şekil 5.60), sırnın kurşun oksit-alkali tipte olduğunu göstermiştir. Maks. gerilme modu 1061 cm^{-1} , bükülme modu 541 cm^{-1} ve I_p değeri 0,5 olarak hesaplanmıştır.

Turkuvaz dekorda $633, 778\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda görülen pikler SnO_2 e aittir (Şekil 5.60). T16 çinisinde, koyu yeşil dekorda $(\text{Cr,Fe}_2,\text{Mn})_3\text{O}_4$, siyah konturda ise doğal kromit cevheri $\text{MgCr}_2^{3+}\text{O}_4$ kullanılmıştır (Şekil 5.60).

XY1 ile kaydedilen kırmızı dekora ait Raman spektrumunda kasiterit ve $\text{MgCr}_2^{3+}\text{O}_4$ cevherine ait pikler bulunmuştur. Kırmızı dekorun altında kontur olduğu için magnezyum spinel kromitin saptanmış olması muhtemeldir. SnO_2 piki yüksek, kromit cevherinin piki ise çok düşük Raman şiddetindedir. Mobil Raman spektrometresi ile yapılan kırmızı dekor analizinde ise sır sinyali ile birlikte hematit ve kuvars pikleri görülmüştür (Şekil 5.60). Hematitin çift magnon bandı (1315 cm^{-1}) şiddetlidir.



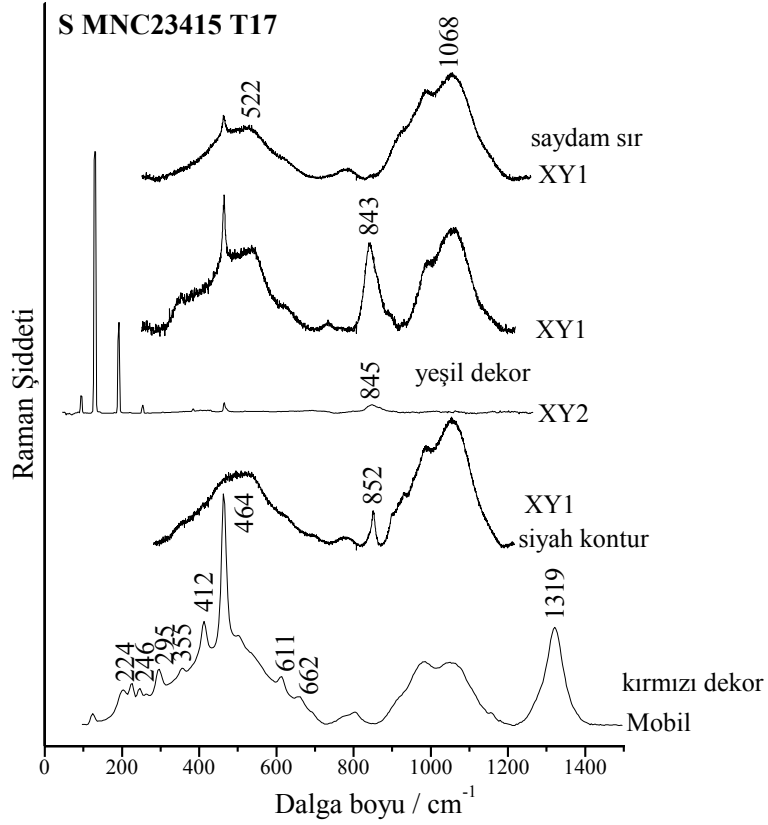
Şekil 5.60 : T16 çinisinin Raman spektrumları (XY1, Mobil-LADIR).

5.3.7.4 S MNC 23415 T17 çinisi

T17 çinisi, T16 gibi Walter Denny' nin yazdığı İznik kitabında yayınlanmıştır. 1585 yılında üretilmiş olan çini, lale motifleriyle bezeli sır altı dekorun uygulandığı çiniler grubundandır. Raman analizleri XY1, XY2 ve Mobil Raman Spektrometreleri ile gerçekleştirilmiştir. XY1 ile kaydedilen saydam sır spektrumunun (Şekil 5.61) çözümlenmesi sonucu, kurşun oksit-alkali tipteki sırın maks. gerilme modu 1068 cm^{-1} , bükülme modu 522 cm^{-1} ve I_p değeri 0,5 olarak bulunmuştur.

Yeşil dekor ve siyah kontura ait Raman spektrumlarında (Şekil 5.61) kromit esaslı pigment tespit edilmiştir. Pigmentin dalga boyu $843\text{-}852 \text{ cm}^{-1}$ arasında değişmektedir. Frekans değerlerindeki farklılık bileşimdeki değişimden kaynaklanıyor olabilir.

Kırmızı dekor Raman spektrumunda, başlıca hematit ve kuvars pikleri görülmüştür. 1319 cm^{-1} dalga boyunda yer alan hematitin çift magnon bandı oldukça şiddetlidir. Bandın şiddeti, dekorda iri hematit tanelerinin kullanıldığını gösterir. 662 cm^{-1} de düşük şiddette görülen pik ise manyetite aittir.

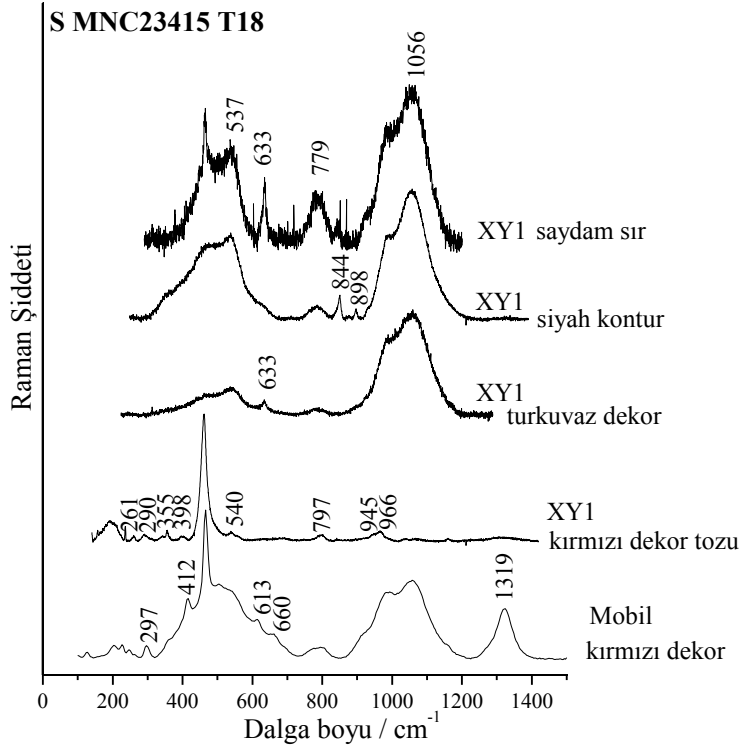


Şekil 5.61 : T17 çinisinin Raman spektrumları (XY1, XY2, Mobil-LADIR).

5.3.7.5 S MNC 23415 T18 çinisi

T18 çinisinin Raman analizleri XY1 ve Mobil Raman spektrometreleri ile gerçekleştirilmiştir. XY1 ile kaydedilen saydam sır spektrumunda (Şekil 5.62) kurşun oksit-alkali tipteki sır sinyali kaydedilmiştir. Saydam sırda şiddetli SnO₂' e ait pikler (633 ve 779 cm⁻¹) görülmüştür. Saydam sırda ait spektrumun çözümlenmesi sonucunda, maks. gerilme modu 1056 cm⁻¹, bükülme modu 537 cm⁻¹ ve I_p değeri 0,7 olarak bulunmuştur. Turkvaz dekorda da düşük Raman şiddetinde kasiterit piki gözlemlenmiştir (Şekil 5.62).

Siyah kontur Raman spektrumunda, 844 ve 898 cm⁻¹ dalga boylarında görülen pikler kromit esaslı pigmentin kullanıldığını göstermektedir (Şekil 5.62). Kırmızı dekor analizi hem sır üzerinden hem de doğrudan toz boya üzerinden yapılmıştır. Kırmızı dekor tozu spektrumunda, aegirine (NaFeSi₂O₆) ait pikler (540, 945, 966 cm⁻¹) bulunmaktadır. 464 cm⁻¹ de bulunan kuvars kristalinin Raman piki olması gerekenden daha yayvandır. Bu durum, kuvars tanesinin kristal yapısının bozulduğunu gösterir. Sır üzerinden alınan analizde ise sır sinyali, kuvars ve hematit pikleri tespit edilmiştir. Hematitin çift magnon bandı (1319 cm⁻¹) oldukça şiddetlidir.



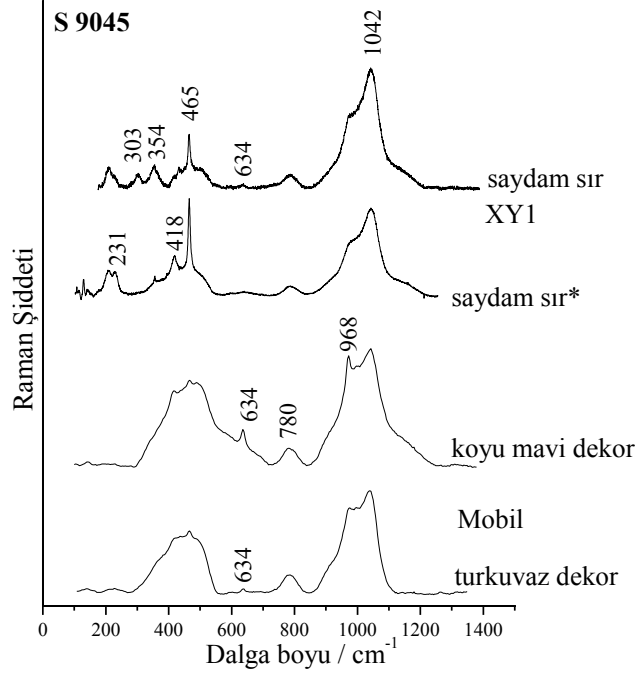
Şekil 5.62 : T18 çinisinin Raman spektrumları (XY1, Mobil-LADİR).

5.3.7.6 S 9045 hekzagonal çini

S 9045, Theodore Deck üretimi İznik imitasyonu olup hekzagonal şekilli bir çini örneğidir. Envanter kartında, müzeye giriş tarihi 1891 olarak kaydedilmiştir. Çininin Raman analizleri, XY1 ve Mobil Raman spektrometreleriyle gerçekleştirilmiştir. XY1 ile yapılan saydam sır analizinde (Şekil 5.63) sırnın kurşun oksit-alkali tipte olduğu görülmüş ve maks. gerilme modu 1042 cm^{-1} , bükülme modu 457 cm^{-1} , I_p değeri 0,6 olarak hesaplanmıştır. Çininin beyaz dekoru hem açık hem koyu tonlarda olduğundan farklı iki bölgeden analiz alınmıştır (Şekil 5.63). Açık tondaki beyaz dekorda, çok düşük şiddette kasiterit pikine rastlanmıştır. Koyu tondaki beyaz bölgede ise sır altında açık beyaz topraklar yer almaktadır. Koyu bölgeden alınan analizde, kuvarın yanı sıra, kristobalit mineraline rastlanmıştır. 231 ve 418 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler kristobalite aittir. Kristobalit oluşumu, uzun süren pişirme ve yavaş soğutma sürecine dayanabilir.

Koyu mavi dekora ait Raman spektrumunda, kasiterit pikiyle (634 cm^{-1}) birlikte beta-volastonit piki (968 cm^{-1}) bulunmuştur (Şekil 5.63). Turkuvaz dekorda da düşük şiddette SnO_2 piki mevcuttur.

Sevres Müzesi Koleksiyonunda bulunan İznik çinilerinin Raman spektrumlarında oldukça şiddetli kuvars pikleri kaydedilirken, Deck üretimi çini ve seramiklerde kuvars pikinin şiddeti oldukça düşüktür. S9045 çinisinde astar tabakası bulunmaktadır. Düşük şiddetteki kuvars piki SiO₂ tane boyutunun veya miktarının düşük olduğunu gösterir.

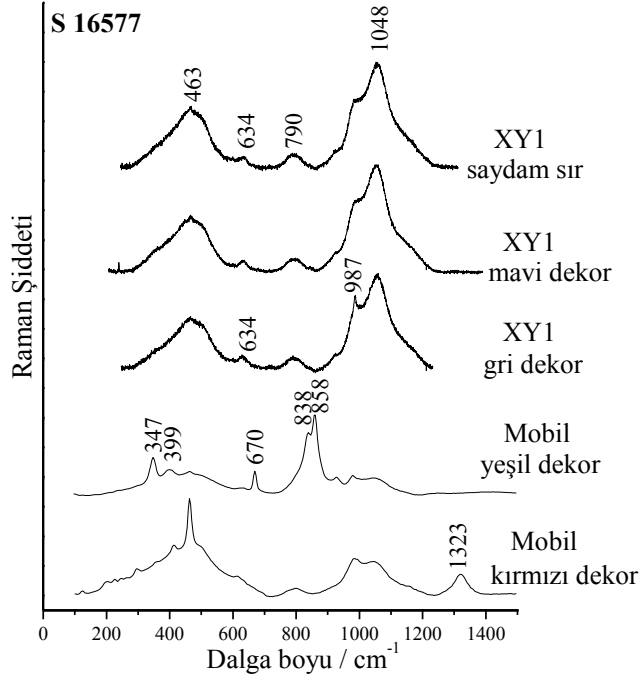


Şekil 5.63 : S 9045 çinisinin Raman spektrumları (XY1, Mobil-LADIR, * koyu tondaki beyaz dekor).

5.3.7.7 S 16577 maşrapa kapağı

S 16577 seramiği, Theodore Deck üretimi maşrapa kapağıdır. Raman analizleri XY1 ve Mobil Raman spektrometreleriyle gerçekleştirilmiştir. XY1 ile kaydedilen saydam sır spektrumuna göre (Şekil 5.64), sır kurşun oksit-alkali tiptedir. Maks. gerilme modu 1048 cm⁻¹, bükülme modu 505 cm⁻¹ ve I_p değeri 0,6 olarak hesaplanmıştır. Saydam sırda, gri ve mavi dekorda düşük şiddette kasiterit piki (634 cm⁻¹) tespit edilmiştir.

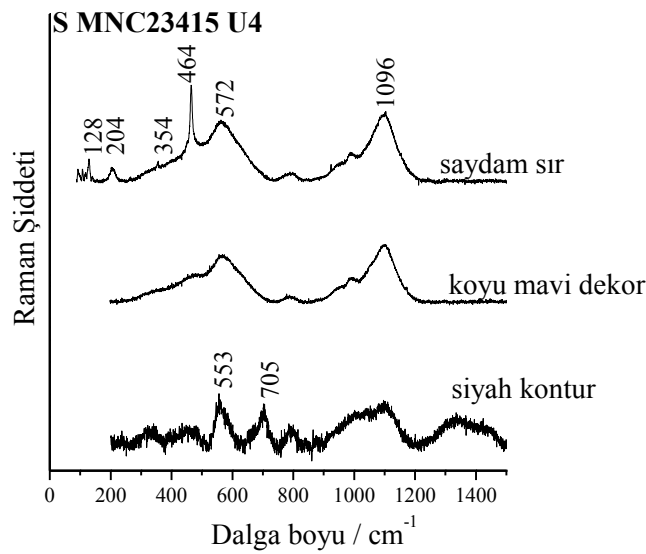
Kırmızı dekor dışındaki diğer dekor renklerine ait Raman spektrumlarında kuvars piki görülmemiştir. Kırmızı dekora ait Raman spektrumunda, sır sinyali ile birlikte hematit (1323 cm⁻¹) ve kuvars pikleri saptanmıştır. Mobil Raman cihazı ile kaydedilen yeşil dekor spektrumunda görülen pikler, arsenik içeren bakır esaslı bir mineral (838, 858 cm⁻¹) ile demir-spinel kromit cevheri (Fe_{3-x}Cr_xO₄, 670 cm⁻¹) karışımına aittir.



Şekil 5.64 : S 16577 seramiğinin Raman spektrumları (XY1, Mobil-LADİR).

5.3.7.8 S MNC 23415 U4 çinisi

U4 çinisinin Raman spektrumları XY1 spektrometresiyle (Şekil 5.65) kaydedilmiştir. Saydam sıra ait Raman spektrumuna göre, sır bileşimi İznik üretimi çinilerden farklı olup $\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}$ grubuna aittir. Spektrum çözümlemesi sonucunda, maks. gerilme modu 1096 cm^{-1} , bükülme modu 572 cm^{-1} ve I_p değeri 1,2 olarak hesaplanmıştır. Saydam sırda son derece şiddetli kuvars pikleri mevcuttur. Siyah konturda ise, 553 ve 705 cm^{-1} dalga boylarında gözlemlenen pikler $\text{MgCr}_2^{+3}\text{O}_4$ ' e aittir.



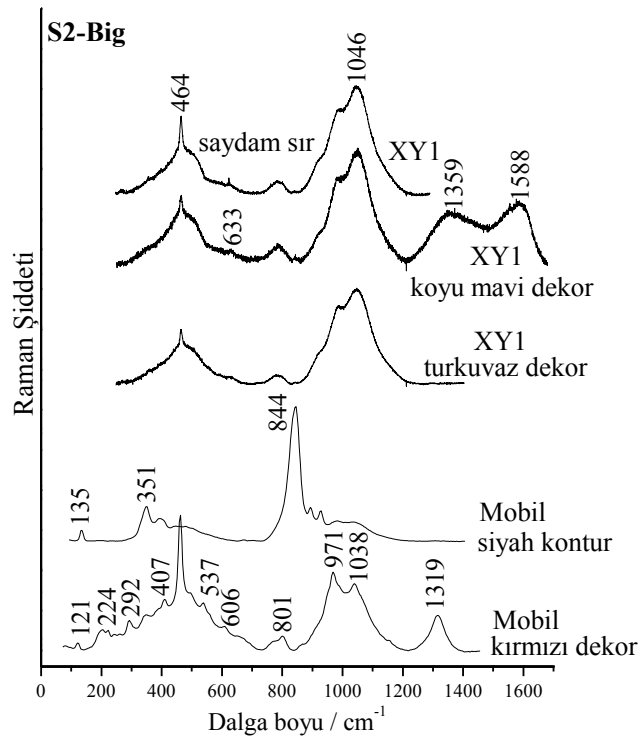
Şekil 5.65 : U4 çinisinin Raman spektrumları (XY1-LADİR).

5.3.7.9 S2-Big çinisi

Sevres Müzesi deposunda korunan ancak müze envanterine geçmemiş çini örneklerinin bazıları dekor üslubu açısından Osmanlı üretimine benzemektedir. Birarada bulunan iki kırık çini parçası S2-Big ve S2-Small olarak adlandırılmıştır. Yapılan Raman analizleri sonucunda bu iki kırık çininin aynı bütüne ait olmadığı anlaşılmıştır.

S2-Big çinisinin XY1 ile kaydedilen saydam sır spektrumuna (Şekil 5.66) göre, sır kurşun oksit-alkali tiptedir. Spektrum çözümlemesinden sonra, maks. gerilme modu 1046 cm^{-1} , bükülme modu 481 cm^{-1} ve I_p değeri 0.4 olarak bulunmuştur. Koyu mavi dekorda, çok düşük şiddette SnO_2 piki tespit edilmiştir. Ayrıca, 1359 ile 1588 cm^{-1} dalga boylarında karbon pikleri görülmüştür. Desenler, seramik üzerine karbon kopya kağıdı ile çalışıldığı için pikler bu nedenle veya yüzey kirliliğinden dolayı oluşmuş olabilir.

Siyah kontura ait Raman spektrumunda (Şekil 5.66) tespit edilen pikler kromit (CrO_4^{2-}) içeren pigmente aittir. Kırmızı dekor Raman analizinde (Şekil 5.66) sır sinyaliyle birlikte dekorda bulunan hematit, kuvars ve aegirin ($537, 971, 1038 \text{ cm}^{-1}$) pikleri tespit edilmiştir.



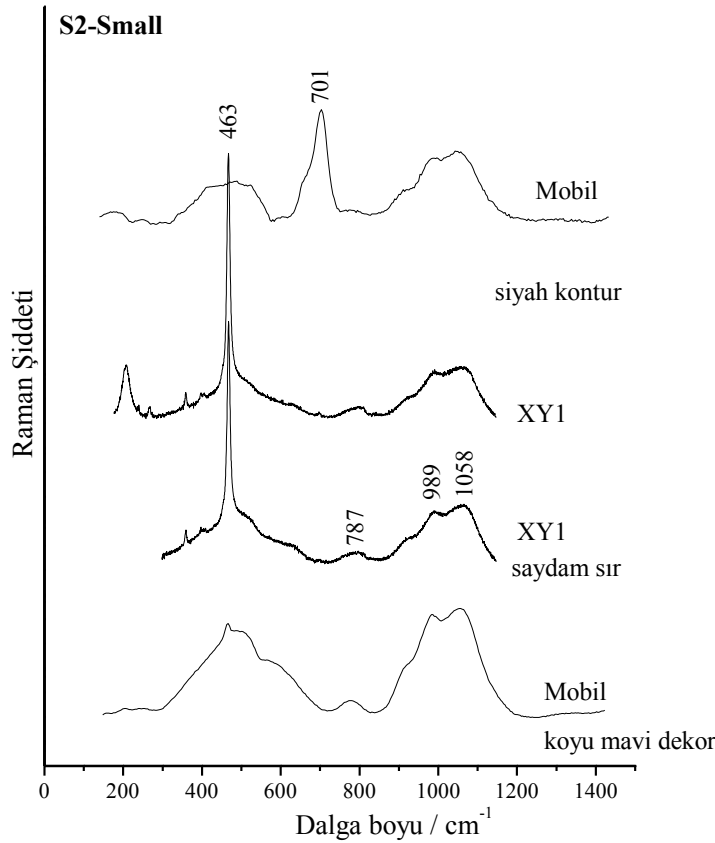
Şekil 5.66 : S2-Big çinisinin Raman spektrumları (XY1, Mobil-LADIR).

5.3.7.10 S2-Small çinisi

S2-Small çinisinin XY1 ile kaydedilen saydam sır Raman spektrumunda (Şekil 5.67), sırnın kurşun oksit-alkali tipte olduğu görülmüştür. Maks. gerilme modu 1058 cm^{-1} , bükülme modu 477 cm^{-1} ve I_p değeri 1.3 olarak hesaplanmıştır. S2-Big çinisinin I_p değeri 0.4, S2-Small çinisinin I_p değeri ise 1.3 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, iki kırık parçanın aynı çiniye ait olmadığını gösterir.

S2-Small çinisinin Mobil Raman spektrometresi ile kaydedilen siyah kontur analizinde (Şekil 5.67), $\text{MgCr}_2^{+3}\text{O}_4$ 'e ait pik (701 cm^{-1}) kaydedilmiştir.

XY1 ile kaydedilen saydam sır ve siyah kontura ait Raman spektrumlarında referans piki oldukça şiddetli (463 cm^{-1}) kuvars pikleri görülmüştür.



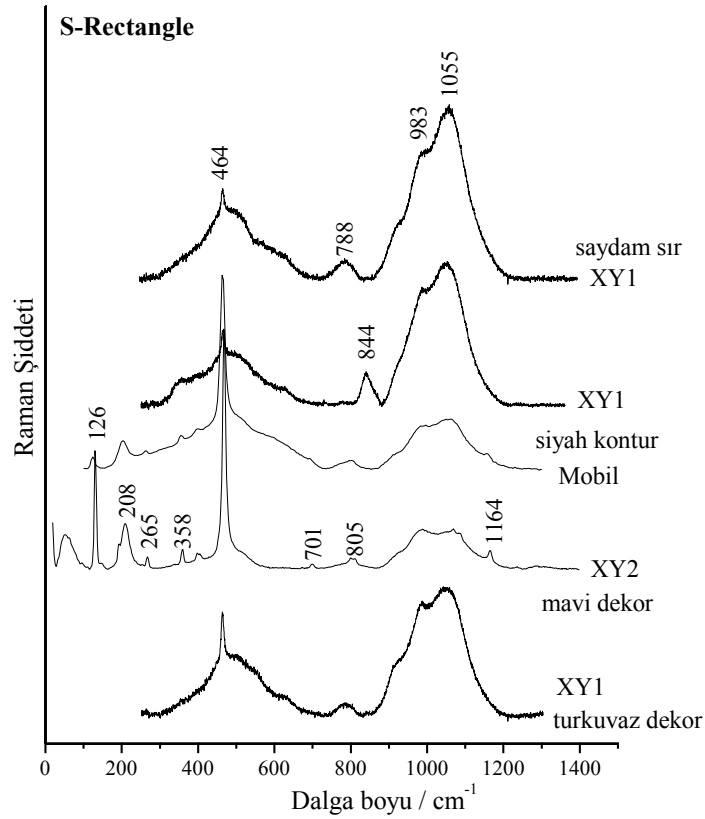
Şekil 5.67 : S2-Small çinisinin Raman spektrumları (XY1, Mobil-LADIR).

5.3.7.11 S Rectangle bordür çinisi

S Rectangle çinisinin Raman analizleri XY1, XY2 ve Mobil Raman spektrometreleri ile gerçekleştirilmiştir. XY1 ile kaydedilen saydam sıra ait Raman spektrumunun (Şekil 5.68) çözümlenmesi sonucu, maks. gerilme modu 1055 cm^{-1} , bükülme modu

470 cm^{-1} ve I_p değeri 0,4 olarak bulunmuştur. XY2 ile kaydedilen koyu mavi dekorda sır oldukça şiddetli kuvars pikleri görülmektedir. XY2 cihazında makro objektif kullanarak geniş bir alanda analiz yapıldığından bu sonuç olağandır.

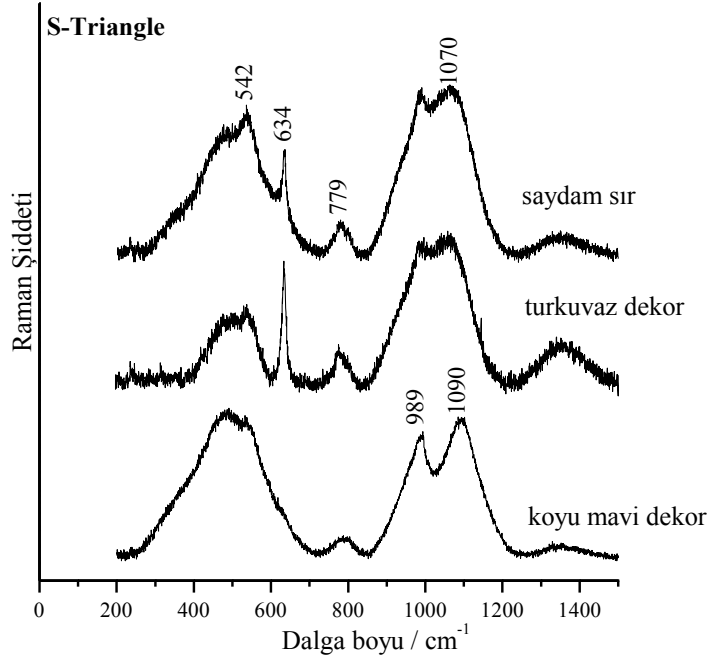
XY1 ile kaydedilen siyah kontur Raman spektrumunda (Şekil 5.68), 844 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik kromit esaslı bir pigmente ($(\text{Cr,Fe}_2,\text{Mn})_3\text{O}_4$) aittir.



Şekil 5.68 : S Rectangle çinisinin Raman spektrumları (XY1, XY2, Mobil-LADIR).

5.3.7.12 S Triangle çinisi

S Triangle çinisinin XY1 ile kaydedilen saydam sır spektrumunun (Şekil 5.69) çözümlenmesi sonucunda, maks. gerilme modu 1070 cm^{-1} , bükülme modu 542 cm^{-1} ve I_p değeri 0,8 olarak hesaplanmıştır. Raman analizleri farklı bileşimde iki sır sinyali kaydetmiştir. Saydam sır analizinde, sırn alkalice zengin kurşun oksit-alkali tipte olduğu görülmektedir. Ancak koyu mavi dekorda kaydedilen sır sinyali diğer analiz sonuçlarından farklı olup $\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}$ grubuna aittir. Turkuvaz dekorda oldukça şiddetli, saydam sırda ise daha düşük şiddette SnO_2 pikleri (634, 779 cm^{-1}) tespit edilmiştir.



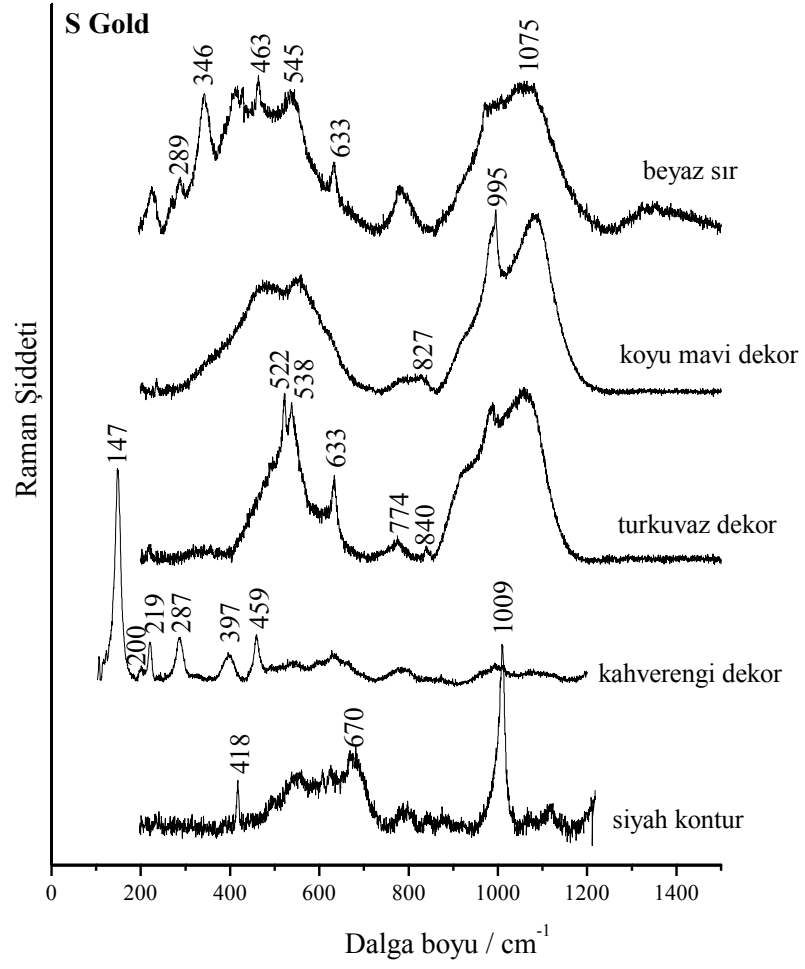
Şekil 5.69 : S Triangle çinisinin Raman spektrumları (XY1-LADIR).

5.3.7.13 S Gold çinisi

Lüsterli S Gold çinisinin analizleri XY1 Raman Spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.70). Beyaz sırda sır sinyaliyle birlikte farklı pikler kaydedilmiştir. I_p değeri hesaplanırken sır sinyali harici pikler de dikkate alınmıştır. Buna göre, maks. gerilme modu 1075 cm^{-1} , bükülme modu 545 cm^{-1} ve I_p değeri 1,2 olarak hesaplanmıştır. Beyaz sırda kuvars pikinin yanı sıra aegirine ait Raman pikleri ($289, 346, 539 \text{ cm}^{-1}$) mevcuttur. Ayrıca, 635 cm^{-1} dalga boyunda vasat şiddette SnO_2 piki görülmektedir. Kasiterit piki turkuvaz dekor Raman spektrumunda da görülmüştür.

Koyu mavi dekor Raman spektrumuna göre, dekorda kobalt kullanıldığı anlaşılmıştır. 827 cm^{-1} deki Raman bandı kobalt silikata aittir. 995 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik ise barite aittir. Turkuvaz dekor Raman spektrumunda 840 cm^{-1} de görülen pik, dekorda kromit esaslı bir bileşik kullanıldığını göstermektedir. 522 ve 538 cm^{-1} de bulunan ikiz pikler henüz tanımlanamamıştır.

Siyah konturda ise jips pikleriyle ($418, 1009 \text{ cm}^{-1}$) birlikte demir-spinel kromit cevherine ait pik de (670 cm^{-1}) tespit edilmiştir. Kahverengi dekorda görülen pikler, anastas (TiO_2) ve *brookite*' e (TiO_2) aittir.



Şekil 5.70 : S Gold çinisinin Raman spektrumları (XY1-LADIR).

6. İNCELEME SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

Bu bölümde, farklı kimyasal bileşime sahip çini sırlarının Raman spektrumları kıyaslanarak gruplandırılacaktır. Ayrıca, sırların kimyasal bileşimiyle doğrudan ilişkili olan Q_n bileşenleri, gerilme ve bükülme modları ile sırlama sıcaklığına bağlı olarak değişen I_p değerlerinin değişimleri incelenecektir.

Farklı kimyasal bileşime sahip sırların karakteristik Raman sinyali vermesinin yanında, sırların altı dekor boyada kullanılan pigment analizleri de çinileri gruplandırmada ayırt edici bir rol oynayabilir.

6.1 Farklı Bileşime Sahip Sırların Spektrumlarının Sınıflandırılması

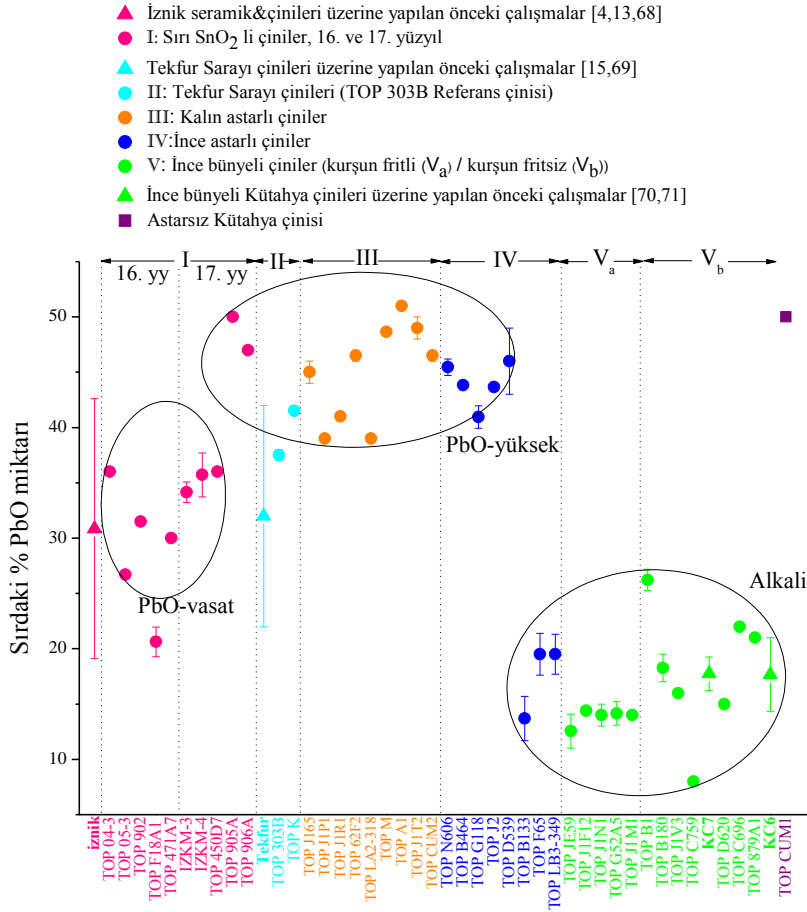
SiO_4 tetrahedronunu oluşturan tetrahedralar, köprü yapan ve yapmayan oksijen atomu sayısına göre, Q_n (n : 0, 1, 2, 3, 4 olmak üzere köprü yapan oksijen atomu sayısı) ifadesi kullanılarak tanımlanmıştır. Bir sırların spektrumunda, Q_n bileşenlerinin yanı sıra pigment veya kristal çökeltilerin oluşturduğu Raman pikleri de bulunmaktadır. Spektrum çözümü sırasında bu pikler sonuçlara etki edeceğinden hesaplamalara katılmaz. SiO_4 yapısına Na, K, Ca, Pb gibi atomların girmesi sadece Si-O bağı ve aralarındaki açılarını değil, iyonik yükünü de değiştirmektedir. Bu da, polimerizasyona ve bağ uzunluğuna etki eder [57].

Silice zengin bir sırlarda, 500 cm^{-1} dalga boyu civarında (bükülme masif bölgesi) daha şiddetli Raman bandı görülürken, kurşun oksitçe zengin bir sırlarda, bunun aksine, 1000 cm^{-1} dalga boyunda (gerilme masif bölgesi) şiddetli Raman bandı görülür [57]. Flaksların ($0,5Na_2O+0,5K_2O+CaO+PbO+...$) ağ yapıcıya ($SiO_2+Al_2O_3$) oranı orta miktarda ise, her iki masif bölge (gerilme ve bükülme) birbirine eş değerde Raman şiddetine sahiptir. Polimerizasyon indisi (I_p), bükülme ve gerilme masif bölgelerinin (A_{500}/A_{1000}) birbirlerine oranlarından hesaplanır. I_p değeri sırlama sıcaklığıyla doğrudan ilişkili olup sıcaklık arttıkça I_p de artmaktadır [57].

Gerilme masif bölgesinde bulunan çift bant Q_2 ve Q_3 bileşenlerine tekabül etmektedir. *Kurşun oksit-alkali* tipteki sırlarda kurşunca zengin ise Q_2 bileşeni daha şiddetli, alkalice zengin ise Q_3 bileşeni daha şiddetlidir. Maksimum gerilme modu en

şiddetli bileşene göre belirlenmektedir. Alkali sırlarda ise, gerilme masif bölgesinde daha dar bant yapısına sahip şiddetli Q₃ bileşeni bulunur. Maksimum bükülme masif bölgesi ise sırdaki alkali miktarı arttıkça yüksek frekanslara doğru kaymaktadır. Sırda CaO fazla ise, 530-580 cm⁻¹ dalga boylarında bir tepecik oluşur. Toplam alkali ve CaO miktarı, bu tepeciğin bulunduğu frekans değerini arttırmaktadır.

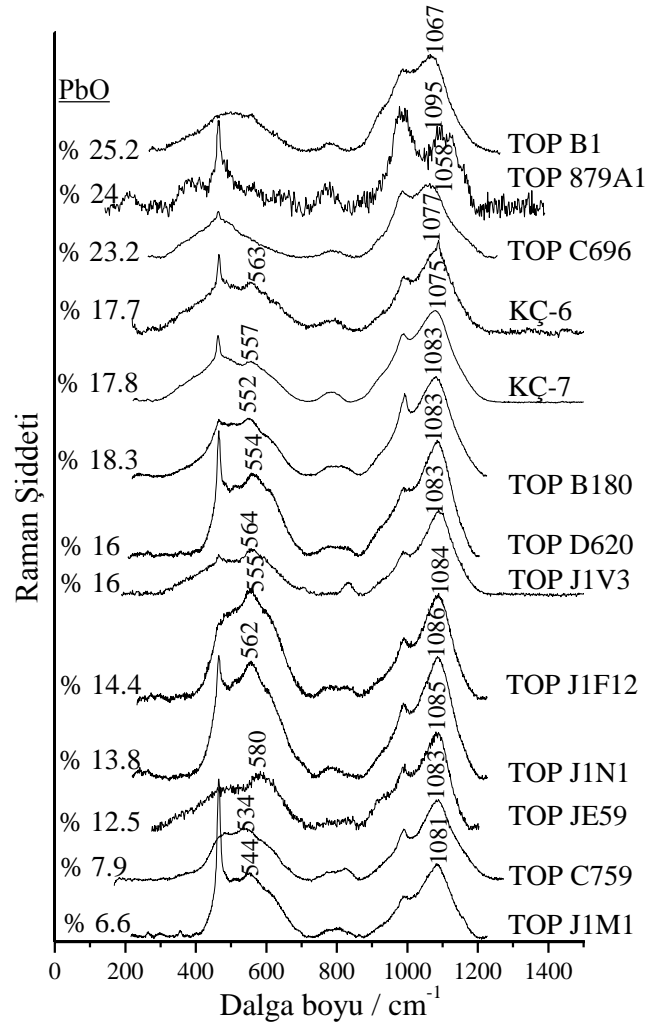
Şekil 6.1' de, Raman analizleri yapılan çinilerin sırlarındaki PbO miktarı toplu olarak gösterilmiş ve ayrıca daha önceki çalışmalara ait sonuçlar grafiğe eklenmiştir. İncelenen çinilerin bünyeleri, *stone-paste* veya kil+kuvars karışımı olup bazılarının bünyesi kaba, bazılarının ince ve pekişmiştir. Ayrıca, ince bünyeli olanların dışında kalanların bir kısmı astarlı ve diğerleri astarsızdır.



Şekil 6.1 : Çini ve seramik örneklerinin sırlarındaki PbO miktarı.

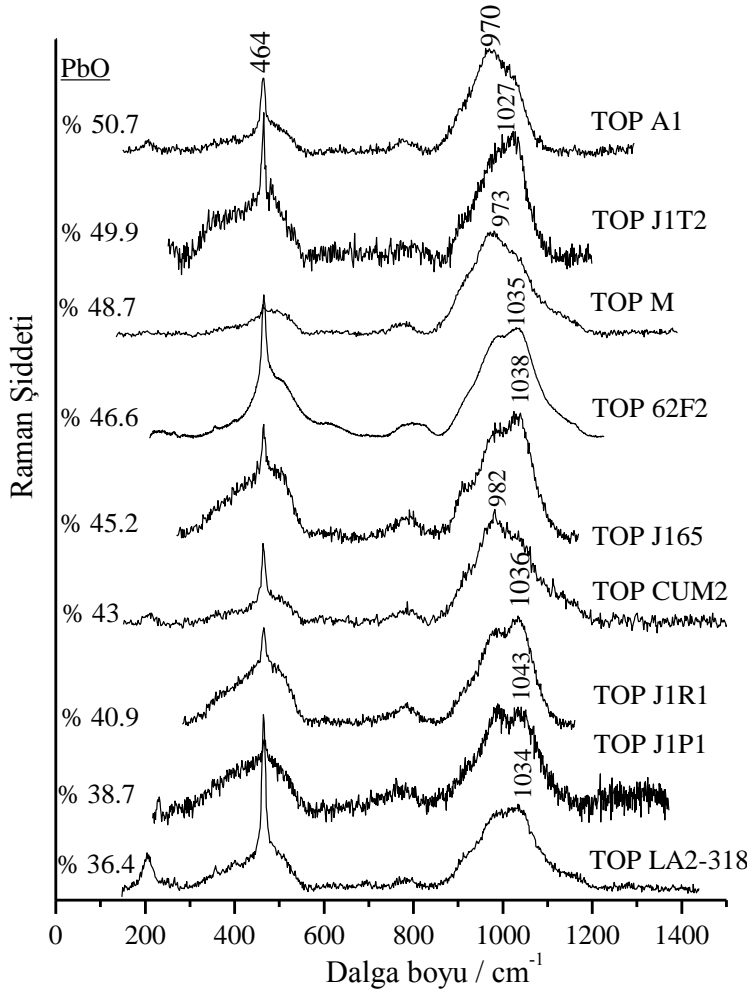
Buna göre; astarsız ince bünyeli numunelerin (TOP B1, TOP 879A1, TOP C696, TOP B180, TOP D620, TOP J1V3, TOP J1F12, TOP J1N1, TOP JE59, TOP C759, TOP J1M1, KÇ-6, KÇ-7) sırlarındaki PbO oranı diğerlerine kıyasla düşük olup kabaca % 6.5-25 bant aralığında yer almaktadır. Astarsız, ince bünyeli çinilerin

Raman spektrumları ise toplu halde Şekil 6.2’de görülmektedir. Bunlardan KÇ-6 ve KÇ-7 çinileri Kütahya olduğu bilinen referans çinilerdir. Grafikte Raman datası, sırdaki PbO miktarına bağlı olarak aşağıdan yukarıya doğru sıralanmıştır. Buna göre, TOP J1M1 numunesinin sırası % 6.6 PbO içerirken TOP B1 numunesinin sırdaki PbO miktarı % 25.2 dir. Grafikten maksimum gerilme modunun 1058-1095 cm^{-1} arasında değiştiği ve artan PbO miktarı ile bant aralığının genişlediği görülmektedir. İnce bünyeli çinilerin sırlarında CaO miktarı % 2-5.5 arasında değişmektedir. CaO miktarının artmasıyla maksimum bükülme modu toplam alkali miktarının da etkisiyle yüksek frekans değerlerine kaymaktadır. Örneğin; sırında % 5.5 CaO içeren TOP D620 numunesinin bükülme modu 554 cm^{-1} de, % 2.1 CaO içeren TOP C759’ un bükülme modu ise 534 cm^{-1} dalga boyundadır. Bu gruptaki çinilerin bazılarında (TOP C759, TOP B180, TOP JE59) Barit saptanmıştır.



Şekil 6.2 : Astarsız ve ince bünyeli çinilerin sırlarında ortalama PbO miktarının Raman spektrumlarına etkisi.

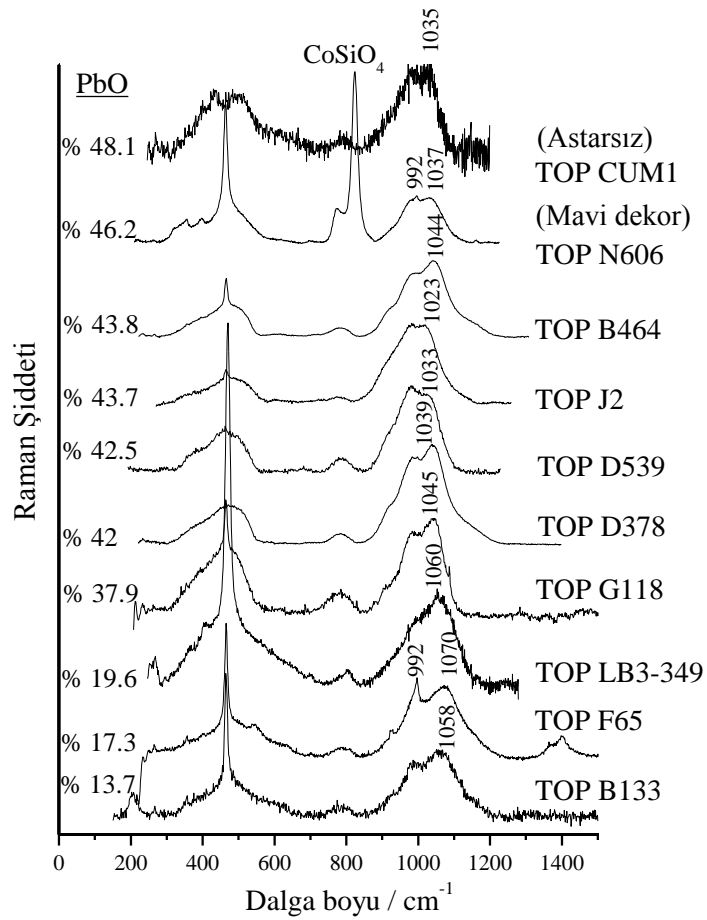
Kil-kuvars bünyeli, kalın astarlı çinilerin (TOP A1, TOP J1T2, TOP M, TOP 62F2, TOP J165, TOP CUM2, TOP J1P1, TOPJ1R1, TOP LA2-318) sırlarında bulunan PbO miktarı % 36-50 bant aralığında değişmektedir. Bu gruptaki numunelerin Raman spektrumları toplu halde Şekil 6.3’ de görülmektedir. Buna göre, kil-kuvars bünyeli astarlı numunelerin sırları *kurşun-alkali* grubundadır. Yüksek PbO (% 50.7) içeren TOP A1 çinisinin Raman spektrumunda maksimum gerilme modu 970 cm^{-1} de yer alırken, daha düşük PbO (% 36.4) içeren TOP LA2-318 çinisinin maksimum gerilme modu 1034 cm^{-1} de oluşmaktadır. Buna göre, sırdaki PbO miktarı azaldıkça maksimum gerilme modu yüksek dalga boylarına, sırdaki PbO miktarı arttıkça da düşük dalga boylarına kaymaktadır.



Şekil 6.3 : Kil-kuvars bünyeli, kalın astarlı çinilerin sırlarındaki PbO miktarının Raman spektrumlarına etkisi.

Kil-kuvars bünyeli, ince astarlı çinilerin (TOP N606, TOP B464, TOP J2, TOP D539, TOP D378, TOP G118, TOP LB3-349, TOP F65, TOP B133) Raman

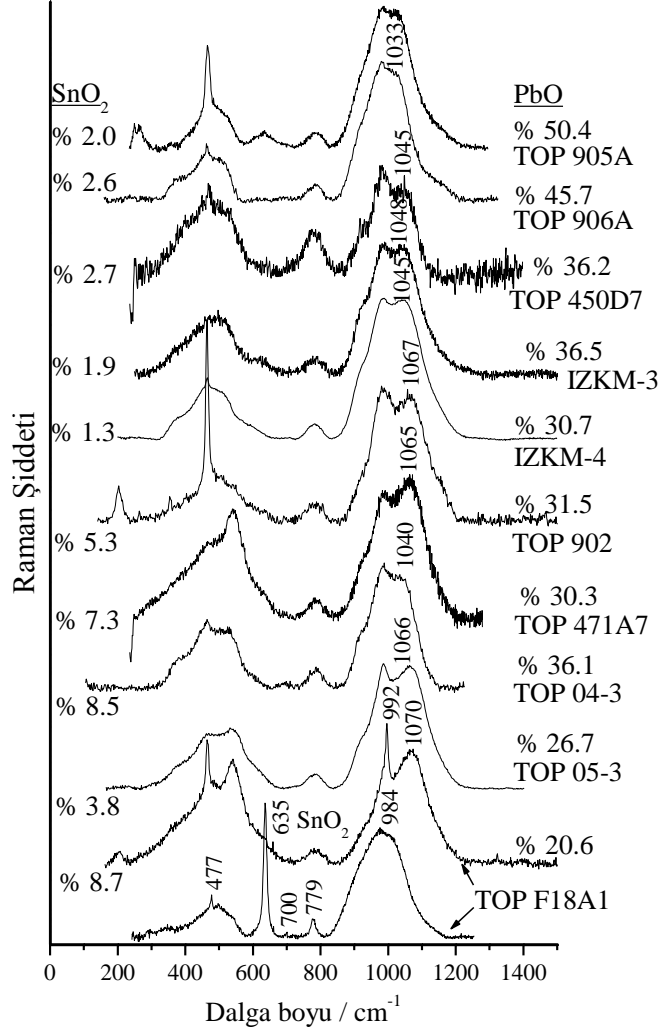
spektrumları ve astarsız, referans Kütahya çinisi olan TOP CUM1 in sırasına ait Raman spektrumu toplu olarak Şekil 6.4’de görülmektedir. Sırında % 46.2 PbO içeren TOP N606 çinisinin maksimum gerilme modu 1037 cm^{-1} de yer alırken % 17.3 PbO içeren TOP F65 çinisinin gerilme modu 1070 cm^{-1} de oluşmuştur. Bu gruptaki numuneler *kurşun-alkali* tipte sıra ait Raman sinyali vermişlerdir. Bu gruptaki çinilerin bazılarında (TOP F65, TOP N606) Barit piki bulunmuştur ki bunların arasında Cumhuriyet dönemi Kütahya çinisi TOP CUM1 de bulunmaktadır. Referans Kütahya çinisinde (TOP CUM1) Barit saptanması, barit saptanan diğer çinilerin de Kütahya olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 6.4 : Kil-kuvars bünyeli, ince astarlı çinilerin sırlarında PbO miktarının Raman spektrumlarına etkisi.

Sırlarında SnO_2 saptanan TOP 906A, TOP 905A, TOP 471A7, TOP 902, TOP 450D7, TOP F18A1, TOP 04-3, TOP05-3, IZKM-3, IZKM-4 çinilerinin sırlarındaki PbO oranı %20-50 bant aralığında yer almaktadır. Bu gruptaki numunelerin Raman spektrumları Şekil 6.5’de görülmektedir. *Kurşun oksit-alkali* tipteki sır sinyallerinin maksimum gerilme modu $1033 - 1070\text{ cm}^{-1}$ arasında değişmektedir. % 50.4 PbO

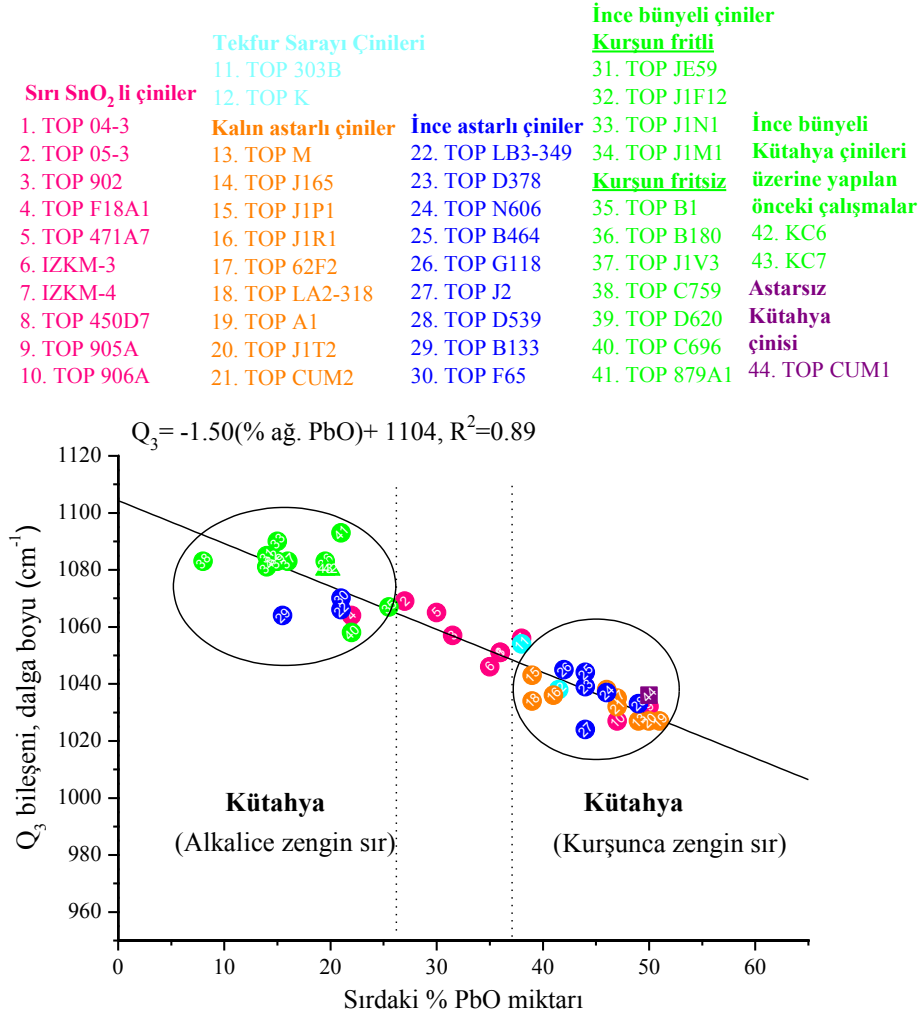
içeren TOP 905A nın maksimum gerilme modu 1033 cm^{-1} dalga boyunda, % 20.6 PbO içeren TOP F18A1 çinisinin gerilme modu ise 1070 cm^{-1} de görülmektedir. TOP F18A1 çinisinin Raman spektrumlarında şiddetli barit (992 cm^{-1}) ve kasiterit piki (635 cm^{-1}) tespit edilmiştir.



Şekil 6.5 : Sırlarında SnO₂ saptanan çinilerin Raman spektrumlarına PbO'nun etkisi.

Çini ve seramik sırlarının Raman spektrumlarından, sırdaki PbO miktarının gerilme modu frekans değeriyle ilişkili olduğu saptanmıştır. Şekil 6.6' da, bu çalışmada incelenen numunelerin sır Raman spektrumlarının çözümlenmesi sonucu bulunan Q₃ parametresi (Çizelge C.1) ile sırdaki % PbO miktarları arasındaki ilişki görülmektedir. Buna göre, sırdaki PbO miktarı arttıkça Q₃ bileşeni düşük frekanslara doğru kaymaktadır. Bazı numunelerin lineer değişime uymaması, analizin renkli dekora dayalı olmasından veya sırnın bünyeye yayınması sonucu hatalı kimyasal

analiz yapılmasından kaynaklanmaktadır. Q_3 parametresi ile % PbO miktarı arasındaki değişimde görülen sapmalar bu nedenle oluşmaktadır. Raman spektrumlarında sadece pigment verisi elde edilen numuneler Şekil 6.6'da yer almamaktadır.

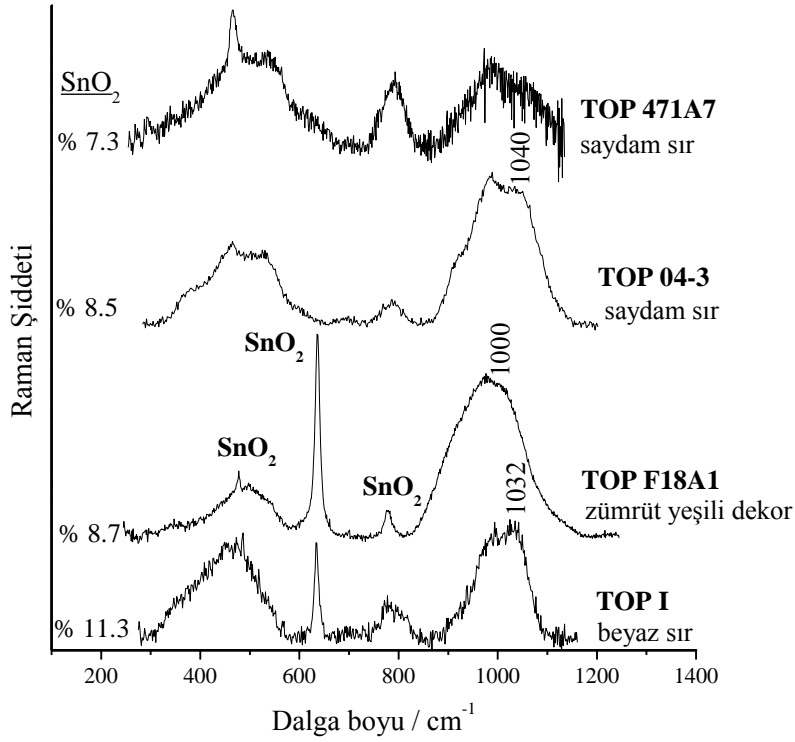


Şekil 6.6 : Sırdaki PbO konsantrasyonu ile Q_3 bileşeni arasındaki ilişki.

6.2 Sırda Kalay Oksidin Raman Spektrumlarına Etkisi

İznik seramik ve çini sırlarında kalay oksidin bulunması önemli bir ayırt edici parametredir. Kalay kurşunla birlikte sırda bulunmaktadır çünkü kurşun olmadan kalay okside dönüşmesi oldukça zordur. Abu'l-Qasım, İslam seramiklerinin üretimiyle ilgili yazdığı reçetesinde kalay ve kurşunun ergitilmeden önce karıştırıldıklarını belirtmiştir [2]. Kalay oksit piki içeren sır ait Raman spektrumlarında gerilme modu düşük frekanstadır. Bu da, kalaylı sırdaki PbO miktarının yüksek olduğunu gösterir. EDS analizlerine göre SnO₂ tespit edilen

sırların Raman spektrumlarında her zaman kalay oksit pikine rastlanmamaktadır. Bu durum, SnO₂ nin sırda tamamen çözüldüğünü gösterir. Sırda çözünmeden asılı kalan SnO₂ kristali üzerinden analiz alındığında SnO₂ ye ait tüm Raman pikleri görülmektedir (Şekil 6.7). Ancak, yerinde analize elverişli mobil Raman spektrometresi ile geniş bir numune yüzeyinde tarama yapılarak sırda çözünmeden asılı kalan SnO₂ saptanabilir.

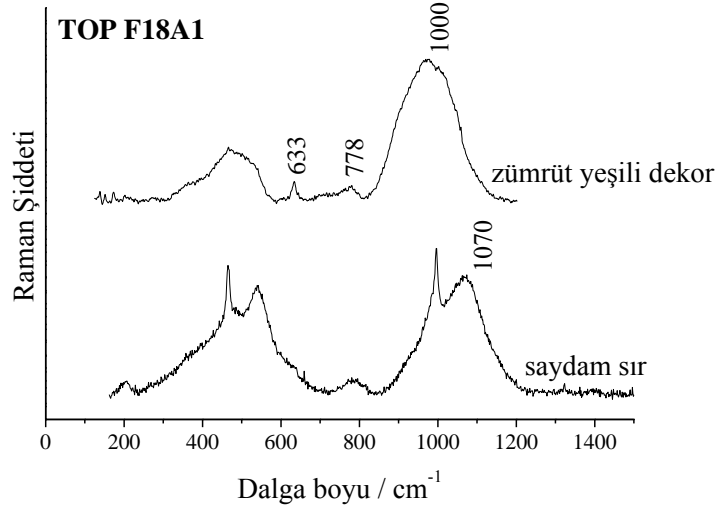


Şekil 6.7 : Sırda SnO₂ içeren çinilerin Raman spektrumları.

Örneğin; TOP 471A7 ve TOP 04-3 çinilerinin saydam sırlarında yüksek miktarda (% 7-8) SnO₂ bulunmasına rağmen Raman spektrumunda 633 cm⁻¹ dalga boyunda kalay okside ait referans piki görülmemiştir. Buradan, kalay oksidin ölçüm yapılan sırda tamamen çözüldüğü anlaşılır. TOP F18A1 çinisinin zümrüt yeşili rengindeki dekoru üzerinden alınan Raman analizinde SnO₂ e ait tüm pikler kaydedilmiştir. TOP F18A1 çinisinin EDS analizlerine göre saydam sırda % 20.6 PbO bulunurken, zümrüt yeşili dekorunda % 52.2 PbO mevcuttur. Şekil 6.8’de TOP F18A1 çinisinin saydam sır ve yeşil dekorlarına ait Raman spektrumları kıyaslanmıştır. Yeşil dekorda sır sinyaliyle birlikte kasiterite ait 635 cm⁻¹ dalga boyunda görülen referans piki kaydedilmiştir. Saydam sır spektrumunda ise SnO₂ piki görülmemiştir. % 20.6 PbO içeren saydam sırda maksimum gerilme modu 1070 cm⁻¹ de, % 52.2 PbO içeren yeşil

dekorda maksimum gerilme modu 1000 cm^{-1} dalga boyundadır. PbO miktarı arttıkça gerilme modunun düşük frekanslara doğru kaydığı saptanmıştır.

Raman spektrumunun kaydedildiği bölgede kalay oksidin bulunması da gerilme modunun düşük frekanslara kaymasına neden olmaktadır. TOP I seramiğinin sırında EDS ile % 31.1 PbO tespit edilmiştir. Vasat miktarda PbO içeren beyaz sırda, gerilme modunun $1050-1060 \text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında oluşması beklenirken SnO_2 içerdiğinden dolayı gerilme modu 1032 cm^{-1} de görülmüştür (Şekil 6.7).



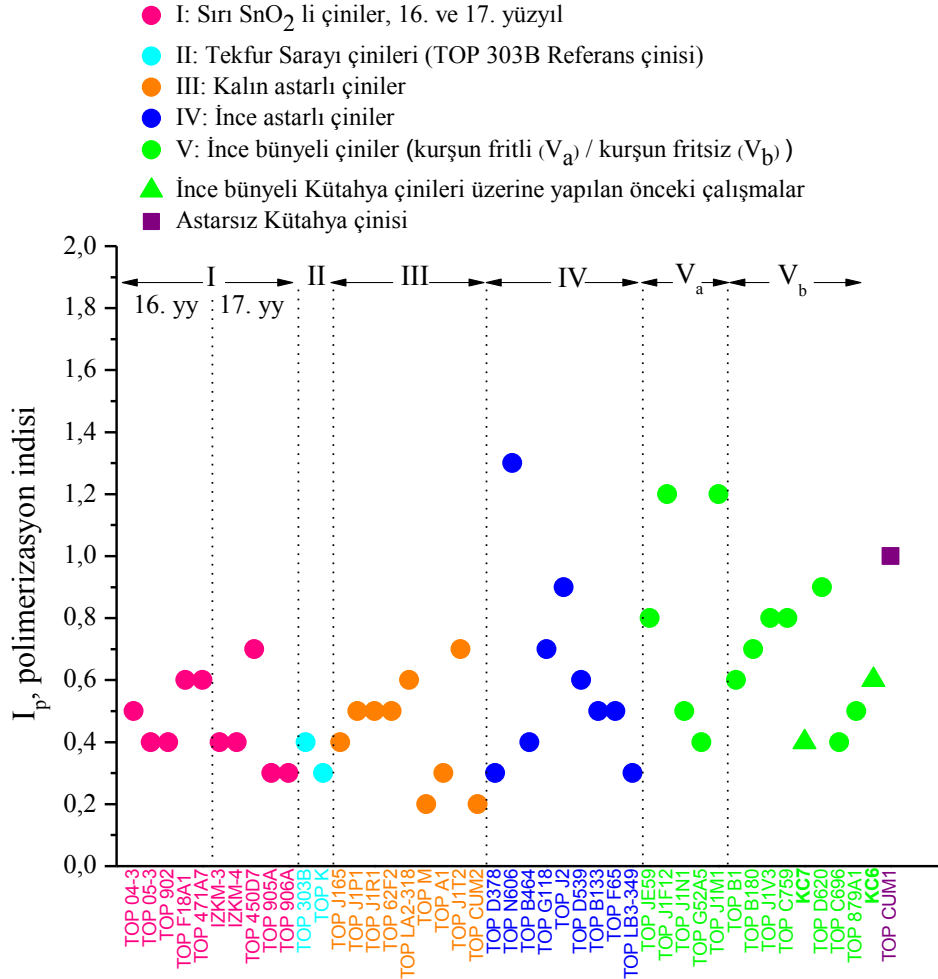
Şekil 6.8 : TOP F18A1 çinisinin yeşil dekor ve saydam sır Raman spektrumu.

Astarlı ve astarsız eski, orijinal çini sırlarında 465 cm^{-1} de kuvars piki görülmektedir. Raman sinyali kaydedilirken sır altı astar katmanından veya bünyeden gelen serbest kuvars kristallerine ait pikler yakalanmaktadır. İznik imitasyonu, Theodore Deck üretimi S 9045 ve S 16577 eserlerinin Raman spektrumlarında kuvars pikinin şiddeti çok düşüktür. Buna göre, orijinal ve imitasyon çini ve seramikleri ayırt etmek mümkün olabilmektedir.

6.3 I_p değerleri

Bükülme modu masif alanının, gerilme modu masif alanına oranından hesaplanan I_p değerleri sırlama sıcaklığını yansıtmaktadırlar. I_p değeri yükseldikçe sırlama sıcaklığı da artmaktadır [57]. Sır, seramik yüzeyine tek veya çift pişirimle uygulanmaktadır. Tek pişirimde, sır fırınlanmamış seramik yüzeyine uygulandıktan sonra pişirilir. Çift pişirimde ise, seramik önce fırınlanır ardından astarlanır ve dekorlanır ve tekrar pişirilir. Bu durumda, ikinci pişirim sıcaklığı daha düşüktür.

Şekil 6.9’da sırası SnO₂ li, ince bünyeli pekişmiş, astarlı ve astarsız kil+kuvars bünyeli numunelerin I_p değerleri görülmektedir. Buna göre, ince bünyeli pekişmiş ve astarsız çinilerin I_p değerlerinin diğerlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Buradan, astarlı numunelerin sırlarının düşük sıcaklıkta, astarsızlarıinki ise daha yüksek sıcaklıklarda fırımlandığı söylenebilir. Dolayısıyla, I_p değerleri aynı zamanda çinilerin tek veya çift pişirim konusunda dolaylı bilgi verebilmektedir.



Şekil 6.9 : Sırlı SnO₂li, ince bünyeli, kalın ve ince astarlı kil+kuvars bünyeli çinilerin ve Tekfur numunelerinin I_p değerleri.

6.4 Dekor Boyalarının Raman Spektrumları

Bu çalışmada incelenen çini ve seramiklerin dekorlarında sırlı altı dekor ile renkli sırlı tekniği uygulanmıştır. İncelenen örneklerin sırlarında veya dekorlarında bulunan sarı, kırmızı, yeşil, mavi, turkuvaz, mor, kahverengi, gri ve siyah renklerin Raman spektrumları kaydedilmiştir. Bazı renklerde farklı pigment karışımlarının kullanıldığı tespit edilmiştir.

6.4.1 Sarı dekorda kullanılan pigmentler

Sarı dekorun uygulandığı çiniler, TOP 879A1, TOP B464, TOP D378, TOP D539, TOP E316B2, TOP F65, TOP F317A1 ve TOP G46 örnekleridir. Raman analizleri sonucunda, sarı dekorda;

- *Napoli Sarısı* ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$),
- *Kurşun-Kalay Sarısı* ($\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$),
- *Massicot Sarısı* (ortorombik PbO)

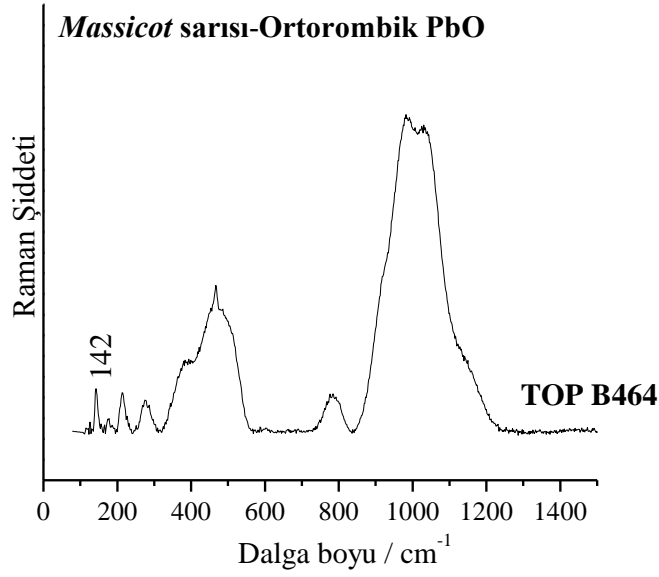
kullanıldığı anlaşılmıştır.

Massicot sadece TOP B464 numunesinde tespit edilmiştir. Sarı dekor Raman spektrumunda *massicot* (ortorombik PbO) piki 142 cm^{-1} de görülmektedir (Şekil 6.10).

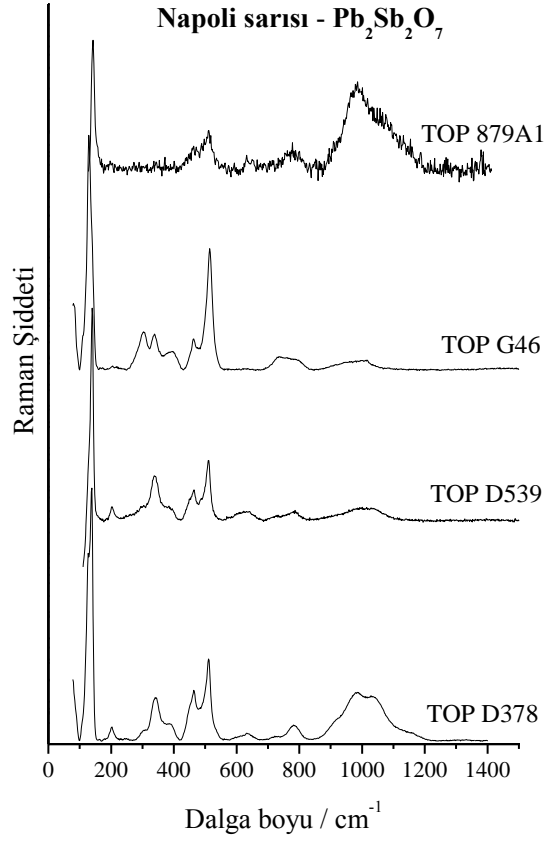
TOP 879A1, TOP D539 ve TOP D378 ve Avrupa orijinli TOP G46 sarı dekorlarında Napoli sarısının kullanıldığı çinilerdir (Şekil 6.11). Literatürde yer alan çalışmalara göre, Napoli sarısına ait Pb-O titreşim modunun bulunduğu frekans, pişme sıcaklığından, Pb:Sb molar oranından ve yapıya dop edilen kalay, çinko gibi oksitli yapılardan etkilenmektedir. Önceden yapılan Raman analizlerinde, çinko dop edilmiş Napoli Sarısında Pb-O modu 140 cm^{-1} de yer alırken, Sn dop edilmiş dekorda Pb-O modu 124 ve 142 cm^{-1} dalga boylarında çift pike sahiptir. Kuvars ile modifiye edilen Napoli sarısında ise Pb-O 132 cm^{-1} de yer almaktadır. Buna göre, TOP G46 çinisinin Raman spektrumunda Pb-O modu 132 cm^{-1} e görüldüğünden sarı dekorda kullanılan $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ pigmentinin kuvars ile modifiye edildiği söylenebilir. Diğer oksitli yapılarla modifiye edilen Napoli sarısında 450 cm^{-1} dolaylarında Raman omuz bölgesi (*shoulder*) saptanırken TOP G46 çinisinde bu bölge 463 cm^{-1} de görülmüştür. Aynı numuneye ait sarı dekor analizinde, diğer spektrumlardan farklı olarak 303 cm^{-1} frekansında da bir başka pik tespit edilmiştir. EDS analizlerine göre, sarı dekorda çok az CdO, ZnO ve As_2O_3 bulunduğundan 303 cm^{-1} deki pikin yapıya katılan diğer oksitlerle ilgili olduğu düşünülmektedir. 330 ve 450 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikler, genellikle kurşun-antimuan sarısına başka oksitlerin katılmasıyla oluşmaktadır. A_{1g} modu olan 510 cm^{-1} deki şiddetli pik ise Napoli Sarısının referans pikidir [72].

TOP F65, TOP E316B2 ve TOP F317A1 çinilerinin sarı dekorunda ise *kurşun kalay sarısı* (Tip II, $\text{PbSn}_{(1-x)}\text{Si}_x\text{O}_3$) kullanılmıştır (Şekil 6.12). TOP E316B2 ve TOP

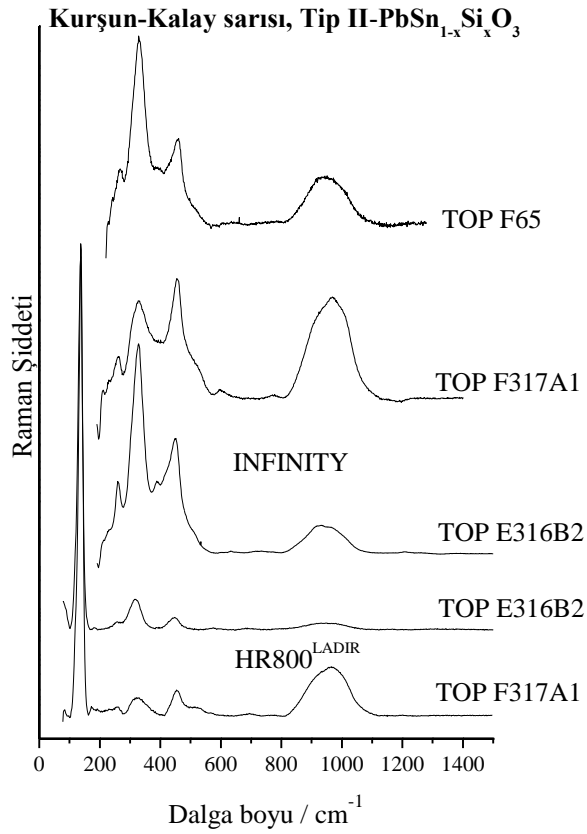
F317A1 çinilerinin analizi HR800^{LADIR} ve Infinity Raman spektrometreleriyle yapılmıştır. Infinity'de bulunan *notch* filtrenin yaşlanması nedeniyle düşük frekanslara inilememiştir. Bu nedenle, analizler HR800 ile tekrarlanmıştır. EDS ile yapılan kimyasal analizlerde, TOP F65 çinisinin sarı dekorunda % 65.3 PbO, % 10.7 SnO₂, TOP E316B2 çinisinde ise % 60.7 PbO ve % 14.2 SnO₂ tespit edilmiştir. Diğer örneğin sarı dekoruna ait analiz sonucu yoktur. Buna göre, sarı dekorların EDS ve Raman analizleri birbirlerini doğrulamaktadırlar.



Şekil 6.10 : TOP B464 çinisinin sarı dekor Raman spektrumu (*Massicot sarısı*).



Şekil 6.11 : Dekorunda *Napoli sarısı* saptanan çiniler.

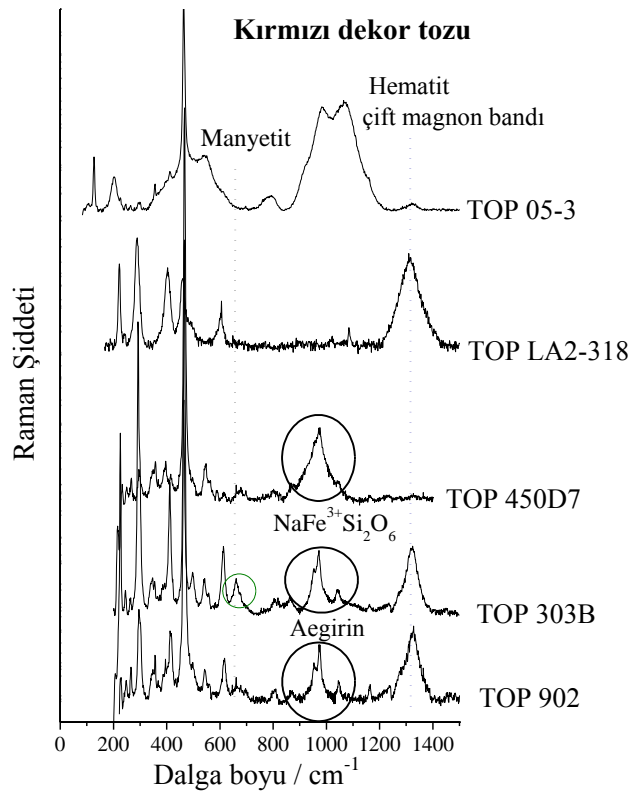


Şekil 6.12 : Dekorunda *Kurşun-Kalay sarısı* saptanan çiniler.

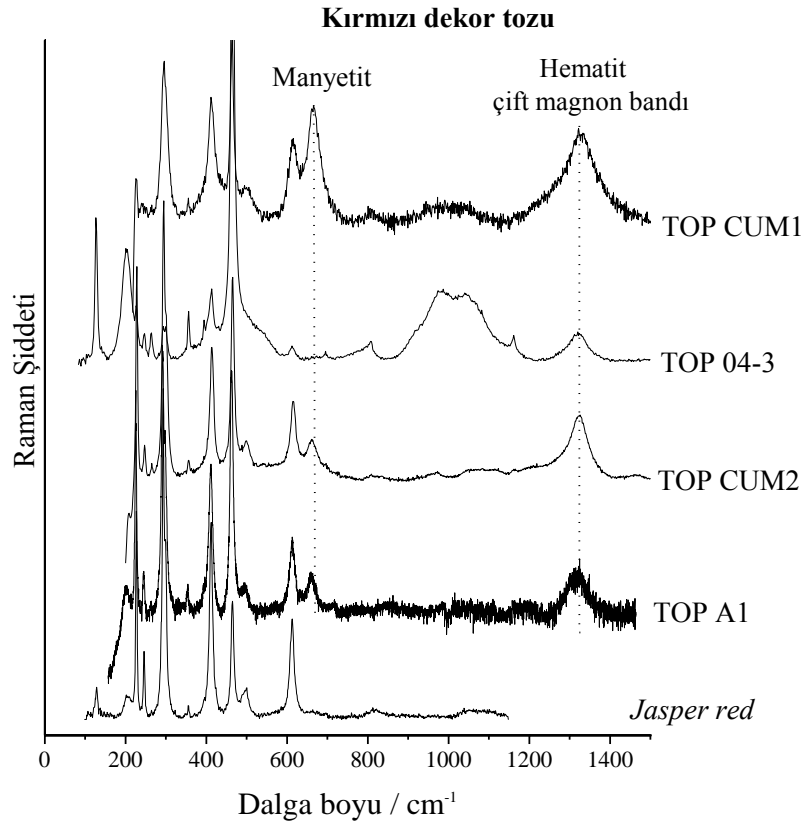
6.4.2 Kırmızı dekorda kullanılan pigmentler

Kırmızı dekor analizleri, sır üzerinden ve sır altı dekor tozu üzerinden alınmıştır. Sır üzerinden kaydedilen Raman spektrumlarında kırmızı renkte kullanılan pigment ile birlikte sır sinyali de tespit edilmiştir. Kırmızı dekor tozundan alınan analizlerde (Şekil 6.13), TOP 450D7, TOP 303B ve TOP 902 çinilerinde, hematit ve kuvars karışımıyla birlikte aegirin ($\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$) saptanmıştır. TOP 450D7 çinisinin kırmızı dekorunda hematitin 1320 cm^{-1} dalga boyu civarında bulunan çift magnon bandı görülememiştir. Pigment ince hematit taneleri içerdiğinde sırda kolayca çözüneceğinden bu bant görülmez.

TOP LA2-318 çinisinin kırmızı dekorunda ise sadece kuvars ve hematit pikleri kaydedilmiştir. TOP CUM1, TOP CUM2 ve TOP A1 çinilerinin kırmızı dekor tozuna ait Raman spektrumları *jasper red* mineralinin referans spektrumu ile karşılaştırıldığında, birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 6.14). Ayrıca, bazı çinilerin kırmızı dekorunda (TOP 303B, TOP A1, TOP CUM1 ve TOP CUM2) manyetit piki de (660 cm^{-1}) tespit edilmiştir. Muhtemelen, manyetit dekor tozunda bulunmakta veya yüksek güçteki lazer ışınması sonucunda hematit manyetite dönüşmektedir.



Şekil 6.13 : Kırmızı dekor tozu (*hematit ve kuvars karışımı*) Raman spektrumları.



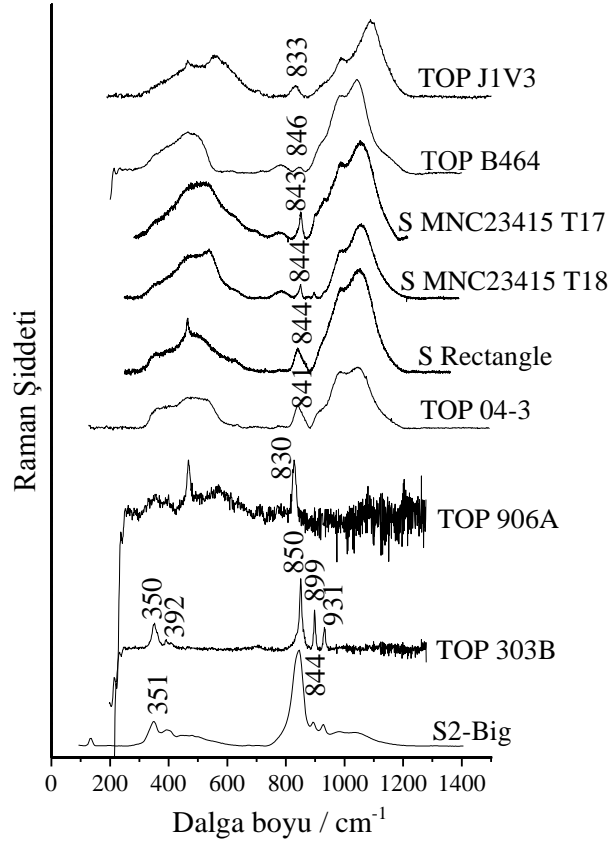
Şekil 6.14 : Kırmızı dekor tozu ve *Jasper red* Raman spektrumları.

6.4.3 Konturlarda kullanılan pigmentler

Bu çalışmada incelenen numunelerin konturları siyah, koyu mavi ve kahverengidir. Kahverengi kontur sadece TOP F18A1 çinisinde görülmüştür. Raman spektrumu, kahverengi konturda *jacobsite* mineralinin $((\text{Mn}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Mg})(\text{Fe}^{+3}, \text{Mn}^{+3})_2\text{O}_4)$ kullanıldığını göstermektedir (Şekil 5.15). Mavi konturda kullanılan kobalt sırda çözüldüğünden Raman spektrumunda sinyal vermemekte ancak kısmen çözünme halinde $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda kobalt silikata ait karakteristik Raman bandı görülmektedir. Siyah kontur analizlerinde ise üç farklı grup tespit edilmiştir. Siyah konturda;

- Kromit esaslı,
- Spinel kromit esaslı (Demir veya Magnezyum)
- Kromit ve spinel kromit karışımı

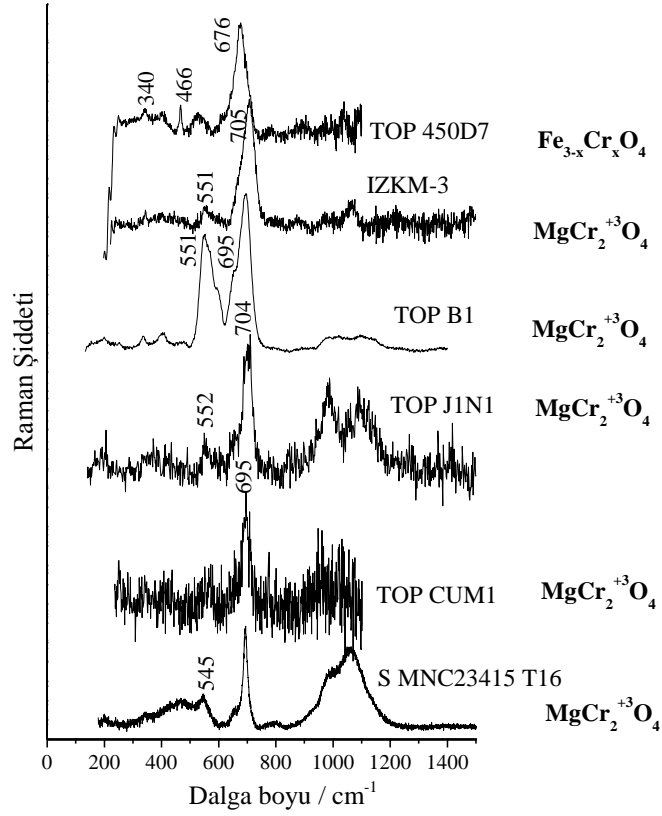
pigmentler kullanılmıştır. Şekil 6.15’de kromit $((\text{Cr}, \text{Fe}_2, \text{Mn})_3\text{O}_4, 830\text{-}850 \text{ cm}^{-1})$ içeren pigmentlerin saptandığı çinilerin kontur Raman spektrumları görülmektedir. Konturunda kromit esaslı pigmentin kullanıldığı çiniler; TOP J1V3, TOP B464, TOP 303B, TOP 04-3, TOP 906A, S MNC23415 T17, T18, S2-Big ve S Rectangle dir.



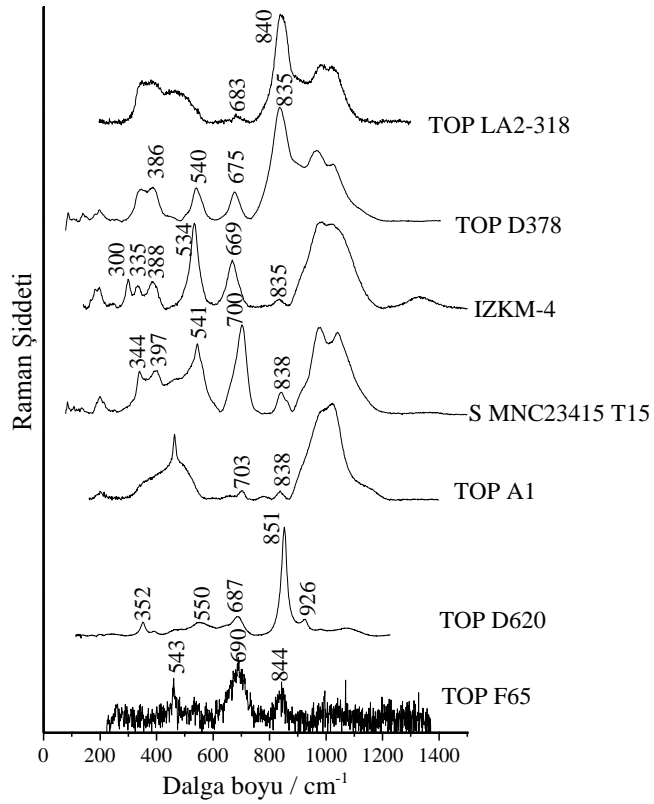
Şekil 6.15 : Konturunda kromit esaslı pigment saptanan numuneler.

Şekil 6.16’da konturunda demir ve magnezyum spinel kromit cevheri saptanmış numuneler yer almaktadır. Sırında SnO₂ içeren, kil+kuvars+frit bünyeli TOP 450D7 çinisinde demir spinel kromit (Fe_{3-x}Cr_xO₄) kullanılmıştır. *Stonepaste* bünyeli İZKM-3, referans İznik çinisi S MNC23415 T16, bünyesi pekişmiş TOP B1, kil+ince+kuvars+frit bünyeli TOP J1N1 ve Cumhuriyet dönemine ait TOP CUM1 çinisinin konturunda magnezyum spinel kromit (MgCr₂⁺³O₄) tespit edilmiştir. TOP B1 çinisinin siyah kontur Raman spektrumunda 551 cm⁻¹ deki pik diğer numunelere göre daha şiddetlidir. Magnezyum spinel kromit cevheriyle birlikte siyah renkte bir başka bileşiğin kullanıldığını işaret eder.

Şekil 6.17’de ise siyah konturunda kromit esaslı pigment ve spinel kromit karışımı saptanan numunelerin Raman spektrumları yer almaktadır. Buna göre, *stonepaste* bünyeli İZKM-4, S MNC23415 T15 ve TOP D378 numunelerinin konturlarında demir spinel kromit ve kromit esaslı pigment karışımı tespit edilmiştir. TOP A1, TOP D620 ve TOP F65 çinilerinin kontur Raman spektrumlarında ise magnezyum spinel ve kromit esaslı pigment karışımına ait pikler görülmektedir.



Şekil 6.16 : Konturunda *spinel kromit* esaslı pigment saptanan numuneler.



Şekil 6.17 : Konturunda *spinel kromit* ve *kromit* esaslı pigment karışımı saptanan numuneler.

7. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında Osmanlı, Avrupa, imitasyon çini ve seramiklerin sırları, dekor boyları SEM-EDS ve mikro-Raman spektroskopisi yöntemleriyle analiz edilmiştir. Örneklerin Raman spektrumları, ilk defa mikro analiz sonuçları ile birlikte değerlendirilmiştir. Bunun sonucunda;

1. Sırdaki kurşun oksit miktarı arttıkça gerilme modu düşük frekanslara, alkali miktarı arttıkça yüksek frekanslara doğru kaymaktadır. Kurşun oksit-alkali sırlarda gerilme masif bölgesinde çift Raman bandı görülürken, alkali sırlarda dar ve tek Raman bandı bulunmaktadır. Sırdaki CaO miktarının artmasıyla maksimum bükülme modu toplam alkali miktarının da etkisiyle yüksek frekans değerlerine ($535-580 \text{ cm}^{-1}$) kaymaktadır. Raman spektrumunda kalay oksit pikinin görülmesi halinde, gerilme modu düşük frekanslara doğru kaymaktadır.
2. Yüksek ve düşük PbO'lu sırlarda gerilme bandının $970-1096 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında yer değiştirdiği,
3. Q_3 değerleri ile sırdaki PbO miktarı arasındaki ilişkinin lineer olduğu saptanmıştır. Böylelikle, çini ve seramiklerin mobil-Raman spektroskopisi ile yerinde analizleri yapıldığında, Raman spektrumları çözümlenerek Q_3 gerilme bileşeni hesaplanır ve buradan kimyasal analiz yapılmadan sırdaki % PbO miktarı bulunur. % PbO değişimi, numunenin üretim yeri hakkında bilgi vermektedir.
4. I_p değerleri sırlama teknolojisini yansıtmaktadır. Düşük veya yüksek I_p değerinin, dolaylı olarak seramiğin çift veya tek pişirimde üretildiğini belirtebileceği görülmüştür.
5. Kalaylı sırlarda SnO_2 piki, kasiterit partiküllerinin sırda asılı olması halinde saptanabilmektedir. Dolayısıyla, geniş numune yüzeylerinin Raman spektroskopisi ile taranması halinde kalaylı sırların Raman spektrumunda SnO_2 nin saptanması mümkündür. Mobil Raman spektroskopisi ile yerinde analiz yapılması bu bakımdan da avantaj sağlar.

6. Bazı Osmanlı çinilerinin Raman ve/veya EDS analizlerinde, daha önceki çalışmalarda rastlanılmayan az miktarda Barit saptanmıştır.

7. Sır altı dekorda kullanılan pigmentler;

- Sarı dekor için, Massicot sarısı (ortorombik PbO), Napoli sarısı ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$), Kurşun-Kalay sarısı (Tip II, $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$),
- Kırmızı dekor için, Jasper red ve hematit+kuvars karışımı,
- Siyah kontur için, kromit ($(\text{Cr},\text{Fe}_2,\text{Mn})_3\text{O}_4$), spinel kromit ($\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, $\text{MgCr}_2^{+3}\text{O}_4$), kromit ve spinel kromit karışımı, ve mangan oksit,
- Kahverengi kontur için, Jacobsite minerali, $((\text{Mn}^{+2},\text{Fe}^{+2},\text{Mg})(\text{Fe}^{+3},\text{Mn}^{+3})_2\text{O}_4)$,
- Koyu mavi kontur ve mavi dekor için, kobalt bileşiği

olarak saptanmıştır.

8. Yeşil lazer (514 ve 532 nm) uyarıcı ile çalışan Raman spektrometrelerinin, seramik sırlarının Raman analizinde daha başarılı olduğu görülmüştür. Pigment tayininde ise hem yeşil ve hem de kırmızı (633 nm) lazerin kullanılması uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Rhodes, D.**, 1966. *Clay and Glazes for the Potter*, Chilton Books, Philadelphia.
- [2] **Geçkinli, A. E.**, 2005. İslam seramikleri sır teknolojisinin tarihsel gelişimi, *SERES 2005 III. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye Sır ve Boya Semineri*, Eskişehir, Ekim 17-19, 41-52.
- [3] **Sentance, B.**, 2004. *Ceramics A World Guide to Traditional Techniques*, Thames and Hudson Ltd., London.
- [4] **Tite, M. S., Freestone, I., Mason, R., Molera, J., Vendrell-Saz, M., and Wood, N.**, 1998. Lead glazes in antiquity-Methods of production and reasons for use, *Archaeometry*, **40**, no. 2, 241-260.
- [5] **Tite, M. S., and Bimson, M.**, 1989. Glazed steatite: An investigation of the methods of glazing used in ancient Egypt, *World Archaeology*, **21**, No. 1 Ceramic Technology, 87-100.
- [6] **Mason, R. B., and Tite, M. S.**, 1997. The beginnings of tin-opacification of pottery glazes, *Archaeometry*, **39**, no. 1, 41-58.
- [7] **Pasinli, A., ve Pasinli, S.**, 2010. Çinili Köşk Müzesi Türk çini ve seramikleri, *snt Sanat Dergisi*, **6**, 10-15.
- [8] **Geçkinli, A. E.**, 2010. Arkeoseramik ders notları.
- [9] **Yetkin, Ş.**, 1986. *Anadolu'da Türk Çini Sanatının Gelişmesi*, İstanbul Üniversitesi Edebiyat Fakültesi Yayınları, **1631**, İstanbul.
- [10] **Öney, G., Çobanlı, Z.**, 2007. *Anadolu'da Türk Devri Çini ve Seramik Sanatı*, Kültür ve Turizm Bakanlığı, Kütüphaneler ve Yayımlar Genel Müdürlüğü, İstanbul.
- [11] **Bilgi, H.**, 2009. *İznik Çini ve Seramikleri*, Vehbi Koç Vakfı Sadberk Hanım Müzesi, İstanbul.
- [12] **Denny, W. B.**, 2004. *Iznik La Céramique Turque et L'Art Ottoman*, Citadelles and Mazenod, France.
- [13] **Paynter, S., Okyar, F., Wolf, S., and Tite, M. S.**, 2004. The production technology of Iznik pottery-A reassessment, *Archaeometry*, **46**, no. 3, 421-437.
- [14] **Altun, A. (eds)**, 1997-1999. *Osmanlıda Çini ve Seramik Öyküsü*, İstanbul Menkul Kıymetler Borsası, İstanbul.
- [15] **Geçkinli, A. E.**, 2000. Tekfur Sarayı seramik buluntularının karakterizasyonu, 22. Uluslararası Kazı Araştırma ve Arkeometri Sempozyumu, İzmir.
- [16] **Hancock, R. G. V.**, 2000. Elemental analysis, in *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, Chemical Analysis, **155**, p. 11-19, Eds. Ciliberto, E., and Spoto, G., John Wiley & Sons, Inc, USA.

- [17] **Henderson, J.**, 2000. *The Science and Archaeology of Materials*, Routledge, Taylor and Francis Group, London and New York.
- [18] **Ambers, J., and Freestone, I. C.**, 2005. Introduction, in *The Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, RSC Analytical Spectroscopy Monographs, p. 3-15, Eds. Edwards, H. G. M., and Chalmers, J. M., The Royal Society of Chemistry Publications, Cambridge.
- [19] **Young, S. M. M., and Pollard, A. M.**, 2000. Atomic spectroscopy and spectrometry, in *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, Chemical Analysis, **155**, p. 21-46, Eds. Ciliberto, E., and Spoto, G., John Wiley & Sons, Inc, USA.
- [20] **Moens, L., Bohlen, A. V., and Vandenabeele, P.**, 2000. X-ray fluorescence, in *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, Chemical Analysis, **155**, p. 55-77, Eds. Ciliberto, E., and Spoto, G., John Wiley & Sons, Inc, USA.
- [21] **Spoto, G.**, 2000. Molecular and structural analysis, in *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, Chemical Analysis, **155**, p. 167-172, Eds. Ciliberto, E., and Spoto, G., John Wiley & Sons, Inc, USA.
- [22] **Vandenabeele, P., and Edwards, H. G. M.**, 2005. Overview: Raman Spectroscopy of Artefacts, in *The Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, RSC Analytical Spectroscopy Monographs, p. 169-176, Eds. Edwards, H. G. M., and Chalmers, J. M., The Royal Society of Chemistry Publications, Cambridge.
- [23] **Edwards, H. G. M., and Chalmers, J. M.**, 2005. Practical Raman Spectroscopy and Complementary Techniques, in *The Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, RSC Analytical Spectroscopy Monographs, p. 41-64, Eds. Edwards, H. G. M., and Chalmers, J. M., The Royal Society of Chemistry Publications, Cambridge.
- [24] **Kılıç, E., Köseoğlu, F., and Yılmaz, H.**, 2000. Raman Spektroskopisi, in *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Bilim Yayıncılık, p. 429-444, Eds. Skoog D. A., Holler F. J. and Nieman T. A., Saunders College Publishing, USA.
- [25] **Colomban, Ph., and Treppo, F.**, 2001. Identification and differentiation of ancient and modern European porcelains by Raman macro- and micro-spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, **32**, 93-102.
- [26] **Colomban, Ph., Sagon, G., and Faurel, X.**, 2001. Differentiation of antique ceramics from the Raman spectra of their coloured glazes and paintings, *Journal of Raman Spectroscopy*, **32**, 351-360.
- [27] **Colomban, Ph.**, 2004. Secrets retrouvés du lustre Abbaside, *Revue Céramique et Verre*, **139**, 13-20.
- [28] **Colomban, Ph., Sagon, G., Huy, L. Q., Liem, N. Q., and Mazerolles, L.**, 2004. Vietnamese (15th century) blue-and-white Tam Thai and lustre porcelains/stonewares: Glaze composition and decoration techniques, *Archaeometry*, **46**, no. 1, 125-136.

- [29] **Colomban, Ph., Milande, V., and Lucas, H.**, 2004. On-site Raman analysis of Medici porcelain, *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**, 68-72.
- [30] **Colomban, Ph., Milande, V., and le Bihan, L.**, 2004. On-site Raman analysis of Iznik pottery glazes and pigments, *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**, 527-535.
- [31] **Colomban, Ph., de Laveaucoupet, R., and Milande, V.**, 2005. On-site Raman spectroscopic analysis of Kütahya fritwares, *Journal of Raman Spectroscopy*, **36**, 857-863.
- [32] **Colomban, Ph., and Milande, V.**, 2006. On-site Raman analysis of the earliest known Meissen porcelain and stoneware, *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, 606-613.
- [33] **Tanevska, V., Colomban, Ph., Minceva-Sukarova, B., and Grupce, O.**, 2009. Characterization of pottery from the Republic of Macedonia I: Raman analyses of Byzantine glazed pottery excavated from Prilep and Skopje (12th-14th century), *Journal of Raman Spectroscopy*, **40**, 1240-1248.
- [34] **Colomban, Ph.**, 2005. Case study: Glasses, glazes and ceramics – Recognition of ancient technology from the Raman spectra, in *The Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, RSC Analytical Spectroscopy Monographs, p. 192-205, Eds. Edwards, H. G. M., and Chalmers, J. M., The Royal Society of Chemistry Publications, Cambridge.
- [35] **Hess, C.**, 2006-2007. Raman spectroscopy: Basic principles and applications. Retrieved December 22, 2010.
http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/departement/pages/teaching/pages/teaching__wintersemester__2006_2007/hess_raman_spectroscopy_101106.pdf
- [36] **Smith, G. D., and Clark, R. J. H.**, 2004. Raman microscopy in archaeological science, *Journal of Archaeological Science*, **31**, 1137-1160.
- [37] **MiPlaza Philips**, 2008. Raman Spectroscopy. Retrieved December 2010. <http://www.research.philips.com/technologies/projects/matanalysis/downloads/10-ramantn.pdf>
- [38] **Horiba**, Raman Tutorial: Raman Instrumentation. Retrieved December 2010. <http://www.horiba.com/scientific/products/raman-spectroscopy/tutorial-faqs/raman-tutorial/raman-instrumentation/>
- [39] **Griffith, W.P.**, 1975. Survey of published data on the Raman spectra of minerals, in *Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals*, Clarence K. Jr., Academic Press, 310.
- [40] **Bouchard, M., and Smith, D.C.**, 2005. Database of 74 Raman spectra of standard minerals of relevance to metal corrosion, stained glass or Prehistoric rock art, in *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, Edwards H.G.M., Chalmers J.M. (ed.). Royal Society of Chemistry, 429.

- [41] **Downs, R. T.**, 2006. The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals, in *Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan*, O03-13.
- [42] **Société Française de Minéralogie et de Cristallographie**, Minerals and chemicals: A combined database from the Société Française de Minéralogie et de Cristallographie. Retrieved December 2010. <http://www.obs.univ-bpclermont.fr/sfmc/ramandb2/index.html>
- [43] **National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)**, RASMIN Project, Raman Spectra Database of Minerals and Inorganic Materials. Retrieved December 2010. http://riodb.ibase.aist.go.jp/rasmin/E_index_list.html
- [44] **Physics Department of the University of Parma**, Mineral Raman DataBase, Italy, Retrieved December 2010. <http://www.fis.unipr.it/phevix/ramandb.php>
- [45] **Burgio, L., and Clark, R. J. H.**, 2001. Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **57**, No. 7, pp. 1491-1521.
- [46] **Laboratoire de Sciences de la Terre**, Handbook of Raman Spectra. ENS-Lyon (France). Retrieved December 2010. http://www.ens-lyon.fr/LST/Raman/search_panel.php?refer=index.php
- [47] **Geofluids Laboratory**, Dipartimento di Scienze della Terra, Siena, Raman Spectra Database. Retrieved December 2010. http://www.dst.unisi.it/geofluids/raman/spectrum_frame.htm
- [48] **Geçkinli, A. E.**, 2008. Seramik Sırları Ders Notları.
- [49] **Zoltai, T.**, 1960. Classification of silicates and other minerals with tetrahedral structures, *The American Mineralogist*, **45**, 960-973.
- [50] **McMillan, P.**, 1984. A Raman spectroscopic study of glasses in the system CaO-MgO-SiO₂, *The American Mineralogist*, **69**, 645-659.
- [51] **Tournie, A.**, 2009. Analyse Raman sur site de verres et vitraux anciens: modélisation, procédure, lixiviation et caractérisation, Doktora Tezi, Université Pierre et Marie Curie.
- [52] **Liebau, F.**, 1985. *Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding, and Classification*, Springer-Verlag, Berlin.
- [53] **Hayden, H. W., Moffat, W. G., and Wulff, J.**, 1993. *Malzemelerin Yapı ve Özellikleri Cilt I Mekanik Özellikler*, çev. Onaran, K., ve Erman, B., İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- [54] **Poulet, H., and Mathieu, J. P.**, 1976. *Vibration Spectra and Symmetry of Crystals*, çev. Simievic, A., Gordon and Breach, Science Publishers Ltd., New York.

- [55] **Ricciardi, P.**, 2006-2007. Raman Spectroscopy for the non destructive characterization of ancient pottery, porcelains and mosaic glasses, Doktora Tezi, Universita Degli Studi di Firenze.
- [56] **McIntosh, C., Toulouse, J., and Tick, P.**, 1997. The Boson peak in alkali silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **222**, 335-341.
- [57] **Colomban, Ph.**, 2003. Polymerization degree and Raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic enamels and mosaics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **323**, 180-187.
- [58] **Colomban, Ph., Liem, N. Q., Sagon, G., Tinh, H. X., and Hoanh, T. B.**, 2003. Microstructure, composition and processing of 15th century Vietnamese porcelains and celadons, *Journal of Cultural Heritage*, **4**, 187-197.
- [59] **Colomban, Ph.**, 2003. Analyse sans contact des céramiques anciennes par diffusion Raman, *L'actualité Chimique*, **261**, 12-17.
- [60] **Simsek, G., Colomban, Ph., and Milande, V.**, 2010. Tentative differentiation between Iznik tiles and copies with Raman spectroscopy using both laboratory and portable instruments, *Journal of Raman Spectroscopy*, **41**, 529-536.
- [61] **Colomban, Ph.**, 2004. Raman spectrometry, a unique tool to analyze and classify ancient ceramics and glasses, *Applied Physics A Materials Science & Processing*, **79**, 167-170.
- [62] **Colomban, Ph., Tournie, A., and Bellot-Gurlet, L.**, 2006. Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide, *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, No. 8, 841-852.
- [63] **Yenişehirlioğlu, F.**, 2010. Kişisel görüşme.
- [64] **Spectral ID**, 2000. *Jasper red Raman spectrum*, Galactic Industries Corp.
- [65] **Rosi, F., Manuali, V., Miliani C., Brunetti, B.G., Sgamellotti, A., Grygar, T., and Hradil, D.**, 2009. Raman scattering features of lead pyroantimonate compounds. Part I: XRD and Raman characterization of $Pb_2Sb_2O_7$ doped with tin and zinc, *Journal of Raman Spectroscopy*, **40**, 107-111.
- [66] **Clark, R.J.H., and Curri, M.L.**, 1998. The identification by Raman microscopy and X-ray diffraction of iron-oxide pigments and of the red pigments found on Italian pottery fragments, *Journal of Molecular Structure*, **440**, 105-111.
- [67] **Pereira, M., de Lacerda-Aroso, T., Gomes, M.J.M., Mata, A., Alves, L.C., and Colomban, Ph.**, 2009. Ancient Portuguese Ceramic Wall Tiles (“Azulejos”): Characterization of the glaze and ceramic pigments, *Journal of Nano Research*, **8**, 79-88.
- [68] **Okyar, F.**, 1995. İznik Keramiklerinin Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [69] **Geçkinli, A. E.**, 2001. Tekfur Sarayı Seramik Buluntularının Karakterizasyonu, 23. Uluslararası Kazı Araştırma ve Arkeometri Sempozyumu, Ankara.
- [70] **Tişkaya, Z.**, 2001. 18. yy. Galata Surp Krikor Lusavoriç Kilisesi Çinileri, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Sanat Tarihi Bölümü, Ankara.
- [71] **Geçkinli, A. E.**, 2010. Kişisel görüşme.
- [72] **Rosi, F., Manuali, V., Grygar, T., Bezdicka, P., Brunetti, B.G., Sgamellotti, A., Burgio, L., Seccaroni, C., and Miliani, C.**, 2011. Raman scattering features of lead pyroantimonate compounds: implication for the non-invasive identification of yellow pigments on ancient ceramics. Part II. *In situ* characterisation of Renaissance plates by portable micro-Raman and XRF studies, *Journal of Raman Spectroscopy*, **42**, No.3, 407-414.

EKLER

EK A : Raman spektrumlarının çözümlenmesi

EK B : Bu çalışmada incelenen çini ve seramikler

EK C : Topkapı Sarayı depolarındaki çini ve seramiklerin ve referans çinilerin
Raman parametreleri

EK A

Raman Spektrumlarının Çözümlemesi

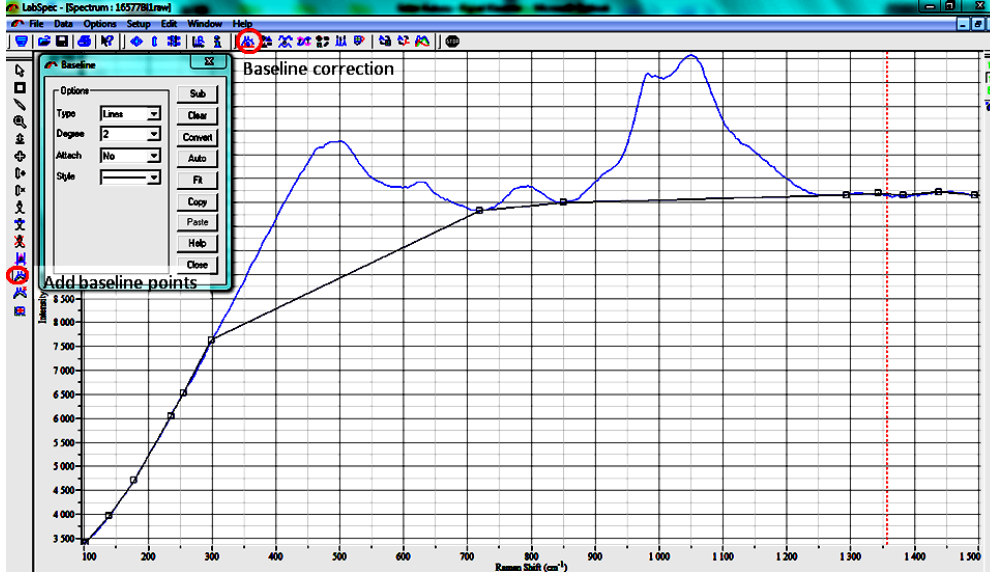
Bu bölümde, sırayına ait Raman spektrumunun LabSpec programıyla düz bir temel eksene oturtulması (*baseline subtraction*) ve ardından Q_n bileşenlerinin çıkarımı anlatılacaktır. Raman spektrumunun ayrıştırılması, Origin veri analizi ve grafik programının *Peak Fitting* modülü ile yapılır. Böylelikle gerilme ve burulma modlarına ait masif bölgelerin alanları hesaplanır ve birbirlerine oranından polimerizasyon indis değeri bulunur.

Birinci aşama: Raman spektrumlarının temellendirilmesi

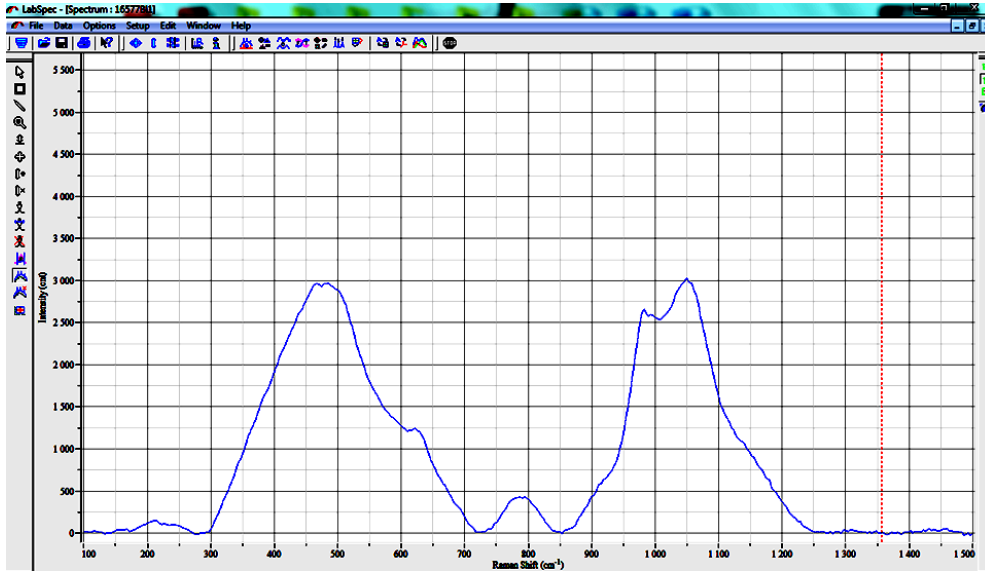
Raman spektrumunda yer alan masif bölgeleri çözümleyebilmek için spektrumun öncelikle LabSpec (Versiyon 5, Dilor, Fransa) yazılım programıyla işlenmesi gerekir. Amaç, spektrumun kalitesini bozan parazit ve gürültü piklerini kaldırmak, flüoresan etkiden dolayı bozulan spektrumu düzeltmek ve Bozon pikini spektrumdan çıkarmaktır. Spektrumu çözümleyebilmek ve doğru Q_n bileşenlerini elde edebilmek için masif bölgelerin kusursuz olması gerekmektedir.

- Raman çekimi sırasında *Dilor* (*.ms0), *LabSpec* (*.tsf) veya *Text* (*.txt) formatında kaydedilen ve işlenmesi istenilen spektrum LabSpec programı üzerinde açılır.
- Solda, alttan üçüncü *baseline* noktası ekleme ikonuna tıklanarak spektrumun masif bölgelerine denk gelecek şekilde minimal noktaları (~ 300, 700, 850, 1300 cm^{-1}) işaretlenir. Örnekteki (Şekil A.1) spektrumda 300 cm^{-1} dalga boyu altında herhangi bir Raman verisi bulunmadığından o bölgeyi de düzeltmek için *baseline* noktaları konur. *Baseline* noktaları ikonunun hemen altında yer alan ikonla istenmeyen veya yanlışlıkla eklenen *baseline* noktaları kaldırılabilir.
- Baseline* noktaları konduktan sonra üst sekmede yer alan “*baseline correction*” ikonuna tıklanır ve Şekil A.1’de görülen *Baseline* kutusu açılır. Burada *baseline* türü olarak *Line* seçili olmalıdır. *Baseline* işlemini gerçekleştirmek için “*Sub*” ikonuna basılır. Ardından “*Clear*” opsiyonu ile grafik üzerinde

görülen *baseline* segment çizgisi kaldırılır. Raman spektrumun *baseline* yapılmış hali Şekil A.2'de gösterilmiştir.



Şekil A.1 : *Baseline* işlemi yapılacak olan ham Raman spektrumu.

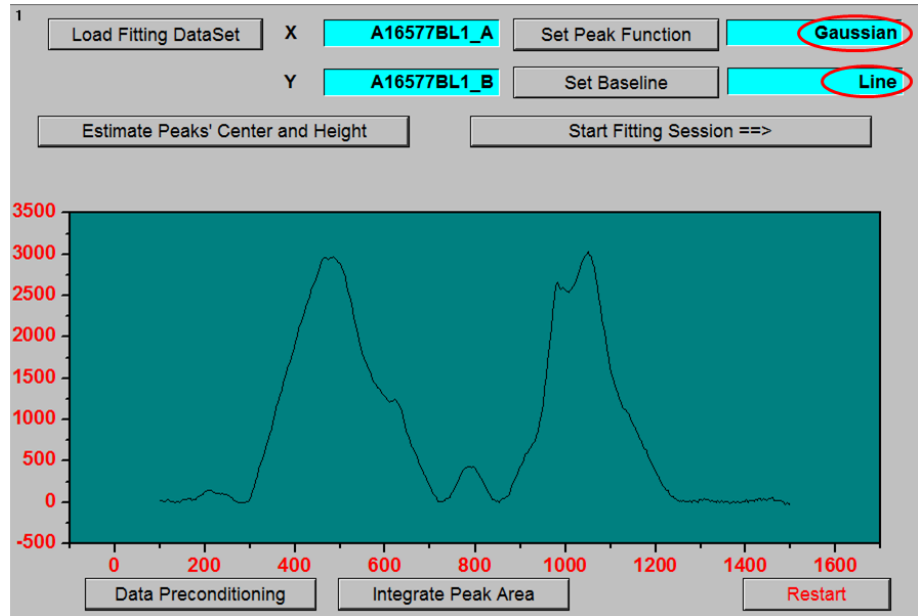


Şekil A.2 : *Baseline* işleminden sonra Raman spektrumu.

İkinci aşama: Raman spektrumlarının ayrıştırılması

Q_n bileşenlerini ve gerilme ve burulma masif bölgelerini tespit etmek için Raman spektrumunun ayrıştırılması gerekir. Bu işlem, Microcal Origin Versiyon 6 programının *Peak Fitting* modülü ile yapılır. İşlenecek olan spektrum, ana menüde “dosya” başlığı altında bulunan “*import as Single ASCII*” seçeneğiyle Origin çalışma sayfasına taşınır. x- eksenı dalga boyunu (cm^{-1}), y- eksenı de Raman şiddetini gösterir. Veriler x- ve y- eksenlerine taşındıktan sonra y eksenindeki tüm değerler seçilerek *Peak Fitting* ikonuna tıklanır.

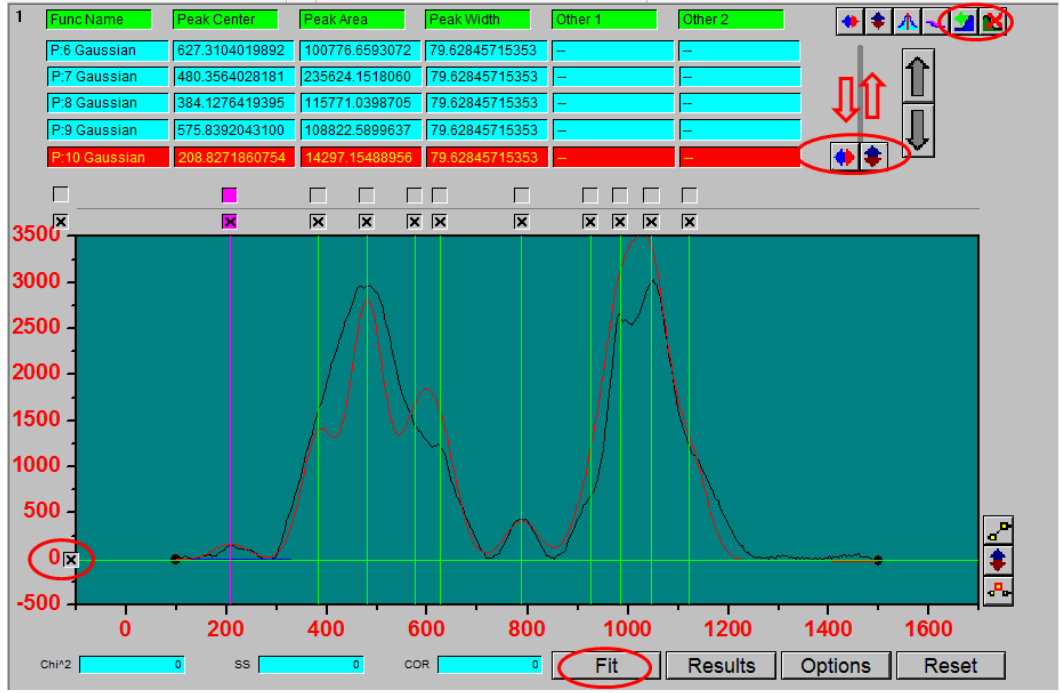
Ekranda açılan ikinci pencerede (Şekil A.3) Raman grafiği yer almaktadır. “*Set Baseline*” penceresinde *Line* seçili olmalıdır. Pik fonksiyonu olarak, amorf malzemeler için *Gaussian*, kristaller için *Lorentzian* çizgi şekli seçilir. Amorf yapıdaki sıvı inceleneceği için her zaman *Gaussian* seçili olmalıdır. “*Estimate Peaks' Center and Height*” opsiyonuyla spektrum üzerinde istenen frekanslarda ayrıştırma (*dekompozisyon*) çizgileri çizilir. Özellikle gerilme (veya uzama) masif bölgesi için önceden yapılmış “*peak fitting*” çalışmalarından ve Q_n modelinde olması gereken dalga boyu değerlerinden (Çizelge C.1) yararlanılır. İşaretlemeler yapıldıktan sonra “*Start Fitting Session*” tıklanarak işlem başlatılır.



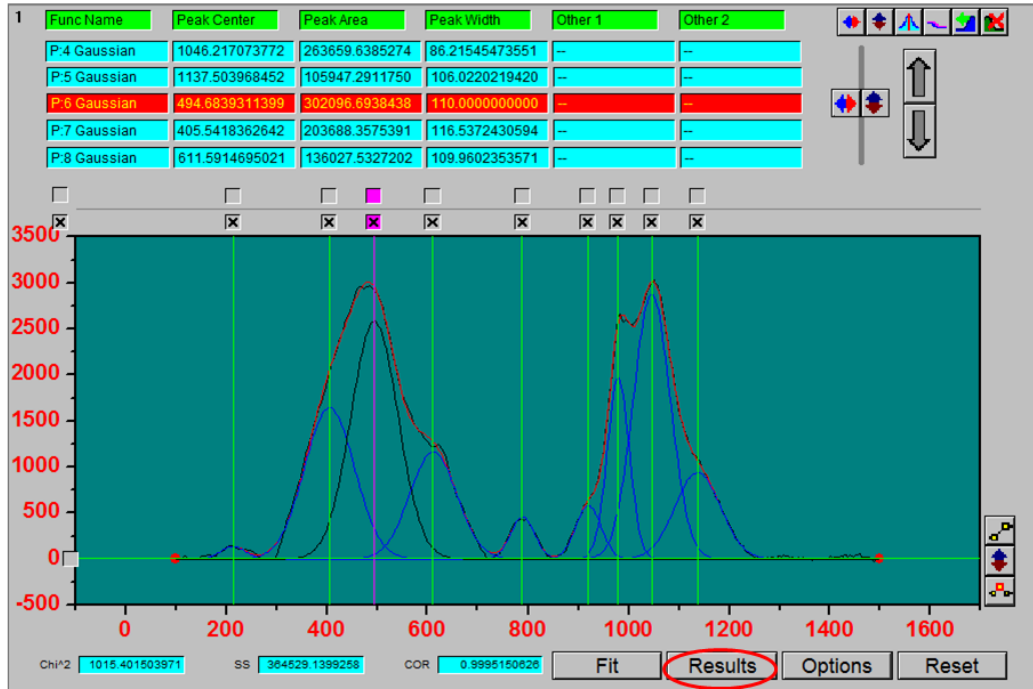
Şekil A.3 : *Peak fitting* işlemi öncesi Raman spektrumunun Microcal Origin Versiyon 6 programına taşınması.

Yeni pencere açıldığında, programın kendisi otomatik olarak *fit* edilmiş bantları verir ancak kırmızı bantların tam olarak yerine oturmadığı görülür (Şekil A.4). Taban eksenini sıfır değerine getirerek *fit* seçeneğiyle en uygun bant yapısı elde edilmelidir. Bantların genişlikleri maksimum 120 cm^{-1} olacaktır. Fonksiyon isimleri başlığından genişliği değiştirilmek istenen *Gaussian* bandı seçilir ve o bant çit tıklanarak “*Edit Fitting Parameters*” menü kutusunun açılması sağlanır. Tabloda, genişlik (w) değerinin yanında yer alan işaretlemeler kaldırılarak istenen uygun değer girilir. Her bant için aynı işlem tekrarlanabilir. Eğer spektrumda amorf yapının yanı sıra kristal yapı da mevcut ise (örneğin kuvars piki içeren sıvı spektrumu) o zaman kristaller için *Gaussian* yerine *Lorentzian* fonksiyonu kullanılır. Fit değeri sabitlenene kadar bu işlemler tekrarlanır ve spektrum her değişiklik sonrasında fitlenir (Şekil A.5). Eğer istenmeyen bir *dekompozisyon* çizgisi var ise, kare ikonların en sağında bulunan kırmızı çarpı ikonu tıklanarak istenmeyen çizgi kaldırılır. İlave etmek için ise hemen solundaki yeşil oklu ikona tıklanır. Ve spektrum üzerine geri dönülerek istenen yere *dekompozisyon* çizgisi yerleştirilir.

Fit işlemi tamamlandığında sırasıyla “*results*” ve “*plot*” ikonlarına tıklanır ve Şekil A.6’da görüldüğü gibi bir pik analiz raporu elde edilir. Oluşturulan bu proje, gerek görüldüğünde yeniden kullanılmak üzere kaydedilir. Tabloda yer alan frekans (*CenterGrvty*) ve alan (*AreaFitTP*) değerlerinden Q_n bileşenlerini, masif bölgelerin alanlarını, polimerizasyon indisini hesaplamak üzere yararlanılacaktır. O yüzden nihai raporun kaydedilmesi önemlidir.

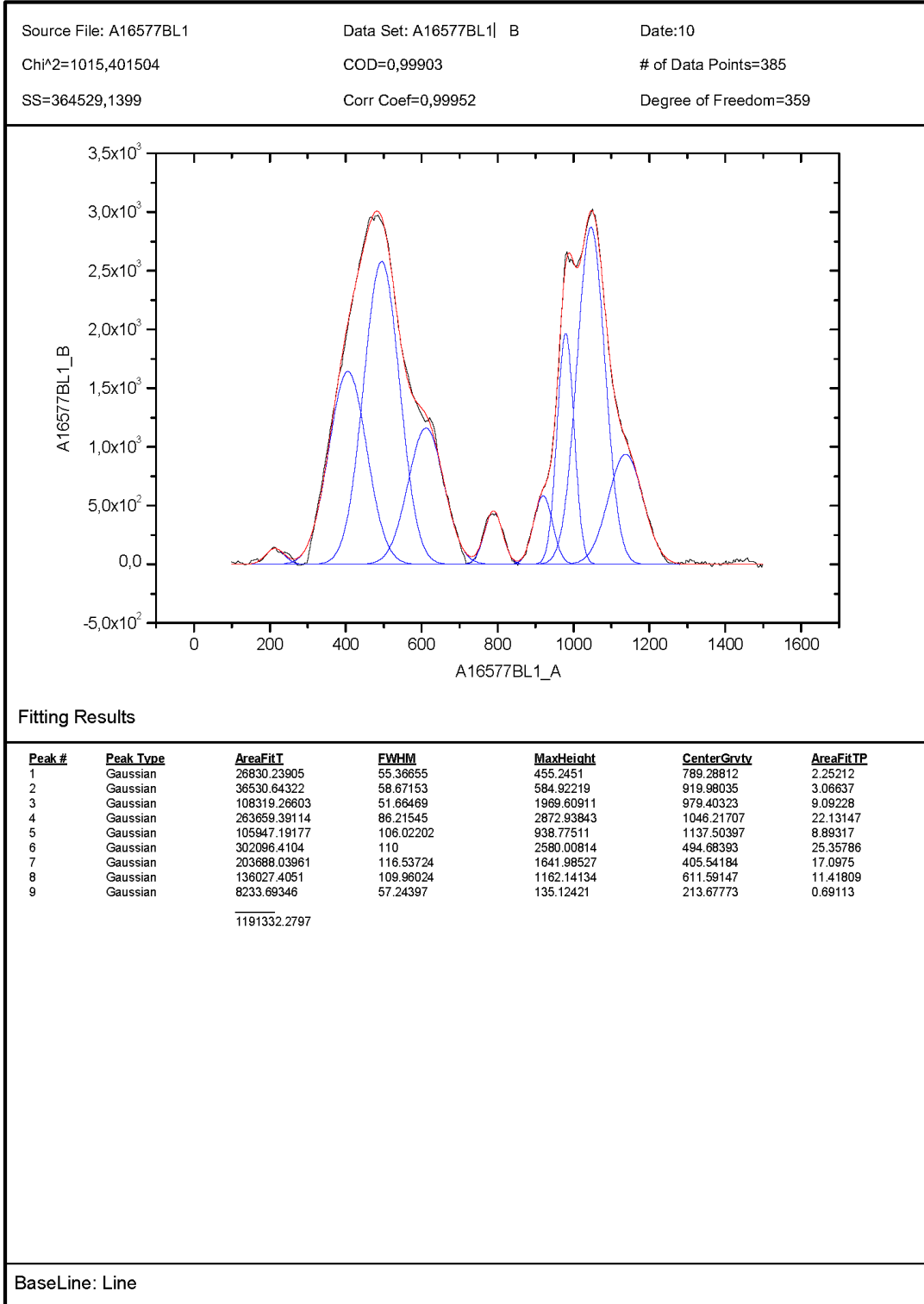


Şekil A.4 : Sıra ait Raman spektrumunun ayrıştırılması.



Şekil A.5 : Q_n bileşenlerine ve masif bölgelerine ayrıştırılmış Raman spektrumu.

Peak Analysis Title



Şekil A.6 : İşlenmiş Raman spektrumunun *dekompozisyonuna* ait *peak fitting* raporu.

EK B



TOP 04-3



TOP B1



TOP 05-3



TOP B133



TOP 69A116



TOP B180



TOP A1



TOP B464

Şekil B.1 : Topkapı Sarayı Müzesi depo çinileri ve seramikleri.



TOP C696



TOP D620



TOP C759



TOP E316B2



TOP D378



TOP F18A1



TOP D539



TOP F65

Şekil B.1 (devam) : Topkapı Sarayı Müzesi depo çinileri ve seramikleri.



TOP F317A1



TOP I



TOP G46



TOP J165



TOP G52A5



TOP J1F12



TOP G118



TOP J1M1

Şekil B.1 (devam) : Topkapı Sarayı Müzesi depo çinileri ve seramikleri.



TOP J1N1



TOP J1V3



TOP J1P1



TOP J2



TOP J1R1



TOP JE59



TOP J1T2



TOP K

Şekil B.1 (devam) : Topkapı Sarayı Müzesi depo çinileri ve seramikleri.



TOP LA2-318



TOP 62F2



TOP LB3-349



TOP 303B



TOP M



TOP 450D7



TOP N606



TOP 471A7

Şekil B.1 (devam) : Topkapı Sarayı Müzesi depo çinileri ve seramikleri.



TOP 879A1



TOP 906A



TOP 902



TOP CUM1

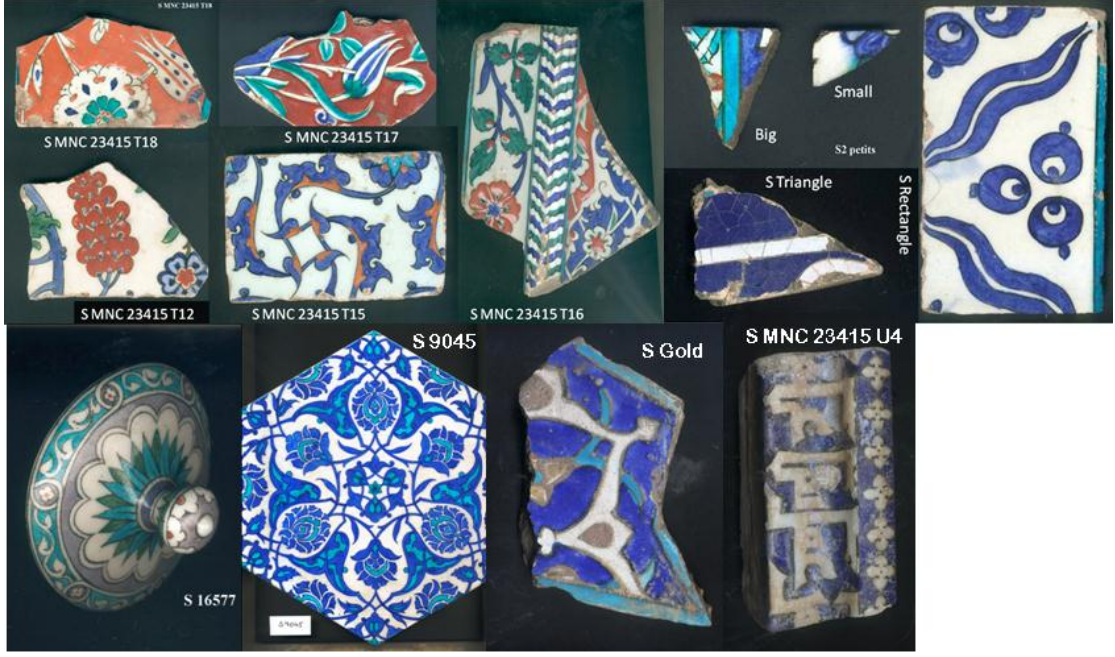


TOP 905A

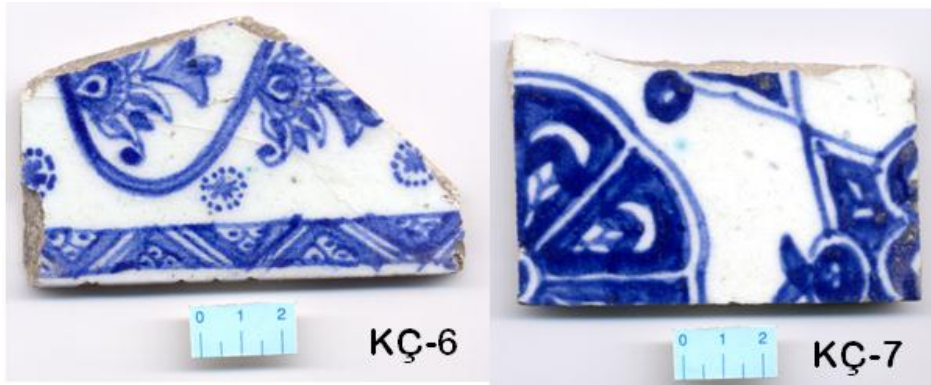


TOP CUM2

Şekil B.1 (devam) : Topkapı Sarayı Müzesi depo çinileri ve seramikleri.



Şekil B.2 : Sèvres Müzesi Koleksiyonuna ait Raman spektroskopisi ile analiz edilen numuneler.



Şekil B.3 : Surp Krikor Lusavoriç kilisesine ait etütlük Kütahya çinileri (KÇ-6 ve KÇ-7).



Şekil B.4: Etütlük İznik çinileri (IZKM-3 ve IZKM-4).

EK C**Çizelge C.1 : Topkapı Sarayı depolarındaki çini ve seramiklerin ve referans çinilerinin (IZKM-3, IZKM-4, KÇ-6, KÇ-7) Raman parametreleri.**

Numune	Dekor/Sır	I_p	v_{max}	δ_{max}	vQ_3
TOP 906A	Saydam	0,3	998	484	1027
TOP 905A	Turkuvaz	0,3	1032	511	1032
TOP 05-3	Saydam	0,4	1069	536	1069
TOP 902	Turkuvaz	0,4	1057	544	1057
IZKM-3	Turkuvaz	0,4	981	473	1046
IZKM-4	Saydam	0,4	980	467	1056
TOP 04-3	Saydam	0,5	1051	539	1051
TOP 471A7	Turkuvaz	0,6	1065	545	1065
TOP 450D7	Kırmızı	0,7	1051	539	1051
TOP 303B	Yeşil	0,4	1054	479	1054
TOP K	Yeşil	0,3	1038	470	1038
TOP M	Saydam	0,2	973	482	1027
TOP CUM2	Saydam	0,2	977	503	1032
TOP A1	Saydam	0,3	970	492	1027
TOP LB3-349	Saydam	0,3	979	473	1066
TOP D378	Sarı	0,3	1039	510	1039
TOP J165	Saydam	0,4	1038	478	1038
TOP J1P1	Mavi	0,5	1043	491	1043
TOP J1R1	Saydam	0,5	1036	502	1036
TOP 62F2	Mavi	0,5	1035	517	1035
TOP LA2-318	Saydam	0,6	1034	499	1034
TOP F18A1	Saydam	0,6	1064	541	1064
TOP B464	Sarı	0,4	1044	465	1044
TOP B133		0,5	983	464	1064
TOP F65	Turkuvaz	0,5	1070	494	1070
TOP 879A1	Saydam	0,5	986	474	1093
TOP D539	Mavi	0,4	1033	511	1033
TOP J1T2	Saydam	0,7	1027	473	1027
TOP J2	Koyu mavi	0,9	976	470	1024
TOP CUM1	Yeşil	1	1035	506	1035
TOP N606	Mavi	1,3	1037	464	1037
TOP C696	Saydam	0,4	1058	464	1058
KÇ-7	Saydam	0,4	1075	557	1075
TOP J1N1	Siyah	0,5	1090	559	1090
KÇ-6	Saydam	0,6	1077	563	1077
TOP B1	Saydam	0,6	1067	471	1067
TOP B180	Mavi	0,7	1083	552	1083
TOP JE59	Saydam	0,8	1085	580	1085
TOP J1V3	Saydam	0,8	1083	564	1083
TOP C759	Mavi	0,8	1083	534	1083
TOP D620	Mavi	0,9	1083	554	1083
TOP J1M1	Mavi	1,2	1081	544	1081
TOP J1F12	Mavi	1,2	1084	555	1084
TOP G118	Saydam	0,7	1045	471	1045
TOP G52A5	Yeşil	0,4	969	548	1033
TOP E316B2	Sarı	0,3	973	463	1034
TOP F317A1	Sarı	0,9	1096	558	1096
TOP 69A116	Siyah	0,8	985	497	1057
TOP I	Beyaz	0,8	988	465	1041

ÖZGEÇMİŞ

- Ad Soyad:** Gülsu Şimşek
- Doğum Yeri ve Tarihi:** İstanbul, 03/10/1979
- Adres:** İTÜ; Ayazağa Kampüsü, Metalurji ve Malzeme Müh. Maslak 34469 İstanbul
- Lisans Üniversitesi:** İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
- Yüksek Lisans Üniversitesi:** İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Yayın Listesi:

- **Simsek G.**, Geckinli A.E., An assessment study of tiles from Topkapı Palace Museum with Energy dispersive X-ray and Raman spectrometers, *Journal of Raman Spectroscopy (kontrolde)*.
- Geçkinli A.E., **Şimşek G.**, Monokrom sırlı mozaik İran çinilerinin karakterizasyonu, *Armağan Kitap (baskıda)*.
- **Simsek, G.**, Colomban, P. and Milande, V., 2010: Tentative differentiation between Iznik tiles and copies with Raman sepctroscopy using both laboratory and portable instruments, *Journal of Raman Spectroscopy*, **41**, 529-536.
- Cakir, A. F., **Simsek, G.** and Tezcan, H., 2006: Characterisation of gold gilt silver wires from five embroidered silk Qaaba curtains dated between the 16th and 19th centuries, *Applied Physics A*, **83**, 4, 503-511.

Uluslararası Bildiriler:

- **Şimşek, G.** ve Çakır, A. F., 2010: Ka-be perdelerindeki altın yaldızlı gümüş tellerin korozyonu, *XII. International Corrosion Symposium*, Eskişehir, Ekim 6-9, 68-77.
- **Simsek, G.** and Cakir, A. F., 2010: Enrichment of silver at the gold layer of gilt silver embroidery wires of Qaaba curtains, *EUROCORR 2010 The European Corrosion Congress*, Moscow, September 13-17 (full text on CD).
- **Simsek, G.**, Colomban, P., Geckinli, E. and Milande, V., 2009: Comparative Raman study of Ottoman and Ottoman like tiles, *CADAPAC 2009*, Sao Joao del Rei, Brezilya, Ekim 25-31 (abstract).
- **Simsek, G.**, Colomban, P., Geckinli, E. and Milande, V., 2009: Iznik tiles: Toward

on site identification, *5th International Congress on the application of Raman spectroscopy in Art and Archaeology*, Bilbao, İspanya, Eylül 14-18 (extended abstract).

▪ **Simsek, G.**, 2007: Metallic threads, *ICXOM 2007 19th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis*, Kyoto, Japonya, Eylül 16-21 (abstract).

▪ **Simsek, G.** ve Cakir, A. F., 2007: Characterization of gilded metal threads, *Archaeometallurgy in Europe*, Aquileia, İtalya, Haziran 17-21 (abstract).

▪ **Simsek, G.** ve Cakir, A. F., 2006: Diffusion and enrichment of silver at the gold layer of gold gilt silver embroidery wires of Qaaba curtains, *ISA 2006 36th International Symposium on Archaeometry*, Quebec City, Kanada, Mayıs 2-6 (abstract).

▪ Cakir, A. F., **Simsek, G.** ve Tezcan, H., 2005: Characterization of silver and gold gilt silver wires from five "Kiswa" embroidered silk Qaaba covers presently exhibited at the Topkapi Palace Museum, dated between the 16th and 19th centuries, *E-MRS 2005 Spring Meeting Symposium Q: Materials Science and Cultural Heritage*, Strasbourg, Fransa, Mayıs 31- Haziran 3 (abstract).

▪ Cakir, A.F. ve **Simsek G.**, 2005: Gold gilded wires of Qaaba curtains from Topkapi Palace Museum Collection, *International Symposium Topkapi Palace and Ottoman Art*, İstanbul, Şubat 7-11 (full paper not published).