

742804

(1-x) TeO₂ – x GeO₂ (x=0.10, 0.20, 0.30) CAMLARININ
ISIL ANALİZİ VE MİKROYAPISAL İNCELEMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ser. Müh. Volkan KALEM
(706011002)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
SER. MÜH. VOLKAN KALEM
(706011002)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Mayıs 2003

Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Mayıs 2003

Tez Danışmanı :

Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU

Diğer Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Serdar ÖZGEN

Prof.Dr. Fatma TEPEHAN

Lütfi Öveçoğlu
Serdar Özgen
Fatma Tepehan

MAYIS 2003

ÖNSÖZ

Bu tez konusunu öneren ve çalışmalarım süresince benden bilgisini ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Prof.Dr.M.Lütfi ÖVEÇOĞLU'na ve lazer-malzeme sentez laboratuvarı olanaklarını sunan sayın Prof. Dr. Gönül ÖZEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmanın başlangıcından bu tezin yazılmasına kadar her zaman yanımda olan sevgili arkadaşım Araş.Gör Filiz ALTIN'a, bir hocadan çok bir abi gibi desteği ile yanımda olan Dr.Burak ÖZKAL'a ve SEM çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Kim.Müh.Nurten DİNÇER'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi hiçbir fedakarlığı esirgemeyen sevgili aileme minnet borçluyum.

Mayıs 2003

Volkan KALEM

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	iv
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİ	5
2.1. Isıl Analiz	5
2.1.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	5
2.1.2. Aktivasyon Enerjisi Hesabı	8
2.2. Mikroyapısal Karakterizasyon	11
2.2.1. X-Işınları	11
2.2.1.1. Difraksiyon	14
2.2.1.2. X-Işınları Difraksiyonu ve Bragg Kanunu	16
2.2.1.3. Difraksiyon Teknikleri	17
2.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu	20
2.2.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobunun Özellikleri	21
2.2.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobunda İnceleme	21
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzeme ve Yöntem	27
3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar	27
4. DENEYSEL SONUÇLAR	30
4.1. Isıl Analiz ve Kinetik Çalışma	30
4.2. Mikroyapısal Analiz ve İnceleme	39
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	49
KAYNAKLAR	53
EKLER	56
ÖZGEÇMİŞ	60

KISALTMALAR

TeO₂	: Tellür-dioksit
GeO₂	: Germanyum-dioksit
KCl	: Potasyum Klorür
CuKα	: Bakır atomunun K-L enerji seviyeleri arasındaki farktan açığa çıkan X-ışını
AC	: Alternatif Akım
IR	: Kızıl-ötesi
TG	: Termogravimetri
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1.1. Cam numunelerin 10 °C/dak ısıtma hızındaki cam geçiş ve kristallenme pik sıcaklıkları.....	30
Tablo 4.1.2. %70 TeO ₂ -%30 GeO ₂ kompozisyonuna sahip cam numunenin ısıtma hızına bağlı olarak cam geçiş ve kristallenme pik sıcaklıkları.....	31
Tablo 4.1.3. %80 TeO ₂ -%20 GeO ₂ kompozisyonuna sahip cam numunenin ısıtma hızına bağlı olarak cam geçiş ve kristallenme pik sıcaklıkları.....	32
Tablo 4.1.4. %90 TeO ₂ -%10 GeO ₂ kompozisyonuna sahip cam numunenin ısıtma hızına bağlı olarak cam geçiş ve kristallenme pik sıcaklıkları.....	33
Tablo 4.1.5. Üç cam kompozisyonundaki her bir kristallenmeye ait aktivasyon enerjisi değerleri.....	34
Tablo 4.1.6. Üç farklı kompozisyondaki camlar için Avrami parametresi (n), T _p ve ΔT değerleri (10 °C/dak ısıtma hızı için).....	39

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1.	Tellür dioksidin kristal yapısı..... 2
Şekil 2.1.1.	Temel DTA sistemi..... 6
Şekil 2.2.1.1.	(a) Bir atoma ait değişik enerji seviyeleri (Φ_K, Φ_L, Φ_M) ve bu atoma dışarıdan gönderilen E enerjisine sahip bir foton. (b) E- Φ_K enerjisine sahip fotoelektron. (c) $\Phi_K - \Phi_L$ ye eşit E_{X-ray} enerjisine sahip X-ışını yayınıcı..... 12
Şekil 2.2.1.2.	(a) Modern bir X-ışını tüpü. (b) Bir X-ışını tübünün şematik gösterimi..... 13
Şekil 2.2.1.1.1.	(a) 1 ve 2 olarak adlandırılmış, aynı dalgaboyuna (λ) sahip iki dalga saçılma olayından sonra aynı fazda kalmakta (dalga 1' ve 2') ve yapıcı girişimi meydana getirmektedirler. (b) 3 ve 4 olarak adlandırılmış, aynı dalgaboyuna (λ) sahip iki dalga saçılma olayından sonra farklı fazlara sahip olmakta (dalga 3' ve 4') ve bozucu girişime neden olmaktadır..... 15
Şekil 2.2.1.2.1.	X-ışınlarının atom düzlemlerinden difraksiyonu..... 16
Şekil 2.2.1.3.1	Bir x-ışını difraktometresinin şematik görünümü. T : x-ışını kaynağı, S : numune, C : detektör ve O : numune ve detektörün, çevresinde döndüğü eksen..... 19
Şekil 2.2.2.2.1	Taramalı elektron mikroskobu (şematik)..... 23
Şekil 3.2.1	Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Cihazı..... 28
Şekil 3.2.2.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)..... 29
Şekil 4.1.1	Üç farklı kompozisyondaki TeO_2-GeO_2 camlarına ait 10 °C/dak ısıtma hızında elde edilmiş DTA eğrileri..... 30
Şekil 4.1.2	%70 TeO_2 - %30 GeO_2 camının (a) 5 °C/dak, (b)10 °C/dak, (c) 15 °C/dak ve (d) 20 °C/dak ısıtma hızı oranlarında alınmış DTA eğrileri..... 31
Şekil 4.1.3.	%80 TeO_2 - %20 GeO_2 camının (a) 5 °C/dak, (b)10 °C/dak, (c) 15 °C/dak ve (d) 20 °C/dak ısıtma hızı oranlarında alınmış DTA eğrileri..... 32
Şekil 4.1.4.	%90 TeO_2 - %10 GeO_2 camının (a) 5 °C/dak, (b)10 °C/dak, (c) 15 °C/dak ve (d) 20 °C/dak ısıtma hızı oranlarında alınmış DTA eğrileri..... 33
Şekil 4.1.5.	%70 TeO_2 - %30 GeO_2 kompozisyonundaki camda 478 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.. 35
Şekil 4.1.6.	%70 TeO_2 - %30 GeO_2 kompozisyonundaki camda 511 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.. 35
Şekil 4.1.7	%70 TeO_2 - %30 GeO_2 kompozisyonundaki camda 576 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.. 36
Şekil 4.1.8.	%70 TeO_2 - %30 GeO_2 kompozisyonundaki camda 611 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.. 36

Şekil 4.1.9.	%80 TeO ₂ -%20 GeO ₂ kompozisyonundaki camda 435 °C'de oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi..	37
Şekil 4.1.10.	%80 TeO ₂ -%20 GeO ₂ kompozisyonundaki camda 567 °C'de oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi..	37
Şekil 4.1.11.	%90 TeO ₂ -%10 GeO ₂ kompozisyonundaki camda 428 °C'de oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi..	38
Şekil 4.1.12.	%90 TeO ₂ -%10 GeO ₂ kompozisyonundaki camda 500 °C'de oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi..	38
Şekil 4.2.1.	10 °C/dak ısıtma hızında 500 °C'de kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş 0,7 TeO ₂ + 0,3 GeO ₂ kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları.....	40
Şekil 4.2.2.	10 °C/dak ısıtma hızında 580 °C'de kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş 0,7 TeO ₂ + 0,3 GeO ₂ kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları.....	41
Şekil 4.2.3.	10 °C/dak ısıtma hızında 620 °C'de kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş 0,7 TeO ₂ + 0,3 GeO ₂ kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları.....	42
Şekil 4.2.4.	10 °C/dak ısıtma hızında 450 °C'de kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş 0,8 TeO ₂ + 0,2 GeO ₂ kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları.....	43
Şekil 4.2.5.	10 °C/dak ısıtma hızında 512 °C'de kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş 0,9 TeO ₂ + 0,1 GeO ₂ kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları.....	44
Şekil 4.2.6.	10 °C/dak ısıtma hızında kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş (0.70)TeO ₂ +(0.30)GeO ₂ kompozisyonundaki numuneye ait XRD paternleri. (a) 500 °C'de (b) 528 °C'de (c) 580 °C'de ve (d) 620 °C'de kristallendirilmiş numuneler.	46
Şekil 4.2.7.	10 °C/dak ısıtma hızında kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş (0.80)TeO ₂ +(0.20)GeO ₂ kompozisyonundaki numuneye ait XRD paternleri. (a) 450 °C'de ve aynı kompozisyonundaki, (b) 575 °C'deki kristallendirilmiş numuneler.....	47
Şekil 4.2.8.	10 °C/dak ısıtma hızında kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş (0.90)TeO ₂ +(0.10)GeO ₂ kompozisyonundaki numuneye ait XRD paternleri. (a) 444 °C'de ve aynı kompozisyonundaki, (b) 512 °C'deki kristallendirilmiş numuneler.	48

SEMBOL LİSTESİ

x	: Kristallenen hacim miktarı
t	: Zaman
n	: Kristallenme mekanizmasına bağlı bir tamsayı (Avrami parametresi)
ΔT	: Kristallenme pikinin yarı-şiddet değerindeki genişliği
T_s	: DTA analizi yapılan numune sıcaklığı
T_r	: DTA analizinde referans olarak kullanılan malzemenin sıcaklığı
T_p	: Kristallenme pik sıcaklığı
T_g	: Cam geçiş sıcaklığı
Q	: Isıtma hızı
u	: Kristal büyüme oranı
I_v	: Birim hacimdeki çekirdeklenme frekansı

(1-x) TeO₂ – x GeO₂ (x = 0.10, 0.20, 0.30) CAMLARININ ISIL ANALİZİ VE MİKROYAPISAL İNCELEMESİ

ÖZET

Tellürit camlar, silikat ve borat camlara kıyasla düşük ergime sıcaklığı, yüksek dielektrik sabiti, yüksek kırılım indisi ve iyi kızılötesi geçirgenlik gibi kullanışlı ve ilginç fiziksel özelliklere sahiptirler. Atmosferik neme karşı dirençlidirler ve büyük oranda nadir toprak iyonları ile katkılanabilirler. Bu nedenle, tellürit camları son yıllarda bir çok teknolojik uygulama için uygun malzemeler olmuşlardır. Bu tür camlarda meydana gelebilecek çekirdeklenme ve kristallenme olayları hakkında bilgi sahibi olmak camda çekirdeklenme ve kristallenmenin istenmediği pratik uygulamalarda (optik fiberler, lazer camları, optik dönüşüm cihazları gibi) kararlılığını belirlemek açısından önemlidir.

Bu çalışmada, GeO₂ miktarının (1-x) TeO₂ – x GeO₂ (x = 0.10, 0.20, 0.30) camlarının ısı özellikleri, kristallenme kinetiği, mikroyapı morfolojisi ve kristal fazlarının oluşumuna olan etkisi diferansiyel termal analiz (DTA), X-ışınları difraktometresi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleri ile incelenmiştir.

DTA analizleri sonucunda, üç farklı kompozisyondaki TeO₂ – GeO₂ camı için cam geçiş ve kristallenme sıcaklıkları belirlenmiştir. Bu değerler kullanılarak her bir cam için kristallenme mekanizması, hacimsel kristalizasyon olarak belirlenmiş ve kristallenme aktivasyon enerjileri elde edilmiştir. Oluşan kristal fazlar ve mikroyapı, XRD ve SEM teknikleriyle belirlenmiştir.

THERMAL ANALYSIS AND MICROSTRUCTURAL INVESTIGATION OF (1-x)TeO₂-xGeO₂ (x = 0.10, 0.20, 0.30) GLASSES

SUMMARY

Compared with silicate and borate glasses, tellurite glasses have interesting and useful physical properties such as low melting temperature, high dielectric constant, high refractive index and good infrared transmissivity. They are resistant to atmospheric moisture and capable of incorporating large concentrations of rare-earth ions into the matrix. In recent years, they have been therefore promising materials for technological applications. Knowing the nucleation and the crystallization phenomena in such glasses is important to understanding the stability of a glass for practical applications where the formation of nuclei and their subsequent growth to crystals must be avoided (such as in optical fibers, laser glasses, optical switching devices).

In this study, the effect of GeO₂ content on the thermal properties, crystallization kinetics, microstructural morphology and formation of crystalline phases of TeO₂-GeO₂ glasses was investigated by using DTA, XRD and SEM techniques.

Glass transition and crystallization peak temperatures of TeO₂ – GeO₂ glasses were determined by DTA measurements. By using these results, the crystallization mechanism is found to be bulk crystallization for all glass compositions and crystallization activation energies were also calculated. Microstructure and crystal phases were determined by using SEM and XRD techniques.

1.GİRİŞ

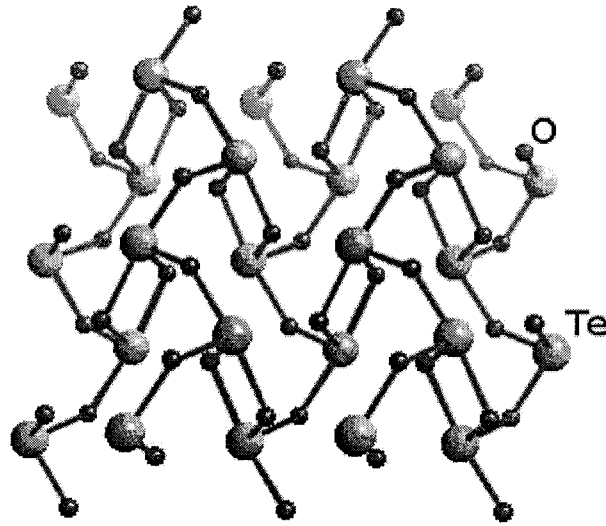
TeO₂-GeO₂ cam sistemlerinde tipik özellik her iki bileşenin de cam yapıcı özellikte olmasıdır ve her iki oksitte camsı ağ yapının oluşmasında direk olarak görev alır. Arnaudov et al. tarafından bu sistem üzerine yapılan bir çalışmada %70 (mol) üzerinde TeO₂ içeren camlarda, ana yapısal birimlerin deforme olmuş TeO₄-polihedraları olduğu belirtilmiştir.[1]

Tellür dioksit (TeO₂), tellür elementinin en kararlı oksididir ve erime noktası 773 ° C dir. Temel kimya açısından tellürün metaller ve metal olmayanlar arasında geçiş durumunda olması özel bir önem taşır. Tellür oksidin kararlılığı araştırmacıları etkileyen önemli özelliklerinden biri olmuştur.

1946 yılının başlarında Stehlik ve Balak, kalitatif olarak bulunan x-ışını şiddetlerinden yararlanarak tetragonal tellür dioksidin (α -tellürit) kristal yapısını ortaya koymuşlardır. 1961 de Leciejewicz nötron difraksiyon analizi ile elde edilen 13 yansıma dayalı analizler yapmıştır. Beyler'in 1967'deki araştırmalarıyla α -TeO₂'nin ve ortorombik β -TeO₂'nin yapıları detaylı olarak ortaya çıkarılmıştır. α -TeO₂ kristalleri nitrik asit içinde metalik tellürün çözünmesi ile hazırlanmıştır ve bu karışımdan α -TeO₂'nin renksiz ve tetragonal bipiramid şeklinde kristallendiği görülmüştür. α -TeO₂'in kafes boyutları Guinier toz metodu ile ve standart olarak KCl nin kullanımıyla belirlenmiştir. (CuK α_1 λ = 1.54050 Å). α -TeO₂'in yapısı, TeO₄ altbirimlerinden oluşan ve her oksijenin iki birim hücre tarafından paylaşıldığı üç boyutlu bir ağ yapısı olarak belirlenmiştir.[2] Tellür dioksit kristal yapısı Şekil 1.1de görülmektedir.

Pauling skalasında sırasıyla 2.0, 1.8, 2.1 ve 1.7 elektronegativite değerlerine sahip olan bor, silisyum, fosfor ve germanyum elementlerinin oluşturdukları oksitler çok iyi cam yapabilmektedir. Aynı şekilde tellür elementinin elektronegativite değeri fosfor ile aynıdır. Bu nedenle tellurit camları da üretilebilir. Ancak tellür oksit şartlı cam yapıcıdır, bir başka deyişle diğer bir oksit ile birlikte cam oluşturabilir. Tellürit camları üzerine ilk çalışmalar, Berzelius'un alkali metaller ve baryum ile yaptığı

çalışmalarıyla başlamıştır. Daha sonra, Lenher ve Wolessky, sodyum- ve potasyum-tellürit camları üzerine çalışmalar yapmışlardır.[3]



Şekil 1.1. Tellür dioksidin kristal yapısı [4]

Optik fiber ve lazer camı üretiminde kullanılan tellürit camlarda ışımayı sağlayan, yapıya eklenen nadir-toprak iyonlarıdır. Tellürit camlarının sahip olduğu büyük kırınım indisi ve düşük fonon enerjisi, nadir-toprak iyonlarının ışıma geçişleri için gerekli parametrelerdir. Silikat, borat ve fosfat gibi oksit camlar ise yüksek fonon enerji bantlarına sahiptirler.[5,6] Ayrıca bu camların sahip oldukları ısı kararlılık, optik fiber üretiminde istenen bir özelliktir. [7]

Tellürit ve germanat-bazlı camlar, florür camlara göre daha iyi mekanik ve kimyasal dayanıma ve ısı kararlılığına sahiptirler. Bu nedenle optik fiberler ve lazer camları için pratik kullanıma sahiptirler. Germanat ve tellürit camlarının maksimum titreşim enerjisi ($750-850 \text{ cm}^{-1}$), silikat camların sahip olduğu enerji değeriyle (1150 cm^{-1}) karşılaştırıldığında, yapıdaki nadir-toprak iyonu katkılarının daha düşük multifonon bozulma oranına sahip olduğu görülür.

Tellürit camları, silikat ve florür camlarına kıyasla geniş geçirim aralığına ($0.35 - 5 \mu\text{m}$), oksit camlar arasındaki en düşük maksimum-fonon enerjisine ve yüksek kırınım indisine sahiptirler.[7] Te^{+4} 'ün katyon yarıçapı – oksitte – $0.84 \text{ \AA}$ dur. Bu da yüksek kırınım indisi sağlar.[3] Ayrıca tellürit camları atmosferik neme karşı dirençlidirler ve büyük oranlarda nadir toprak iyonlarının bu cam yapısına

katkılanması mümkündür.[8] Tellürit camları, silikat, borat ve fosfat camlarına göre daha yüksek elektrik iletkenliğine sahiptirler.[9]

GeO_2 ve TeO_2 gibi iki cam yapıcı oksidin kullanıldığı cam üretim aşamasında sürekli-ağ yapısı bozulur çünkü Ge-O-Ge bağları, köprü yapmayan oksijenlerin oluşumu sırasında koparlar veya diğer taraftan TeO_2 tetrahedraları muhtemelen tellürit zincirleri oluşturarak, Ge-O-Te köprüleri ile camsı ağ yapıdaki germanyum zincirlerine bağlanır.[10]

TeO_2 - GeO_2 cam oluşum aralığı, Dimitriev'in yaptığı faz diyagramı çalışmasında 15 - 100 mol % GeO_2 aralığında belirlenmiştir, 10 - 15 mol% GeO_2 ilavesinde cam+kristaller elde edilmiştir. Imaoka'ya göre cam oluşum bölgesi 7.1 - 35.6 mol % GeO_2 ., Vogel'a göre ise 10.2 – 100 mol % GeO_2 aralığındadır.[11]

TeO_2 -bazlı camlar, birçok elektriksel ve optik uygulamalar için önemli malzemelerdir. Geçiş metali iyonlarının bu camlara ilavesi, bellek-dönüştürücü cihazlar (memory-switching) ve pil katod malzemelerinin üretilmesini sağlar.[12] Tellürit camları optik kullanım alanlarına sahip geçirgen cam seramiklerin üretiminde de kullanılmaktadır.[13,14]

TeO_2 - GeO_2 ikili sistemindeki diğer cam yapıcı oksit olan GeO_2 nin büyük oranlarda kullanıldığı camlar, germanyum atomunun silisyum atomuna göre boyutunun daha büyük ve daha ağır olması nedeniyle, SiO_2 camlarına göre daha iyi IR geçirimine sahiptirler.[7] Bu camlar yüksek kırılma indisi gerektiren özel camların üretiminde kullanılır. Kullanım yerleri sınırlı olmakla birlikte, mikroskop mercekleri, teleskop mercekleri ve infrared ışınım geçiriminin gerekli olduğu uygulamalarda yararlanılabilmektedir.[15]

İkili ve üçlü tellürit camlarının optik özellikleri, yapı ve ısı analizleri, kristallenme kinetikleri ve cam oluşum aralıkları üzerine bugüne kadar birçok çalışma yapılmıştır. TeO_2 - GeO_2 cam sistemi üzerine yapılan çalışmalar ise faz diyagramları, optik ve elektriksel özellikleri kapsamaktadır.[1,10,11,16] Ancak şu ana kadar bu cam sistemi için ısı analiz ve kristallenme kinetiği çalışması yapılmamıştır.

Bu çalışmada, GeO_2 cam yapıcı oksit miktarının $(1-x) \text{TeO}_2 - x \text{GeO}_2$ ($x = 0.10, 0.20, 0.30$) ikili cam sisteminin ısı ve mikroyapısal özellikleri üzerine etkisinin araştırılması ve bu camlara ait kristallenme aktivasyon enerjileri ile kristallenme mekanizmalarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu alışmada, Bölüm 1’de TeO_2 -esalı camların kullanım alanları ve kristal yapısından bahsedilmiştir. Bölüm 2’de ısı analiz ve mikroyapısal karakterizasyon yöntemleri anlatılmış, Bölüm 3’de kullanılan malzemeler, özellikleri ve kullanılan yöntemler ile yapılan deneysel çalışmalar anlatılmıştır. Bölüm 4’de ise deneysel hesaplamalar ve sonuçlar verilerek Bölüm 5’de deney sonuçları irdelenmiştir.



2.TEORİK BİLGİLER

2.1.İsl Analiz

İsl analiz, bir sistemin fiziksel bir parametresinin sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlendiği tekniklerin tümüdür. Bu tekniklerde kolaylık sağlamak amacıyla sıcaklığın zamanla değişimi genelde lineerdir.

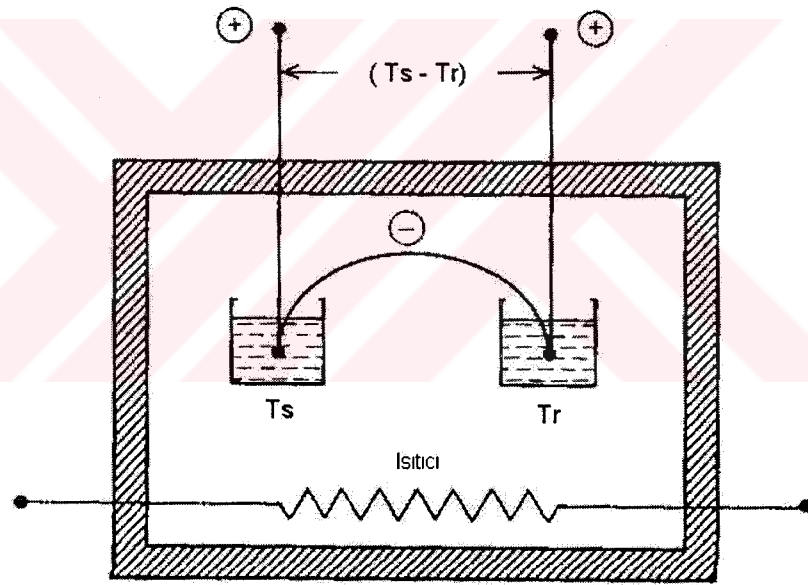
Termal analiz teknikleri arasında, sıcaklık ve ısıнын ölçülmesinde sırasıyla kullanılan en basit teknik termometre ve en temel teknik de kalorimetredir. Diferansiyel termal analiz (DTA), termometre ile kalorimetre teknikleri arasında bir geçiştir. Bununla birlikte uzunluk ve hacmin ölçülmesini sağlayan termal analiz teknikleri de vardır. Bunlar termomekanik analiz (TMA) ve dilatometredir. Ayrıca sıcaklıkla birlikte kütle değişiminin ölçülmesinde kullanılan teknik termogravimetri (TG) olarak adlandırılmıştır. Çoğu zaman bir tek ısı analiz tekniğinin kullanılması, verilen bir sistem hakkında yeterli bilgi sağlamaz. Bir çok analitik metotta olduğu gibi, diğer ısı analiz teknikleri ile sağlanacak tamamlayıcı yada bütünleyici bilgi gerekli olabilir. Örneğin, tüm DTA veya DSC datalarının, termogravimetrik analiz dataları ile desteklenmesi genelde kullanılan bir yöntemdir. Termal analiz metodları son on yıl boyunca analitik kimyada geniş anlamda kabul görmüştür.

2.1.1.Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel Termal Analiz (DTA), bir malzemenin sabit bir hızda ısıtılması yada soğutulması sırasında sıcaklığının, termal olarak inert davranan bir başka malzemenin sıcaklığına göre, numunenin, inert malzemenin yada fırın sıcaklığının bir fonksiyonu olarak kaydedildiği bir termal tekniktir. Numunedeki sıcaklık değişimleri ; faz dönüşümleri, ergime, kristal yapı değişimi, kaynama, süblimasyon, buharlaşma, dehidratasyon tepkimeleri, çözünme veya ayrışma tepkimeleri, oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları, kristal latis yapısının bozulması ve diğer kimyasal tepkimelerin neden olduğu endotermik veya ekzotermik entalpi dönüşümleri veya tepkimeler sebebiyle gerçekleşir. Genel olarak; faz dönüşümleri, dehidratasyon, redüksiyon ve bazı ayrışma tepkimeleri endotermik etkileri meydana

getirirken kristallenme, oksidasyon ve diğer bazı ayrışma tepkimeleri ise ekzotermik etkileri oluşturur.

Bu kimyasal veya fiziksel değişimler sırasında oluşan sıcaklık değişimleri Şekil 2.1.1 de gösterildiği gibi bir *diferansiyel metod* ile belirlenir. Eğer numune ve referans (inert madde) sıcaklıkları sırasıyla T_s ve T_r ise, bu durumda sıcaklık farkı, $T_s - T_r$, kaydedilen fonksiyondur. *Termal analiz*lerde numunenin sıcaklığı, T_s , zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir ve ısıtma veya soğutma eğrisi elde edilir. Bu metod ile numunede meydana gelen küçük sıcaklık değişimleri genelde belirlenemez. *Diferansiyel* teknikte ise sıcaklığı belirleyen ısı çiftler birbirleriyle karşılaştırıldıklarından, uygun voltaj-yükseltme cihazları ile T_s ve T_r arasındaki küçük sıcaklık değişimleri belirlenebilmektedir. Bu sayede, küçük miktarlardaki (μg civarlarına kadar) numuneler için analiz yapılabilir.[17]



Şekil 2.1.1. Temel DTA sistemi

DTA ile analiz, test edilecek madde ile standart inert bir maddenin (kalsine edilmiş kaolen veya $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) kapalı bir yerde birlikte ısıtılmaları sırasında, aralarındaki ısı farkının kaydedilmesi esasına dayanır [18]. Test maddesinin standart maddeye göre sıcaklık farkının ileride veya geride olması test maddesi içerisinde oluşan ısıl reaksiyonun ekzotermik veya endotermik olduğunu gösterir. Bu reaksiyonlar, DTA cihazında pikler şeklinde kaydedilir. [19]

DTA Eğrisini Etkileyen Faktörler

Diferansiyel termal analiz , dinamik bir termal teknik olduğu için sonuçta ortaya çıkan eğrileri etkileyen bir çok faktör mevcuttur.DTA eğrileri iki ayrı değişken kategorisine bağlıdır: (a) cihazdan kaynaklanan faktörler , (b) numune karakteristikleri.

(a) Cihazdan kaynaklanan faktörler

- (1) Fırın atmosferi
- (2) Fırın boyutları ve şekli
- (3) Numune-tutucu malzeme
- (4) Numune-tutucunun geometrisi
- (5) Isılçift bağlantısının boyutları
- (6) Isıtma hızı
- (7) Kaydedici cihazın hızı ve cevap süresi
- (8) Isılçiftin numunedeki yeri

(b) Numune karakteristikleri

- (1) Tane boyutu
- (2) Isıl iletkenlik
- (3) Isı kapasitesi
- (4) Paketlenme yoğunluğu
- (5) Numunenin genleşmesi veya büzülmesi
- (6) Numune miktarı
- (7) Kristallenme derecesi

DTA eğrilerindeki piklerin yeri, şekli ve sayısı malzemenin kalitatif tayininde kullanılırken pik altındaki alanlar, oluşan reaksiyonun entalpisiyle ilgili olduklarından, reaktif malzemenin kuantitatif hesabında kullanılır. Örneğin, eğer reaksiyon ısısı biliniyorsa, reaksiyona giren malzeme miktarı belirlenebilir. DTA tekniği günümüzde yerbilimciler, seramik ve metalurjistler tarafından yoğun olarak kullanılmaktadır. DTA, killerin ve diğer minerallerin faz dönüşümlerinin ve faz

diyagramlarının, vb. birçok kimyasal ve fiziksel değişimin belirlenmesinde hızlı bir analitik cihaz olarak görülmektedir. Genelde bu teknik X-ışınları difraksiyonu, dilatometre, TG, elektriksel iletkenlik ve diğer tekniklerle bütünleşik olarak kullanılır.

Faz geçişlerinin incelenmesi, faz diyagramlarının oluşturulması, cam geçiş, ergime, ısı kapasitesi, buhar-basıncı, buharlaşma-ısı, süblimasyon-ısı, Curie sıcaklığı ve ayrışma sıcaklıkları gibi malzeme karakteristiklerinin belirlenmesi DTA'nın başlıca kullanım alanlarından bazılarıdır. DTA, camlarda kristallenme kinetiğini incelemek ve kristallenme aktivasyon enerjisini belirlemek için de yaygın olarak kullanılmaktadır.[17]

2.1.2. Aktivasyon Enerjisi Hesabı

DTA tekniği camların ve cam-seramiklerin kristallenme kinetiği çalışmalarında geniş kullanım alanına sahip bir tekniktir.[20] Aktivasyon enerjisi ve kristallenme mekanizması camların kristallenmesinde en önemli kinetik parametrelerdir.[12]

Diferansiyel termal analiz ölçümü sırasında bir reaksiyon meydana gelirse numunenin ısı içeriğindeki ve termal özelliklerindeki değişim bir sapma yada bir pik olarak belirtilir. Eğer reaksiyon sıcaklıkla değişen bir hızda meydana geliyorsa - yani bir aktivasyon enerjisine sahipse - oluşan pikin yeri, diğer deney koşulları sabitlendiğinde, ısıtma hızı ile değişir. Pik sıcaklığında meydana gelen bu değişim, 1.dereceden reaksiyonların aktivasyon enerjilerini belirlemekte kullanılabilir.[21]

Cam kristallenmesi DTA ile incelenirken birinci dereceden reaksiyon gibi kabul edilir. Genelde camlarda kristal çekirdeklenme oranı, cam geçiş sıcaklığının biraz üstündeki bir sıcaklıkta en yüksek değerine ulaşır ve artan sıcaklıkla birlikte hızlıca düşer. Bunun yanında kristal büyüme oranı ise çekirdeklenmeye oranla daha yüksek sıcaklıklarda en yüksek değerine ulaşır. Bir başka deyişle, sabit bir ısıtma hızında cam ısıtılırken, düşük sıcaklıkta oluşan kristal çekirdekleri daha yüksek sıcaklıklarda sayıca artmadan boyutsal olarak büyüme gösterirler.[22]

Kinetik çalışmalarda, izotermal ve izotermal-olmayan olmak üzere 2 temel metod kullanılabilir. İzotermal metotta, numune T_g sıcaklığının hemen üzerine hızlıca ısıtılır ve bu sıcaklıkta tutulurken meydana gelen kristallenme sürecinde sabit sıcaklıkta yayılan ısı zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. İzotermal-olmayan metotta ise, numune sabit bir α ısıtma hızı ile ısıtılır ve yayılan ısı sıcaklığın bir fonksiyonu

olarak kaydedilir.[23] İzotermal-olmayan metod izotermale göre daha basit ve daha hızlıdır.[12]

DTA sonuçlarının yorumlanması, Johnson&Mehl ve Avrami tarafından geliştirilen dönüşüm kinetiğinin temel teorisi ile sağlanır. Teori en basit şekliyle, kristallenen hacim miktarının (x) zamanla (t) değişimini, birim hacimdeki çekirdeklenme frekansı (I_v) ve kristal büyüme oranı (u) cinsinden ifade eder ;

$$x = 1 - \exp \left[-g \int_0^t I_v \left(\int_0^{t'} u dt \right)^m dt' \right] \quad (2.1.2.1)$$

Denklemden g büyüyen kristalin şekline bağlı bir geometri faktörüdür, m ise kristal boyutları ve büyüme-mekanizmasına bağlı bir tam sayı yada buçuklu bir sayıdır.

u değerinin zamandan bağımsız olduğu durumda, arayüz-kontrollü büyüme yada difüzyon-kontrollü büyüme için m ; bir-, iki-, ve üç-boyutlu büyüme durumlarında sırasıyla 1,2 veya 3 değerlerini alır.

Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızlarının zamandan bağımsız olduğu izotermal kristallenme koşulları için, denklem (2.1.2.1) için integrasyon yapılarak

$$x = 1 - \exp(-g' I_v u^m t^n) \quad (2.1.2.2)$$

Denlemden $I_v \neq 0$ için $n=m+1$ dir ve g' yeni şekil-faktörüdür.

Denklem (2.1.2.2) , Jonson-Mehl-Avrami bağıntısının özel koşulu olarak alınabilir

$$x = 1 - \exp[-(Kt)^n] \quad (2.1.2.3)$$

Burada K, genelde Arrhenian sıcaklık farkı ile ilişkilendirilen efektif reaksiyon hızı olarak tanımlanmaktadır

$$K = K_0 \exp(-E / RT) \quad (2.1.2.4)$$

E tüm kristallenme prosesini tanımlayan efektif aktivasyon enerjisidir. Denklem (2.1.2.3)ü diferansiyel olarak

$$\dot{x} = (1-x)nK^n t^{n-1} \left(1 + \frac{t}{K} \dot{K} \right) \quad (2.1.2.5)$$

ifadesi haline getirebiliriz. Burada $x = dx/dt$ ve $K = dK/dt$ dir. DTA ölçümlerinde

$$T = T_0 + Qt \quad (2.1.2.6)$$

T_0 başlangıç sıcaklığını ve Q ısıtma hızını tanımlamaktadır. (2.1.2.4) ve (2.1.2.6) denklemlerinden K değerinin zamana bağlı türevi elde edilir ;

$$\dot{K} = \frac{dK}{dT} \frac{dT}{dt} = Q \frac{d}{dT} \left[K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] = \frac{QEK_0}{RT^2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.1.2.7)$$

Böylece denklem (2.1.2.5) ,

$$\dot{x} = (1-x)nK^n t^{n-1} (1+at) \quad (2.1.2.8)$$

haline gelir. Bu denklemde $a = QE/RT^2$ 'yi ifade eder. Eğer denklem (2.1.2.6) daki T_0 değeri T değerinden çok çok küçük ise, $at \approx E/RT$.

$E/RT \ll 1$ olduğu durumlarda denklem (2.1.2.8),

$$\dot{x} = (1-x)nK^n t^{n-1} \quad (2.1.2.9)$$

olur. Denklem (2.1.2.9), K kinetik parametresinin sıcaklıktan bağımsız olduğunu belirtir ve $E/RT \ll 1$ koşulunu gerektirir. Ancak çoğu kristallenme reaksiyonu için $E/RT \gg 1$ dir (genelde $E/RT \geq 25$). Bu durumda, at terimi ihmal edilemez.

Bugüne kadar DTA ve DSC metotları kullanılarak cam malzemeden kristallenme için aktivasyon enerjisi hesaplamalarında,

- Piloyan-Borchardt
- Coats-Redfern-Sestak
- Ozawa-Chen
- Takhor
- Kissinger
- Augis-Bennett

olmak üzere 6 farklı metod geliştirilmiştir. Ancak bu metodların hepsi, - Augis-Bennett hariç - 2.1.2.9 Denklemi kullanmaktadır.

Augis ve Bennett, denklem (2.1.2.8)'i temel alarak bir metod geliştirmişler ve sonuç olarak

$$\ln K_0 - E / RT^p + \ln \left(\frac{T^p - T_0}{Q} \right) = 0 \quad (2.1.2.10)$$

denklemi elde etmişlerdir. Bu denklemde

R : gaz sabiti,

T^p : kristallenme pik sıcaklığı,

T_0 : başlangıç sıcaklığı,

Q : ısıtma hızıdır.

Bu denklem göz önüne alınarak $\ln(T^p - T_0)/Q$ ya karşılık $1/T^p$ grafiği çizildiğinde eğimi E/R 'ye eşit olan düz bir doğru elde edilir. Böylece kristallenmeye ait E değeri elde edilebilir. [24]

Avrami parametresi, n, Augis-Bennett tarafından verilen bir başka denklem ile hesaplanabilir.

$$n = \frac{2,5RT_p^2}{\Delta TE} \quad (2.1.2.11)$$

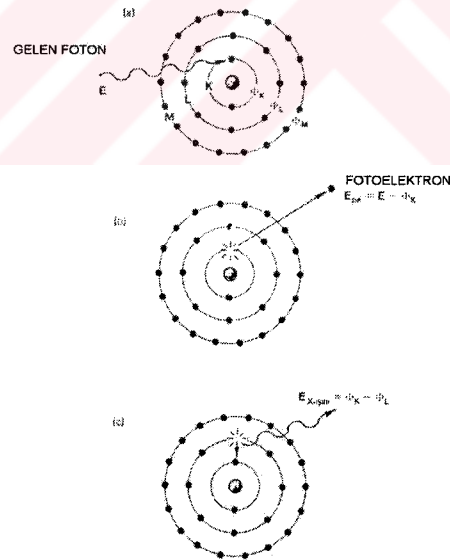
Bu denklemde ΔT ifadesi, kristallenme ekzotermnin orta yüksekliğindeki genişliğidir. Avrami parametresi, kristal büyümesinin şeklini ve yönlenmesini belirlemek için kullanılır, n=1 durumunda tek yönlü büyüme, n=2 durumunda yüzeysel büyüme (her iki değerde de yüzey kristallenmesi gerçekleşir) ve n=3 durumunda ise hacim kristallenmesi meydana gelir.[25]

2.2.Mikroyapısal Karakterizasyon

2.2.1.X-Işınları

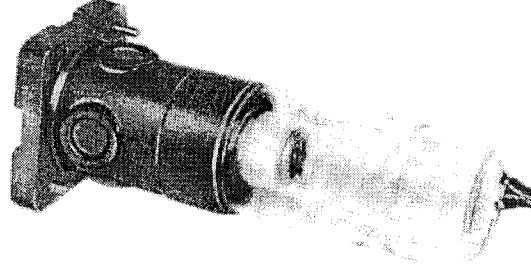
X-ışınlarının oluşumu, bir hedef malzemenin yapısını oluşturan atomların elektronları ile bu hedefe yüksek voltaj ile gönderilen elektronların etkileşiminin

sonucudur. Gönderilen elektronların enerjisinin (E), hedef malzemedeki elektronları atom çekirdeğine bağlayan enerjiden (Φ_e) yüksek olması gerekir. Bu iki elektronun çarpışması sonucunda atoma bağlı elektron kendi orjinal atomik pozisyonundan ayrılıp serbest kalabilir ve bu durumda atomu iyonize bir seviyeye gelmiş olur. Serbest kalan elektron – fotoelektron olarak da isimlendirilir – atomdan $E - \Phi_e$ kinetik enerjisi ile ayrılır. Şekil 2.2.1.1(a)da değişik enerji seviyeleri (Φ_K, Φ_L, Φ_M) ile bu atoma dışarıdan gönderilen E enerjisine sahip bir foton gösterilmektedir. Şekil 2.2.1.1(b)de serbest kalmış olan ve $E - \Phi_K$ enerjisine sahip fotoelektron gösterilmektedir. Bu süreç sonucunda atomda Φ_K enerjili bir boşluk oluşur. Bu boşluğun doldurulması için mümkün olan süreçlerden birisi daha dıştaki orbitalerden bir elektronun bu seviyeye geçmesidir. Böyle bir geçiş olayı Şekil 2.2.1.1(c)de , L seviyesindeki elektronun K seviyesindeki boşluğa geçmesi ile gösterilmiştir. Bu elektron transferi ve atomun iyonize enerjisindeki düşüş sonucunda $\Phi_K - \Phi_L$ ye eşit $E_{X\text{-ray}}$ enerjisine sahip bir X-ışını fotonu oluşacaktır. Bu foton K_α fotonu olarak isimlendirilir. Eğer bu geçiş M seviyesinden K seviyesine olursa bu durumda K_β fotonu oluşur.

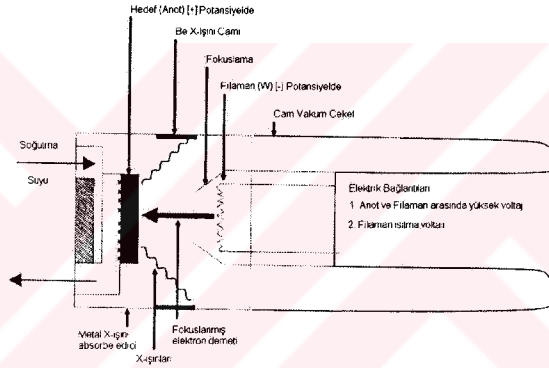


Şekil 2.2.1.1. (a) Bir atoma ait değişik enerji seviyeleri (Φ_K, Φ_L, Φ_M) ve bu atoma dışarıdan gönderilen E enerjisine sahip bir foton. (b) $E - \Phi_K$ enerjisine sahip fotoelektron. (c) $\Phi_K - \Phi_L$ ye eşit $E_{X\text{-ray}}$ enerjisine sahip X-ışını yayılımı.[26]

X-ışınlarının üretilmesi için kullanılan geleneksel method , 1913 yılında Coolidge tarafından bulunan vakumlanmış bir tüp kullanılmaktadır. Şekil 2.2.1.2(a) bu tübün modern bir versiyonunu göstermekte ve bu tübün fonksiyonu şematik olarak Şekil 2.2.1.2(b) de verilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 2.2.1.2.(a) Modern bir X-ışını tüpü. (b) Bir X-ışını tübünün şematik gösterimi.[26]

Bu tüp , 5-15 V aralığında AC voltaj ile ısıtılan bir tungsten filaman içermektedir. Anot , su ile soğutulan saf bir elementten elde edilmiş bir hedeftir. Elektronlar vakum altında 5000 ile 80000 volt aralığındaki potansiyel kullanılarak hızlandırılır. Hızlandırılmış elektronlar hedefe ulaştığında, hedef malzeme elektronları tarafından yavaşlama yada yön değiştirme ile sonuçlanan engelleme ile karşılaşır. Elektronun yavaşlaması ve belli değerde enerjisini koruması için mümkün olduğu değerde enerjisini kaybetmelidir ve bu durumda radyasyon oluşur. Bu tür bir X-ışını tübünde fotonun sahip olabileceği maksimum enerji, hızlandırılmış elektronun hedef malzemenin elektronlarıyla tek bir çarpışmasıyla mümkün olur. Elektronun kinetik enerjisi, elektron yükü (e) ve hızlandırma voltajı (V) nın ürünüdür. [26]

X-ışınları relatif olarak kısa-dalgaboylu, elektromanyetik radyasyonun yüksek enerjili demetleridir. X-ışını bir dalga olarak göz önüne alındığında, sinüsoidal salınım gösteren bir elektrik alana ve buna dik açıda zamanla değişim gösteren bir manyetik alana sahiptir. X-ışınlarının diğer bir tanımı da foton olarak isimlendirilen enerji partikülleri şeklindedir. Tüm elektromanyetik radyasyonlar ya dalga-boyu (λ) ya frekansı (ν) ya da foton enerjisi (E) kullanılarak dalga karakterleriyle karakterize edilir. Aşağıdaki denklemler bu değerler arasındaki bağıntıları vermektedir ;

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2.2.1)$$

$$E = h\nu \quad (2.2.2)$$

Denklemdaki c değeri ışık hızını ve h değeri de Planck sabitini ifade etmektedir. Elektromanyetik spektrumda X-ışını bölgesi 0.1 ile 100 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) arasında yer alır. Enerji açısından ise 0.1 ile 100 keV değerleri arasında enerjiye sahip olabilir. Yukarıdaki denklemler kullanılarak X-ışınının enerjisi ;

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.2.3)$$

olarak yazılabilir. h ve c için değerler yerine konulduğunda ;

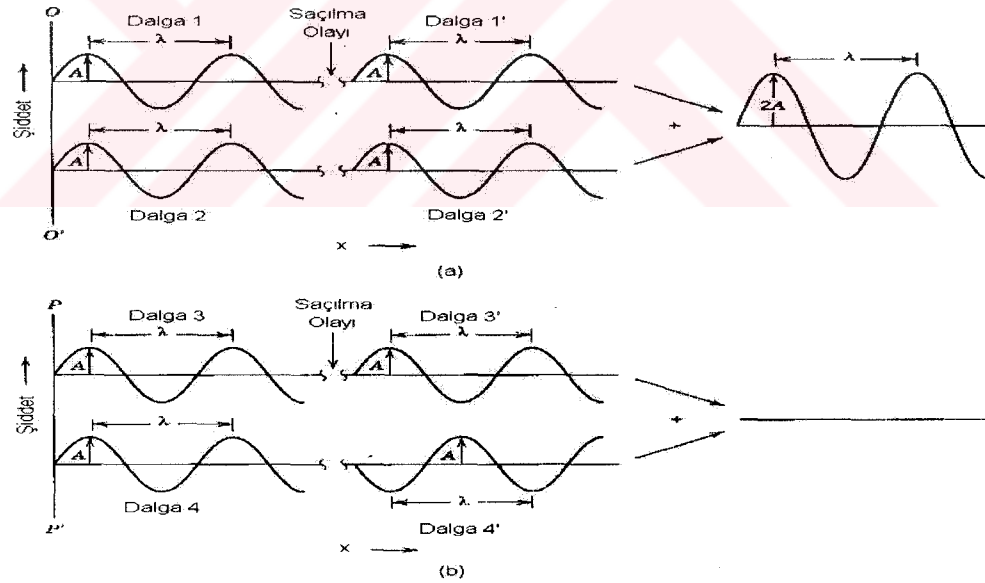
$$E(\text{keV}) = \frac{12.398}{\lambda(\text{Å})} \quad (2.2.4)$$

Örnek olarak Cu K_α 'nın sahip olduğu enerji değeri 8.05 keV için dalgaboyu 1.541 Å olarak bulunur.[27]

2.2.1.1. Difraksiyon

Difraksiyon iki şekilde oluşur. Bunlardan ilki dalganın, kendisini dağıtabilen düzenli bir seri engel ile karşılaşması sonucu oluşumu; ikincisi ise dalganın kendisi ile karşılaştırılacak düzeyde boşluklara sahip bir seri engelle karşılaşması durumudur. Difraksiyon engeller tarafından saçılmış iki yada daha fazla dalga arasındaki özel faz ilişkilerinin bir sonucudur.

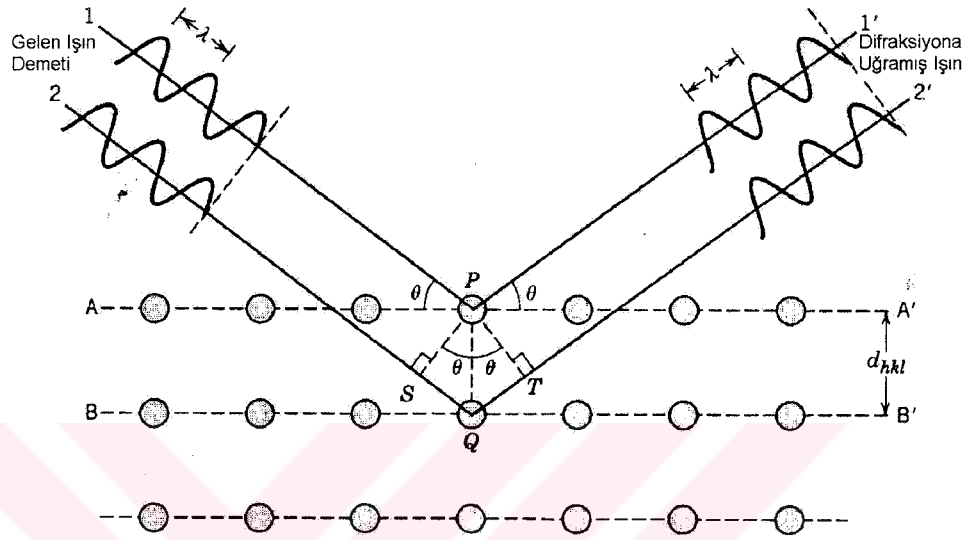
Şekil 2.2.1.1.1'de gösterilen O-O' noktasında, 1 ve 2 numaralar ile gösterilmiş aynı dalgaboyuna (λ) sahip ve eşfazlı dalgalar zıt taraflı yollara sahip olacak şekilde saçıldığında yolların uzunluğundaki farka bağlı olarak, saçılan dalgalar arasındaki faz ilişkisi oldukça önemlidir. Bu ilişkinin ilk olası sonucu dalgalar arasındaki yol farkının bir tam sayıya eşit olması durumudur. Bu şekilde saçılmış olan dalgalar (1'-2') Şekil 2.2.1.1.1(a)da gösterildiği gibi hala aynı fazdadırlar. Bunlar karşılıklı olarak birbirlerini desteklerler (yapıcı girişim) ve şiddetler toplandığında sonuçta oluşan dalga şeklin sağında görülen dalga gibidir. Bu difraksiyonun gösterimidir ve difraksiyona uğramış olan ışın çok sayıda saçılıma uğramış olan ve birbirini güçlendiren dalganın birleşimidir. Bu güçlendirmeye öncülük etmeyen saçınımına uğramış diğer dalgalar arasında da başka faz ilişkilerinin olması muhtemeldir. Bir diğer örnek de Şekil 2.2.1.1.1(b)'de gösterildiği gibidir. Saçılmadan sonraki yol farkı yarım dalgaboylarının toplamıdır. Saçılan dalgalar faz dışına çıkar. Karşılıklı şiddetler birbirini sönümler ve sonuçtaki dalganın şiddeti sıfırdır. Şeklin sağ tarafında bu durum da gösterilmiştir. Faz ilişkileri bu iki uç örneğin arasında seyreder ve yalnızca kısmi güçlendirmelerle sonuçlanırlar. [28]



Şekil 2.2.1.1.1. (a) 1 ve 2 olarak adlandırılmış, aynı dalgaboyuna (λ) sahip iki dalga saçılma olayından sonra aynı fazda kalmakta (dalga 1' ve 2') ve yapıcı girişimi meydana getirmektedirler. (b) 3 ve 4 olarak adlandırılmış, aynı dalgaboyuna (λ) sahip iki dalga saçılma olayından sonra farklı fazlara sahip olmakta (dalga 3' ve 4') ve bozucu girişime neden olmaktadır. [28]

2.2.1.2.X Işınları Difraksiyonu Ve Bragg Kanunu

X-ışınları yüksek enerji ve düşük dalgaboyuna sahip olan elektromanyetik radyasyonun bir çeşididirler. X ışınları katı bir malzemeye çarptığında bu ışınların bir kısmı ışının yolu üzerinde bulunan her atom ve iyon ile bağlantılı olan elektronlar tarafından her yönde saçılıma uğrattılırlar.



Şekil 2.2.1.2.1. X-ışınlarının atom düzlemlerinden difraksiyonu.[28]

Şekil 2.2.1.2.1de gösterildiği gib A-A' ve B-B' gibi aynı h,k,l Miller indislerine sahip ve d_{hkl} aradüzlem boşluğu ile ayrılmış olan iki paralel atom düzlemi olduğu düşünülürse, bu paralel düzlemlere eş fazlı monokromatik, λ dalgaboylu x ışınları θ açısı ile geldiğinde bu ışın demeti içerisinde bulunan iki x ışını (1 ve 2) P ve Q atomlarınca saçınımına uğrattılırlar. 1-P-1' ve 2-Q-2' arasındaki yol farkları dalgaboyunun n gibi bir tam katına eşit olduğunda saçılmış x ışınlarının girişimi düzlemlerle θ açısı yapacak şekilde oluşur (1' ve 2'). Bu duruma difraksiyon koşulu denir ;

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT}$$

(2.2.1.2.1)

yada

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (2.2.1.2.2)$$

Bu eşitlik Bragg Kanunu olarak bilinir. n yansımanın derecesini ifade eden ve 1,2,3 gibi tam sayı değerleri alabilen bir katsayıdır. Böylece x-ışınının dalga boyu ve atomlararası mesafe ile difrakte olan ışının saçınım açısını ilişkilendiren bir eşitlik elde edilmiş olur. Bragg kanunu sağlanmadığı takdirde, girişim yapıcı olmaz ve çok düşük şiddetli difraksiyon ışını oluşur. [28]

Bragg denkleminin geliştirilmesinde göz önüne alınan kristal yapı kusursuzdur ve gelen X-ışınlarında birbirleri ile aynı fazda kabul edilmektedir. [27]

İki paralel ve yan yana düzlem arasındaki uzaklığın büyüklüğü (atomlar arası mesafe), latis parametrelerinin olduğu kadar Miller indislerinin (h,k ve l) de bir fonksiyonudur.Örneğin kübik simetriye sahip olan kristal yapılar için:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

(2.2.1.2.3)

Bu denklemde, a latis parametresini ifade etmektedir. Bragg kanunu gerçek kristallerden difraksiyon için gereklidir ancak yeterli bir koşul değildir. Yalnızca atomların birim hücrenin köşelerinde yer aldığı birim hücreler için difraksiyonun ne zaman oluşacağını belirler. Diğer pozisyonlardaki atomlar (birim hücre yüzeyinde ve içerisinde, FCC ve BCC gibi) ekstra saçınım merkezi görevi görerek belirli Bragg açılarından faz dışı saçınım yapabilirler. Sonuç olarak Bragg kanununa göre gerçekleşmesi gereken difraksiyonlar gerçekleşmeyebilir. Örneğin BCC kristal yapısında difraksiyonun oluşması için $h+k+l$ toplamı çift sayı olmalıdır. FCC yapısı için ise h,k ve l'nin tamamı tek veya çift olmalıdır. [28]

Difraksiyona uğramış bir ışın demeti birbirini kuvvetlendiren çok sayıda saçılmış ışınlardan oluşmuştur. Difraksiyon çok sayıda atomun katıldığı x-ışınımı saçılımıdır. Atomlar üzerine gelen x-ışınlarını her yönde saçarlar, saçılan bu doğrultulardan bazıları aynı fazda olurlar ve birbirlerini güçlendirirler. [29]

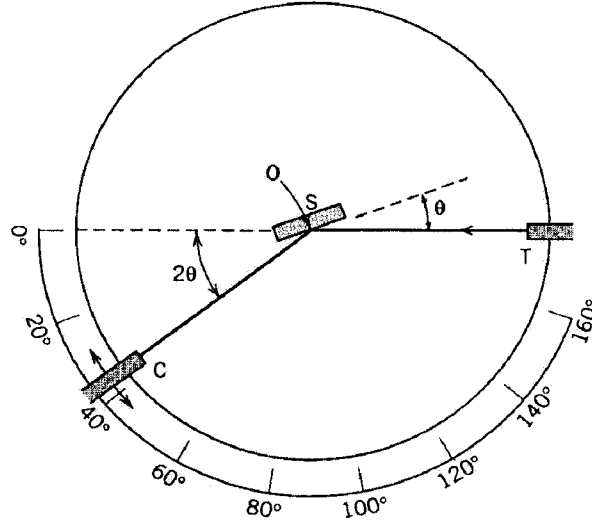
2.2.1.3.Difraksiyon Teknikleri

Yukarıda anlatılan yöntemler ile X-ışınlarının bir kristalden difraksiyon açısının belirlenmesi mümkündür.Aynı şekilde difraksiyona uğrayan demetin, birim hücredeki atomların konumları ve tiplerinin bir fonksiyonu olan şiddetinin belirlenmesi de mümkündür. Difraksiyon açısı ve difraksiyona uğramış demetin

oluşturduğu pik ; belirli bir kristal yapı için karakteristiktir. İki farklı elemente ait atomların birbirleri ile aynı boyutlara ve X-ışını saçma kabiliyetine sahip olmadığı düşünülürse, mümkün olan atomik düzlemlerin hepsindeki d_{hkl} değerleri ve difrakte olan demetlerin şiddetleri her bir malzeme için tek ve eşsiz olacaktır. Bu özellik X-ışınları difraksiyonu ile herhangi bir malzemenin belirlenmesini mümkün kılmaktadır. Belirli atomik düzlemlerden oluşan tek bir kristal, dışarıdan gelen X-ışınlarını düzlemler arasındaki mesafeye bağlı olarak θ açısında difraksiyona uğratır. Ancak, kullanılan çoğu malzeme tozdan başlanarak üretildiği için birden fazla kristalden oluşur ve bu tür malzeme polikristal olarak adlandırılır. Bir polikristal malzemede mümkün olan tüm yönlenmelerde kristalitler bulunur. Bu nedenle bir toz numune X-ışını demeti altına yerleştirildiğinde, tüm mümkün olan atomik düzlemler X-ışını ile etkileşecek ancak sadece karakteristik difraksiyon açısı θ değerinde her bir farklı düzlemden difraksiyon gerçekleşecektir. Eğer X-ışınları detektörünün numune ile yaptığı açı her zaman 2θ olacak şekilde değiştirilirse , mümkün olan tüm difraksiyon pikleri görülecektir. [26]

Yaygın bir difraksiyon tekniğinde monokromatik x-radyasyonuna maruz kalan birçok ince ve gelişigüzel dağılmış parçalardan oluşan toz yahut polikristalin numune kullanılır. Herbir toz parçası yahut tane bir kristaldir ve gelişigüzel dizilmiş olan bu tanelerden birçoğuna bir arada sahip olmak , bazı parçacıkların düzenli bir dizilim gösterdiğini saptamaya yardımcı olur. Muhtemel bütün bu düzlem takımları difraksiyon için uygundur.

Difraktometre, toz haline getirilmiş olan numunelerde difraksiyon açılarını belirlemeye yarayan bir araçtır. Şekil 4.de difraktometrenin özellikleri gösterilmiştir. Düz bir yüzey halindeki S numunesi, O olarak adlandırılan eksene tutturulmuştur. Bu eksen sayfa düzlemine dik konumdadır. Monokromatik X-ışını demeti T noktasında üretilir ve difrakte olmuş demetlerin şiddetleri şekilde C olarak adlandırılmış olan bir sayaç tarafından tespit edilmektedir. Numune, x ışını kaynağı ve sayaç tamamen eş düzlemlidir.



Şekil 2.2.1.3.1. Bir x-ışını difraktometresinin şematik görünümü. T : x-ışını kaynağı, S : numune, C : detektör ve O : numune ve detektörün, çevresinde döndüğü eksen. [28]

Sayaç, hareket edebilen bir taşıyıcı üzerine monte edilmiştir ve bu taşıyıcı da O eksenini etrafında dönebilir. Açısal pozisyonu 2θ cinsinden dereceli skala üzerine işaretlenmiştir. Numune ve sayaç, numunenin θ derecelik bir dönüşü sonrasında sayacın 2θ lık bir dönüş yapacağı şekilde eşleştirilmişlerdir. Bu durum da gelen ve yansıyan açılar birbirine eşit olmasını sağlamaktadır. Toplayıcılar (Kollimatör), iyi tanımlanmış ve odaklanmış bir ışın elde etmek amacı ile ışın demetinin izleyeceği yola dahil edilirler. Bir filtrenin kullanımı monokromatiğe yakın bir ışının elde edilmesini sağlar.

Sayaç sabit bir açısal hızla ilerledikçe bir yazıcı , difrakte olmuş ışının şiddetini 2θ nın bir fonksiyonu olarak otomatik çizer. Deneysel olarak ölçülmüş olan 2θ , difraksiyon açısı olarak tanımlanır. Bazı kristallografik düzlemlerce Bragg difraksiyon koşulları sağlandığında yüksek şiddetli pikler oluşur.

Diğer teknikler, difraksiyona uğramış ışının şiddeti ve pozisyonunun bir sayaç yerine bir fotoğraf filmi tarafından kaydedildiği durumlar için tasarlanmıştır.

X-ışınları difraksiyonunun kullanıldığı birincil durumlardan biri kristal yapının belirlenmesidir. Birim hücre boyutu ve geometrisi difraksiyon piklerinden yararlanılarak çözümlenebilirler. Atomların birim hücredeki dizilimleri bu piklerin bağlı şiddetleri ile ilişkilidir.

X-ışınları, elektron ve nötron demetleri gibi, malzeme incelemelerinde kullanılmaktadır. Tek kristallerin kristallografik dizilimleri x-ışınları difraksiyon fotoğrafları (Laue fotoğrafları) ile mümkündür. X-ışınlarının diğer alanlardaki kullanımları, kalitatif ve kantitatif kimyasal tanımlamalar ve iç gerilmelerin ve kristal boyutunun incelenmesini kapsar.

X ışınları difraksiyonu 20.yüzyılda oldukça önemli köşe taşlarından biri haline gelmiştir.X ışınlarının gelişimi, bütünüyle katı hal biliminin ve günümüzde bilinen kimyasal bağlanma kavramlarının gelişimine yardımcı olmuştur ve yeni malzemelerin gelişimindeki önemini hala korumaktadır.[28]

2.2.2.Taramalı Elektron Mikroskobu

Gelişen genel bilim ve teknoloji ile birlikte mikrometre ve daha küçük seviyelerdeki boyutların da incelenmesi önem kazanmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu bu boyutlarda bölgesel olarak yapılacak inceleme ve çözümlemelere olanak sağlayan cihazlardan biridir. Bu cihazda incelenecek alana çapı çok küçültülmüş bir elektron demeti gönderilmektedir. Bu demet seçilen bir noktaya odaklanabilir yada belirlenen bir alanı taraması sağlanabilir. Elektron demeti numune yüzeyine çarptığında oluşan sinyaller ; ikincil elektronlar,geri saçılan elektronlar, Auger elektronları, karakteristik X-ışınları ve çeşitli enerji seviyelerine ait fotonlardır. Bu sinyaller numunenin bileşimi, yüzey topografisi, kristallografisi ve benzer özellikleri hakkında bilgi edinmeye olanak sağlarlar. Diğer mikroskobik sistemlere göre avantajları şunlardır: Odak derinliği yüksektir, örneğin 1000 büyütmede optik mikroskobun odak derinliği 0.1 μm iken elektron mikroskobununki 30 μm 'dir. Numune hazırlama oldukça kolaydır ve optik mikroskoptan farklı olarak pürüzlü numuneler incelenebilirken TEM' den farklı olarak da büyük ve kalın numuneler incelenebilir. Numunelerde aranılan koşullar vakumda bozulmamaları ve iletken olmalarıdır. SEM' de elde edilen görüntü gözle görülenin büyütülmüş hali olduğundan görüntü yorumlaması TEM' e göre çok daha kolaydır. Dezavantajları ise şunlardır: TEM' in ayırma gücü 1.000.000 büyütmelerde 1 $\text{\AA}$ iken bu değer SEM'de 300.000 büyütmelerde 4nm'dir.[29]

Taramalı elektron mikroskobunda en önemli sinyaller ikincil ve geri saçılan elektronlardır. Numune yüzeyinin elektron demeti tarafından taranması sırasında

yüzey topografisindeki değişiklikler nedeniyle bu iki sinyalde de değişiklikler olacaktır. Bu da yüksek ayırım güçlü görüntü elde edilmesini sağlar. [30]

2.2.2.1.Taramalı Elektron Mikroskopunun Özellikleri

Katı cisimlerin mikroyapı incelemesi ve analizi için en kullanışlı cihazlardan birisi taramalı elektron mikroskopudur. Bunun en önemli nedenlerinden biri oldukça yüksek ayırım gücüne sahip olmasıdır. Ayırım gücünün değeri ticari cihazlarda 5 nm (50 A) iken araştırma için geliştirilen cihazlarda bu değer 2,5 nm (25 A) kadar olabilmektedir. Taramalı elektron mikroskopunun diğer bir önemli özelliği ise numune görüntüsünün 3 boyutlu olarak elde edilebilmesidir. Bu da numune hakkında daha fazla bilgi edinilmesini sağlar. Küçük büyötmelerde de yeterince iyi ayırım güçlü fotoğraflar elde edilmesi sistemin bu özelliğini göstermektedir.[30]

SEM' in sistemi, elektron kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, demeti toplamak ve yönlendirmekte kullanılan kondenser ve objektif mercekleri, demet çapını sınırlamakta kullanılan açıklıklar, numune yüzeyini taraması için demeti uygun şekilde saptıran tarama bobinleri oluşturur. Bu parçalara ilave olarak optik kolonun alt kısmında numune haznesi ve elde edilen sonuçları kaydetmek için fotoğraf makinesi veya bilgisayar bulunmaktadır.[29]

Teknik gelişmelerle birlikte taramalı elektron mikroskoplarda da enerji dağılımlı X-ışınları dedektörleri sıkça kullanılmaya başlanmıştır. Böylece numune hakkında topografik ve kristallografik bilgilerin yanında, aynı alandan bileşimle ilgili bilgiler de süratli bir biçimde elde edilebilmektedir. [30]

2.2.2.2.Taramalı Elektron Mikroskopunda İnceleme

GÖRÜNTÜ

Taramalı elektron mikroskopunda görüntü, uyarma gerilimi altındaki bir filamandan yayılan elektronların numune yüzeyine çarpması ile ortaya çıkan ışınların değişik algılayıcılar tarafından kaydedilmesi ile elde edilir. Numune yüzeyinin özelliklerini yansıtan bu görüntü bir ekran üzerinde izlenir. [30]

Elektron tabancasından saçılan kondense edilmiş ve anottan çıkan elektron demeti küçük yönlendirici bobinlerle kolonun optik eksenine doğrultusunda yönlendirilir. Demetin çapı çift veya üç kondensör mercek sistemi ile 2-10 nm boyutuna kadar

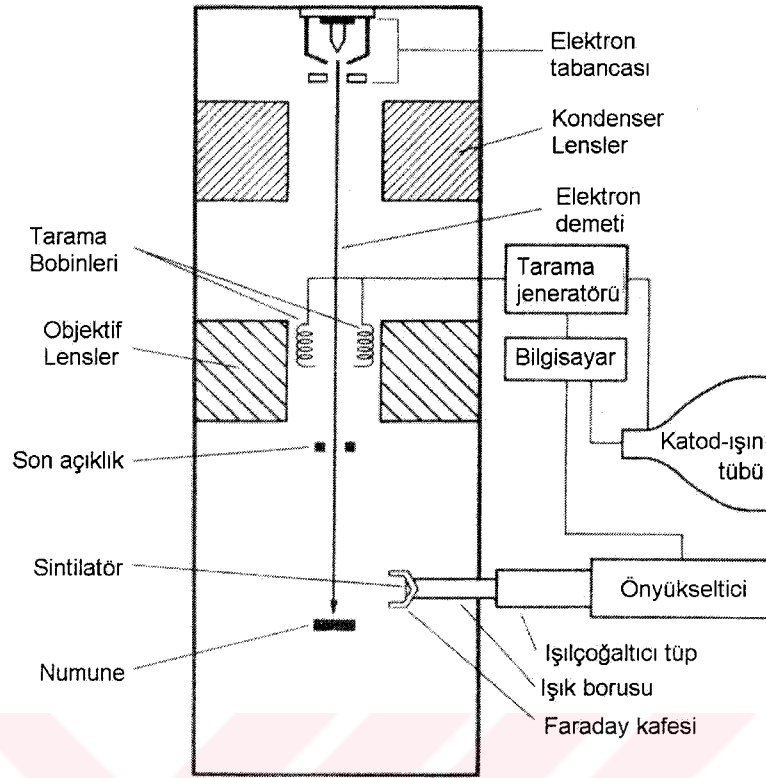
küçültülür. İlk kondensör mercecek (C1), spot size (demet büyüklüğü) olarak adlandırılır ve tabancanın çapraz görüntüsünü küçülterek ince elektron demeti elde edilmesini sağlar. İkinci bir mercecek mevcut olabilir ve genellikle C1' e bağlıdır ve bağımsız olarak kontrol edilemez. Son kondensör mercecek (C2) fokus olarak adlandırılır ve objektif mercecek olarak bilinir. Elektron demetinin çapını iyice küçültür ancak asıl fonksiyonu demetin son çaprazının numune yüzey düzlemine denk getirmektir. Elektron demetinin numuneye çarptığı andaki çapı, mikroskobun ayırma gücünü kontrol eden ana faktördür. C2'nin ayarlanması numunenin yerine bağlıdır. Demet yarıçapında küçük ayarlamalar numune aşağı yukarı hareket ettirilerek ayarlanabilir. Bu da C2'nin fokusu sağlayabilmesi için değiştirilmesi gereğini ortaya koyar. Çalışma mesafesi ne kadar küçük ise spot size o kadar küçük olur ve ayırma gücü de potansiyel olarak iyileştirilebilir.

SEM' de önemli olaylardan bir tanesi elektron demetinin numune yüzeyini taraması gereğidir. Bu şekilde numunenin yüzeyine çok iyi fokus edilmiş elektron demeti tarama yaparken, her tarama noktasından bir bilgi elde edilir. Elde edilen bu bilgi elektrik sinyaline dönüştürülür, güçlendirilir ve görüntünün izlenebileceği CRT' ye aktarılır. Görüntüdeki büyütme, CRT' deki görüntünün büyüklüğünün numunede tarama yapılan alanın büyüklüğüne oranıdır.[29]

TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBUNUN YAPISI

Taramalı Elektron mikroskobuna ait bir şematik çizim Şekil 2.2.2.2.1de gösterilmiştir. Elektron tabancası anotun içinden geçen ve ve kondenser lensler tarafından toplandıktan sonra objektif lenslerce oldukça net bir nokta olarak numune üzerinde odaklandırılan elektron demetini üretir. Objektif lenslerin içersinde tarama bobinleri denen küçük tel sargılar bulunmaktadır. Bobinler tarama jeneratörü tarafından üretilen değişken votaj ile enerji kazanırlar ve ızgara denen patern içersinde elektron demetini ileri ve geri yansıtan bir manyetik alan oluştururlar. Bu ızgara tv alıcısındakine oldukça benzer yapıdadır.

Tarama jeneratörünün değişken voltajı katod ışın tübü (CRT) etrafındaki birçok yansıtma bobinine de uygulanır. Bobindeki manyetik alan ışığın CRT üzeinde ileri ve geri hareket etmesine sebep olur. Elektron demetinin numune üzerindeoluşan sapma paterni CRT üzerinde ışığın oluşturduğu sapma paterni ile aynıdır.



Şekil 2.2.2.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (şematik). [31]

Elektron demeti numuneye çarptıktan sonra numuneden ikincil elektronların üretimi ile sonuçlanan birçok karmaşık etkileşim gerçekleşir. Bu elektronlar dedektör tarafından toplanarak voltaja çevrilir ve genişletilirler. Genişletilen bu voltaj daha sonra CRT ızgaralarına uygulanır ve yüzeydeki ışığın şiddetini değiştirir. Demet yüzeyde bir izdüşüm üzerindeyken oldukça fazla sayıda ikincil elektronlar tespit edilir. Bu durum da detektörde büyük bir voltaj doğurarak CRT nin yüzeyinde parlak bir kısım oluşturur. Daha sonra elektron demeti numune üzerinde bir çukura yönelirse elektronların çok azı saptanabilir ve dedektörde çok küçük bir voltaj üretilir bu durumda CRT nin üzerinde siyah bir nokta oluşur. Bir SEM görüntüsü, CRT üzerinde, numune topografisini ifade eden farklı şiddetli binlerce nokta içerir.[31]

NUMUNE-IŞIK ETKİLEŞİMİ

Gelen elektron demeti numune yüzeyine çarptığında numune atomlarının çekirdek ve elektronları ile oldukça karmaşık birçok etkileşim gösterir. Bu etkileşimler çok çeşitli ikincil ürünler oluşur. Bunlardan bazıları, farklı enerjilere sahip elektronlar, x ışınları, ısı ve ışıktır. Bu ikincil ürünlerin birçoğu numuneye ait görüntülerin oluşturulmasında ve numuneden ilave dataların toplanmasında kullanılırlar.

Etkileşimler elastik yada anelastik olabilir. Elastik etkileşimler gelen elektronlarla numunenin atomlarına ait çekirdekler arasında oluşur ve gelen elektronların geniş açı ile sapmalarıyla karakterize edilirler. Gelen elektronlar oldukça az enerji kaybına uğrarlar. Anelastik etkileşimler gelen elektronlarla numunenin orbital kabuklarındaki atomlarına ait elektronları arasında gerçekleşir. Gelen elektron çok küçük açı ile sapma gösterir. Böylece gelen elektronlar enerjilerinin büyük kısmını kaybederler.[31]

İKİNCİL ELEKTRON GÖRÜNTÜSÜ

Bu görüntü , numune yüzeyinden saçılan ikincil elektronların sintilatör-PMT tarafından algılanması ile elde edilir. Oluşan görüntü numune yüzeyinin üç boyutlu görüntüsü olup kırılma yüzeyleri ile mikroyapıların incelenmesinde kullanılır.[30]

Gelen elektronlar ile numunenin zayıf bağlı iletkenlik bandı elektronları arasında oluşan etkileşim sonucunda ikincil elektronlar oluşur. İkincil elektronların ortalama enerjileri 3-5 eV kadardır. Düşük enerjilerinden dolayı Faraday kafesindeki 300 V gibi bir yük ile kolaylıkla uyarılabilirler ve numune tarafından yayılan tüm ikincil elektronlar, ilk yönleri dedektörden uzak olsa dahi tespit edilebilirler. SEM deki standart bir görüntünün büyük kısmı ikincil elektronlarca oluşturulur. İkincil elektronlar numune-elektron etkileşiminde iç bölgelerden elde edilirler. Enerjileri düşük olduğundan ötürü numunene tarafından kolaylıkla absorblanırlar. Yalnızca numunenin yüzeyinde üretilen ikincil elektronlar kaçabilirler. Tüm ikincil elektronların yalnızca %1 i kaçar ve görüntü oluşumuna katkı sağlarlar.[31]

GERİ SAÇILAN ELEKTRON GÖRÜNTÜSÜ

Numune yüzeyine bir demet halinde çarpan elektronların bir kısmı yüzeydeki atomların ağırlıklarına bağlı olarak geriye saçılır. Geriye saçılan bu elektronların bir algılayıcı tarafından kaydedilmesi ile geri saçılan elektron görüntüsü elde edilir. Bu görüntülerden numune yüzeyindeki değişik kompozisyonlu bölgeler ve yüzeyin topografisi hakkında bilgi edinilebilir.[30]

TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBUNDA KİMYASAL ANALİZ

Birkaç kilovolt enerjiye sahip elektronlar numuneye çarptıklarında numunede bulunan atomlara has karakteristik x-ışınları üretilir. Numunelerin kompozisyonu hakkında bilgi elde etmemizi sağlarlar ve 1950'lerde farkedilmiştir. Gelişen bu teknik mikroanaliz olarak adlandırılmıştır. Bunun anlamı şudur; kimyasal analiz çok

küçük miktarlarda malzeme üzerinde veya geniş bir numunenin çok küçük bir kısmında gerçekleştirilebilir. Geleneksel olarak kullanılan kimyasal ve spektrografik metodlar bunu gerçekleştiremedikleri için katı malzemelerin karakterizasyonunda elektron mikroskobunda kimyasal analiz tekniği önem kazanmıştır. Ayrıca, elektron mikroskoplarındaki görüntüler eğer numune hakkında ön bilgi mevcut değil ise neyi ifade ettiği söylenemez ve kimyasal analiz tekniğine ihtiyaç vardır. Bu da elektron mikroskoplarının optik mikroskoplara göre üstün kılan özelliklerinin başında gelir.

Prensipte, x-ışınları spektrumundan iki tür bilgi elde ederiz: (i) Karakteristik x-ışınlarının dalga boyunu veya enerjisini ölçerek numunede kalitatif olarak hangi elementlerin bulunduğu saptanabilir ve (ii) Saniyede bir element tarafından saçılan x-ışınlarının miktarı saptanarak da bir elementten ne kadar mevcut olduğu kantitatif olarak saptanabilir. Fakat numuneler ve cihazlar için gerekli parametreler nedeniyle kantitatif analiz yapmak zordur.

X-ışınlarının SEM' de analiz edilebileceği hacim $\approx 1 \mu\text{m}^3$ tür. Bu hacim üretilen x-ışınlarının enerjisine de bağlıdır.

Analiz edilen numune miktarı ve elde edilen x-ışınları miktarı kritik olarak şunlara bağlıdır.

- (a) Elektrondemetinin enerjisine
- (b) Çalışılan x-ışınının enerji ve dalga boyuna
- (c) Numunedeki yerel atomik ağırlığa

KİMYASAL ANALİZ YÖNTEMLERİ

1. Nokta Analizi : Elektron demeti analiz edilmek istenen bir noktada durdurulur ve noktanın analizi yapılır. Yalnız unutmamak gerekir ki elde ettiğimiz bilgi minimum $1 \mu\text{m}^3$ lük bir hacimden gelmektedir.
2. Geniş Bir Alandan Analiz : Buradan istenen alan tarama ile elde edilir ve analizler bu alandaki elementlerin averajıdır.
3. Kompozisyon Değişimini Saptamak : Bunun değişik yolları vardır. Geri yansıyan elektronlar kullanılarak elde edilen görüntüde spot analizi yapılabilir. Belirli bir çizgi üzerinde istenen bir elementin değişimi izlenebilir (linescan imaging).

4. X-ışınları Haritalaması : Elementlerin dağılımını göstermek için en kullanışlı yöntemlerden biridir. Çizgi analizin iki boyuta taşınması ile elde edilir. [29]

NUMUNE HAZIRLAMA

Taramalı elektron mikroskopunda incelenecek numunenin herşeyden önce iletken ve temiz olması gerekmektedir. Seramik ve plastik gibi iletken olmayan numuneler ancak yüzeyleri karbon,altın,gümüş gibi iletken malzemelerle kaplanarak iletken duruma getirildikten sonra elektron mikroskopunda incelenebilir. Temizliği ve iletkenliği dışında oda sıcaklığında ve 10^{-6} Pa'da kararlı bir biçimde bulunabilen ve radyoaktif olmayan her türlü numune taramalı elektron mikroskopunda ek bir düzenek gerektirmeden incelenebilir.

GÖRÜNTÜNÜN KAYDI

Taramalı elektron mikroskopunda elde edilen görüntüler kullanılmak üzere kaydedilmelidir. Mikroskopların tiplerine göre siyah beyaz film üzerine kaydedilen görüntülere film numarası,uyarma gerilimi,büyütme,birim uzunluk işareti, birim uzunluk değeri ve numunenin bulunduğu yükseklik gibi bilgiler de eklenebilmektedir. [30]

3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1.Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzeme ve Yöntem

Yapılan çalışmada üç farklı kompozisyonda TeO_2 - GeO_2 toz karışımı hazırlandı;

%70 mol TeO_2 + %30 mol GeO_2

%80 mol TeO_2 + %20 mol GeO_2

%90 mol TeO_2 + %10 mol GeO_2

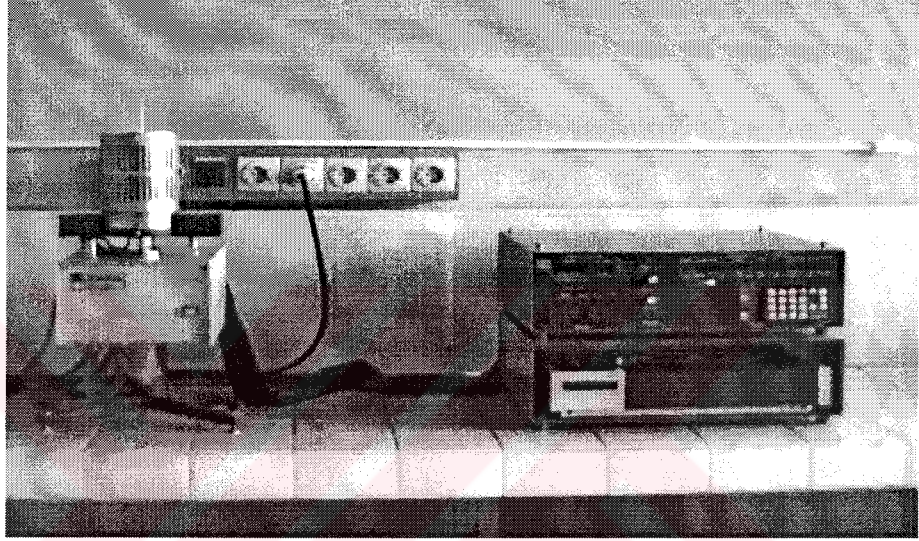
Yüksek saflıktaki (%99,995) TeO_2 ve GeO_2 (Chempur Kimyasal Şirketi) tozlarından, moleküler ağırlıkları ve kompozisyon oranlarına göre, herbir numune için yaklaşık 8 gr. karışım hazırlandı. Bu bileşiklerden TeO_2 'nin moleküler ağırlığı 159,6 gr/mol ve GeO_2 'nin moleküler ağırlığı 104,61 gr/mol'dür. Hazırlanan karışım kapaklı bir platin krozede karıştırıldıktan sonra Carbolite fırın içinde 10 °C/dak ısıtma hızı ile 900 °C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 1 saat boyunca bekletildikten sonra platin kroze, su dolu kap yardımı ile soğutularak cam numuneleri elde edildi. Üç farklı kompozisyon için elde edilen camlardan DTA ve kristallendirme işlemleri için numune alındı.

Kristallendirme işlemleri, DTA grafiklerindeki kristallenme piklerine göre belirlenen sıcaklıklara 10 °C/dak ile camların ısıtılması ve bu sıcaklıklarda 10 dakika süreyle bekletilmesi ile yapıldı. Kristallendirilmiş numuneler agat havanda dövülüp toz haline getirilerek XRD için ayrıldı ve hem hazırlanan camlar hem de kristallendirilmiş olan numuneler karbon kaplanarak SEM numuneleri hazırlandı.

3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

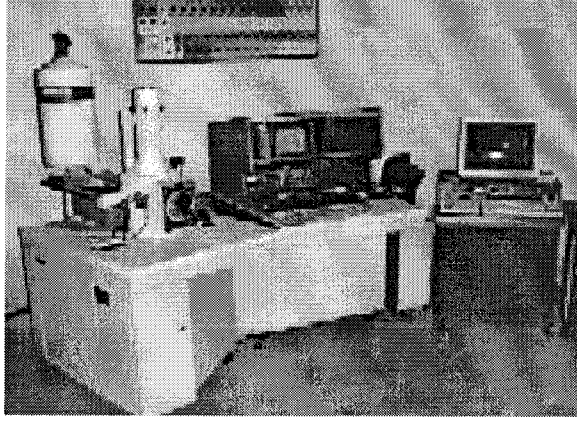
Üç farklı kompozisyondaki herbir cam numune için 5,10,15 ve 20 °C/dak olmak üzere 4 farklı ısıtma hızında, oda sıcaklığı ile 750 °C arasında 12 tane DTA analizi yapıldı. DTA ölçümlerinde cam geçiş sıcaklıkları (T_g) ve kristallenme pik sıcaklıkları (T_p) belirlenir.

Kullanılan DTA cihazı Rigaku firmasının PTC-10A sıcaklık kontrol üniteli Termoflex Termal Analyzer modelidir (Şekil 3.2.1). Cihazın en yüksek çalışma sıcaklığı 1500 °C'dir. Sıcaklık ölçümlerinin yapıldığı ısılıçiftler Pt-PtRh'dur ve üzerlerine analiz edilen numune ile referans maddenin konulduğu krozeler oturtulmaktadır. DTA incelemeleri için toz yada küçük parçalar halindeki numune Pt-Rh alaşımından yapılmış 5,2 mm çapa ve 2,5 mm derinliğe sahip kroze konularak cihazın fırın kısmına yerleştirilir. Yapılan çalışmada cam numunelerden 20 mg. alınarak DTA ölçümleri yapılmıştır. Referans malzeme α -Al₂O₃'dür.



Şekil 3.2.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Cihazı.

Mikroyapısal görüntü ve kalitatif faz analiz çalışmaları için EDS dedektörlü JEOL marka JSM-T330 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır (Şekil 3.2.2). Tungsten (W) filamanın kullanıldığı, 15 – 200.000 büyütme ve 0,5–30 kV hızlandırma voltaj aralıklarında çalışabilen cihazda ikincil elektron ve geri saçılan elektron görüntüsü alınabilmektedir. Görüntü, 3 aşamalı lens sisteminden elde edilmektedir (2 kondenser + 1 objektif). Yapılan çalışmada mikroyapı görüntüleri ve EDS analizleri için 20 kV hızlandırma voltajı kullanılmıştır. SEM çalışmaları, kristallendirilmiş numunelerde farklı büyütmelerdeki mikroyapı görüntüleri ve kristal şekillerinin belirlenmesi ile kalitatif faz analizlerini kapsamaktadır.



Şekil 3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).

Kristallendirme amaçlı ısıtıl işlem uygulanmış camlarda oluşan kristal fazların belirlenmesi için PHILIPS marka PW3710 model bir x-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Kullanılan x-ışınları dalga boyu (CuK_α) 1,5406 Å dir. Yapılan analizlerde, dedektör 2θ adım boyutu $0,02^\circ$ ve her adımda geçen süre 0,5 saniye olarak alınmıştır. 2θ taramaları 10° ile 90° arasında yapılmıştır. Tüm analizlerde gerilim 40 kV , akım 40 mA olarak seçilmiştir.

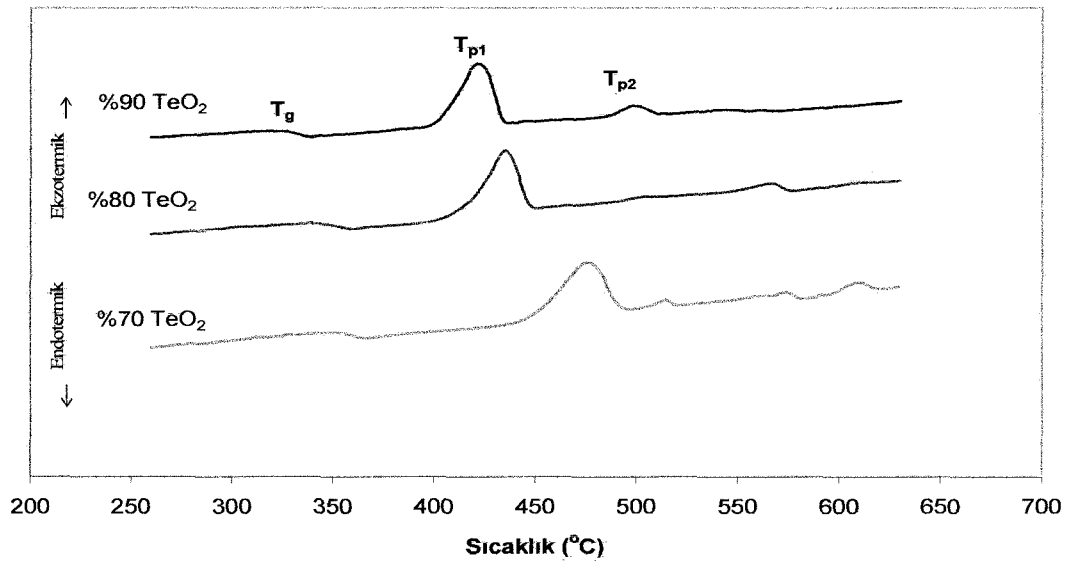
4.DENEYSEL SONUÇLAR

4.1.Isıl Analiz ve Kinetik Çalışma

Yapılan çalışmalar sonucunda, üç farklı kompozisyondaki $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$ camlarına ait 4 farklı ısıtma hızında DTA eğrisi elde edilmiştir. Her üç cam kompozisyonuna ait $10\text{ }^\circ\text{C/dak}$ ısıtma hızında elde edilmiş olan cam geçiş (T_g) ve kristallenme pik sıcaklıkları (T_p) Tablo 4.1.1 ve Şekil 4.1.1de verilmektedir.

Tablo 4.1.1. Cam numunelerin $10\text{ }^\circ\text{C/dak}$ ısıtma hızındaki cam geçiş ve kristallenme pik sıcaklıkları

Cam Kompozisyonu		T_g	T_{p1}	T_{p2}	T_{p3}	T_{p4}
$\text{TeO}_2(\text{mol}\%)$	$\text{GeO}_2(\text{mol}\%)$	($^\circ\text{C}$)	($^\circ\text{C}$)	($^\circ\text{C}$)	($^\circ\text{C}$)	($^\circ\text{C}$)
90	10	323	428	500	-	-
80	20	341	435	567	-	-
70	30	351	478	511	576	611

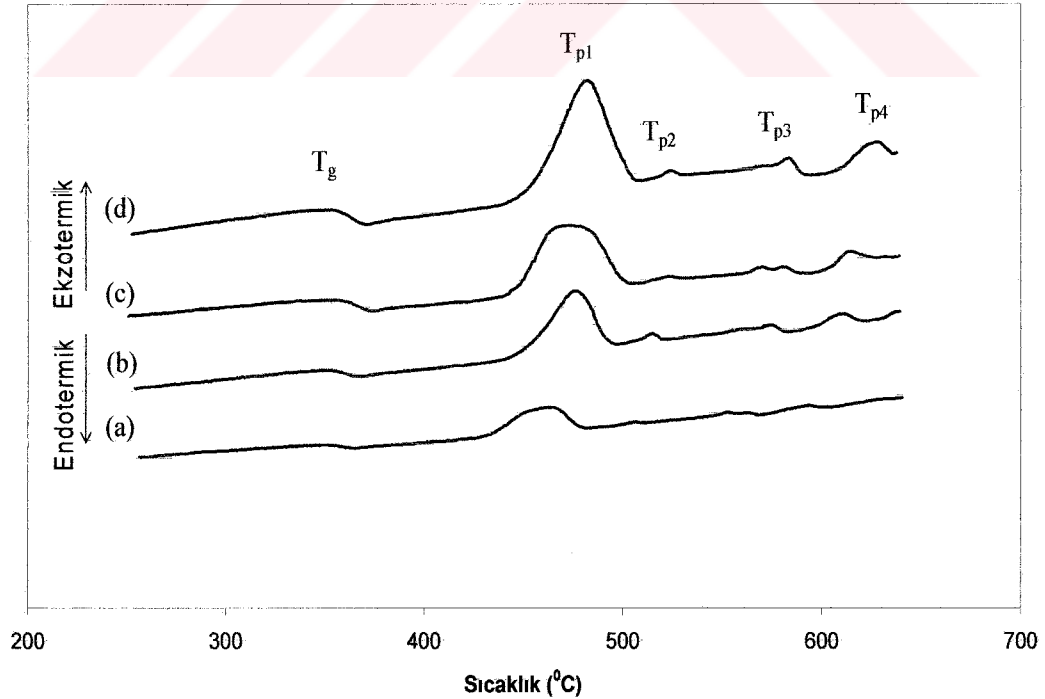


Şekil 4.1.1. Üç farklı kompozisyondaki $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$ camlarına ait $10\text{ }^\circ\text{C/dak}$ ısıtma hızında elde edilmiş DTA eğrileri.

4 farklı ısıtma hızında elde edilen DTA ölçüm sonuçları, %70 TeO₂- %30 GeO₂ cam kompozisyonu için Tablo 4.1.2 ve Şekil 4.1.2de, %80 TeO₂- %20 GeO₂ cam kompozisyonu için Tablo 4.1.3 ve Şekil 4.1.3de ve %90TeO₂-%10 GeO₂ cam kompozisyonu için Tablo 4.1.4 ve Şekil 4.1.4de verilmektedir.

Tablo 4.1.2. %70 TeO₂-%30 GeO₂ kompozisyonuna sahip cam numunenin ısıtma hızına bağlı olarak cam geçiş ve kristallenme pik sıcaklıkları

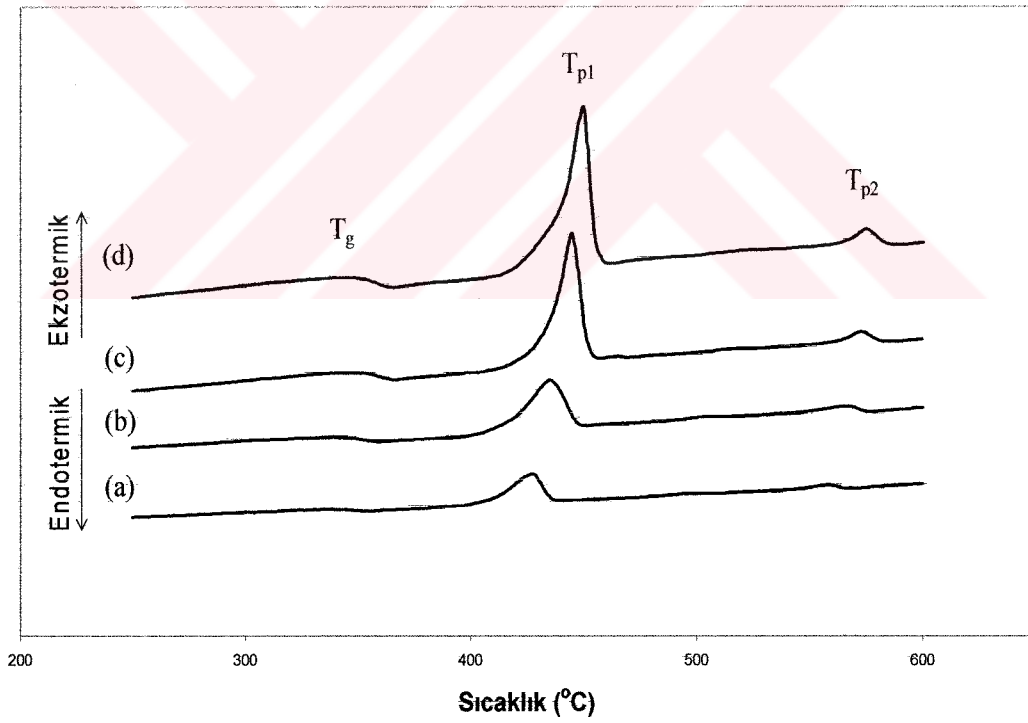
DTA Isıtma Hızı (°C/dak)	T _g (°C)	T _{p1} (°C)	T _{p2} (°C)	T _{p3} (°C)	T _{p4} (°C)
5	350	464	507	565	594
10	351	478	511	576	611
15	353	479	522	579	615
20	355	485	526	583	627



Şekil 4.1.2. %70 TeO₂- %30 GeO₂ camının (a) 5 °C/dak, (b)10 °C/dak, (c) 15 °C/dak ve (d) 20 °C/dak ısıtma hızı oranlarında alınmış DTA eğrileri.

Tablo 4.1.3. %80 TeO₂-%20 GeO₂ kompozisyonuna sahip cam numunenin ısıtma hızına bağlı olarak cam geçiş ve kristallenme pik sıcaklıkları

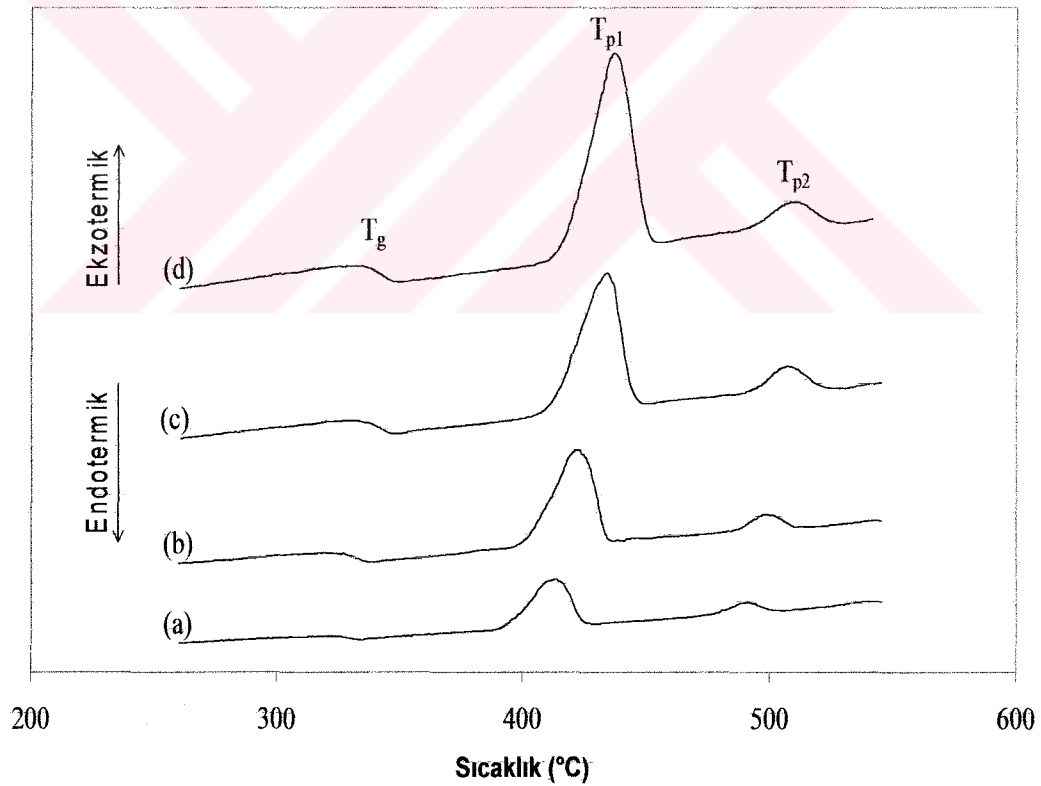
DTA Isıtma Hızı (°C/dak)	T _g (°C)	T _{p1} (°C)	T _{p2} (°C)
5	339	427	559
10	341	435	567
15	342	444	573
20	342	449	574



Şekil 4.1.3. %80 TeO₂- %20 GeO₂ camının (a) 5 °C/dak, (b)10 °C/dak, (c) 15 °C/dak ve (d) 20 °C/dak ısıtma hızı oranlarında alınmış DTA eğrileri.

Tablo 4.1.4. %90 TeO₂-%10 GeO₂ kompozisyonuna sahip cam numunenin ısıtma hızına bağlı olarak cam geçiş ve kristallenme pik sıcaklıkları

DTA Isıtma Hızı (°C/dak)	T _g (°C)	T _{p1} (°C)	T _{p2} (°C)
5	322	418	490
10	323	428	500
15	330	436	508
20	328	440	510

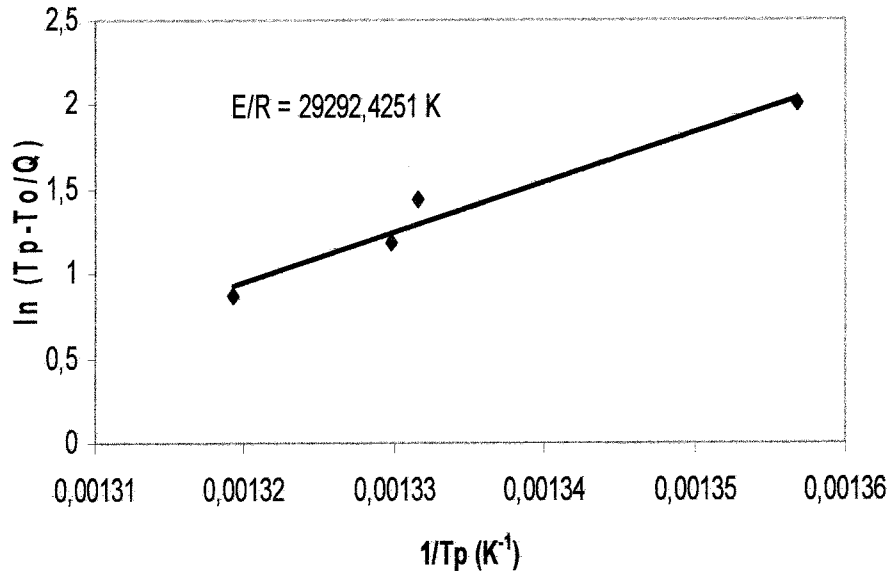


Şekil 4.1.4. %90 TeO₂- %10 GeO₂ camının (a) 5 °C/dak, (b)10 °C/dak, (c) 15 °C/dak ve (d) 20 °C/dak ısıtma hızı oranlarında alınmış DTA eğrileri.

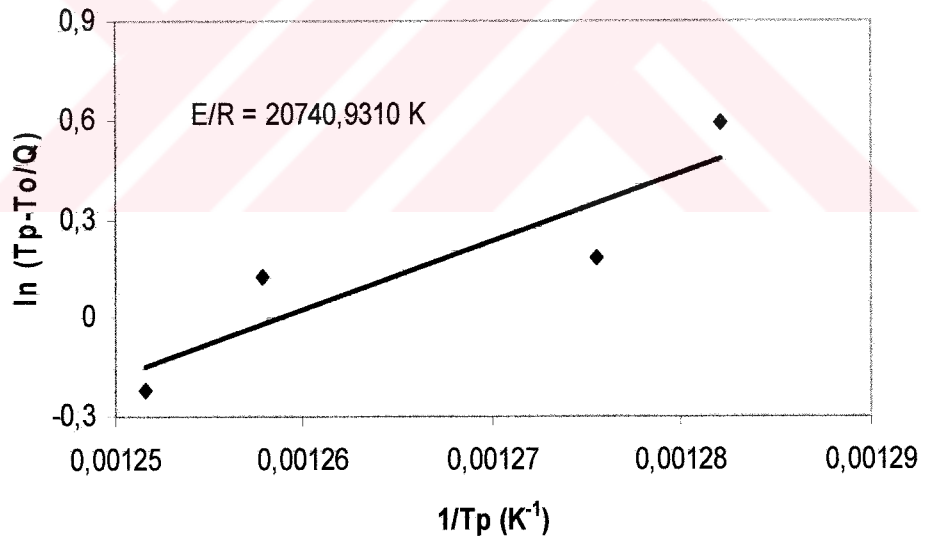
Bölüm 2.1.2’de anlatılan kristallenme aktivasyon enerjisi ve Avrami parametresi için sırasıyla denklem (2.1.2.10) (Augis-Bennett denklemi) ve denklem (2.1.2.11) kullanılarak her bir kristallenme piki için hesaplanan değerler Tablo 4.1.5de verilmiştir. Tablo 4.1.5de verilen sıra numarasına göre kristallenme pikleri için aktivasyon enerjisinin hesabında kullanılan $\ln ((T^p - T_0)/ Q)$ ya karşılık $1/T^p$ grafikleri sırasıyla Şekil 4.1.5, Şekil 4.1.6, Şekil 4.1.7, Şekil 4.1.8, Şekil 4.1.9, Şekil 4.1.10, Şekil 4.1.11 ve Şekil 4.1.12 de verilmiştir.

Tablo 4.1.5. Üç cam kompozisyonundaki her bir kristallenmeye ait aktivasyon enerjisi değerleri.

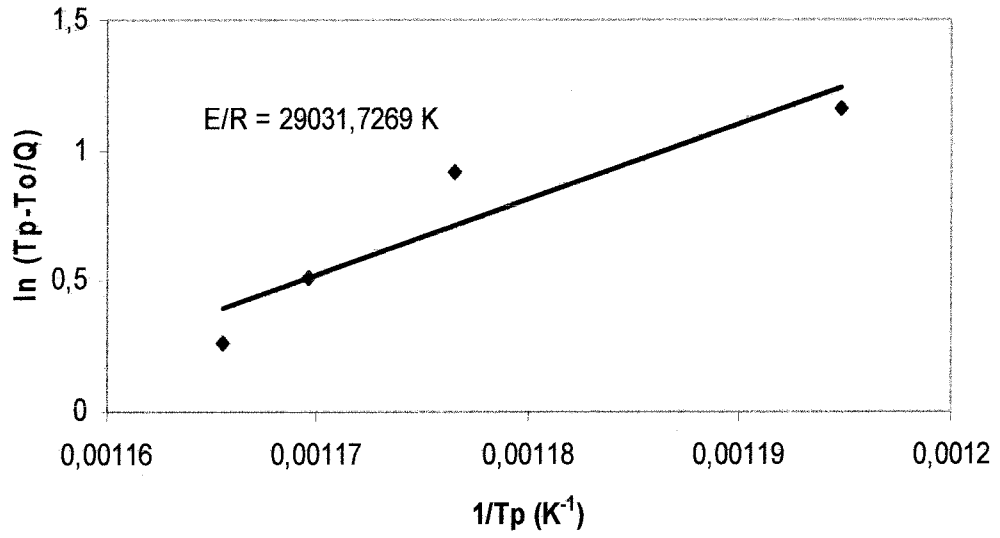
Kompozisyon	Sıra No	T _p (°C)	E (kJ/mol)
%70TeO ₂ -%10 GeO ₂	1	478	243,5
	2	511	172
	3	576	232
	4	611	224
%80TeO ₂ -%20 GeO ₂	5	435	180
	6	567	210
%90TeO ₂ -%10 GeO ₂	7	428	202
	8	500	226



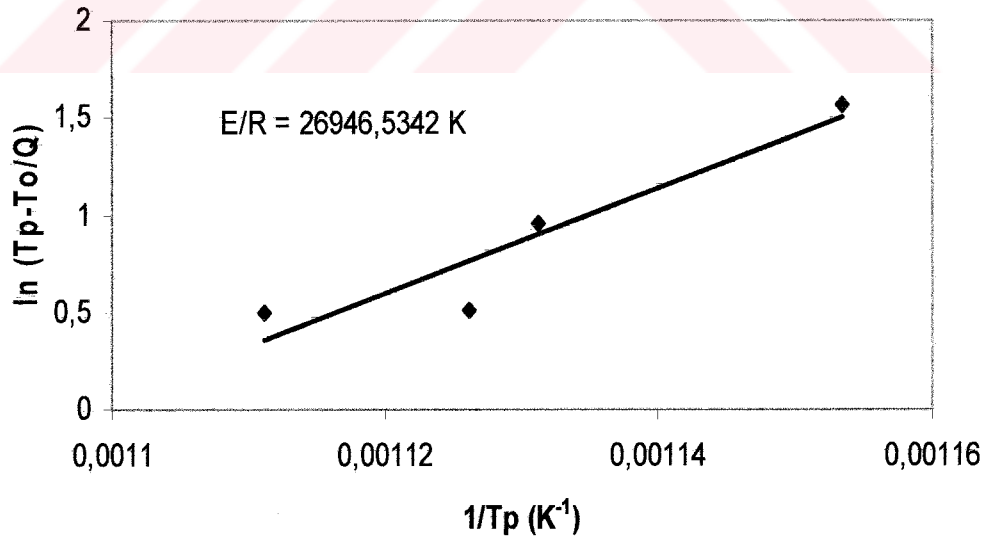
Şekil 4.1.5. %70 TeO₂-%30 GeO₂ kompozisyonundaki camda 478 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.



Şekil 4.1.6. %70 TeO₂-%30 GeO₂ kompozisyonundaki camda 511 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.

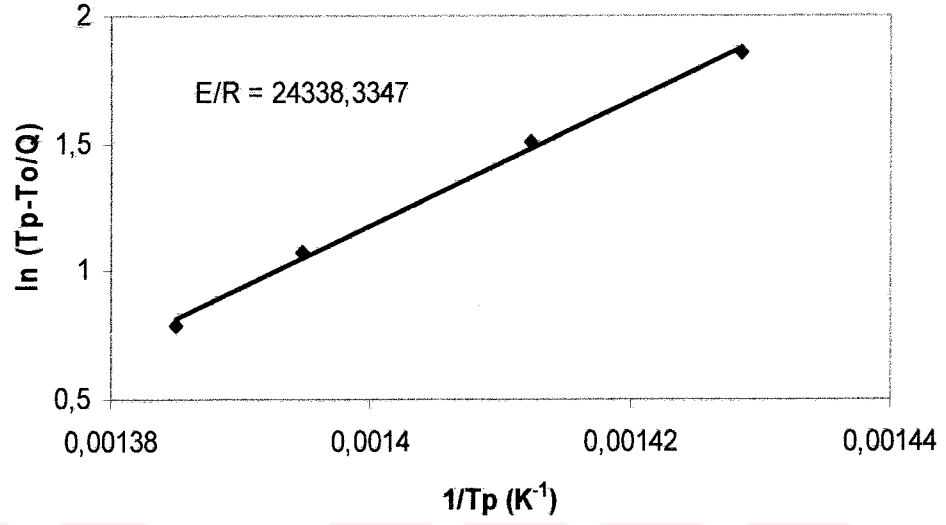


Şekil 4.1.7. %70 TeO_2 -%30 GeO_2 kompozisyonundaki camda 576 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.

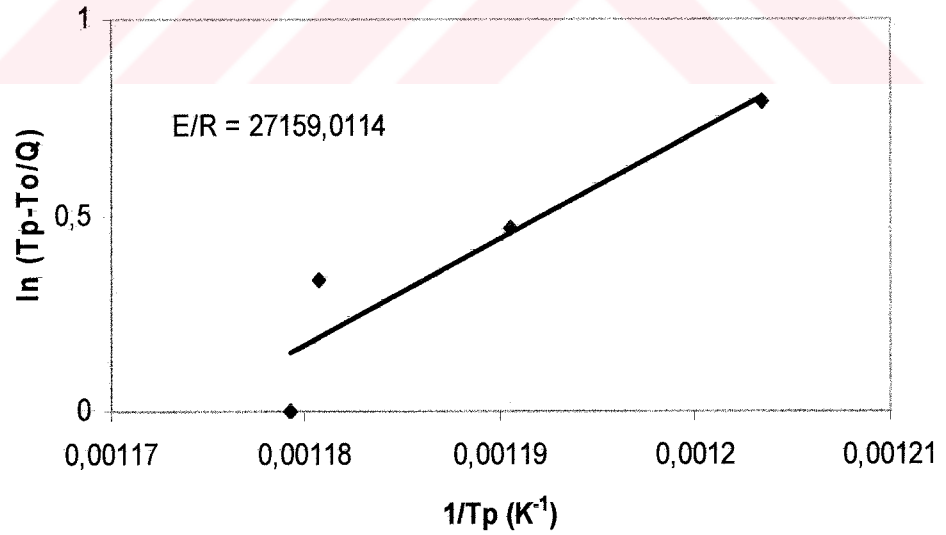


Şekil 4.1.8. %70 TeO_2 -%30 GeO_2 kompozisyonundaki camda 611 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.

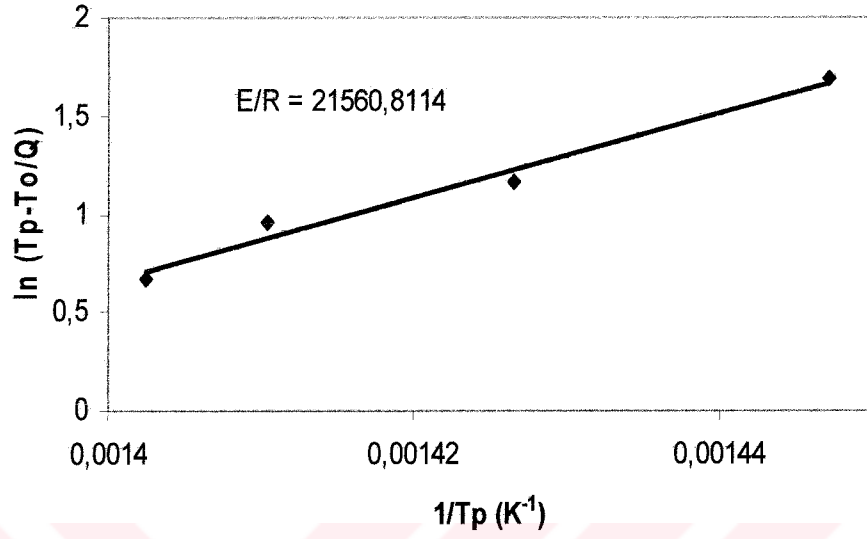
Tüm kompozisyonlar için grafiklerden elde edilen $\ln((T^p - T_0)/Q) - 1/T^p$ grafiklerinden hesaplanan E/R oranından, R 'nin 8,314 J/mol.°K lik değeri kullanılarak kristallenme aktivasyon enerjisi olan E hesaplanmıştır.



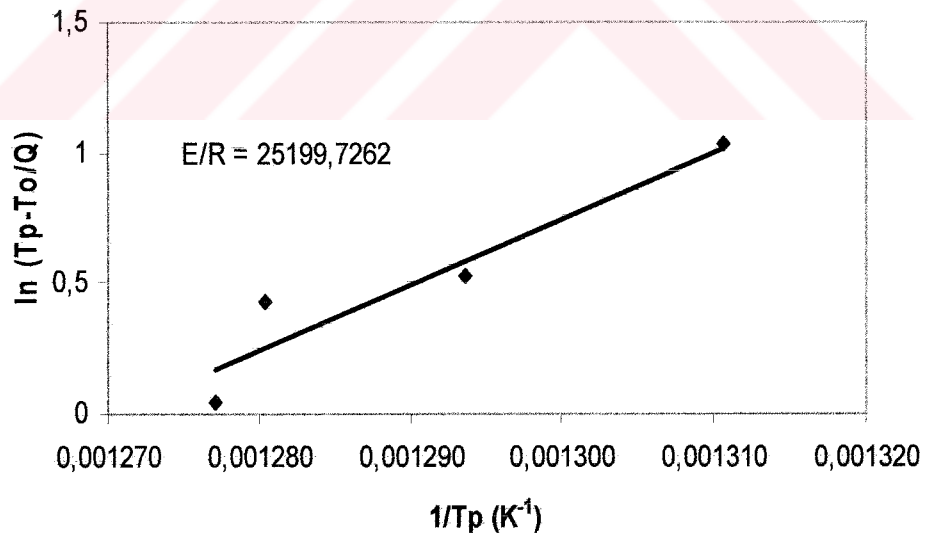
Şekil 4.1.9. %80 TeO₂-%20 GeO₂ kompozisyonundaki camda 435 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.



Şekil 4.1.10. %80 TeO₂-%20 GeO₂ kompozisyonundaki camda 567 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.



Şekil 4.1.11. %90 TeO₂-%10 GeO₂ kompozisyonundaki camda 428 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.



Şekil 4.1.12. %90 TeO₂-%10 GeO₂ kompozisyonundaki camda 500 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.

Denklem 2.1.2.11 kullanılarak hesaplanmış olan Avrami parametresi (n) değerleri ve hesaplamada kullanılan diğer değerler, Tablo 4.1.12de verilmiştir.

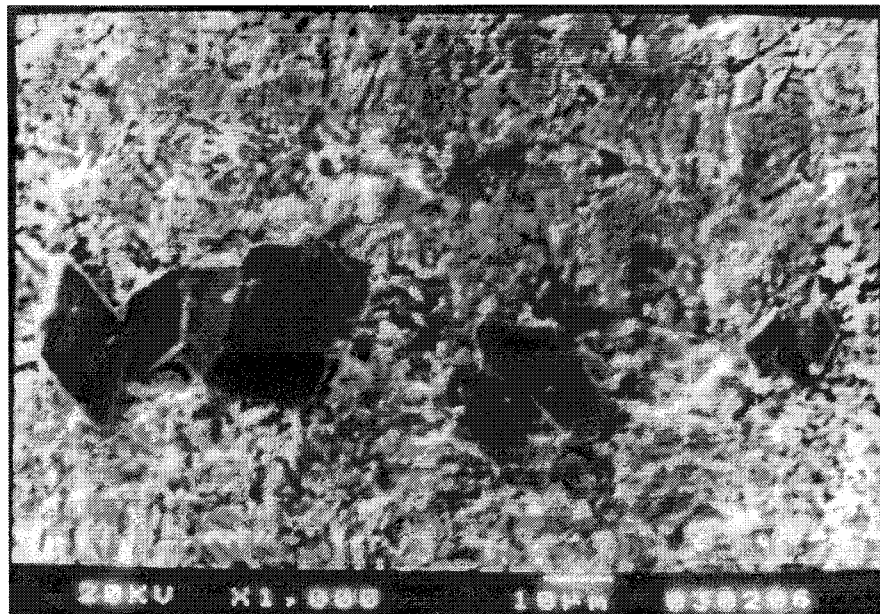
Tablo 4.1.6. Üç farklı kompozisyondaki camlar için Avrami parametresi (n), T_p ve ΔT değerleri (10 °C/dak ısıtma hızı için).

Cam Kompozisyonu		$T_p(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	n
TeO ₂ (mol%)	GeO ₂ (mol%)			
90	10	428	16	3,16
80	20	435	20	2,894
70	30	478	15,5	3,106

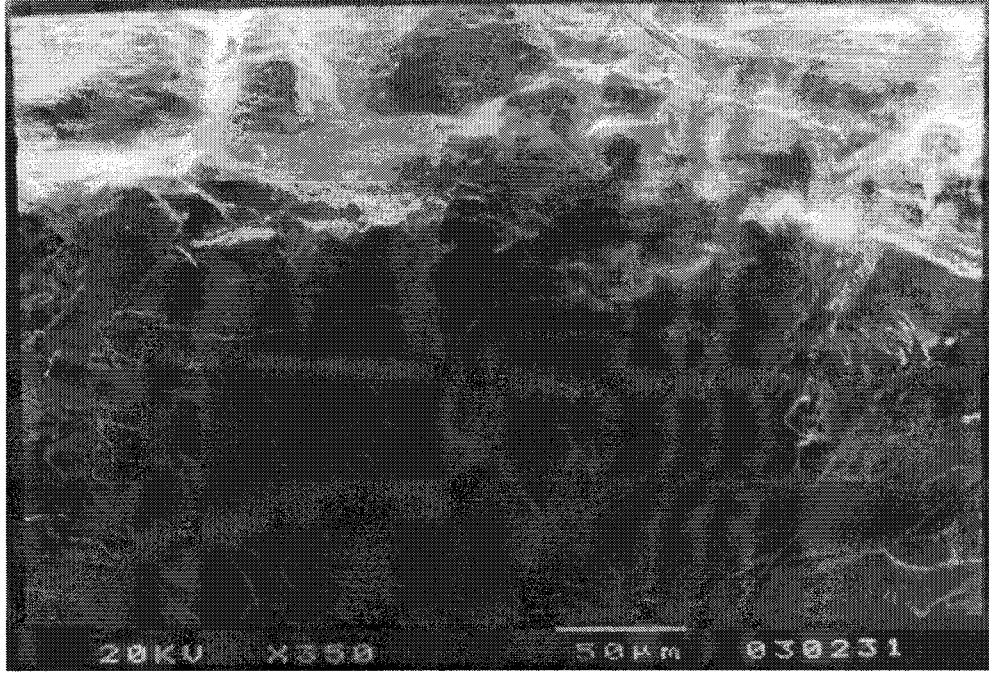
4.2.Mikroyapısal Analiz ve İnceleme

DTA eğrilerindeki verilerin kullanılmasıyla kristallendirme ısı işlemine tabi tutulmuş olan numuneler, taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiştir. SEM çalışmasında amaç hem yüzeyden alınan görüntülerle kristal yapının açığa çıkarılması hem de kesitten alınan görüntülerle kinetik çalışma sonucunda belirlenen hacim kristallenmesinin doğrulanmasıdır.

Bu amaçla 10 °C/dak ısıtma hızı ile 500 °C'de kristallendirilmiş olan %70 TeO₂-%30 GeO₂ kompozisyonundaki numuneye ait SEM görüntüleri Şekil 4.2.1de, verilmiştir.



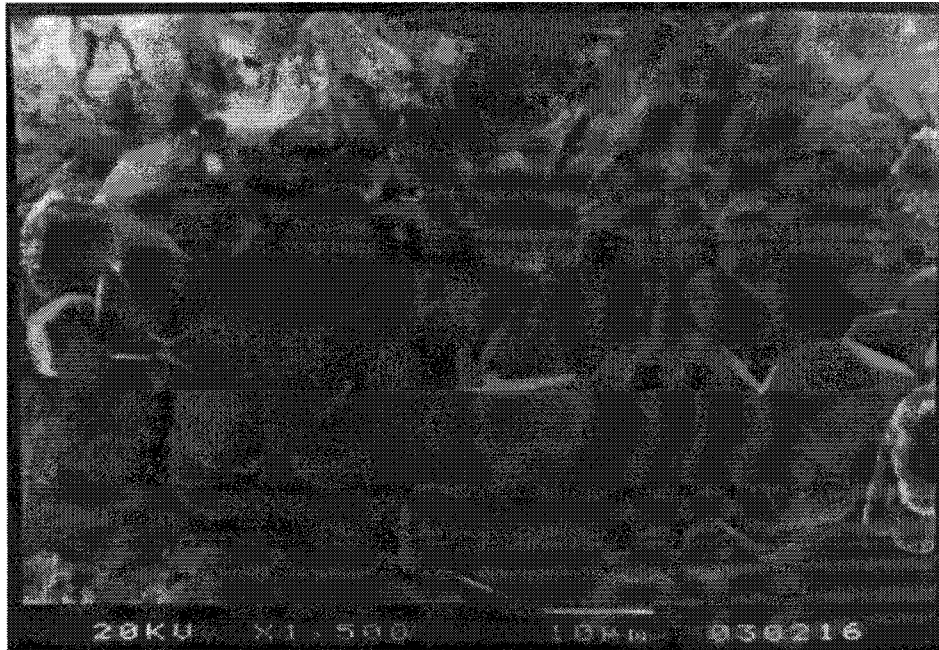
(a)



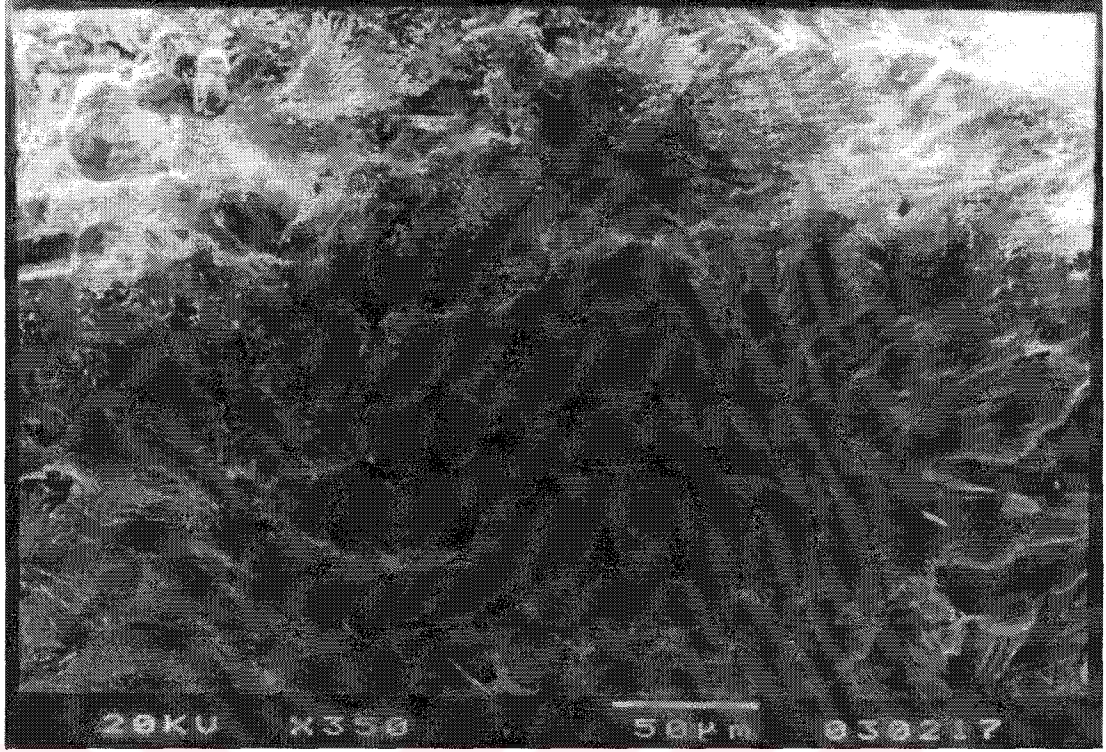
(b)

Şekil 4.2.1. 10 °C/dak ısıtma hızında 500 °C’de kristallendirme ısıl işlemine tabi tutulmuş 0,7 TeO₂+0,3 GeO₂ kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları.

%70 TeO₂-%30 GeO₂ kompozisyonundaki camdan 580 °C’de kristallendirme işlemi sonrası elde edilmiş numuneye ait yüzey ve kesit fotoğrafları Şekil 4.2.2de verilmiştir. Aynı kompozisyondaki camın 620 °C’de kristallendirme işlemi sonrası elde edilmiş numuneye ait yüzey ve kesit fotoğrafları ise Şekil 4.2.3de verilmiştir.

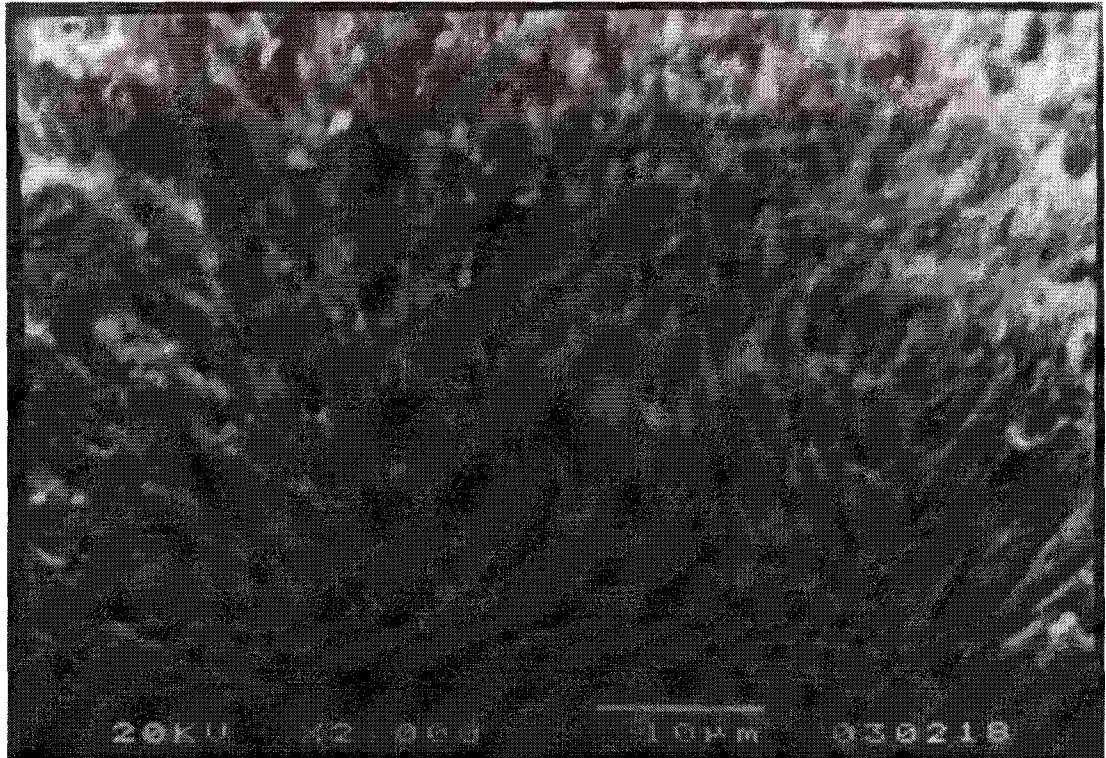


(a)

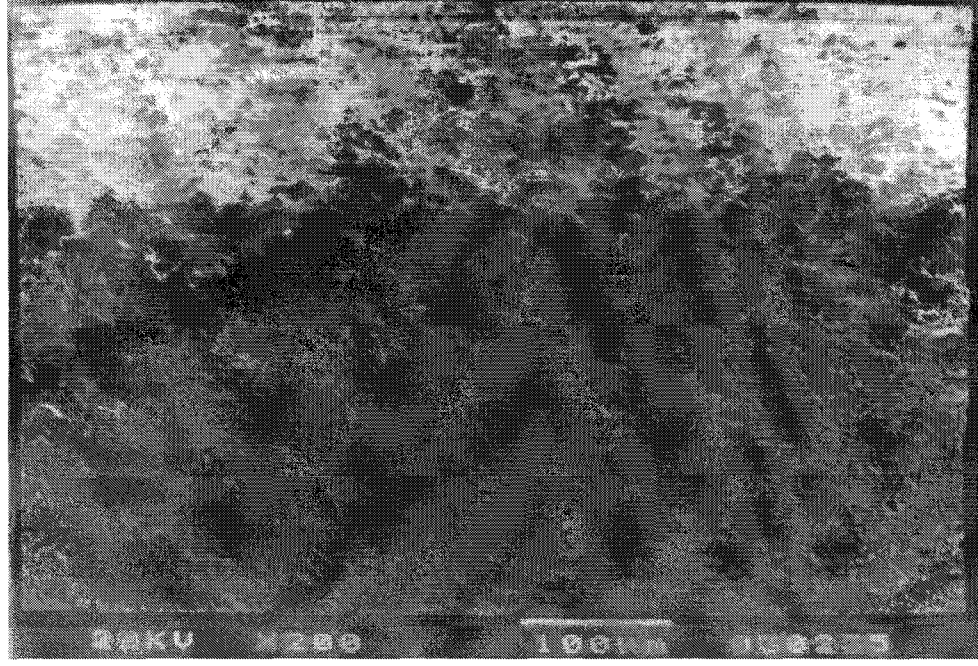


(b)

Şekil 4.2.2. 10 °C/dak ısıtma hızında 580 °C’de kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş 0,7 TeO₂+0,3 GeO₂ kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları.



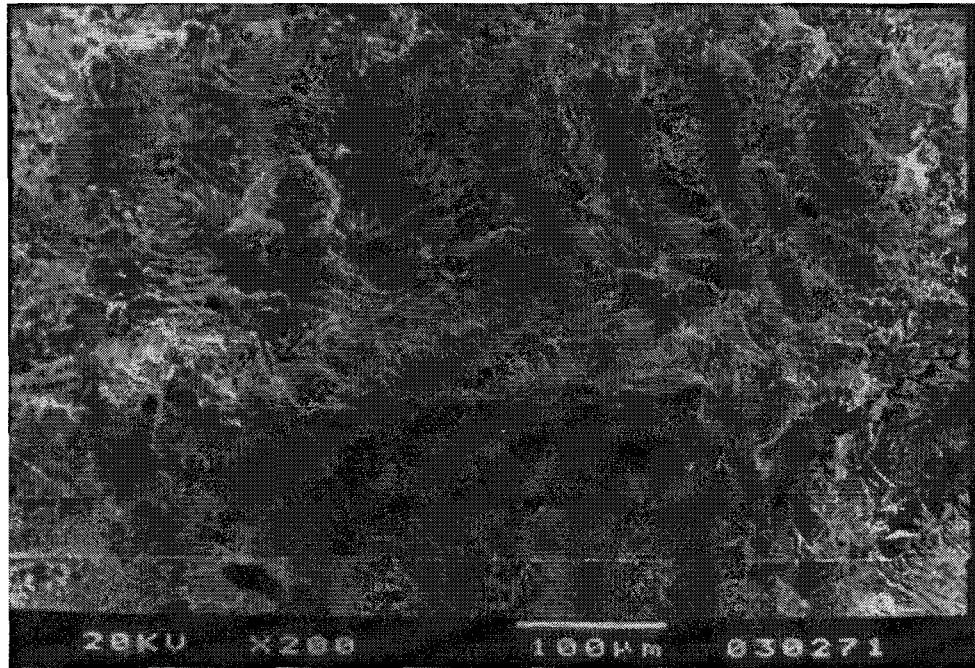
(a)



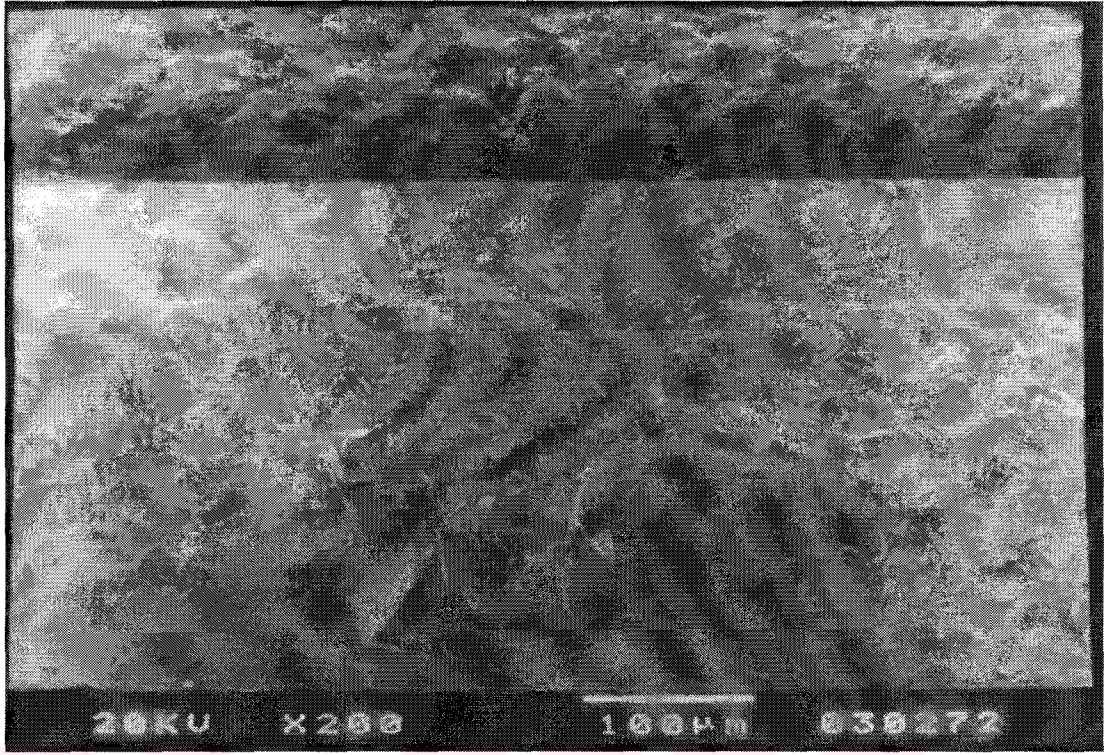
(b)

Şekil 4.2.3. 10 °C/dak ısıtma hızında 620 °C’de kristallendirme ısııl işlemine tabi tutulmuş 0,7 TeO₂+0,3 GeO₂ kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları.

%80 TeO₂- %20 GeO₂ cam kompozisyonundan 450 °C’de kristallendirme işlemi sonrası elde edilmiş numuneye ait SEM görüntüleri Şekil 4.2.4de verilmiştir. %90 TeO₂- %10 GeO₂ cam kompozisyonundaki camın 512 °C’de kristallendirme işlemi sonrası elde edilmiş numuneye ait yüzey ve kesit fotoğrafları ise Şekil 4.2.5de verilmiştir.

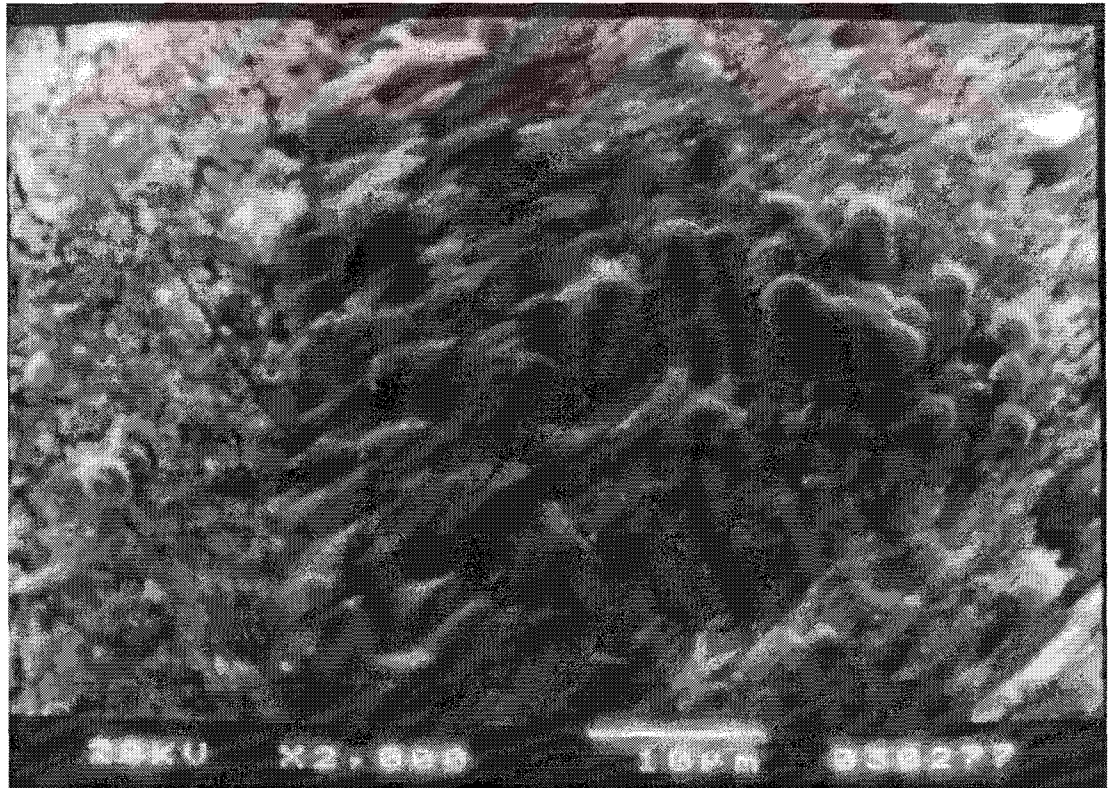


(a)

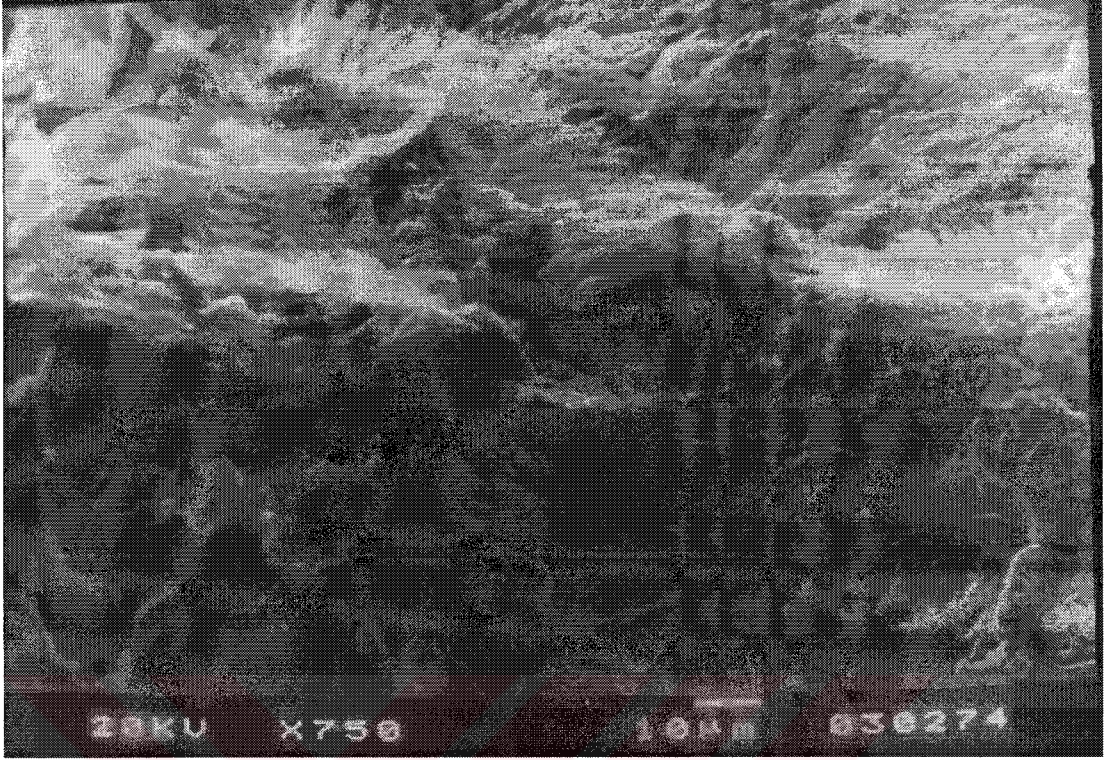


(b)

Şekil 4.2.4. 10 °C/dak ısıtma hızında 450 °C’de kristallendirme ısıl işlemine tabi tutulmuş 0,8 TeO₂+0,2 GeO₂ kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları.



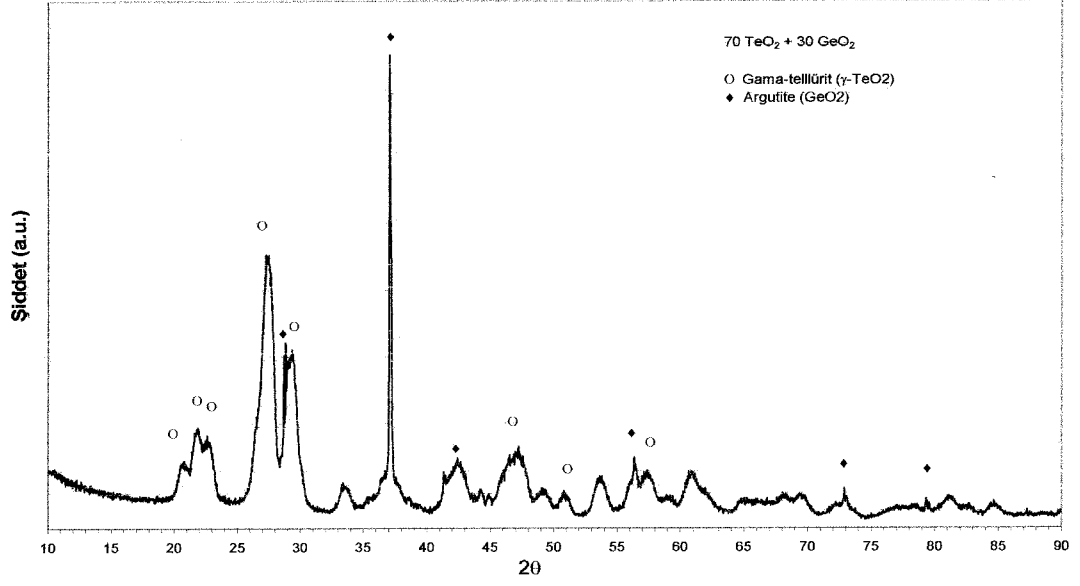
(a)



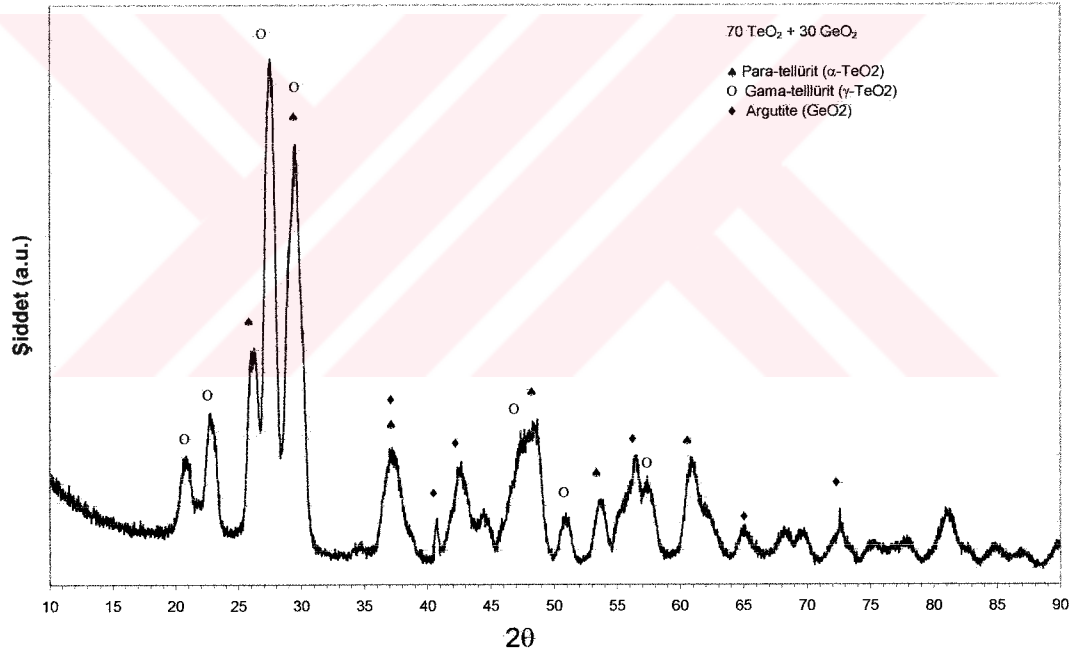
(b)

Şekil 4.2.5. 10 °C/dak ısıtma hızında 512 °C’de kristallendirme ısıl işlemine tabi tutulmuş 0,9 TeO₂+0,1 GeO₂ kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları.

%70 TeO₂- %30 GeO₂, %80 TeO₂- %20 GeO₂ ve %90 TeO₂- %10 GeO₂ kompozisyonundaki camlar için alınan X-ışını paternleri sırasıyla Şekil 4.2.6, Şekil 4.2.7 ve Şekil 4.2.8de verilmiştir.

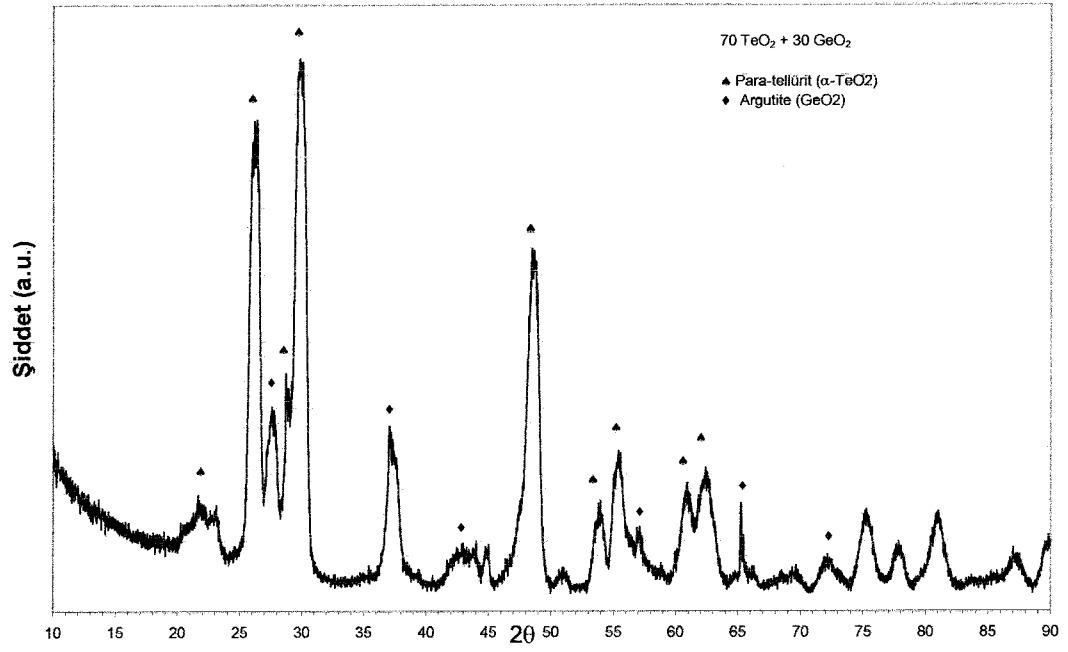


(a)

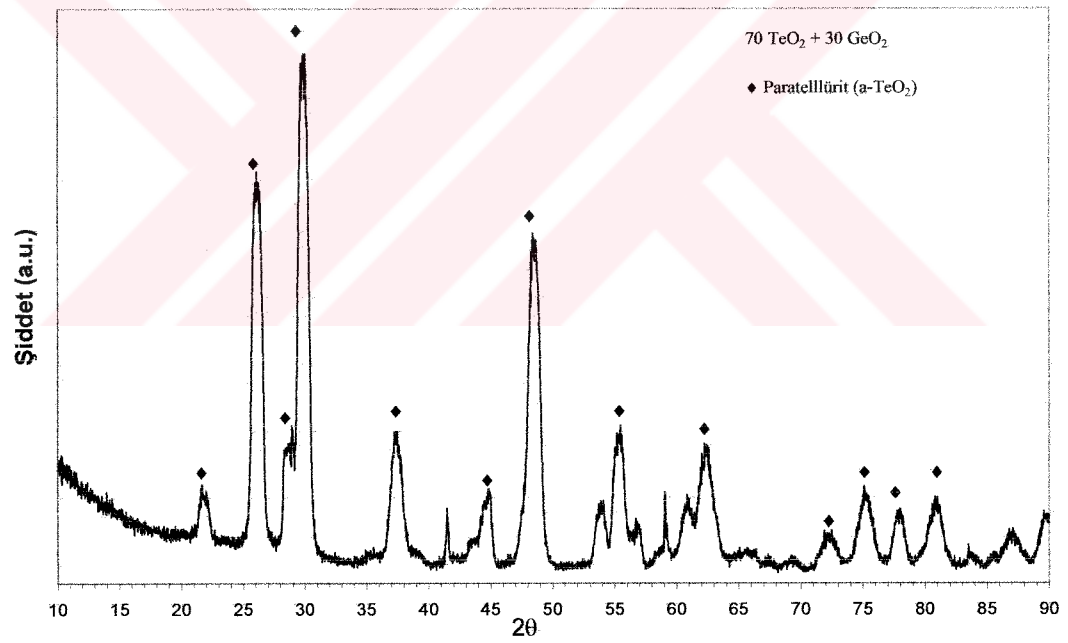


(b)

Bu X-ışını paternlerinden belirlenen 2θ değerleri, JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) kartlarındaki çeşitli kristal fazlara ait 2θ değerleri ile karşılaştırılarak fazlar belirlenmiştir.

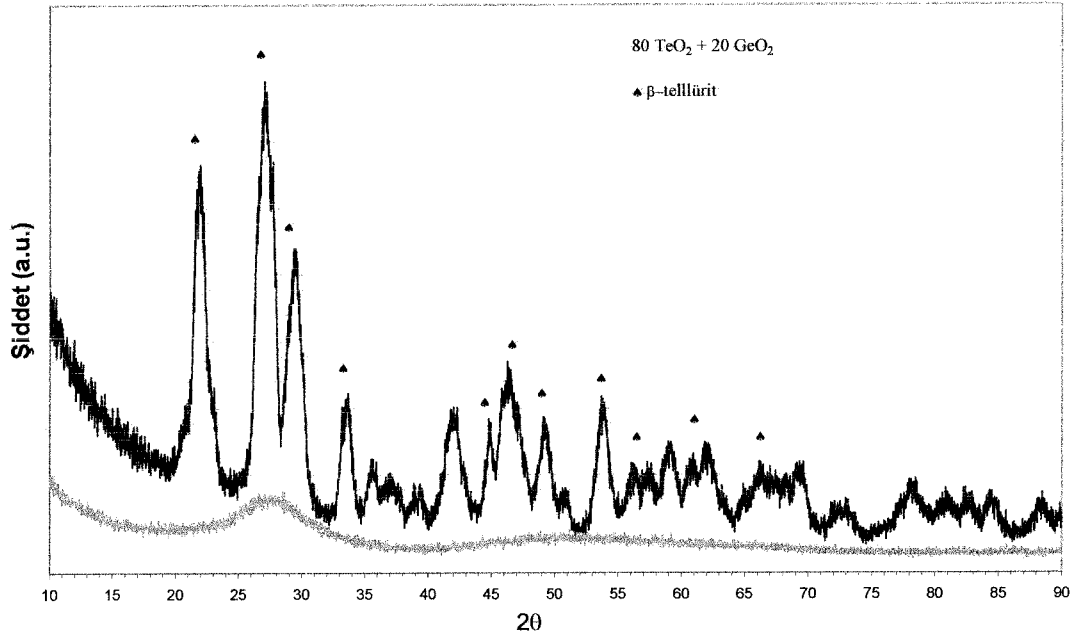


(c)

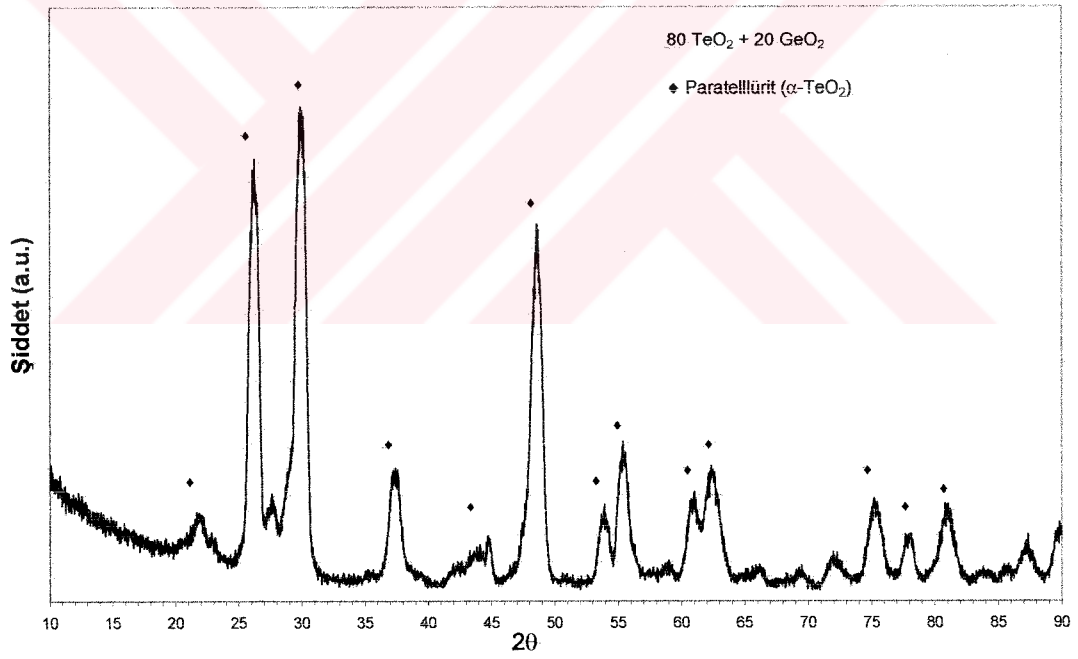


(d)

Şekil 4.2.6. 10 °C/dak ısıtma hızında kristallendirme ısısal işlemine tabi tutulmuş (0.70)TeO₂+(0.30)GeO₂ kompozisyonundaki numuneye ait XRD paternleri. (a) 500 °C’de (b) 528 °C’de (c) 580 °C’de ve (d) 620 °C’de kristallendirilmiş numuneler. (Paratellurit JCPDS No: 42-1365 ; Gamatellurit JCPDS No : 09-433, Argutite JCPDS No : 35-729 (Eklerde verilmiştir.))

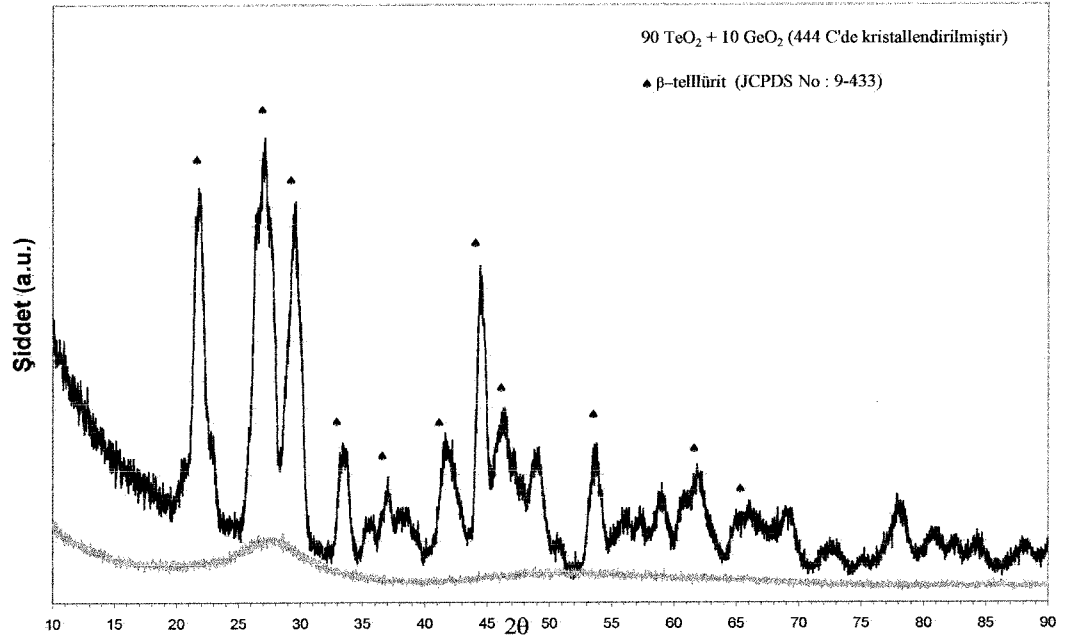


(a)

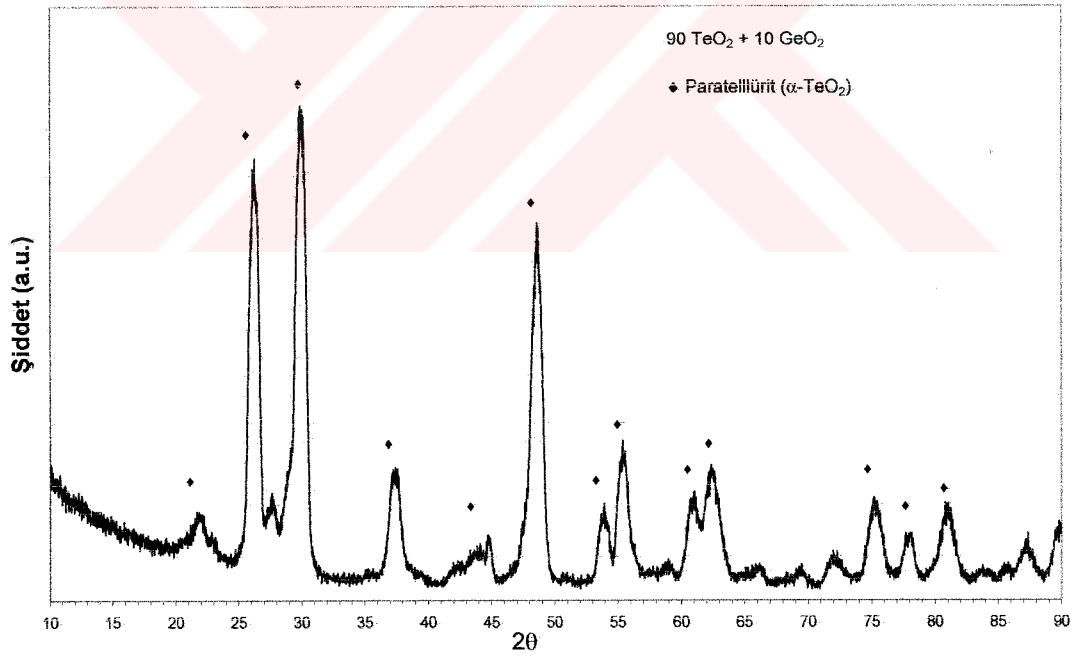


(b)

Şekil 4.2.7. 10 °C/dak ısıtma hızında kristallendirme ısısal işlemine tabi tutulmuş (0.80)TeO₂+(0.20)GeO₂ kompozisyonundaki numuneye ait XRD paternleri. (a) 450 °C’de ve aynı kompozisyonundaki, (b) 575 °C’deki kristallendirilmiş numuneler. (Beta-tellürit JCPDS No: 09-433 (Eklerde verilmiştir.))



(a)



(b)

Şekil 4.2.8. 10 °C/dak ısıtma hızında kristallendirme ısısal işlemine tabi tutulmuş (0.90)TeO₂+(0.10)GeO₂ kompozisyonundaki numuneye ait XRD paternleri. (a) 444 °C'de ve aynı kompozisyonundaki, (b) 512 °C'deki kristallendirilmiş numuneler.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tellürit camları, yüksek kırınım indisi, düşük ergime sıcaklığı, yüksek dielektrik sabiti ve iyi kızılötesi geçirgenlik gibi kullanışlı ve ilgi çekici özellikleri nedeniyle bilimsel ve teknolojik açıdan önem kazanmış ve son yıllarda üzerinde bir çok çalışmanın yapıldığı bir konu olmuştur. Bu özellikler kristallenme veya kristal fazın kararlılığı gibi yapısal faktörlerden etkilenmektedir. Tellürit camlarının başlıca kullanım alanları olan optik fiber ve lazer ana malzemesi uygulamalarına ek olarak, yapısında ferroelektrik özelliğe sahip mikrokristalitler içeren TeO_2 -bazlı camların ve optik kullanım alanlarına sahip geçirgen cam seramiklerin üretimi de oldukça önem kazanan konulardır. Bu nedenle TeO_2 -bazlı camlarda çekirdeklenme ve kristallenme olayları hakkında bilgi sahibi olmak, camda çekirdeklenme ve kristallenmenin istenmediği pratik uygulamalarda (optik fiberler, lazer camları, optik dönüşüm cihazları gibi) kararlılığını belirlemek ve istenilen mikroyapıya sahip cam-seramiklerin elde edilmesi açısından önemlidir.

Yapılan çalışmanın ilk aşamasında üç farklı kompozisyonda hazırlanan TeO_2 - GeO_2 cam numuneleri için DTA tekniği kullanılarak cam geçiş ve kristallenme pik sıcaklıkları belirlenmiştir. Kristallenme pik sıcaklıklarının ısıtma hızına bağlı değişiminden yararlanılarak kristallenme aktivasyon enerjileri ve kristallenme mekanizmaları her bir cam numunesi için tespit edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında cam numuneler, DTA eğrilerinden belirlenen sıcaklıklarda kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş ve oluşan kristallere ait faz analizleri XRD tekniği kullanılarak belirlenmiş, ayrıca kristallendirmiş numunelerin mikroyapısı SEM ile incelenmiştir.

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

1. Çalışılan üç farklı kompozisyondaki TeO_2 - GeO_2 cam numuneleri için $10\text{ }^\circ\text{C/dak}$ ısıtma hızındaki DTA eğrilerinde;

1.a. %70 TeO_2 -%30 GeO_2 kompozisyonu için $351\text{ }^\circ\text{C}$ 'de cam geçişi ve $478\text{ }^\circ\text{C}$, $511\text{ }^\circ\text{C}$, $576\text{ }^\circ\text{C}$ ve $611\text{ }^\circ\text{C}$ lerde toplam 4 ekzoterm,

1.b. %80 TeO₂-%20 GeO₂ kompozisyonu için 341 °C’de cam geçişi ve ilki 435 °C, diğeri 567 °C’de olmak üzere iki ekzoterm,

1.c. . %90 TeO₂-%10 GeO₂ kompozisyonu için 323 C’de cam geçişi ve ilki 428 °C, diğeri 500 °C’de olmak üzere iki ekzoterm bulunmaktadır.

Bu ekzotermier camlarda meydana gelen kristallenme davranışını göstermektedir. Görüleceği üzere camlarda TeO₂ miktarı arttıkça cam geçiş sıcaklıkları düşmektedir. Mallawany [32] tarafından yapılan bir çalışma sonucunda saf TeO₂ camı için cam geçiş sıcaklığı 320 °C olarak belirlenmiştir. Elde ettiğimiz cam geçiş sıcaklığı değerlerindeki değişim bu veri ile uyum sağlamaktadır.

2. Tüm cam kompozisyonlarında cam geçiş sıcaklıkları, kristallenme pik sıcaklıkları ve pik alanları artan ısıtma hızı ile artış göstermektedir.
3. Kristallenme pik sıcaklıklarında ısıtma hızı ile meydana gelen değişim kullanılarak Augis-Bennett yöntemi ile kristallenme aktivasyon enerjileri ve kristallenme mekanizmasını tanımlayan Avrami parametresi hesaplanmıştır. Tüm camlardaki kristallenmelere ait Avrami parametresi yaklaşık 3 olarak hesaplanmış, böylece kristallenme mekanizmalarının hacimsel kristalizasyon olduğu belirlenmiştir. Üç farklı kompozisyondaki camlar için aktivasyon enerjileri ;

3.a. %70 TeO₂-%30 GeO₂ kompozisyonu için 478 °Cdeki kristallenme için 243,5 kJ/mol, 511 °C için 172 kJ/mol, 576 °C için 232 kJ/mol ve 611 °C için 224 kJ/mol bulunmuştur,

3.b. %80 TeO₂-%20 GeO₂ kompozisyonu için 435 °Cdeki kristallenme için 180 kJ/mol, 567 °C için 210 kJ/mol bulunmuştur,

3.c. %90 TeO₂-%10 GeO₂ kompozisyonu için 428 °Cdeki kristallenme için 202kJ/mol, 500 °C’deki kristallenme için ise 226 kJ/mol bulunmuştur.

Bu değerler daha önceden tellürit camları üzerine yapılmış kristallenme kinetiği çalışmalarında bulunan değerlerle uyum göstermektedir. [23]

4. XRD çalışmaları sonucunda kristallenen fazlar sırasıyla şu şekilde tespit edilmiştir:

4.a. %70 TeO₂-%30 GeO₂ kompozisyonu için 500 °C sıcaklıkta yapılan kristallendirme ısıt işlemi sonucunda elde edilen numunede tellürit'e ait kararsız bir faz olan gama-tellürit ve GeO₂'nin kararlı fazı olan Argutit fazları belirlenmiştir. 528 °C'de kristallendirilmiş numunede gama-tellürit ve argutit fazlarına ek olarak yapıda tellüritin kararlı fazı olan paratellürit fazı belirlenmiştir. 580 °C'de ısıt işlem uygulanan numunede paratellürit ve argutit fazları yapıda kalırken, 618 °C'de sadece paratellürit kalmaktadır.

528 °C – 580 °C geçişinde kararsız gama-tellürit fazı, kararlı paratellürit yapısına dönüşmektedir.

4.b. %80 TeO₂-%20 GeO₂ kompozisyonundaki camın 450 °C ve 575 °C'lerdeki kristallendirilmesi ile elde edilen numunelere ait XRD paternlerinde sırasıyla beta-tellürit ve para-tellürit fazları oluşmaktadır. Aynı durum %90 TeO₂-%20 GeO₂ kompozisyonu için de geçerlidir.

Görüldüğü üzere %80 TeO₂ ve %90 TeO₂ içeren camlarda sadece tellürite ait kristal fazlar oluşurken, %70 TeO₂-%30 GeO₂ kompozisyonunda artan GeO₂ miktarı nedeniyle tellür ve germanyum oksitler ayrı ayrı kristallenmektedir. Daha önce Kaschieva[34] tarafından yapılan çalışmada TeO₂-zengin camlarda olağan olmayan damlacık şekilli mikroagregasyonlara rastlanmıştır. Aynı çalışmada TeO₂-GeO₂ cam sistemlerinde de yarı kararlı faz ayrışması olduğu ve bu fazların kristallenme mekanizması sonucunda birbirinden belirgin olarak ayırt edilemeyecek şekilde karışmazlık gösterdikleri belirtilmiştir. Ayrıca Dimitriev [11] tarafından yapılan çalışmada TeO₂-GeO₂ sisteminin faz diyagramı çıkartılmış ve bu sistemin karışmazlık gösterdiği belirtilmiştir. Bunun nedeni olarak germanat fazlarının tellürit cam fazlarına kıyasla çok farklı hacim talebi gösterilebilir. Germanat fazlarında 3 boyutlu ağ yapı elemanları tellürit camlarında zincir inşa eden birimlerden belirgin şekilde daha yoğundur. [33]

5. SEM çalışmaları her bir kristallendirilmiş numunenin mikroyapı incelemesi ve daha önceden belirlenmiş olan kristallenme mekanizmasının doğrulanması amacıyla yapılmıştır.

5.a. X-ışınları difraksiyon analizleri sonucunda yapıda tellürit ile birlikte GeO_2 'nin kararlı fazı olan argutitin de bulunduğu numunelere ait SEM görüntülerin hepsinde iki ayrı morfoloji görülmektedir. Siyah taneciklerden alınan EDS analizlerinde yapılarında %100 GeO_2 içerdikleri belirlenmiştir. Bu siyah taneler argutit fazıdır. Beyaz kısım için yapılan analizde ise %99 oranlarında TeO_2 olduğu belirlenmiştir. Bu beyaz kısım yapıdaki tellürit fazlarıdır.

5.b. Paratellüritin tek başına bulunduğu numunelerden alınan SEM fotoğraflarında çubuksu şekle kristal yapı görülmektedir. Bu yapılardan alınan EDS analizleri ile de %99 civarlarında TeO_2 içedikleri belirlenmiştir.

5.c. Beta-tellüritin tek başına kristallendiği numunelerde ise belirli bir şekle sahip kristal faz belirlenememiştir. Şekil 4.2.4de gösterilen SEM fotoğraflarındaki beyaz kısımlardan alınan genel EDS analizinde %97 oranlarında TeO_2 fazı belirlenmiştir.

5.d. Tüm numuneler için, Augis-Bennet eşitliği ile tespit edilen hacimsel kristalizasyonun varlığı SEMde kesit incelemesi yapılarak alınan görüntüler sonucunda doğrulanmıştır. Tüm kesit fotoğraflarında, kesit kısımların tamamıyla kristallendiği görülmektedir. SEM görüntüleri ile hesaplanan Avrami parametresi uyum göstermektedir..

KAYNAKLAR

- [1] Arnaudov, M., Dimitriev, Y., Dimitrov, V., Dimitrova-Pankova, M., and Petkov CH., 1989. IR-Spectral Investigation of Glasses of the TeO₂-GeO₂ System, *Mat.Chem.Phys.*, **21**, 215-222.
- [2] El-Mallawany, R.A.H., 2002. Tellurite Glasses Handbook : Physical Properties and Data, CRC Press, Boca Raton.
- [3] Stanworth, J.E., 1952. Tellurite Glasses, *Nature*, **169**, 581-582.
- [4] <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Te/O2Tel-7446073.html>
- [5] Özen, G., Demirata, B., Öveçoğlu, M.L., 2001. Effect of Composition on the Thermal Properties and Spontaneous Emission Probabilities of Tm³⁺-doped TeO₂-LiCl Glasses, *J.Mater.Res.*, **16** [5], 1381-1388
- [6] Takebe, H., Yoshino, K., Takahiro, M., Morinaga, K., Hector, J., Brocklesby, W.S., Hewak, D.W., Wang, J., and Payne, D.N., 1997. Spectroscopic Properties of Nd³⁺ and Pr³⁺ in gallate glasses with low phonon energies, *Applied Optics*, **36** [24], 5839- 5843.
- [7] Pan, Z., Morgan, S.H., 1997. Raman Spectra and Thermal Analysis of a New Lead-Tellurium-Germanate Glass System, *J.Non-Cryst.Sol.*, **210**, 130-135
- [8] Özen, G., Demirata, B., Öveçoğlu, M.L., Genç, A., 2001. Thermal and Optical Properties of Tm³⁺ Doped Tellurite Glasses, *Spec.Acta Part A*, **57**, 273-280.
- [9] Tanaka, K., 1988. Structure and Ionic Conductivity of LiCl-Li₂O-TeO₂ Glasses, *J.Non-Cryst.Sol.*, **103**, 250-56.
- [10] Ahmed, M.M., Hogarth, C.A., Khan, M.N., 1984. A Study of the Electrical and Optical Properties of the GeO₂-TeO₂ Glass System, *J.Mat.Sci*, **19**, 4040-4044.
- [11] Dimitriev, Y., Kaschieva, E., Gurov, E., 1976. Phase Diagram of the TeO₂-GeO₂ System, *Mat.Res.Bull.*, **11**, 1397-1404.

- [12] **Shaltout, I.**, 2000. Crystallization kinetics and structure of (TeO₂-TiO₂-Fe₂O₃) Glasses, *J.Mat.Sci.*, **35**, 323-329
- [13] **Komatsua, T., Shioyaa, K., Kima, H. G., Satoa, R., and Matusitaa, K.**, 1995. Optical Properties of Transparent Glass-Ceramics in K₂O-Nb₂O₅-TeO₂ Glasses, *J.Non-Cryst.Sol.*, **189** [1-2], 16-24.
- [14] **Komatsua, T., Kima, H. G., Shioyaa, K., Satoa, R., and Matusitaa, K., Tanakac, K., and Hiraoc, K.**, 1996. Transparent Tellurite-Based Glass-Ceramics With Second Harmonic Generation, *J.Non-Cryst.Sol.*, **208** [3], 303-307.
- [15] **Kocabağ, D.**, 2002. Cam : Kimyası, Özellikleri, Uygulaması, Birsen Yayınevi, İstanbul.
- [16] **Osaka, A., Jianrong, Q., Miura, Y., Yao, T.**, 1995. EXAFS of Germanium in Glasses of the GeO₂-TeO₂ System, *J.Non-Cryst.Sol.*, **191**, 339-345.
- [17] **Wendlandt, W.Wm.**, 1974. Thermal methods of analysis, Wiley, New York.
- [18] **Whitehead., W.L., and Breger, I.A.**, 1950. Vacuum DTA, *Science*, **111**, 272-281.
- [19] **Özkan, O.T., Kınıkoğlu, S., Taşar, M.S.**, 1979. Seramik ve Hammaddelerine Uygulanan Kimyasal Analiz ve Test Metodları, TÜBİTAK, Marmara Bil. Ve End. Arş. Ün. Proje No : 03-1601-7801.
- [20] **Erol, M., Küçükbayrak, S., Ersoy-Meriçboyu, A., Öveçoğlu, M.L.**, 2001. Crystallization Behaviour of Glasses Produced from Fly Ash, K, *J.Eur.Cer.Soc.*, **21**, 2835-2841.
- [21] **Kissinger, H.E.**, 1956. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *J.Res.Nat.Bur.Stand.(US)*, **57**, 217
- [22] **Matusita, K., Sakka, S., Matsui, Y.**, 1975. Determination of the Activation Energy for Crystal Growth by Differential Thermal Analysis, *J.Mat.Sci.*, **10**, 96-966.
- [23] **El-Mallawany, R., Abousehly, A., El-Rahamani, A. and Yousef, E.**, 1997. Calorimetric Study on Tellurite Glasses, *Phys.Stat.Sol (a)*, **163**, 377-386.
- [24] **Yinnon, H.**, 1983. Applications of Thermoanalytical Techniques to the Study of Crystallization Kinetics in Glass-Forming Liquids, Part I :Theory, *J.Non-Cryst.Sol.*, **54**, 253-275.

- [25] **Likitvanichkul, S., Lacourse, W.C.,** 1998. Apatite, Wollastonite Glass-Ceramics, *J.Mat.Sci.*, **33**, 5901-5904.
- [26] **Lifshin, E.(ed.),** 1999. X-ray characterization of materials, Wiley-VCH, Weinheim.
- [27] **Jenkins, R., Snyder, R.L.,** 1996. Introduction to X-ray powder diffractometry, John Wiley & Sons , Inc., New York.
- [28] **William D.C, Jr.,** 1991. Materials science and engineering : an introduction, Wiley, New York.
- [29] Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Karakterizasyon Laboratuvarı Föyü, 2002.
- [30] **Goldstein, J.,** 1986. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, Hardbound.
- [31] **Stanley, L.F.,** 1993. Scanning and Transmission Electron Microscopy An Introduction, Oxford University Press, New York.
- [32] **El-Mallawany, R.,** 1995.Devitrification and vitrification of tellurite glasses, *J.Mat.Sci.:Mat.Elect.*, **6**, 1-3.
- [33] **Vogel, W.,** 1994. Glass Chemistry-2nd Edition, Springer Verlag, Germany.
- [34] **Kaschieva, E.P., and Dimitriev, Y.B.,** 1997, Unusual Immiscibility Structures in Tellurite Glasses, *J.Am.Cer.Soc.*, **80 [6]**, 1588-1590.

EKLER

9- 433

JCPDS-ICDD Copyright 1994

QM=i

TeO

2

Tellurium Oxide

Tellurite

Rad: CuK α 1 Lambda: 1.54056 Filter: Ni d-sp:
Cutoff: Int: Diffractometer I/Cor:
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 9 57 (1960)

Sys: Orthorhombic S.G.: Pbca (61)
a: 5.607 b: 12.034 c: 5.463 A: 0.4659 C: 0.4540
A: B: C: Z: 8 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 5.75 Dm: 4.90 SS/FOM: F30=23(.019,69)

ea: 2.00(5) nwB: 2.18(2) ey: 2.35(2) Sign: + 2V: ~90°
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 593

Press: PgDn PgUp End ESC F2 (print PDF Card)

9- 433

JCPDS-ICDD Copyright 1994

QM=i

Pattern taken at 25 C. Specimen (USNM R 8861) originally obtained from Cananea, Sonora, Mexico. Spectrographic analysis from U.S. Geological Survey showed following impurities: 0.5% Si, 0.3% Cu; 0.2% each of Al, Ba; 0.1% each of Ca, Mg; 0.08% Fe; 0.05% each of Bi, Sn; 0.02% each of Pb, Mn, Sr; and 0.004% Ag. Optical data on specimen from Boulder Co., Colorado, USA. Brooksite, O2Te type. PSC: oP24. Validated by calculated pattern. Mwt: 159.60. Volume[CD]: 368.61.

Strong lines: 3.28/X 3.72/X 3.01/5 2.73/5 2.80/3 2.30/3 1.93/3 2.05/2

Press: PgDn PgUp Home End ESC F2 (print PDF Card)

9- 433

JCPDS-ICDD Copyright 1994

QM=i

39 reflections in pattern. Page 1 of 2. Radiation= 1.54060

+-----Ê-----+					
2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
+-----Î-----+					
14.728	6	0 2 0	51.131	10	1 6 1
21.929	12	0 2 1	51.942	20	2 3 2
23.882	95	1 1 1	52.230	18	3 1 1
27.165	100	1 2 1	53.413	10	1 1 3
29.676	50	0 4 0	54.025	18	3 2 1
31.937	25	1 3 1	55.080	10	1 2 3
32.778	45	2 1 0	56.906	8	0 6 2
33.982	6	0 4 1	57.943	8	1 3 3
36.604	10	1 0 2	58.626	4	1 7 1
39.170	25	2 3 0	61.005	12	2 5 2
44.142	20	1 5 1	61.703	4	1 4 3

44.763	20	0 4 2	63.387	10	2 7 0
47.046	25	2 1 2	65.464	6	3 5 1
48.294	4	0 6 1	66.266	8	1 7 2
49.903	10	2 5 0	66.624	8	4 0 0

Press: PgDn PgUp Home End ESC F2(print Card) D21SQFV to convert
 9- 433 JCPDS-ICDD Copyright 1994 QM=i
 39 reflections in pattern. Page 2 of 2. Radiation= 1.54060

-E-					
2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
-I-					
70.987	10	1 0 4			
71.503	8	1 1 4			
73.027	12	1 2 4			
73.429	6	2 8 1			
74.624	8	4 4 0			
75.025	4	1 9 1			
76.163	8	4 0 2			
76.561	6	0 4 4			
84.071	8	1 10 1			



GeO

2

Germanium Oxide

Argutite, syn

Rad: CuK α 1 Lambda: 1.5405 Filter: Ni d-sp: Diff.
 Cutoff: Int: Diffractometer I/Cor:
 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 8 28 (1958)

Sys: Tetragonal S.G.: P42/mnm (136)
 a: 4.3963 b: c: 2.8626 A: C: .6511
 A: B: C: Z: 2 mp:
 Ref: Ibid.

Dx: 6.28 Dm: SS/FOM: F30=69(.011,40)

Press: PgDn PgUp End ESC F2 (print PDF Card)

35-729

JCPDS-ICDD Copyright 1994

QM=*

Color: Colorless, light gray in reflected light

Pattern at 25 C. CAS no.: 1310-53-8. Sample was prepared by heating hexagonal GeO₂ hydrothermally at 800 C and 20,000 psi for 2 days. Spectrographic analysis showed 0.1-1.0% Al, Ca, Fe, Pb, Pt and 0.01-0.1% Mg, Ni, Sn. Microprobe analysis, average of seven (wt.%): GeO₂ 95.82, MnO 0.17, FeO 1.21, ZnO 3.04. Occurs as a mineral in the Plan d'Argut zinc deposit in the central Pyrenees, France: Johan, Z. et al., *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, 31 97 (1983). Optical properties for the mineral are very close to those of cassiterite. O₂Ti type. Rutile group, rutile subgroup. PSC: tP6. To replace 9-379 and validated by calculated pattern. Mwt: 104.59. Volume[CD]: 55.33.

Strong lines: 3.11/X 2.40/6 1.62/5 1.30/2 1.55/2 2.20/2 2.11/1 1.39/1

35-729

JCPDS-ICDD Copyright 1994

QM=*

32 reflections in pattern. Page 1 of 2. Radiation= 1.54060

+----- $\hat{E}$ -----+						
2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l	
+-----+-----+-----+-----+-----+-----+						
28.681	100	1 1 0	89.000	4	4 0 0	
37.458	60	1 0 1	92.473	2	4 1 0	
41.011	16	2 0 0	94.018	8	2 2 2	
42.909	14	1 1 1	96.042	4	3 3 0	
46.110	6	2 1 0	100.886	10	4 1 1	
56.783	50	2 1 1	101.151	10	3 1 2	
59.405	18	2 2 0	103.187	6	4 2 0	
65.115	10	0 0 2	111.410	4	1 0 3	
67.307	12	3 1 0	115.224	<1	[1 1 3	
72.384	20	3 0 1	124.178	6	4 0 2	
72.649	18	1 1 2	126.610	6	5 1 0	
76.041	2	3 1 1	127.628	10	2 1 3	
79.910	6	2 0 2	132.833	12	5 0 1	
83.466	4	2 1 2	133.178	8	3 3 2	
86.724	8	3 2 1	143.844	10	4 2 2	

+-----+
 Press: PgDn PgUp Home End ESC F2(print Card) D21SQFV to convert
 35-729 JCPDS-ICDD Copyright 1994 QM= *
 32 reflections in pattern. Page 2 of 2. Radiation= 1.54060

E					
2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
148.883	8	3 0 3			
157.715	10	5 2 1			



ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Sivas’da doğdu. Lise öğrenimini Kütahya Lisesi Yabancı Dil Ağırlıklı Bölümü’nde tamamladı. 1997 yılında Dumlupınar Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 1999 Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü’ne yatay geçiş yaptı. Bu bölümden 2001 yılında mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programında yüksek lisans programına ve tam zamanlı araştırma görevliliğine kabul edildi, halen aynı programda yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.

